



**École Thématique
13 - 17 avril 2026**

**L'or nanométrique :
des propriétés
fondamentales aux
applications
multi-échelles**

Le Coeur
Calanques de Piana



Les sponsors



Groupement de Recherche
Or-nano



Centre National de la
Recherche Scientifique



Centre national de compétences
en Nanosciences



Institut Charles Gerhardt
Montpellier



Institut d'Études Scientifiques
Cargèse



Institut de Recherches sur la
Catalyse et l'Environnement de
Lyon



Le programme d'investissements
d'avenir France 2030



Groupe de Recherche
Inorganic Nanostructures by
Solution Chemistry



Ansys - Logiciel de simulation
numérique



Institut Rayonnement-Matière de
Saclay



Nanosciences et Innovation pour
les Matériaux, la Biomédecine et
l'Énergie

Sommaire

Mot d'accueil	5
Informations pratiques	7
Programme	9
Les salles pour les 8 ateliers pratiques.....	12
Participez à l'écriture d'une nouvelle de science-fiction.....	13
Les cours	15
Le descriptif complet des ateliers	65
La conférence grand public.....	99
Liste des posters	101
Liste des participant.es	103

Comité d'organisation de l'Ecole

Hazar Guesmi, Directrice de l'Ecole Thématique (ICGM, Montpellier)

Olivier Pluchery (INSP, Paris)

Ariane Boudier (LRGP, Nancy)

Cléo Collomb (IDEST, Saclay)

Miguel Comesana-Hermo (ITODYS, Paris)

Aude Demessence (Ircelyon, Lyon)

Paolo Maioli (iLM, Lyon)

Fabienne Testard (CEA, Saclay)

Bureau du GdR Or-nano

Olivier Pluchery (INSP, Paris)

Hazar Guesmi (ICGM, Montpellier)

Ariane Boudier (LRGP, Nancy)

Claire Mangeney (LCPBT, Paris)

Yaovi Holade (IEM, Montpellier)

Julien Proust (UTT, Troyes)

Valérie Caps (ICPEES, Strasbourg)

Paolo Maioli (iLM, Lyon)

Fabienne Testard (CEA, Saclay)

Nathalie Tarrat (CEMES, Toulouse)

Aude Demessence (Ircelyon, Lyon)

Cléo Collomb (IDEST, Saclay)

Maria Guerra (MONARIS, Paris)

Catherine Louis (LRS, Paris)

Mot d'accueil



Chers collègues,

Bienvenue dans le magnifique village de Cargèse pour cette 3^{ème} Ecole thématique Or-nano !

Cette Ecole réunit 51 participants pour 5 journées complètes, et proposera aussi bien des **cours de base**, que des **cours spécialisés**, ainsi que huit **ateliers pratiques** : bref, tout un parcours pédagogique pour approfondir certains aspects de la science des nanoparticules d'or. Ainsi, ce sont 25 des participants qui interviendront successivement comme enseignants, puis comme apprenants. Nous souhaitons favoriser une dynamique d'échanges, de co-construction des savoirs et de formation mutuelle.

Organiser **des ateliers pratiques** loin de nos laboratoires, constitue une véritable gageure ; les participants pourront néanmoins découvrir quelques synthèses essentielles de nanoparticules d'or, s'initier aux logiciels de simulation les plus performants afin de mieux comprendre certaines propriétés, et manipuler des éléments optiques pour appréhender des aspects de la chiralité.

Le plus original est peut-être l'atelier d'écriture, qui illustre les activités du GdR visant à tisser des liens entre la Science et la Société : les participants sont invités à contribuer à l'écriture d'une **nouvelle de science-fiction** sur le thème : *Imaginez la société en 2050 dans laquelle vos recherches sur les nanoparticules d'or sont devenues une application quotidienne, ou une menace quotidienne !* Au-delà de l'exercice de style, il s'agit d'une véritable réflexion sur notre rôle de scientifiques dans la société.

Enfin cette année 2026 est bien particulière puisque **Or-nano célèbre ses 20 ans** d'existence et d'actions pour animer une communauté forte de plus de 700 chercheurs en France.

Nous vous souhaitons une agréable et fructueuse Ecole Or-nano dans l'île de Beauté !

Hazar Guesmi et Olivier Pluchery

Informations pratiques

Adresse

Institut d'Études Scientifiques de Cargèse, IESC
Menasina
F-20130 CARGÈSE

Présentation de l'Institut d'Études Scientifiques de Cargèse

Fondé en 1961 par le physicien Maurice Lévy et l'École normale supérieure (ENS), l'Institut d'Études Scientifiques de Cargèse (IESC) est un lieu emblématique dédié à la recherche, à la formation et au dialogue interdisciplinaire. Perché sur les hauteurs de la baie de Cargèse, en Corse-du-Sud, ce site exceptionnel a été pensé pour offrir un cadre inspirant, loin des distractions, où scientifiques, chercheurs et étudiants du monde entier se réunissent pour échanger, collaborer et innover.

L'institut, géré depuis 1979 par l'Université de Corse et le CNRS, est devenu une référence internationale pour les écoles thématiques, les colloques et les programmes de recherche en physique, mathématiques, biologie, sciences de l'environnement et bien d'autres disciplines. Son histoire est marquée par des rencontres historiques, des avancées scientifiques majeures et une volonté constante de fédérer les savoirs.

Comment nous rejoindre ?

L'IESC est situé à **Cargèse**, un village authentique et pittoresque du littoral ouest de la Corse, accessible depuis Ajaccio (environ 50 km) ou Propriano. Vous pouvez nous rejoindre :

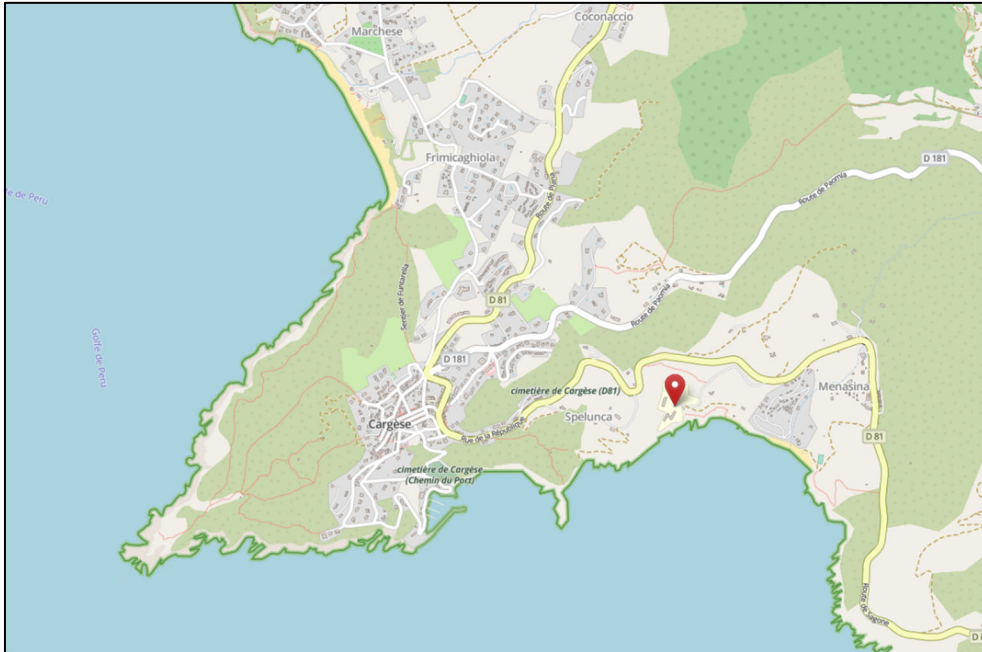
- **En taxi ou navette** : Des services de transport sont organisés depuis l'aéroport ou le port d'Ajaccio à l'arrivée des participants.
- **En voiture** : Depuis Ajaccio, empruntez la D81 puis la D70 et suivez les panneaux "Cargèse IESC".

Repas

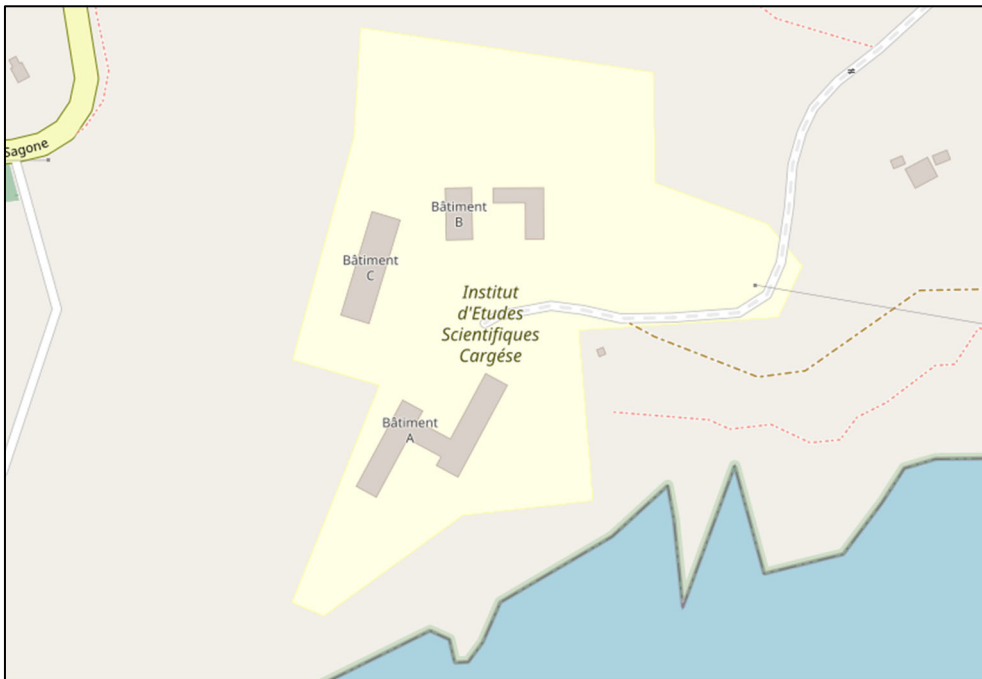
Les déjeuners seront servis au centre de l'IESC.

Les dîners sont à la charge des participants et peuvent être pris au village de Cargèse, à l'exception de l'apéritif dînatoire du jeudi, qui aura lieu sur place.

