

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

- **Date de la demande (.../.../...)** : 08/03/2015

1- Identification du projet (en langue française)

- **Acronyme du projet (8 caractères maximum)** : NANOCLUS

- **Intitulé du projet (en langue française)** : **Modélisation de clusters nanométriques stables de métaux du groupe 11**

2- Domaine d'innovation stratégique (DIS) du projet

- **Cocher le DIS prioritaire** au sein duquel le projet de thèse s'intègre. Vous pouvez cocher un DIS secondaire (à préciser en ce cas, point 6 de la présentation du projet). Si aucun DIS ne correspond, cocher « Projet Blanc ».

- 1/ Innovations sociales et citoyennes pour une société ouverte et créative
- 2/ Chaîne alimentaire durable pour des aliments de qualité
- 3/ Activités maritimes pour une croissance bleue
- 4/ Technologies pour la société numérique
- 5/ Santé et bien-être pour une meilleure qualité de vie
- 6/ Technologies de pointe pour les applications industrielles
- 7/ Observation et ingénieries écologique et énergétique au service de l'environnement
- Projet Blanc

- **Préciser le sous-domaine correspondant :**

Pour une plus ample présentation des DIS et des sous-domaines, merci de vous référer au Schéma régional de l'enseignement supérieur et de la recherche disponible à l'adresse suivante : http://www.bretagne.fr/internet/upload/docs/application/pdf/2013-11/sresr_version_finale.pdf

3- Présentation de l'établissement porteur (bénéficiaire de l'aide régionale)

- **Établissement porteur du projet (implantation obligatoire sur le territoire régional)** : **Université de Rennes 1**

- **Ecole Doctorale** : **Science de la Matière**

4- Identification du/de la responsable du projet (futur-e directeur-trice de thèse)

- **Nom et prénom** : **Saillard Jean-Yves**

- **Genre du/de la responsable du projet (F/H)** : **H**

- **e-mail** : **saillard@univ-rennes1.fr**

- **Téléphone** : **02 23 23 67 28**

- **Equipe de recherche encadrante (JE/EA/...)** : **Chimie Théorique Inorganique**

- **Unité (U/UMR/USR /...)** : **UMR 6226 – Institut des Sciences Chimiques de Rennes**

- **Nombre HDR dans l'équipe d'accueil** : **9**

- **Nombre de thèses en cours** : **5**

- **Nombre de post-docs en cours** : **1**

- Publications récentes du directeur-trice de thèse (nb total et 5 références max au cours des 5 dernières années) :

$\text{Ag}_{21}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_{12}\text{J}^+$: An Eight-Electron Superatom

R. S. Dhayal, J.-H. Liao, Y.-C. Liu M.-H. Chiang S. Kahlal J.-Y. Saillard*, C.-W. Liu*
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (2015) DOI: 10.1002, in press.

Chinese Puzzle Molecule: A 15 Hydride, 28 Copper Atom Nanobal

A. J. Edwards, R. S. Dhayal, P.-K. Liao, J.-H. Liao, M.-H. Chiang, R. O. Piltz, S. Kahlal, J.-Y. Saillard*, C. W. Liu*
Angew. Chem. Int. Ed. (2014) 53, 7214-7218

Molecular brass: Cu_4Zn_4 , a ligand protected superatom cluster

K. Freitag, H. Banh, C. Gemel, R. W Seidel, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, R. A Fischer
Chem. Comm. (2014) 50 (63), 8681-4.

Uncatalyzed hydroamination of electrophilic organometallic alkynes: fundamental, theoretical, and applied aspects

Y. Wang, C. Latouche, A. Rapakousiou, C. Lopez, I. Ledoux-Rak, J. Ruiz, J.-Y. Saillard*, D. Astruc*
Chem. Eur. J. (2014) 20, 8076-88.

A Nanospheric Polyhydrido Copper Cluster of Elongated Triangular Orthobicupola Array: Liberation of H_2 from Solar Energy.

R. S. Dhayal, J.-H. Liao, Y. R. Lin, P. K. Liao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard*, C. W. Liu*
J. Am. Chem. Soc. (2013) 135, 4704-4707.