Plan de Cargèse



Plan de l'Institut d'Études Scientifiques de Cargèse (IESC)



Programme

Liste des modules

Module 1 : Plasmonique et électrons chauds
Module 2 : Synthèse et matériaux
Module 3 : Chiralité des structures plasmoniques
Module 4 : Modélisation : des approches ab initio à l'IA
Module 5 : Nanomédecine ciblée : suivi in vitro / in vivo

Lundi 13/04/2026					
08:45	Discours d'ouverture : Hazar Guesmi, Olivier Pluchery				
09:00 10:50	Cours de base	1	Renaud Bachelot (L2N, Troyes)	Introduction à la plasmonique : principes de base et exemples d'applications	Amphi
Pause					
11:15 12:00	Cours spécialisé	1	Miguel Comesaña Hermo (ITODYS, Paris)	Réactivité chimique activée par le plasmon	Amphi
Déjeuner					
13:30 15:20	Cours de base	2	Fabienne Testard (CEA Saclay)	Synthèse de nanoparticules d'or, du contrôle de taille au contrôle de forme	Amphi
Pause - installation des posters					
16:00 16:45	Cours spécialisé	3	Emilie Pouget (CBMN, Bordeaux)	Matière chirale : de l'asymétrie moléculaire à la conception de nanoparticules	Amphi
16:45	Explication des ateliers et leur organisation (Olivier Pluchery)				
17:00 17:30	Session poster et cocktail de bienvenue				

Mardi 14/04/2026					
09:00 10:50	Cours de base	3	Stéphane Parola (LCH, Lyon)	Stratégies de couplage entre chiralité et plasmonique	Amphi
Pause					

11:15 12:00	Cours spécialisé	3	Bruno Gallas (INSP, Paris)	Champs électromagnétiques chiraux et nanostructures achirales : du champ proche au champ lointain	Amphi
Déjeuner (12:00)					
13:30 15:20	Cours de base	4	Romuald Poteau (LPCNO, Toulouse)	Génération de données in silico, données expérimentales et ML : approches hybrides en nanochimie	Amphi
Pause					
15:30 17:00	5 ateliers: 1-Plasmon(1), 2-Model-IA(1), 4-Synth-photolum(1), 8-Chiral(1), 6-Écriture [3h]				Salles
17:00 18:30	5 ateliers: 1-Plasmon(2), 2-Model-IA(2), 4-Synth-photolum(2), 8-Chiral(2)				Salles

Mercredi 15/04/2026					
09:00 10:50	Cours de base	5	Ariane Boudier (LRGP, Nancy)	La nanomédecine grâce aux nanoparticules d'or, notions de ciblage passif et/ou actif	Amphi
Pause					
11:15 12:00	Cours spécialisé	5	Yann Sivry (IPGP, Paris)	Techniques de quantification des nanoparticules d'or par ICP-MS et SP-ICP-MS	Amphi
Déjeuner (12:00)					
Après-midi libre					

Jeudi 16/04/2026					
09:00 09:45	Cours spécialisé	4	Julien Lam (UMET, Lille)	Machine learning pour la modélisation de la nucléation et de la croissance des nanoparticules	Amphi
09:45 10:30	Cours spécialisé	2	Hynd Remita (ICP, Paris)	Le rayonnement pour la synthèse de nanoparticules à base d'or	Amphi
Pause					
11:15 12:00	Cours spécialisé	2	Miguel Monge (La Rioja, Espagne)	Ingénierie moléculaire des nanoparticules d'or : du précurseur aux nanomatériaux fonctionnels	Amphi
Déjeuner (12:00)					
14:00 15:30	4 ateliers: 1-Plasmon(3), 2-Model-IA(3), 4-Synth-photolum(3), 6-Écriture [3h]				Salles

15:30 17:00	3 ateliers: 7-nano-med(1), 3-Model-DFT(1), 5-Synth-Turk(1)	Salles
17:00 18:30	3 ateliers: 7-nano-med(2), 3-Model-DFT(2), 5-Synth-Turk(2)	Salles
Apéro dinatoire		

Vendredi 17/04/2026					
09:00 09:45	Cours spécialisé	5	Valérie Marchi (ISCR, Rennes)	Gold nanoclusters as fluorescent biomarkers and microenvironment- responsive biosensors	Amphi
09:45 10:30	Cours spécialisé	5	Jérôme Gateau (LIB, Paris)	Imagerie photoacoustique pour cartographier in vivo la distribution de nanoparticules d'or	Amphi
Pause					
11:00 12:30	4 ateliers : 7-nano-méd(3), 8-chiral(3), 5-Synth-Turk(3), 3-Model-DFT(3)				Salles
Déjeuner (12:30)					
14:00 14:45	Cours spécialisé	4	Eric Brémond (ITODYS, Paris)	Approches de structure électronique pour la résonance plasmonique de l'or nanométrique	Amphi
14:45 15:30	Cours spécialisé	1	Ludovic Douillard (CEA Saclay)	Etude du champ proche optique à l'aide d'électrons	Amphi
Pause					
16:00 17:00	Rendre le questionnaire Table ronde : bilan de l'école & avenir du GdR				
18:00 19:00	Conférence grand public		Olivier Pluchery	Nanoparticules d'or : structure, chimie, couleurs... et toujours plus de surprises !	Amphi
19:00	Discours de clôture : Hazar Guesmi, Olivier Pluchery				

Les salles pour les 8 ateliers pratiques.

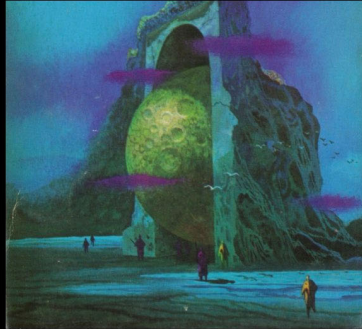
	salle	Module	Intervenants	Titre de l'atelier
Atelier-1 Plasmon	s de musique	1	Romeo Zapata	Simulation de systèmes plasmoniques simples avec le logiciel Lumerical
Atelier-2 Model-IA	s de réunion 1	4	Julien Lam, Romuald Poteau, Loréna Chabeaud	Exploration de bases de données et concepts du Machine Learning
Atelier-3 Model-DFT	s de réunion 1	4	Hazar Guesmi, Qing Wang	Méthodes DFT pour l'étude de la réactivité
Atelier-4 Synth- photolum	s de réunion 2	2	Aude Demessence, Alexis Giraudon	Identification des intermédiaires de la réaction de Brust-Schiffrin : les thiolates d'Au(I) photoluminescents
Atelier-5 Synth-Turk	s de réunion 2	2	Miguel Comesaña Hermo, Sébastien Marchand	Synthèse de NP d'or
Atelier-6 Ecriture	Amphi / jardin	6	Cléo Collomb, Jérémy Brugidou	Atelier d'écriture : Imaginer les usages des NP d'or dans la société de 2050
Atelier-7 Nano-méd	s de musique	5	Ariane Boudier, Laure Brice	Visualiser quelques mécanismes de fonctionnement de la cellule
Atelier-8 Chiral	Cuisine	3	Bruno Gallas	Sources de dichroïsme circulaire dans les mesures : une analyse théorique et numérique

Participez à l'écriture d'une nouvelle de science-fiction

PARTICIPEZ À L'ÉCRITURE D'UNE NOUVELLE DE SCIENCE FICTION !

ET SI L'AVENIR DES NANOPARTICULES D'OR S'ÉCRIVAIT AUSSI AVEC DE LA FICTION ?

À l'occasion de l'école d'été de Cargèse, nous inviterons les volontaires à participer à un atelier de fabulation spéculative : un espace créatif et collectif pour explorer, questionner et mettre à l'épreuve les futurs possibles des nanoparticules d'or et leurs impacts sociétaux. Notre approche repose sur une idée simple : associer directement les scientifiques de disciplines variées à la construction de récits prospectifs, en mobilisant l'imaginaire comme outil critique.



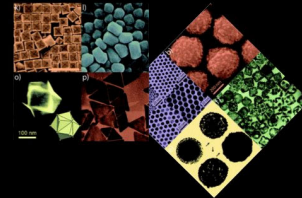
QUI SOMMES-NOUS ?

- Cléo Collomb, maîtresse de conférences en Science de la Communication, membre du bureau Or-nano.
- Jérémie Brugidou, artiste-auteur et CR CNRS arts-sciences.

CONCRÈTEMENT ?

A Cargèse :

- Deux sessions de 3 heures,
- Aucune compétence préalable en écriture ou en design requise,
- Seulement de la curiosité, l'envie d'échanger et de jouer collectivement avec les idées.



ET SI VOTRE RECHERCHE NOURRISSAIT DES FUTURS POSSIBLES ?

- Appel à volontaires (1h en visio)
- Indépendant de la participation à l'atelier de l'école d'été.



Avant l'école d'été de Cargèse, nous recherchons des scientifiques volontaires pour participer à un entretien préparatoire d'environ une heure en visioconférence, autour de leur travail et de leurs pratiques liées aux nanoparticules d'or.

Δ

Ces entretiens constituent une étape clé du projet : ils permettent de faire émerger enjeux, tensions, promesses et zones d'incertitude, qui serviront de matière première à notre démarche de prospective par la fiction à Cargèse.



Vous avez 1h et acceptez de vous prêter au jeu de l'anticipation ? Contactez-nous !



Les cours

Introduction à la (nano)plasmonique : principes de base et exemples d'applications

Renaud Bachelot
renaud.bachelot@utt.fr

L2n CNRS UMR CNRS 7076 - Université de Technologie de Troyes
LuMin CNRS UMR - Université de Paris-Saclay
Shanghai University (adj. prof.)

Outline and objectives of the course

- 1- Key parameters describing the optical properties of metals 10'
- 2- Dispersion in metals (Drude model) 10'
- 3- Surface plasmon polaritons (SPPs) propagating on metallic films 20'
- 4- Localized surface plasmons (LSP) in metal nanoparticles 25'
- 5- Excitation and observation of surface plasmons 15'
- 6- Examples of specific properties/effects and applications 20'

Objectives:

- Describing the main properties and related effects (not exhaustively)
- Explaining concepts that you've heard about as clearly as possible
- Reviewing and explaining of basic concepts that may prove useful for the coming week
- Overviewing key points and principles to remember

Summary of Section 1

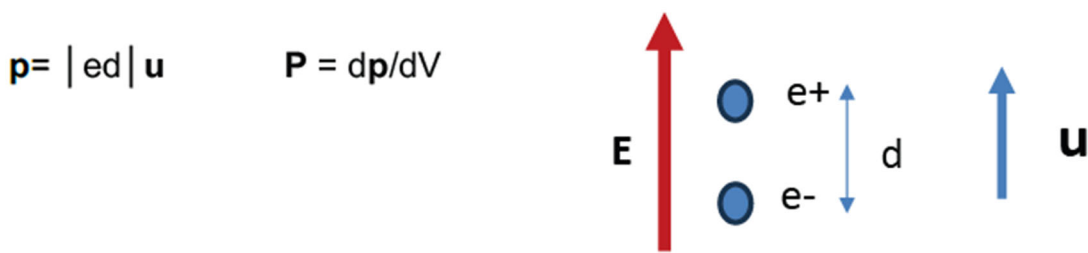
The intensity of a metal’s electronic response to light determines its optical properties

This electronic response results in a displacement of electrons that generates induced dipoles **p**. A dipole is formed by the displaced electron and the hole it leaves behind

The volume density of induced electric dipole moments (**P**) is expressed by the susceptibility χ and the relative electric permittivity ϵ_r , known as the “dielectric constant”

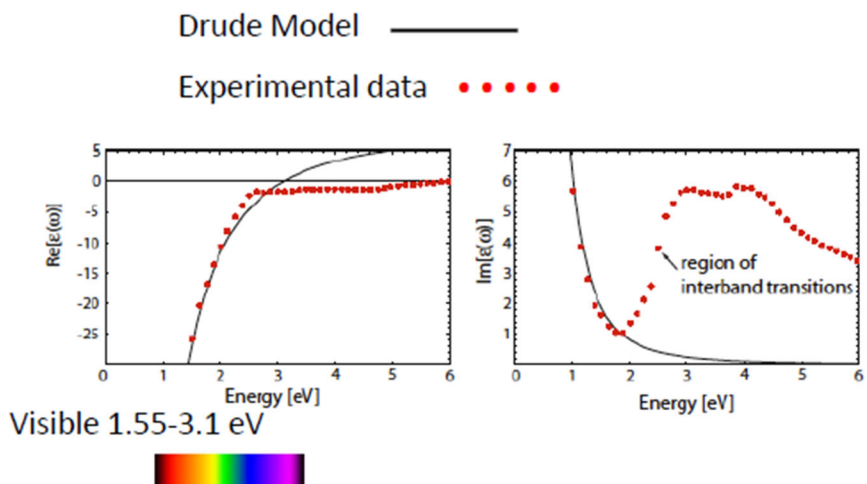
$\epsilon_r = n^2$ where n is the refractive index of the metal. ϵ_r and n are, a priori, complex numbers.

Re(n) describes the propagation of light, Im(n) describes the absorption of light



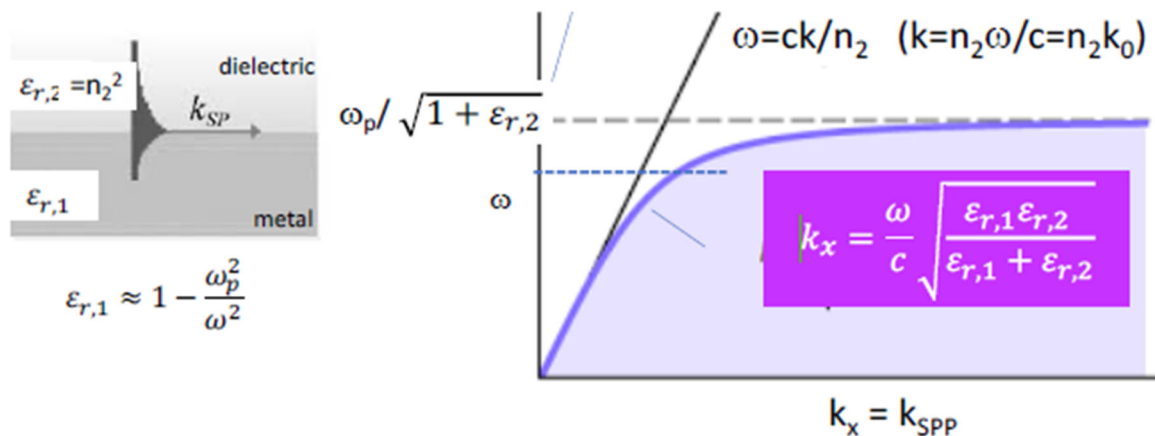
Summary of Section 2

- The dispersion of metals $\epsilon_r(\omega)$, $n(\omega)$ can be described by the Drude model, which considers only the free electrons in the conduction band
- This model is based on a simple mechanical approach that uses Newton's second law to describe the motion of electrons at frequency ω
- This model yields $\epsilon_r \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ for light frequencies, where ω_p is the plasma frequency of the material. In general, ϵ_r is real (negligible imaginary part) and negative ($\omega < \omega_p$)
- For higher ω (generally in the blue region), the Drude model is not accurate enough, and bound electrons and interband transitions must be taken into account, which leads to the addition of extra terms to describe $\epsilon_r(\omega)$ (Lorentz terms)

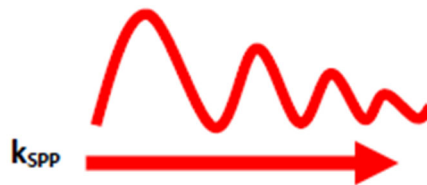


Summary of Section 3

- The Helmholtz equation, whose general solution is $E_0 e^{ik \cdot r} e^{-i\omega t}$ and which is subject to specific boundary conditions at the metal/dielectric interface, allows us to determine the characteristics of the surface plasmon polariton (SPP) at the interface
- The SPP at a metal interface is a TM-type surface wave that propagates parallel to the interface while being evanescent perpendicular to it
- Only metal of dielectric constant $\epsilon_r < 0$ can support SPPs
- The component of the SPP wave vector parallel to the interface, k_{SPP} , is predominantly real, with a ω dependence defined by the typical dispersion curve $\omega(k_{SPP})$:

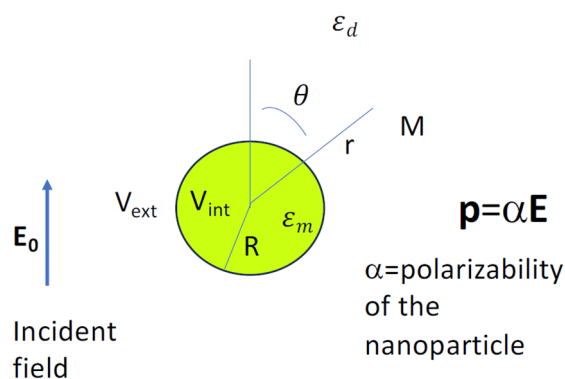


- For a given energy ω , k_{SPP} is greater than the wave number in the dielectric medium n_2 , and the wavelength of the SPP is less than the wavelength in the dielectric medium n_2
- k_{SPP} actually has a non-zero imaginary part, which results in a finite propagation length for the SPP:



Summary of Section 4

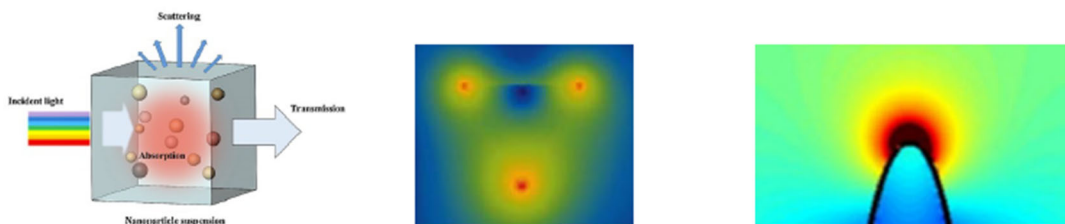
- Metal nanoparticles can support localized surface plasmons (LSPs)



- Their size, which is smaller than the wavelength, results in a wide range of wave vectors, with large wave vectors in the plane and imaginary wave vectors out of the plane associated with evanescent waves in all directions, as described by the Heisenberg's uncertainty principle
- Metal nanoparticles are finite resonant cavities with modes
- Spherical particles with radius $R \ll \lambda$ support only a single mode (dipolar), and a quasi-static approximation can be used for the theoretical description (Rayleigh approximation)
- In this regime, using Laplace's equation, the electric potentials V can be expressed analytically, leading to the expression for the polarizability α

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$$

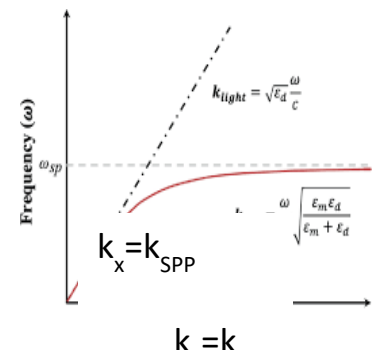
- α can also be expressed for flattened, ellipsoidal, and elongated particles
- Minimizing the denominator of α corresponds to LSP resonance (Fröhlich condition)
- From α , it is possible to express the effective absorption cross-section σ_{abs} and scattering cross-section σ_{sca} , the equivalent areas that quantify the amount of light a particle scatters or absorbs. They are proportional to R^3 and R^6 , respectively. The extinction cross section σ_{ext} is equal to $\sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}}$
- For larger spherical metal particles, Mie theory provides an analytical modal description of the particles
- For particles with complex shapes, numerical models are required. Spectra, the near-field, and wave vectors can be calculated with precision
- At resonance, the field is locally amplified
- The "lightning rod" effect outside the resonance region also amplifies the field at small radii of curvature



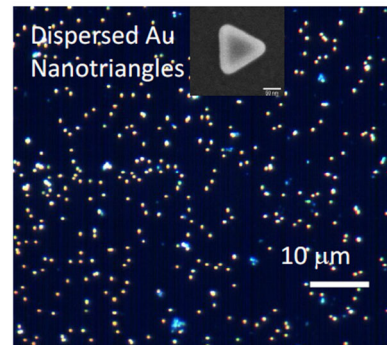
-

Summary of Section 5

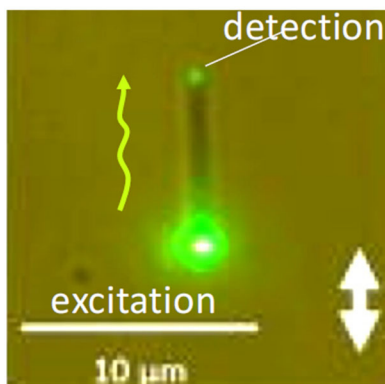
- To excite or initiate propagating SPP, the (ω, k_x) pair must satisfy the dispersion curve, and TM-polarized light must be used
- These conditions can be achieved through total internal reflection, diffraction by a specially designed grating, or diffraction by a nano-object
- SPP propagation can be observed via local perturbation/scattering, via SNOM, or via surface plasmon radiation leakage microscopy
- It is easy to excite a localized surface plasmon (LSP) resonant mode on metallic nanoparticles. ω and the polarization simply need to be selected correctly
- LSPs can be observed either in the far field (microscopy and spectroscopy via extinction and dark-field scattering—spatial resolution limited by diffraction) or in the near field (SNOM, spatial resolution $\ll \lambda$)



LSP: dark field microscopy image (scattering)



SPP on silver nanowire (scattering)



Stained glassed in the Cathedral of Troyes (extinction)

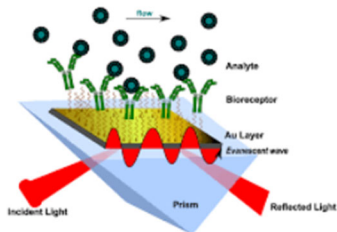


Summary of Section 6

Beyond their fundamental properties, SPPs exhibit numerous unique effects and properties that have been studied and exploited over the past twenty years.