- Co-directeur-trice de thèse (éventuellement): Ramiro Arratia-Perez (UNAB, Santiago du Chili)

- Equipe de recherche co-encadrante (JE/EA/...): Physicochimie moléculaire relativiste (ReMoPhy)

5- Présentation du projet (en langue française, 2 à 3 pages)

- Résumé du projet (15 lignes):

Ce projet de chimie computationnelle s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle avec une université chilienne et dans celui de collaborations internationales avec deux équipes de chimie expérimentale. Il vise à comprendre pourquoi des clusters inorganiques de l'or, l'argent ou le cuivre de taille nanométrique existent ou n'existent pas, de comprendre leur stabilité, leur structure moléculaire et par là même leurs propriétés (notamment optiques et en particulier la luminescence) et chimiques (notamment en rapport avec le stockage de H_2). Ces composés aux structures complexes et souvent inattendues sont des intermédiaires obligés entre les complexes mononucléaires et les nanoparticules métalliques d'intérêt industriel. Notre projet vise à contribuer à une meilleure rationalisation globale de la chimie de ces clusters, notamment en vue d'un meilleur contrôle des propriétés des nanoparticules.+

- Présentation détaillée du projet:

1-Contexte scientifique et socio-économique du projet:

Les particules métalliques stables et de taille nanométrique (notamment celles d'or et d'argent) occupent une place de choix dans le domaine des nanosciences, tant du point de vue de leur intérêt fondamental que de celui de leurs applications [1]. Les propriétés liées au confinement quantique («quantum dots» ou «quantized layers»), notamment les propriétés optiques (luminescence, optique non linéaire) mais aussi les propriétés de conduction électriques et magnétiques en font un champs d'intérêt intéressant pour la conception de dispositifs et de nanodispositifs pour l'électronique de pointe. Leurs propriétés chimiques, différentes à la fois de celles du métal massif et des complexes métalliques moléculaires, sont originales et de surcroît souvent modulables en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules. Ainsi leur champs quasi-infini d'application en catalyse et photocatalyse en fait des objets de premier choix pour le développement de la chimie fine et de la chimie verte. Les nanoparticules métalliques sont aussi de plus en plus utilisées dans le domaine de la santé, comme par exemple, les nanoparticules d'or que leur stabilité chimique rend non toxiques et qui servent déjà de vecteurs de médicaments et/ou de nanocibles spécifiques d'organes, activables physicochimiquement en des points précis de l'organisme.

La compréhension fondamentale de ces diverses propriétés et de leur relation avec la taille, la forme et la

Allocations de recherche doctorale (ARED)
Fiche projet 2015

composition précise des nanoparticules passe par la connaissance intime de leur structure spatiale. Connaître la structure, c'est comprendre les propriétés et donc pouvoir les optimiser. Or la connaissance de la structure de nanoparticules est difficilement atteignable car les techniques de diffraction des rayons X (ou de neutrons) utilisées pour déterminer les arrangements tridimensionnels des atomes dans les molécules ou les matériaux massifs ne sont pas appropriées pour ce genre de systèmes. Une façon de contourner cet écueil est de s'intéresser à une famille de clusters moléculaires de taille plus petite bien que toujours nanométrique. Ces clusters, qui sont constitués d'un cœur métallique compact «protégé» par des ligands inorganiques, présentent le double intérêt d'être stables et de composition chimique précise («exacte»). Du fait de leur qualité de molécules parfaitement définies, leur détermination structurale par diffraction X est possible. Un autre intérêt tient du fait que ces clusters sont des intermédiaires dans la synthèse des nanoparticules métalliques à partir des complexes métalliques mononucléaires. Ce sont aussi des objets conceptuels intermédiaires entre ces deux extrêmes. La compréhension de la structure de ces espèces est donc une étape obligée pour comprendre celle des nanoparticules.