Five examples among many others:

- Biosensors



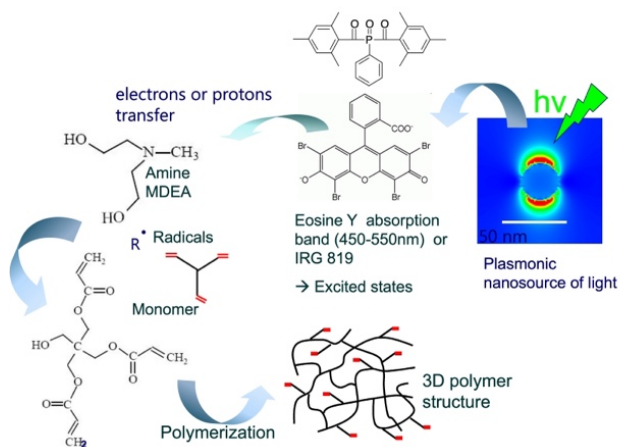
- Photoluminescence

- Second harmonic generation

- Control of quantum emitters



- Nanochemistry



Recommended literature

- “An Introduction to Plasmonics” O. Pluchery and Jean-Francois Bryshe, World Scientific (2023)
- “Plasmonics: Fundamentals and Applications” Stefan Alexander Maier, Springer New York, NY (2007)
- “Plasmonics: From Basics to Advanced Topics” Stephan Enoch and Nicolas Bonod (Editors), pringer-Verlag Berlin Heidelberg (2012)
- “Nano-optics of surface plasmon polaritons” Anatoly V. Zayats, Igor I. Smolyaninob, Alexei A. Maradudinc. Physics Reports 408 131–314 (2005)
- “An introduction to Modern Optics” Grant R. Fowles, Dover Publications Inc. (2003)

Last remark

Examples of other current issues and challenges that haven't been discussed here.

Some of them will be discussed this week



- Quantum nanoplasmonics
- Chiral nanoplasmonics
- Synthesis of metal nanoparticles
- Plasmons and electrons
- AI for plasmonics
- Plasmonic Surface Lattice Resonances (PSLR)
- Strong coupling regime
- Hot electrons
- Alternative materials (other than noble metals)

Réactivité chimique activée par le plasmon

Miguel Comesaña Hermo
miguel.comesana-hermo@u-paris.fr

CNRS, ITODYS, Université Paris Cité, 75006 Paris, France

In this course we will discuss the basis of plasmonic photocatalysis. For that, we will first give a short introduction to the field of classical heterogeneous catalysis, while discussing the advantages and shortcomings of replacing semiconductors by plasmonic metals. Secondly, we will lay down the main physical processes behind the catalytic properties of noble metal nanoparticles. Here, we will pay special attention to the discrimination between thermal dissipation and the generation of hot charge carriers upon plasmon decay. Importantly, we will stress how this last characteristic can lead to new reactivities when compared with classical heterogeneous photocatalysts, including an unprecedented control over efficiency and chemical selectivity within a broader range of the solar spectrum. Finally, we will briefly discuss which families of chemical reactions can be accelerated or activated by plasmons by presenting relevant examples from recent literature.

1) Basis of heterogeneous photocatalysis

a. Solar irradiation

Use of solar energy as fuel. Solar spectrum.

b. Heterogeneous versus homogeneous catalysis

General principles and differences.

c. Generation of charge carriers through semiconductor activation

Bandgap photo-activation. Reduction and oxidation half-reactions.

d. Temporal evolution

Dynamics of charge carriers in semiconductors. Calculation of quantum efficiencies.

e. Semiconductor energy bandgaps

Classification of photocatalytic semiconductors. Discussion on their practical implementation in chemical reactivity.

2) Plasmonic catalysis: physical mechanisms

a. Semiconductors versus metals

Limitations of semiconductor photocatalysis. Plasmonic metals as potential alternative.

b. Plasmonic excitation and decay

Description of main desexcitation mechanisms, paying special attention to non-radiative desexcitation in small plasmonic nanoparticles and the formation of out-of-equilibrium (hot) charge carriers.

c. Temporal evolution

Desexcitation of hot charge carriers and plasmonic hyperthermia.

d. Inter- versus intraband transitions

Relative importance and redox potentials of hot electrons and holes.

e. Thermal activation

Reactivity driven by temperature.

f. Generation of hot charge carriers

Reactivity driven by injection of hot charge carriers. Modulation of selectivity.

g. Thermal and non-thermal effects in plasmonics

Coexistence and discrimination of both effects. Discussion on good experimental practices.

3) Coupling of plasmonic metals and acceptors**a. Metal-molecule interface**

Formation of adsorbates and charge exchange.

b. Metal-semiconductor interface

Formation of Schottky barriers and charge dynamics.

c. Metal-metal interface

Combination of plasmonic and catalytic metals.

4) Chemical reactivity**a. Organic transformations**

Main reactions involved and parameters to be controlled. Representative example of selectivity modulation.

b. Small molecule activation

H₂, CO₂ and N₂ activation. Implications and representative example.

c. Etching and growth of inorganic nanoparticles

Formation of new inorganic nanomaterials and chiral plasmonic systems.

5) Conclusions and perspectives

6) Relevant literature

- (1) Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 240–247. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
- (2) Linic, S.; Chavez, S.; Elias, R. Flow and Extraction of Energy and Charge Carriers in Hybrid Plasmonic Nanostructures. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 916–924. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00858-4>.
- (3) Aslam, U.; Rao, V. G.; Chavez, S.; Linic, S. Catalytic Conversion of Solar to Chemical Energy on Plasmonic Metal Nanostructures. *Nature Catalysis*. Nature Publishing Group September 1, 2018, pp 656–665. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0138-x>.
- (4) Baffou, G.; Bordacchini, I.; Baldi, A.; Quidant, R. Simple Experimental Procedures to Distinguish Photothermal from Hot-Carrier Processes in Plasmonics. *Light: Science and Applications*. Springer Nature December 1, 2020, p 108. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00345-0>.
- (5) Gellé, A.; Jin, T.; De La Garza, L.; Price, G. D.; Besteiro, L. V.; Moores, A. Applications of Plasmon-Enhanced Nanocatalysis to Organic Transformations. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 986–1041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00187>.
- (6) Gargiulo, J.; Berté, R.; Li, Y.; Maier, S. A.; Cortés, E. From Optical to Chemical Hot Spots in Plasmonics. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (9), 2525–2535. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00234>.
- (7) Peiris, E.; Hanauer, S.; Le, T.; Wang, J.; Salavati-fard, T.; Brasseur, P.; Formo, E. V.; Wang, B.; Camargo, P. H. C. Controlling Selectivity in Plasmonic Catalysis: Switching Reaction Pathway from Hydrogenation to Homocoupling Under Visible-Light Irradiation. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216398. <https://doi.org/10.1002/anie.202216398>.
- (8) Cortés, E.; Besteiro, L. V.; Alabastri, A.; Baldi, A.; Tagliabue, G.; Demetriadou, A.; Narang, P. Challenges in Plasmonic Catalysis. *ACS Nano* **2020**, *14* (12), 16202–16219. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08773>.

Synthèse de nanoparticules d'or, du contrôle de taille au contrôle de forme

Fabienne Testard
fabienne.testard@cea.fr

Université Paris-Saclay, CEA Saclay, CNRS, NIMBE, UMR 3685, LIONS,
91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France

I. Introduction : le monde fascinant des Nanoparticules d'or

Quelques exemples de propriétés spécifiques et d'applications de nanoparticules d'or (Au NPs)

II. Définition d'une nanoparticule d'or – Relation structure/propriétés

Définition de la dimension « nano »

Lien entre les propriétés des nanoparticules d'or et les caractéristiques des nanoparticules.
De la forme/taille à la structure cristalline (SAXS/WAXS/TEM)

→ Besoin de maîtriser les grandeurs physiques qui caractérisent les nanoparticules pour maîtriser les propriétés individuelles ou collectives des Au NPs.

→ Nécessite des outils de mesure appropriés pour caractériser les Au NPs.

III. Synthèses de nanoparticules d'or

Aujourd'hui, depuis la synthèse de M. Faraday (description), on sait faire toutes les formes et tailles de nanoparticules d'or

Voies de synthèses possibles : Top-Down ou Bottom-up

→ La suite de ce cours se concentrera sur les approches Bottom-up de synthèses colloïdales de nanoparticules d'or par voie chimique.

IV. Synthèse de nanoparticules d'or isotropes

A travers des exemples choisis de synthèses colloïdales de nanoparticules d'or, le schéma générique des synthèses colloïdales de Au NPs sera présenté/discuté.

IV.1. Synthèses de références

IV.1.1. En biphasique

IV.1.2. En phase aqueuse

IV.1.3. En phase organique

IV.1.4. En milieu nanostructuré

Dans toutes ces synthèses, on retrouve le schéma :

« Sel d'or + réducteur + ligand » pour obtenir une suspension de NPs solides dispersées dans un liquide.

Ces synthèses posent la question des mécanismes réactionnels et des paramètres clefs permettant un contrôle de taille, de stabilité.

IV.2. Stabilité colloïdale

Définition

Paramètres pour moduler la stabilité colloïdale des suspensions de NPs d'or

IV.3. Réaction/mécanisme du point de vue de l'atome d'or Au

Spéciation

Transformation redox (potentiel redox des sels d'or et des réducteurs)

Sphère de solvatation

Formation de complexe

Création de la liaison Au-Au

Bilans réactionnels, spéciation

(ex : Synthèse « Turkevich » directe et inverse)

IV.4. Réaction/mécanisme du point de vue de la phase solide Au_n

Transition de phase

Nucléation/croissance

→ Aujourd'hui les progrès des outils d'analyse permettent d'explorer les mécanismes réactionnels de la formation des Au NPs.

→ Intérêt du couplage de méthodes directes (imagerie) et de méthodes indirectes (diffusion aux petits angles de rayons X, neutrons) de mesures dimensionnelles et de techniques d'analyse spectroscopiques (XAS, UV-Vis) pour l'analyse des mécanismes réactionnels.

V. Mécanismes réactionnels

V.1. Théorie Classique de la Nucléation (CNT)

Classiquement utilisé pour décrire la formation des Au NPs.

Diagramme de Lamer très utilisé pour décrire qualitativement la formation des Au NPs.

Limite de cette description.