Si les premiers clusters de ce type sont connus depuis longtemps cette chimie ne s'est véritablement développée qu'au début de ce siècle. Ainsi, dans le cas de l'or les tout premiers exemples $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3$, $[\text{Au}_{13}(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$, $\text{Au}_{55}(\text{PR}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ou $[\text{Au}_{39}(\text{PR}_3)_{14}\text{Cl}_6]^{2+}$ [2-5] ont été récemment suivis par beaucoup d'autres tels que $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$, $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$, $\text{Au}_{30}(\text{S})(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{16}$, $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$, $\text{Au}_{23}(\text{SR})_{16}$, $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ ou $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$, tous caractérisés structurellement par diffraction X [6-16].

La quasi-totalité de ces composés sont à la fois des composés à valence mixte (degré d'oxydation moyen de l'or compris entre 0 et +1) et des espèces diamagnétiques à couches fermées. Leur stabilité et leur structure s'interprètent au moyen du concept du superatome basé sur le modèle du Jellium sphérique [17]. Ce modèle assume l'approximation d'un gaz d'électrons situé dans un potentiel sphérique. Il conduit à des configurations électroniques ressemblant à celles des atomes, mais avec des nombres quantiques principaux différents et un ordre énergétique des sous-couches différent : $1s < 1p < 1d < 2s < 1f < 2p < 1g < 2d < 3s < 1h < 2f < 3p < 1i < 2g...$ Le concept du superatome assume que la stabilité est atteinte pour des configurations à couches fermées (comme pour les gaz rares chez les atomes), correspondant aux nombres d'électrons «magiques» 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 70, 92...

Les clusters d'or ci-dessus sont constitués d'un cœur Jellium compact recouvert d'une «couche protectrice» faite d'un assemblage d'unités Au^IL_y . La séparation entre les deux types d'atomes d'or (ceux du cœur Jellium à valence mixte et ceux de la «couche protectrice») a été décrite sous le nom de «Divide and Protect process» [18]. Les paramètres qui contrôlent ce processus de séparation sont inconnus. Ainsi des clusters à cœur icosaédrique $[\text{Au}_{13}]^{5+}$ (8 électrons Jellium) peuvent avoir dans leur «couche protectrice» un nombre d' Au^I variant dans une fourchette d'une dizaine [17b], la charge positive globale étant compensée par un nombre adéquat de ligands anioniques. La compréhension de la composition et de la structure de cette «couche protectrice» (qui joue en fait le rôle d'un superligand qui sature la surface du cœur) est primordiale, non seulement pour le contrôle de la nucléarité des clusters, mais aussi pour celui de leurs propriétés. Si les atomes Au^I périphériques ne contribuent pas au compte d'électrons Jellium qui contrôle la stabilité du cluster dans son état fondamental, ils sont impliqués dans les états excités et donc dans toutes les propriétés optiques. Par ailleurs, ils sont aussi partie prenante dans les processus de croissance qui conduisent à la formation des nanoparticules. Il est donc capital de connaître les lois qui gouvernent le processus de «Divide and Protect» et les nombres d' Au^I et de ligands périphériques. Cela ne peut s'aborder que par la modélisation à l'aide de méthodes de calculs quantiques de type fonctionnelle de la densité (DFT).

Le même genre de question se pose dans le cas de la chimie des clusters de l'argent de type superatomes (à valence mixte), mais pour laquelle un nombre limité d'exemples, tels que $[\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}]^{4+}$, $[\text{Ag}_{62}\text{S}_{12}(\text{SBu}^t)_{32}]^{2+}$ ou $[\text{Ag}_{21}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_{12}]^+$, sont connus [20-24]. En effet, les méthodes générales de synthèse de clusters de type superatome sont basées sur la réduction de sels d'or ou d'argent (ou autre) par des borohydrures en présence de ligands [25], et dans le cas de l'argent il arrive souvent que le borohydrure agisse comme donneur d'hydrure plutôt que donneur d'électrons. Des clusters de Ag^I contenant des ligands hydrures encapsulés sont alors formés. Cette chimie a été développée par le Pr. C.-W. Liu (NDHU, Taiwan) avec lequel nous collaborons pour les études théoriques [26].

La même chimie appliquée au cuivre (et à laquelle nous collaborons aussi avec le Pr. C.-W. Liu) a conduit à ce jour essentiellement à la formation de clusters de taille nanométrique du Cu^I contenant des hydrures encapsulés et/ou en périphérie, tels que $[\text{Cu}_{20}\text{H}_{11}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_9]$ et $[\text{Cu}_{28}(\text{H})_{15}(\text{S}_2\text{CNR})_{12}]\text{PF}_6$ [27]. Ces polyhydrures libèrent H_2 dans des conditions douces (lumière naturelle, chauffage modéré ou action d'acide faible) et constituent des modèles pour la compréhension des phénomènes intimes impliqués dans le stockage de l'hydrogène. Outre cette propriété, il est capital de comprendre pourquoi l'utilisation de borohydrures n'a à ce jour jamais conduit, dans le cas du cuivre, à la formation

de nanoclusters à valence mixte. Là encore, la modélisation est un outil de choix pour l'élucidation de ces phénomènes.

La synthèse de clusters du cuivre de type superatomes est cependant possible par d'autres voies de synthèse et avec des ligands particuliers. Un composé de formule proposée $\text{Cu}_{43}\text{Al}_{12}\text{Cp}^*_{12}$, caractérisé cristallographiquement mais pas encore complètement sur le plan chimique (ici le ligand est AlCp^*), a récemment été préparé dans l'équipe du Pr. R. A. Fischer (Bochum, Allemagne) avec lequel nous collaborons (résultats non publiés). Sur la base de calculs DFT préliminaires, nous pensons qu'il contient 9 hydrures, tout en étant à valence mixte. Cette équipe a également synthétisé des clusters au cuivre plus petits, mais toujours de type superatomes (à valence mixte) : $[(\text{Cp}^*\text{AlCu})_6\text{H}_4]$ et $[(\text{CuCN}^t\text{Bu})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ [29]. Nous travaillons actuellement à la compréhension de la stabilité et de la structure de ces composés.

References

- (a) Wang, G.; Huang, T.; Murray, R. W.; Menard, L.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 812. (b) McConnell, W. P.; Novak, J. P.; Brousseau III, L. C.; Fuierer, R. R.; Tenent, R. C.; Feldheim, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925. (c) Andres, R. P.; Bein, T.; Dorogi, M.; Feng, S.; Henderson, J. I.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W.; Osifchin, R. G.; Reifengerger, R. *Science* **1996**, *272*, 1323. (d) Hakkinen, H. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443. (e) Qian, H.; Zhu, M.; Wu, Z.; Jin, R. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1470. (f) Wang, C.; Astruc, D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7188. (g) Zeng, C.; Jin, R. *Struct. Bond.* **2014**, *161*, 87.
- McPartlin, M.; Mason, R.; Malatesta, L. *J. Chem. Soc. D* **1969**, 334.
- Briant, C. E.; Theobald, B. R. C.; White, J. W.; Bell, L. K.; Mingos, D. M. P. Welch, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 201.
- Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G. H. M.; Vandervelden, W. A. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634.
- Teo, B. K.; Shi, X. B.; Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2743.
- Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Bushnell, D. A.; Kornberg, R. D. *Science* **2007**, *318*, 430.
- Qian, H.; Eckenhoff, W. T.; Zhu, Y.; Pintauer, T.; Jin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280.
- Zeng, C.; Qian, H.; Li, T.; Li, G.; Rosi, N. L.; Yoon, B.; Barnett, R. N.; Whetten, R. L.; Landman, U. Jin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13114.
- (a) Crasto, D.; Malola, S.; Brosofsky, G.; Dass, A.; Hakkinen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5000. (b) Yang, H.; Wang, Y.; Edwards, A. J.; Yan, J.; Zheng, N. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14325.
- Zeng, C.; Li, T.; Das, A.; Rosi, N. L.; Jin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10011.
- (a) Heaven, M. W.; Dass, A.; White, P. S.; Holt, K. M.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754. (b) Zhu, M.; Eckenhoff, W. T.; Pintauer, T.; Jin, R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14221. (c) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, G. C.; Jin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883.
- Crasto, D.; Barcaro, G.; Stener, M.; Sementa, L.; Fortunelli, A.; Dass, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14933.
- Das, A.; Li, T.; Li, G.; Nobusada, K.; Zeng, C.; Rosi, N. L.; Jin, R. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6458.
- Das, A.; Li, T.; Nobusada, K.; Zeng, C.; Rosi, N. L.; Jin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18264.
- Zeng, C.; Liu, C.; Chen, Y.; Rosi, N. L.; Jin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11922.
- (a) Das, A.; Liu, C.; Byun, H. Y.; Nobusada, K.; Zhao, S.; Rosi, N. L.; Jin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, DOI: 10.1002/anie.201410161. (b) Chen, S.; Wang, S.; Zhong, J.; Song, Y.; Jun Zhang, J.; Sheng, H.; Pei, Y.; Zhu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, DOI: 10.1002/anie.201410295.
- (a) de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611. (b) Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, R. L.; Gronbeck, H.; Hakkinen, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 9157. (c) Hakkinen, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1847. (d) Guttrath, B. S.; Oppel, I. B.; Presly, O.; Beljakov, I.; Meded, V.; Wenzel, W.; Simon, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3529.