Définition CNT et paramètres clefs à mesurer pour comparer expérience et théorie

V.2. Synthèse de sphères de NPs d'or

V.2.1. Mesures expérimentales et modèle (CNT + spéciation)

V.2.1. Synthèse en flux : quel apport ?

Synthèse en flux : nouvelle chimie ?

Permet un contrôle des réactifs, des temps de mélange, de résidence pour un meilleur contrôle de taille de NPs.

→ Apport des synthèses en flux pour le suivi des mécanismes et pour un contrôle de la distribution en taille et en structure.

V.2.2. Mécanisme différent de CNT

VI. Quels sont les challenges aujourd'hui sur la synthèse de NPs d'or isotropes ?

Un contrôle des défauts, et un tri des particules en fonction de leur défaut

Suivre la transformation de la structure/forme des particules lors de l'application (catalyse, photonique etc)

Etc ..

VII. NPs d'or anisotropes

VII.1. Principe de la croissance de germes

Principe de la croissance de germes qui permet de former des NPs anisotropes.

→ Synthèses multi-paramètres

→ Comment l'anisotropie est-elle développée/contrôlée ?

VII.2. Mécanisme réactionnel

Rupture de symétrie

→ exemple sur nanobatonnets d'or.

VII.2.1. Rôle des germes

VII.2.2. Rôle du réducteur

VII.2.3. Rôle du ligand

VII.2.4. Interdépendance des paramètres

Pourquoi est-il si difficile de prédire à priori la taille finale des NPs et le rendement en particules anisotropes ?

VIII. Apport de l'IA sur la synthèse de nanoparticules d'or anisotropes

Quelle approche ?

Quel résultat ?

Quel futur ?

IX. Conclusion

Que reste-t-il à faire/découvrir sur la synthèse des NPs ?

Références:

Les références seront détaillées avec le cours et les planches associées.

Matière chirale : de l'asymétrie moléculaire à la conception de nanoparticules

Emilie Pouget

emilie.pouget@u-bordeaux.fr

Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, CBMN, UMR 5248, F-33600, Pessac, France

Abstract

La chiralité, propriété fondamentale de la matière, se manifeste à différentes échelles, de la molécule aux nanomatériaux, et influence des phénomènes aussi variés que la reconnaissance biologique, l'optique ou la catalyse. Ce cours propose une exploration systématique de la chiralité, depuis ses définitions et conventions de notation jusqu'à ses expressions dans les nanosciences.

Nous commencerons par une introduction à la chiralité à l'échelle moléculaire, en soulignant son rôle clé dans la chimie organique et la biochimie. Nous aborderons ensuite le dichroïsme circulaire, une technique spectroscopique essentielle pour l'étude des composés chiraux. La chiralité sera ensuite examinée à l'échelle nanométrique, où les auto-assemblages organiques chiraux offrent des architectures supramoléculaires qui peuvent servir de base à la formation de nanoobjets plasmoniques chiraux.

Une attention particulière sera ensuite portée aux nanoparticules, dont la chiralité peut être extrinsèque — induite par un environnement chiral ou des assemblages chiraux — ou intrinsèque, liée à leur morphologie même. Enfin, nous explorerons les applications potentielles des métaux chiraux en photonique, en catalyse asymétrique ou en nanomédecine.

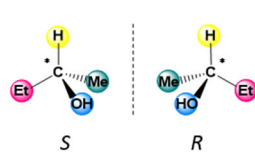
Plan

- Définition de la chiralité
- Conventions des notations (R/S, P/M,...)
- La chiralité à l'échelle moléculaire
- Le dichroïsme circulaire
- La chiralité à l'échelle nanométrique
- Auto-assemblages organiques chiraux
- Chiralité extrinsèque des nanoparticules : environnement chiral
- Chiralité extrinsèque des nanoparticules : assemblages chiraux
- Chiralité intrinsèque des nanoparticules : morphologie chirale
- Applications
- Autres propriétés obtenues avec des métaux chiraux (CPL et MChD)

Notation Conventions

Molecular chirality

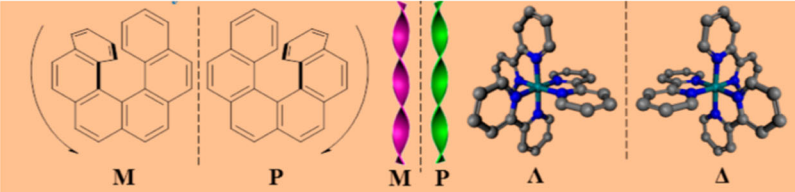
Asymmetric carbon *C



S R

Helical chirality

"Front to back"




M P M P Δ Δ

Anti-clockwise = Clockwise =

M (minus) P (plus)

Λ Δ

Left handed Right handed

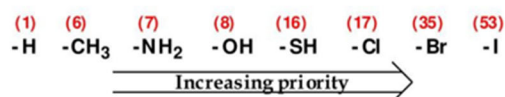


Liu et al., Chem. Rev. 2015, 115, 7304–7397 4

To assign R or S configuration:

1/ assign priority from 1 (highest) to 4 (lowest) to each group on the stereocenter

Priority rules:



2/ Orient the stereocenter so that the group of lowest priority is facing away from you.

3/ Read the three groups projecting toward you in order from 1 to 3:

If reading the groups is clockwise, the configuration is R (latin rectus, straight, correct); if it's counterclockwise, the configuration is S (latin sinister, left)

Revues de référence

Ma et al. (Kotov), Chem. Rev. 2017, 117, 8041; Chiral Inorganic Nanostructures

Wu et al. (Pauly), Mater. Adv., 2022, 3, 186; Chiral plasmonic nanostructures: recent advances in their synthesis and applications

Kumar et al. (Liz-Marzan), Chem. Commun., 2016, 52, 12555; Nanoscale chirality in metal and semiconductor nanoparticles

Stratégies de couplage entre chiralité et plasmonique

Stephane Parola

stephane.parola@ens-lyon.fr

¹ Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure de Lyon, France.

Le cours propose, après une introduction générale, d'explorer les différentes stratégies d'élaboration de nanostructures chiropasmoniques. L'objectif sera d'en appréhender les enjeux expérimentaux et théoriques et de discuter des challenges à venir. Ainsi les approches par structuration sur surface, couplage entre particule plasmonique et molécule chirale, structuration chirale de nanoparticules colloïdales, assemblages chiraux et incorporation de chiralité dans un matériau massif seront successivement discutées. Un focus particulier sera porté sur la chimie des systèmes colloïdaux (nature et qualité des germes..) et leurs assemblages qui soulèvent de nombreuses questions, à la fois sur les mécanismes de croissance et sur l'origine des réponses optiques. Le rôle des techniques de caractérisation avancées et de la modélisation pour la compréhension des relations structure/propriété sera discutée.

Références (sélection):

1. [1] Mun, J. *et al.*, Electromagnetic chirality : from fundamentals to nontraditional chiroptical phenomena, *Light: Science&Applications* **2020**, 9:139.
2. [2] Hentschel, M. *et al.*, Chiral plasmonics, *Sci. Adv.* **2017**, 3:e1602735
3. [3] Wu, W. *et al.*, Chiral plasmonic nanostructures: recent advances in their synthesis and applications, *Mater. Adv.* **2022**, 3, 186.
4. [4] Lee, H.-E. *et al.*, Amino-acid- and peptide-directed synthesis of chiral plasmonic gold nanoparticles, *Nature* **2018**, 556, 360
5. [5] Ni, B. *et al.*, Seed-mediated growth and advanced characterization of chiral gold nanorods, *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2412473.
6. [6] Carone, A. *et al.*, Insight on chirality encoding from small thiolated molecule to plasmonic Au@Ag and Au@Au nanoparticles, *ACS Nano* **2022**, 16, 1089–1101

Champs électromagnétiques chiraux et nanostructures achirales : du champ proche au champ lointain

Bruno Gallas

bruno.gallas@sorbonne-universite.fr

¹ Sorbonne Université - CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, UMR 7588, F-75005 Paris, France.

Plan du cours

- 1/ Propriétés de rayonnement et polarisation de métasurfaces en champ lointain
 - 1.1/ Modèle de dipôles et propriétés rayonnées en champ lointain
 - 1.2/ Tenseur de polarisabilité : définition, propriétés
 - 1.3 / Détermination du tenseur de polarisabilité de résonateurs : lien avec le rayonnement de dipôles et multipôles

- 2/ Champ proche de résonateurs plasmonique
 - 2.1/ propriétés du champ proche et localisation des points chauds
 - 2.2/ sensibilité à l'absorption de différents modes résonants
 - 2.3 / Régiosélectivité en lien avec les modes multipolaires

- 3/ Activité optique des métasurfaces
 - 3.1/ Polarisation et chiralité, paramètres associés à la détection de l'activité optique
 - 3.2/ Métasurfaces chirales
 - 3.3/ Métasurfaces achirales
 - 3.4/ Sources d'erreur dans la mesure de l'activité optique sur des métasurfaces
 - 3.5/ Exemple sur des métasurfaces pseudo-chirales et sur des surfaces pseudo-chirales.

- 4/ Vers l'exacerbation du dichroïsme circulaire de biomolécules
 - 4.1/ Des nano-ouvertures rectangulaires pour la génération de champs chiraux
 - 4.2/ Nano-ouvertures en interaction avec des biomolécules : effet sur le CD

- 5/ Conclusions et perspectives

Génération de données *in silico*, données expérimentales et ML : approches hybrides en nanochimie

Romuald Poteau

romuald.poteau@utoulouse.fr

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO)

Université de Toulouse, INSA, CNRS (UMR 5215); 135 avenue de Rangueil, Toulouse, France

1. Le cours débutera par une longue introduction aux méthodes d'apprentissage automatique.

- que recouvre l'IA ? Qu'est-ce que le 4ème paradigme de la recherche et de l'innovation ?
- différence entre apprentissage automatique supervisé et non supervisé
- apport potentiel de l'IA en sciences de la matière
- quel est l'environnement de développement d'outils de machine learning « project specific » ?
- python et les API
- contribution des IA génératives (LLM) dans le développement d'algorithmes d'apprentissage automatique spécialisés « maison »
- workflow type de développement et application d'algorithmes « maison »
- les algorithmes ne sont pas que des boîtes noires

2. Puis quelques rappels seront donnés sur les méthodes de calcul à l'échelle atomique, principalement les applications potentielles de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

3. La dernière partie du cours consistera en quelques démonstrations tirées des travaux actuels de l'équipe MPC, démonstrations menées à l'aide de supports dits « notebooks Jupyter »

- codage de molécules *in silico* : comment digitaliser une structure 2D ou 3D ?
- identification automatisée de la structure de nanoparticules métalliques à partir de profils RDF
- principe de fabrication d'une base de données hybride DFT/propriétés physico-chimiques expérimentales

La première partie est déjà en ligne, à l'adresse

<https://github.com/rpoteau/pyPhysChem/blob/main/DS4B-Slides/intro.pdf>

La deuxième partie sera disponible quelques jours avant le cours du 14 avril, à l'adresse

<https://github.com/rpoteau/pyPhysChem/blob/main/ML-Slides/Cargese.pdf>

Les notebooks de démonstration seront choisis parmi ceux disponibles sur le dépôt pyPhysChem

<https://github.com/rpoteau/pyPhysChem/blob/main/TOC.ipynb> (sections **AI for beginners & Machine Learning (ML) in the Physical Chemistry lab**)

Références:

[1] A. Géron (2022). Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow: Concepts, Tools, and Techniques to Build Intelligent Systems (3rd edition). O'Reilly Media.