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

19. Akola, J.; Walter, M.; Whetten, R. L.; Hakkinen, H.; Gronbeck, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3756.28.
20. Desiredy, A.; Conn, B. C.; Guo, J.; Yoon, B.; Barnett, R. N.; Monahan, B. N.; Kirschbaum, K.; Griffith, W. P.; Whetten, R. L.; Landman, U.; Bigioni, T. P. *Nature*, **2013**, *501*, 399.
21. Yang, H.; Wang, Y.; Huang, H.; Gell, L.; Lehtovaara, L.; Malola, S.; Hakkinen, H.; Zheng, N. *Nature Commun.* **2013**, DOI: 10.1038/ncomms3422.
22. Jin, S.; Wang, S.; Song, Y.; Zhou, M.; Zhong, J.; Zhang, J.; Xia, A.; Pei, Y.; Chen, M.; Li, P.; Zhu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15559.
23. (a) Yang, H.; Lei, J.; Wu, B.; Wang, Y.; Zhou, M.; Xia, A.; Zheng, L.; Zheng, N. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 300. (b) Yang, H.; Wang, Y.; Zheng, N. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2674. (c) Sun, D.; Luo, G.-G.; Zhang, N.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1461.
24. Dhayal, R. S.; Liao, J.-H.; Liu, Y.-C.; Chiang, M.-H.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, DOI: 10.1002/anie.201410332.
25. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
26. (a) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Sarkar, B.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wu, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 468. (b) Liu, C. W.; Chang, H.-W.; Fang, C.-S.; Sarkar, B.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4571. (c) Liu, C. W.; Liaw, P.-K.; Feng, C.-S.; Saillard, J.-Y.; Kahlal, S.; Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5831. (d) Liu, C. W.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Latouche, C.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2070. (e) Latouche, C.; Kahlal, S.; Lin, Y.-R.; Liao, J.-H.; Furet, E.; Liu, C. W.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13253. (f) Latouche, C.; Kahlal, S.; Furet, E.; Liao, P.-K.; Lin, Y.-R.; Fang, C.-S.; Cuny, J.; Liu, C. W.; Saillard, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7752. (g) Latouche, C.; Liu, C. W.; Saillard, J.-Y. *J. Clust. Sci.* **2014**, *25*, 147. (h) Liao, J.-H.; Chang, H.-W.; Li, Y.-J.; Fang, C.-S.; Sarkar, B.; van Zyl, W. E.; Liu, C. W. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12380.
27. (a) Dhayal, R. S.; Liao, J.-H.; Lin, Y.-R.; Liao, P.-K.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4704. (b) Edwards, A. J.; Dhayal, R. S.; Liao, P.-K.; Liao, J.-H.; Chiang, M.-H.; Piltz, R. O.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7214. (c) Liao, J.-H.; Dhayal, R. S.; Wang, X.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Liu, C. W. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11140.
- [28] (a) Ganesamoorthy, C.; Wessing, J.; Kroll, C.; Seidel, Ruediger W.; Gemel, C.; Fischer, R. A. *Angew. Chem Int. Ed.* **2014**, *53*, 7943. (b) Freitag, K.; Banh, H.; Gemel, C.; Seidel, R.W.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Fischer, R. A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8681.