[2] S. Christodoulou, C. Cousseau, E. Limanton, L. Toucouere, F. Gauffre, B. Legouin, L. Maron, L. Paquin & R. Poteau (2024). Efficient Machine-Learning-Based New Tools to Design Eutectic Mixtures and Predict Their Viscosity, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **12**: 18537-18554

[3] T. Fages, F. Jolibois & R. Poteau (2021). Recognition of the three-dimensional structure of small metal nanoparticles by a supervised artificial neural network. *Theo. Chem. Acc.* **140**: 98

[4] L. Toucouere & R. Poteau (2026), Comprehensive Compilation and Curation of CO₂ Solubility in 438 distinct Ionic Liquids: Expanding the Chemical Space. *Submitted for publication*

La nanomédecine grâce aux nanoparticules d'or, notions de ciblage passif et/ou actif

Ariane Boudier

ariane.boudier@univ-lorraine.fr

Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France.

Institut Universitaire de France (IUF), France

L'objectif du cours est de comprendre que la distribution d'une nanoparticule au sein d'un organisme, qu'on définit par « biodistribution » affecte son activité thérapeutique. On cherchera à expliquer comment l'améliorer pour optimiser l'effet thérapeutique. Ceci sera abordé dans cinq parties.

1. Rappel sur l'administration par les voies parentérales

Cette partie reprend des notions de physiologie humaine (circulation sanguine, physiologie de la peau), en relation avec les voies d'administration des nanoparticules les plus couramment utilisées dans la littérature : les voies parentérales.

Des notions de pharmacocinétiques y sont associées afin de placer et de définir le vocabulaire utilisé par la suite dans la présentation.

Le schéma le plus important de cette partie est celui illustré dans la Figure 1.

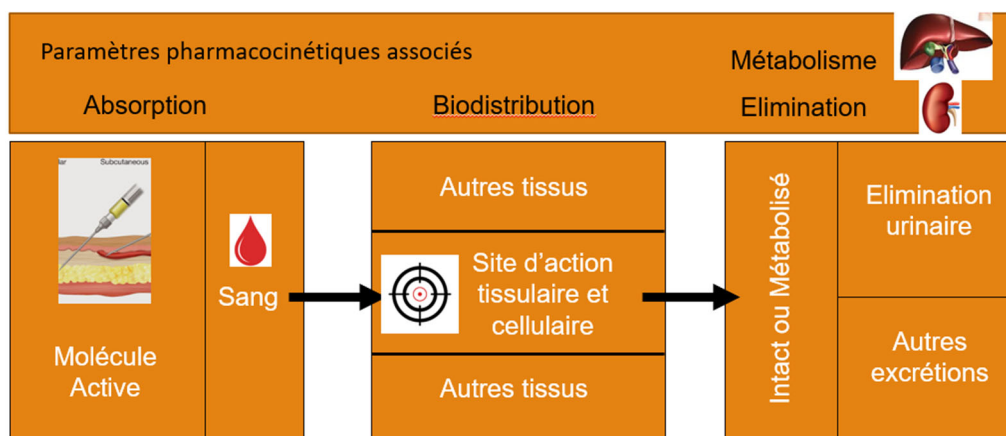


Figure 1 : Schéma illustrant les 4 paramètres de pharmacocinétique importants : absorption, distribution, métabolisme et élimination

2. Notion de biodistribution des nanoparticules d'or, effet de la taille, de la géométrie, ...

Cette partie se concentre sur les événements qui vont se dérouler juste après l'arrivée d'une nanoparticule dans le compartiment sanguin et qui vont affecter sa biodistribution vers le site cible. La notion de couronne protéique sera introduite : il s'agit de la couverture de la nanoparticule par des protéines du sang (Figure 2). Ceci est dépendant des propriétés de la nanoparticule en elle-même : géométrie, chimie de surface, ...

La couronne protéique oriente la biodistribution des nanoparticules. Si elles sont couvertes par des protéines de type opsonines, les nanoparticules subissent une opsonisation c'est-à-dire la reconnaissance par le système immunitaire de la présence d'un élément à éliminer. En conséquence, cela oriente les nanoparticules vers les organes de métabolisme et d'élimination comme le foie et la rate pour les évacuer de l'organisme.

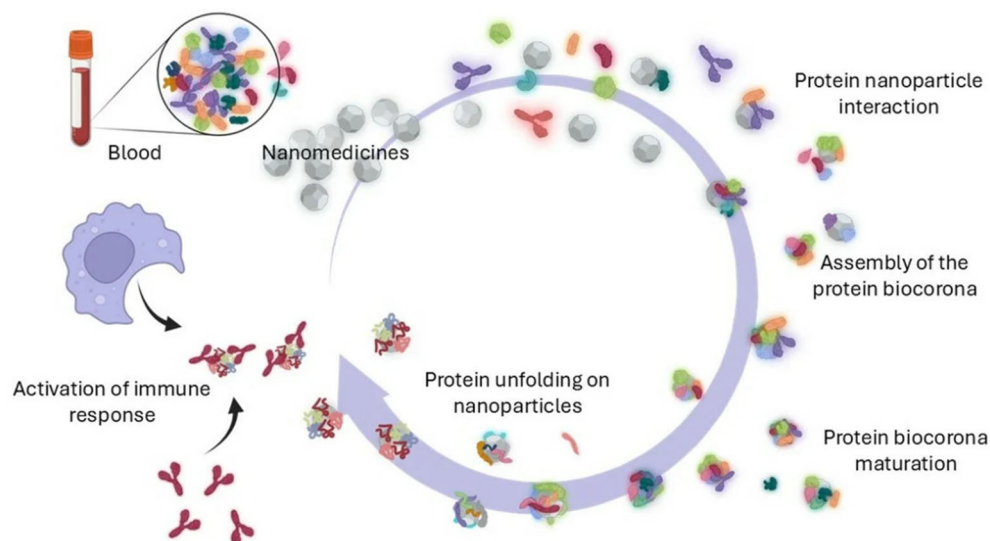


Figure 2 : Illustration de la couronne de protéines qui se forme suite à l'arrivée d'une nanoparticule dans le compartiment sanguin avec comme conséquence l'activation possible du système immunitaire (*Biomimetics* 2025, 10(5), 276).

3. Ciblage passif et furtivité

Cette partie traite de la modification de la surface des nanoparticules pour leur permettre de limiter la formation de la couronne protéique afin de pouvoir les faire circuler plus longtemps dans la circulation sanguine (augmentation de la demi-vie) pour *in fine* atteindre de manière plus efficace le site à traiter. Les notions de PEGylation de la surface de la nanoparticule (ajout de polymères de type polyéthylène glycol, PEG) et de furtivité (absence de reconnaissance par le système immunitaire) sont abordées.

Grâce à une circulation prolongée, les nanoparticules peuvent réaliser un ciblage passif, qui correspond à la capacité à atteindre certains organes, dont les vaisseaux présentent des pores (capillaires fenestrés) par lesquelles les nanoparticules peuvent passer pour atteindre les organes à côté. Ce phénomène existe en particulier au niveau des sites tumoraux, ce qui est

particulièrement intéressant. Un exemple de résultats obtenu dans la littérature est illustré en Figure 3.

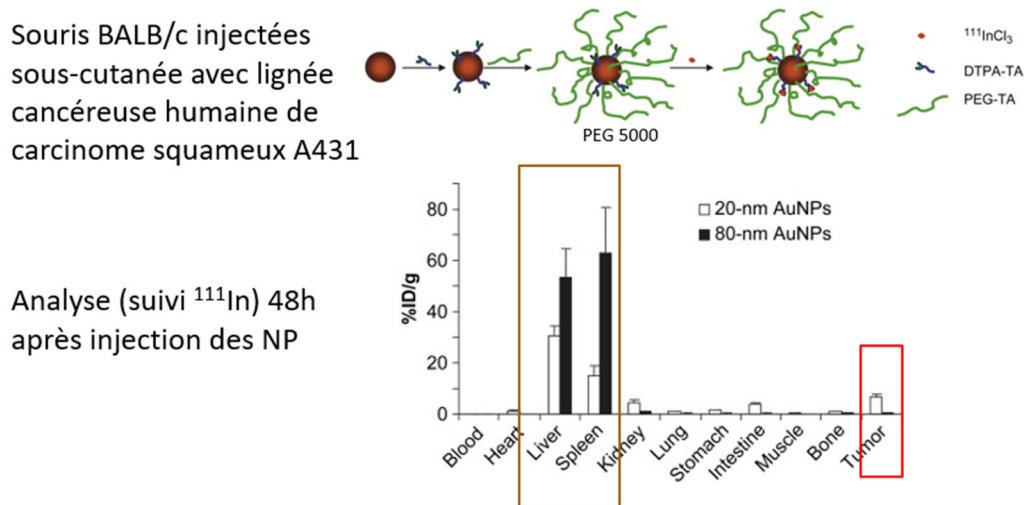


Figure 3. Biodistribution de nanoparticules d'or PEGylées (PEG-TA) greffées avec un chélatant (DTPA-TA) de l'indium (^{111}In) (*Biomaterials*, 2009 30(10), 1928).

4. Ciblage actif

Cette dernière partie traite du ciblage actif des nanoparticules. Comme les nanoparticules sont rendues furtives, et en modifiant à nouveau leur chimie de surface, on cherche à diriger leur biodistribution vers le site d'intérêt, pour un maximum d'efficacité. Pour cela, on greffe un élément de reconnaissance spécifique du site d'intérêt (tumeur, par exemple) sur la nanoparticule (Figure 4) :

- Un anticorps ciblant un récepteur membranaire par exemple
- Un élément du métabolisme plus utilisé dans un tissu particulier
- Un ligand spécifique pour un récepteur cellulaire

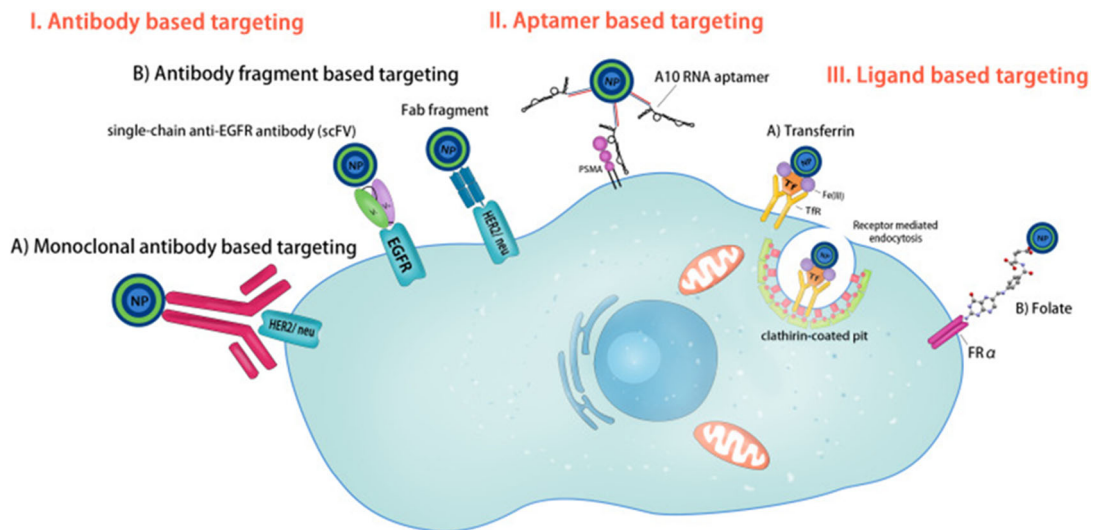


Figure 4 : Principales stratégies de greffage des nanoparticules pour réaliser un ciblage actif (*J Cancer Res Clin Oncol. 2014, 9, 141(5):769, Chem. Soc. Rev., 2020,49, 8774*)

Un exemple expérimental illustrant le ciblage actif est présenté dans la Figure 5.

Cellules de la lignée SKOV-3 (cancer ovaire ErbB2(+)) ↔ reconnues par l'anticorps anti-ErbB2 = trastuzumab)

Bleu : DAPI => noyau cellulaire

Rouge : AuNPs pegylées et greffées avec le trastuzumab et marquées avec Alexa Fluor 750

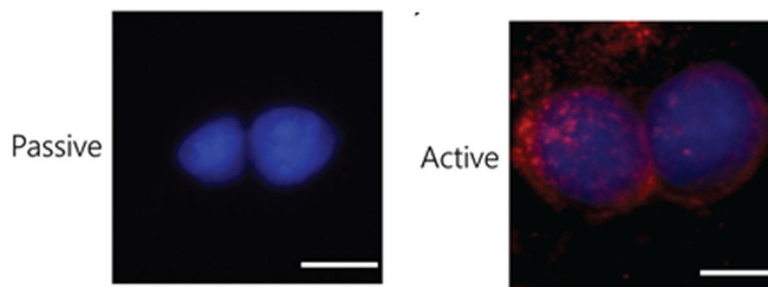


Figure 5. Ciblage actif de cellules de cancer de l'ovaire surexprimant le marqueur ErbB2 par des nanoparticules PEGylées et greffées par un anticorps anti ErbB2 et marquées avec un fluorophore (*ACS Nano 2018, 12, 8, 8423*).

Cette partie se termine par une discussion qui explique pourquoi il existe encore peu de nanoparticules douées de ciblage actif sur le marché, actuellement. Des éléments de discussion reprenant le point de vue du scientifique, du pharmacien de production dans l'industrie pharmaceutique et des agences de réglementations du médicament sont exposés.

5. Méthodes de suivi des nanoparticules d'or

Cette dernière partie est présentée comme une conclusion avec l'ouverture vers les cours spécialisés suivants qui aborderont des techniques avancées pour le suivi ou le ciblage des nanoparticules :

Yann Sivry : *Approches ICP-MS et SP-ICP-MS pour le suivi des nanoparticules inorganiques en matrices complexes : perspectives en nanomédecine*

Valérie Marchi : *Gold nanoclusters as fluorescent biomarkers and microenvironment-responsive biosensors*

Jérôme Gateau : *Imagerie photoacoustique pour cartographier in vivo à des profondeurs centimétriques la distribution de nanoparticules d'or*

Approches ICP-MS et SP-ICP-MS pour le suivi des nanoparticules inorganiques en matrices complexes : perspectives en nanomédecine

Yann Sivry

sivry@ipgp.fr

Université Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris – UMR 7154 CNRS

Abstract

La caractérisation et la quantification des nanoparticules inorganiques dans des matrices complexes constituent un défi analytique majeur, commun aux sciences de l'environnement et à la nanomédecine. Les techniques de spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS), et en particulier leur utilisation en mode single-particle (SP-ICP-MS), offrent des outils puissants pour détecter, compter et caractériser des nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques à l'état de traces.

Ce cours introduira d'abord les verrous analytiques liés à l'étude des nanoparticules en milieu complexe, en établissant des parallèles entre matrices environnementales et biologiques. Les principes fondamentaux de l'ICP-MS seront ensuite présentés avant d'aborder le fonctionnement et les performances du mode SP-ICP-MS pour la mesure de taille, de concentration particulaire et de distribution.

Des exemples issus d'études environnementales et biologiques illustreront les possibilités et limites de la technique, incluant le suivi de nanoparticules en matrices biologiques et l'utilisation de nanoparticules marquées isotopiquement comme stratégie de traçage. Enfin, les perspectives offertes par les développements récents, notamment les approches multi-élémentaires (SP-ICP-ToF-MS), seront discutées dans le contexte des besoins émergents en nanomédecine.

1) Plan assez détaillé du cours

I. Pourquoi la caractérisation des nanoparticules est difficile ?

La caractérisation des nanoparticules constitue un défi analytique majeur car, contrairement aux espèces dissoutes, elles présentent des distributions de tailles et subissent des transformations dynamiques en matrices complexes ; ainsi, malgré leurs spécificités, les matrices environnementales et biologiques posent fondamentalement les mêmes problèmes analytiques (interactions avec la matière organique ou les protéines, agrégation, dissolution et forte hétérogénéité).

II. Bases de l'ICP-MS (rappel pédagogique)

L'ICP-MS repose sur la génération d'un plasma inductif permettant l'atomisation et l'ionisation des éléments, suivies de leur séparation selon le rapport masse/charge, produisant un signal ionique proportionnel à la masse élémentaire ; sa très grande sensibilité et sa sélectivité élémentaire en font une technique particulièrement adaptée à la détection et à la quantification des nanoparticules métalliques.

III. Stratégies ICP-MS pour nanoparticules

Avant le développement du mode single-particle, l'analyse des nanoparticules par ICP-MS reposait principalement sur leur digestion acide suivie d'une mesure de la masse élémentaire totale, fournissant une quantification globale mais entraînant la perte des informations essentielles liées à l'état particulaire, telles que la taille, la concentration en particules et leur distribution.

IV. Nanoparticules marquées isotopiquement

Le marquage isotopique des nanoparticules constitue une stratégie de traçage permettant de suivre leur devenir dans des matrices complexes en discriminant clairement les nanoparticules introduites du fond naturel, offrant ainsi un moyen d'étudier leur origine et leurs transformations avant d'aborder la détection individuelle des particules par SP-ICP-MS.

V. Principe de la SP-ICP-MS

La SP-ICP-MS repose sur l'introduction discontinue des nanoparticules dans le plasma, où chaque particule génère un événement ionique individuel détecté sous forme de signal impulsionnel, dont l'intensité renseigne sur la taille, la fréquence sur la concentration particulaire et la distribution sur la polydispersité, tout en dépendant de paramètres clés tels que le temps de dwell et l'efficacité de transport, illustrés notamment par l'analyse de nanoparticules d'or en matrices cellulaires.

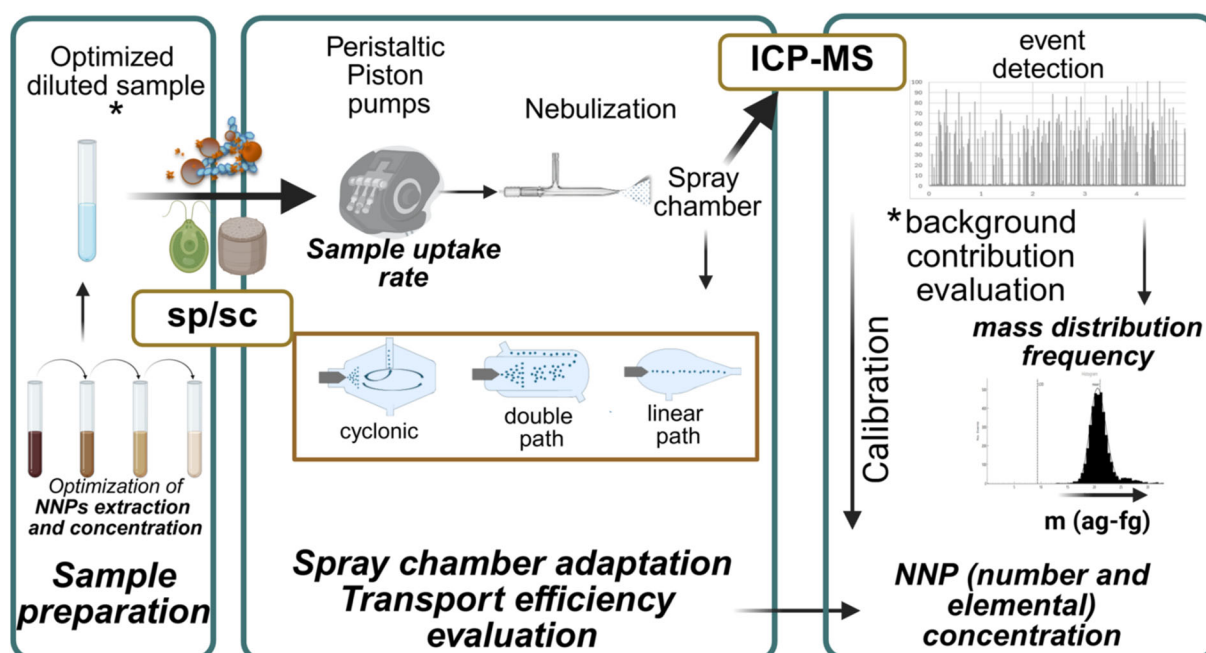
VI. Applications en matrices biologiques

Les applications de la SP-ICP-MS en matrices biologiques (cellules, tissus ou sang) permettent le suivi des nanoparticules malgré des défis analytiques majeurs — bruit de fond élevé, dissolution et interférences — montrant que cette approche, initialement développée en sciences de l'environnement, répond désormais directement aux besoins de caractérisation en nanomédecine.