2-Hypothèse et questions posées, identification des points de blocages scientifiques que le travail de thèse se propose de lever:

a) Si la composition et la structure du cœur «Jellium» des nanoclusters d'or et d'argent est relativement bien comprise aujourd'hui, celle de sa surface protectrice constituée d'unités $M_x^iL_y$ ne l'est pas. Des facteurs stériques entrent certainement en jeu, mais ce sont les facteurs électroniques qui probablement prédominent. Cette couche protectrice sature les orbitales acceptrices de type sp du cœur métallique, lui conférant sa stabilité cinétique (passivation). Le contrôle de la nature (notamment de la nucléarité) de cette couche commande celui des propriétés optiques du cluster. La grande variabilité observée dans la nature de ces sphères externes pour un même cœur métallique sera étudiée par modélisation DFT, dans un premier temps en série de l'or, puis de l'argent. L'approche consistera à tester les sphères externes qui saturent au mieux les orbitales acceptrices de différents cœurs Jellium à 2, 8, 18, 20, 34... électrons. Cette méthodologie est conforme à l'expertise de l'équipe en interactions orbitales et en chimie de coordination.

b) La moindre stabilité supposée des clusters de type superatomes au cuivre et la plus grande affinité pour les hydrures de ce dernier (au demeurant intéressante) pose question. Une meilleure compréhension des paramètres gouvernant les différences entre Cu, Ag et Au devrait être assez facilement obtenue à travers des calculs sur des séries identiques de structures réelles ou modélisées, en faisant varier la nature du métal. La production de H₂ à partir des polyhydrures de cuivre sera aussi abordée.

c) Notre importante activité de collaboration avec des groupes expérimentateurs du domaine (notamment celui du Pr. C.-W. Liu) nous conduits à nous intéresser à la structure électronique des composés nouveaux qui sortent de leur laboratoire (et que nous avons parfois prédits). L'étude théorique de ces composés fait partie de ce projet.

3-Approche méthodologique et technique envisagée:

Les calculs DFT et TD-DFT seront réalisés sur les calculateurs de l'équipe CTI (Rennes), sur ceux de l'équipe de l'UNAB (Chili) et sur les centres nationaux auxquels nous avons accès (projet GENCI), au moyen de codes standards de chimie quantique (GAUSSIAN, ADF, VASP, JAGUAR et/ou SIESTA). Actuellement, nous traitons couramment des clusters inorganiques comportant jusqu'à une cinquantaine de centres métalliques. Le calcul de systèmes encore plus gros est envisageable. Tous les clusters modélisés auront leur géométrie totalement optimisée.

4-Profil du candidat (compétences scientifiques et techniques requises) :

Master de Chimie ou Chimie Physique avec des compétences en calcul de chimie quantique et de bonnes connaissances en chimie de coordination.

5-Positionnement et environnement scientifique dans le contexte régional, et le cas échéant, national et international :

Positionnement international à deux niveaux de nature différente.

- **Niveau a :** Le projet s'appuie sur une co-tutelle avec le Pr. Ramiro Arratia-Perez de l'Université Andres Bello (UNAB) de Santiago du Chili. Cette co-tutelle s'appuie elle-même sur un accord de coopération internationale UR1-UNAB qui porte plus particulièrement sur les échanges de doctorants. Par ailleurs, Le CNRS, l'UNAB et l'UR1 sont associés dans le cadre d'un laboratoire international associé franco-chilien (LIA-MIF) qui regroupe l'ISC-Rennes et 7 universités chiliennes. Le groupe du Pr. Arratia est spécialisé à la fois dans la modélisation de clusters et dans le calcul relativiste. Or, les effets relativistes doivent être pris en compte dans les composés contenant de l'or (voire de l'argent). L'expertise de cette équipe, complémentaire de la nôtre, est donc en pleine cohérence avec la thématique scientifique du projet. Nous avons déjà collaboré avec le Pr. Arratia dans le passé.

- **Niveau b :** Ce projet s'inscrit en grande partie dans le cadre de collaborations internationales avec deux équipes de chimistes expérimentateurs de renommée internationale. Nous collaborons avec le Pr. C.-W. Liu (NDHU, Taiwan) depuis 2008 et la synergie entre expérience et théorie s'est révélée particulièrement fructueuse (un quinzaine de publications communes dont 2 JACS, 2 Angew. Et 1 Chem. Comm.) [16, 24-27]. Une autre collaboration a démarré fin 2013 avec le Pr. R. A. Fischer (Bochum) qui synthétise des clusters par des voies différentes (1 publication commune [28]). La collaboration avec cette dernière équipe est actuellement en pleine explosion.

-ACCORD DE COOPERATION INTERNATIONALE

Accord de coopération internationale UR1-Université Andres Bello (voir ci-dessus)

Laboratoire international associé franco-chilien (LIA-MIF voir ci-dessus)

6-Pertinence du projet au regard du DIS de rattachement (et/ou du DIS secondaire). Si « projet blanc », préciser les raisons de ce choix :

Projet blanc : Il s'agit d'un projet de science fondamentale, dont le but premier est la compréhension d'une chimie actuellement en plein essor mais à laquelle il manque encore une unité rationnelle.

DIS6 secondaire : La majorité des clusters faisant l'objet de ce projet sont luminescents, la longueur d'onde d'émission étant très variable selon les composés. Par ailleurs, ces composés sont des précurseurs-clés dans le processus de préparation de nanoparticules d'intérêt industriel (voir introduction du projet).

7-Autres informations utiles (projet relevant des Objets d'excellence -OBEX-, projet inscrit dans le cadre des « Projets réservés » régionaux, dont « Projets émergents de recherche »...) :

NEANT

6- Projet de thèse en cotutelle internationale

- S'agit-il d'un projet de thèse en cotutelle internationale(oui/non): OUI

- Si oui, préciser l'établissement pressenti (et le pays de rattachement) : Université Andres Bello (UNAB), Santiago du Chili.

- En cas de projet en cotutelle internationale, préciser -si vous en avez connaissance- l'organisation du calendrier des périodes de séjour :

Les trois premiers semestres (septembre 2015 – août 2017) se dérouleront à Santiago du Chili et les trois suivants

Allocations de recherche doctorale (ARED)

Fiche projet 2015

(septembre 2017- août 2019) à l'Université de Rennes 1.

L'établissement étranger s'est engagé à rémunérer le doctorant sur les 3 premiers semestres et à payer ses droits d'inscription (financement acquis à ce jour par le Professeur Arratia-Perez).

NB : Est entendue comme « thèse en cotutelle internationale », la situation où le doctorant partage son temps de thèse de manière égale, entre un établissement breton bénéficiaire, qui le rémunère pendant les périodes de thèse effectuées sur le territoire régional (18 mois sur 36 mois), et un établissement étranger, qui s'engage également à rémunérer le doctorant dans le cadre de son séjour à l'étranger, soit durant 18 mois -a minima-. (Voir article 6.4 du Dispositif ARED 2015).

7- Financement du projet de thèse

- **Part de l'enveloppe financière régionale affectée au projet (part exprimée en ETP) :**

Financement Région 100 %

Financement Région 50 % (Préconisé)

- **En cas de financement à 50 %, le cofinancement est-il déjà identifié (oui/non) : OUI**

- **Si oui, préciser la nature du cofinancement (ANR, Partenaire privé, Ademe, etc.) :**

Cofinancement assuré, dans le cadre d'une cotutelle, par l'établissement étranger partenaires (UNAB) pour les trois premiers semestres de la thèse qui démarrera le 01/09/2015. Acquis à ce jour.

++

➔ Ce document est à renvoyer pour **le 23 mars au plus tard** à votre référente au service SDENSU de la Région Bretagne :
caroline.mevel@region-bretagne.fr