VII. Ouverture : multi-élément & collaborations

Les développements récents, comme la SP-ICP-ToF-MS, permettent la détection simultanée de multiples éléments (Au, Fe, Ti, Gd...), offrant la possibilité d'étudier des hétérostructures et des nano-vecteurs thérapeutiques, et soulignent que les défis analytiques encore ouverts constituent de réelles opportunités de collaborations interdisciplinaires.

2) Quelques schémas ou figures essentiels,



From Cuss et al., *Environmental Science : Nano*, 2025, DOI: 10.1039/d5en00095e

Références:

- [1] Cuss, C. W., Alasonati, E., Benedetti, M. F., Churchill, C. M., Fernando, S., Gasco, R., Goodman, A., Moens, C., Montañó, M. D., Slaveykova, V. I., Tharaud, M., Worms, I. A. M., *Environmental Science: Nano*; Aug2025, Vol. 12 Issue 8, p3847-3870.
- [2] M. F. Hochella, D. W. Mogk, J. Ranville, I. C. Allen, G. W., Luther, L. C. Marr, B. P. McGrail, M. Murayama, N. P., Qafoku, K. M. Rosso, N. Sahai, P. A. Schroeder, P., Vikesland, P. Westerhoff and Y. Yang, *Natural, incidental, Environ. Sci.: Nano* This journal is © The Royal Society of Chemistry 2025 and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system, *Science*, 2019, 363.
- [3] G. R. Aiken, H. Hsu-Kim and J. N. Ryan, Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 3196–3201.
- [4] M. Montañó, A. Goodman and J. Ranville, Past progress in environmental nanoanalysis and a future trajectory for atomic mass-spectrometry methods, *NanoImpact*, 2024, 100518.
- [5] C. Puisney-Dakhli, E.K. Oikonomou, M. Tharaud, Y. Sivry, J.-F. Berret, A. Baeza Squiban, *Effects of brake wear nanoparticles on the protection and repair functions of the airway epithelium*, *Environmental Pollution*, 2023, 327, 121554.
- [6] Supiandi, I., Charron, G., Tharaud, M., Benedetti, M. F., Sivry, Y., *Tracing multi-isotopically labelled CdSe/ZnS quantum dots in biological media*, *Scientific Reports*, 2020, 10:2866, doi.org/10.1038/s41598-020-59206-w.
- [7] Phalyvong K., Y. Sivry, H. Pauwels, A. Gélabert, M. Tharaud, G. Wille, X. Bourrat, J. R. Ranville and M. F. Benedetti, *Assessing CeO₂ and TiO₂ Nanoparticle Concentrations in the Seine River and Its Tributaries Near Paris*, *Frontiers in Environmental Sciences*, 2021, doi: 10.3389/fenvs.2020.549896.
- [8] Supiandi, I., Charron, G., Tharaud, M., Cordier, L., Guigner, J.-M., Benedetti, M. F., Sivry, Y. *Isotopically labelled nanoparticles at relevant concentrations: how low can we go? - The case of surface waters*, *ES&T*, 2019, 53(5), DOI: 10.1021/acs.est.8b04096.

Machine learning pour la modélisation de la nucléation et de la croissance des nanoparticules

Julien Lam
julien.lam@cnr.fr

Université Lille, Centre National de la Recherche Scientifique, INRA, ENSCL, UMR 8207,
UMET, Unité Matériaux et Transformations, 59000 Lille, France
<https://julienlamblog.wordpress.com/>

Abstract

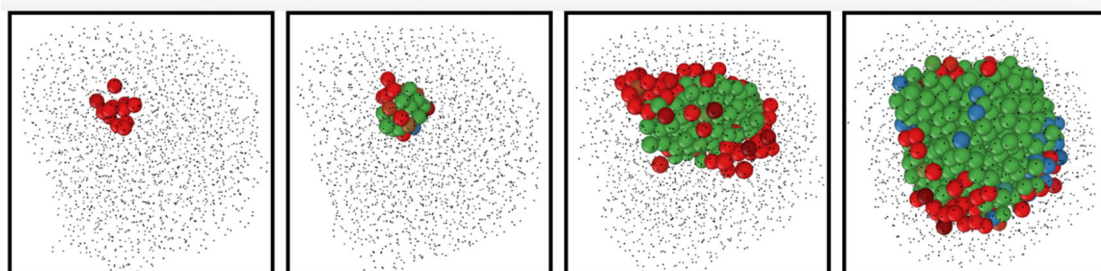
While nanocrystals in material science are ubiquitous, the mechanisms of their formation which span from nucleation to crystal growth remain one of the most intriguing processes in nature. Better understanding crystallization in general would allow for a rational control of material engineering and possibly the development of novel functional materials and technological applications. From the experimental viewpoint, numerous works have been dedicated to elucidating nucleation by observing the intricate relationship between experimental conditions and final structures. Yet, even if numerical simulations should have been a pivotal instrument to investigate crystallization in nanoparticles, studying nucleation requires large scale simulations that were so far too computationally demanding to achieve. As such, most works based on simulations have only focused on simple model materials thus preventing from targeting specific technological applications.

This course explores how machine learning bypasses traditional limits in atomistic modeling and can be used to probe nanoparticle formation mechanisms. On the one hand, we will describe the use of machine-learning for the construction of interaction potentials capable of retaining the DFT accuracy while being orders of magnitude faster. On the other hand, we will examine how machine-learning can also be exploited to identify local structures in the obtained large scale simulations.

Outline

1) ML for obtaining DFT accurate force fields

- General principle
- Example on nanoparticle formation



2) ML for structure recognition

- General principle

- Example on nanoparticle formation

References

[1] J Behler, M Parrinello Physical review letters 98 (14), 146401

[2] AP Bartók, MC Payne, R Kondor, G Csányi Physical review letters 104 (13), 136403

[3] CR Salazar, AK Ammothum Kandy, J Furstoss, Q Gromoff, J Goniakowski, J. Lam npj Computational Materials 10 (1), 199

[4] Q Gromoff, P Benzo, WA Saidi, CM Andolina, MJ Casanove, T Hungria, S Barre, M Benoit, J Lam Nanoscale 16 (1), 384-393

[5] J Furstoss, CR Salazar, P Carrez, P Hirel, J Lam Computer Physics Communications 309, 109480

Le rayonnement pour la synthèse de nanoparticules à base d'or

Hynd Remita

hynd.remita@universite-paris-saclay.fr

Institut de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France.

1) Résumé : La synthèse de nanoparticules à base d'or de taille, de morphologie et de structure contrôlées est importante pour étudier leurs propriétés et optimiser leurs applications. La radiolyse est une puissante méthode de synthèse des nanoparticules métalliques comme les nanoparticules d'or en solution ou dans des milieux hétérogènes (**Fig. 1**) permettant un contrôle de la taille et de la forme. Les réductions par photochimie ou radiolyse induisent une nucléation et une réduction homogènes et conduisent à des nanoparticules de taille et de forme contrôlées.[1,5]. Des nanoparticules (NPs) d'or de différentes morphologies (sphériques (**Fig. 2**), nanobâtonnets (**Fig. 3**), nanoétoiles, etc...) et bimétalliques à base d'or de composition et de structure contrôlées (Au-Ag, Au-Cu, Au-Pt, Au-Pd...) et des matériaux composites ont été synthétisés par ces méthodes. Des exemples d'applications en catalyse, électrocatalyse et photocatalyse seront présentés.

2) Plan :

Principe de la radiolyse

Synthèse de nanoparticules métalliques par radiolyse

Synthèse de nanoparticules d'or par radiolyse : contrôle de la taille et de la morphologie

Etude des mécanismes de réduction et nucléation par radiolyse pulsée

Synthèse de nanoparticules bimétalliques à base d'or (Au-Ag, Au-Pd, Au-Pt, Au-Cu)

Synthèse de nanoparticules d'or par photoréduction (nanoparticules sphériques, nanobâtonnets et NPs bimétalliques) : analogie avec la radiolyse

Quelques exemples d'applications : catalyse, électrocatalyse, photocatalyse...

Figure 1 -
Nanoparticules générées par des rayonnements ionisants dans différents milieux (homogènes ou hétérogènes) et stabilisées par divers moyens (ligands, polymères, supports) [1].

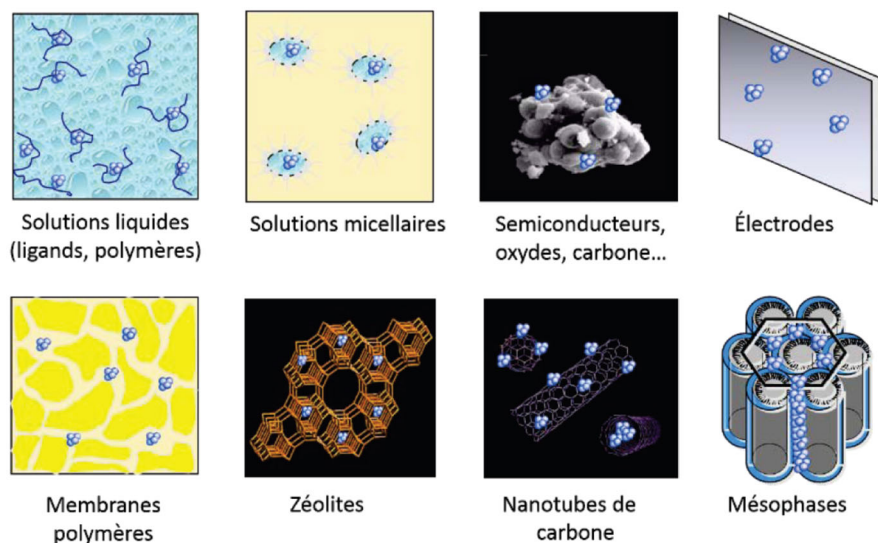


Figure 2 – Image AFM de nanoparticules d’or synthétisées par radiolyse (stabilisées par du PVA) et déposées sur MICA.

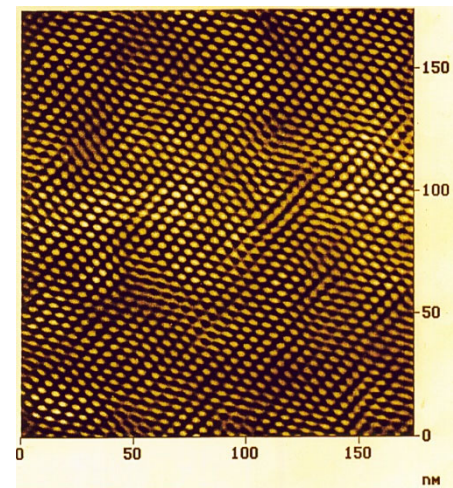
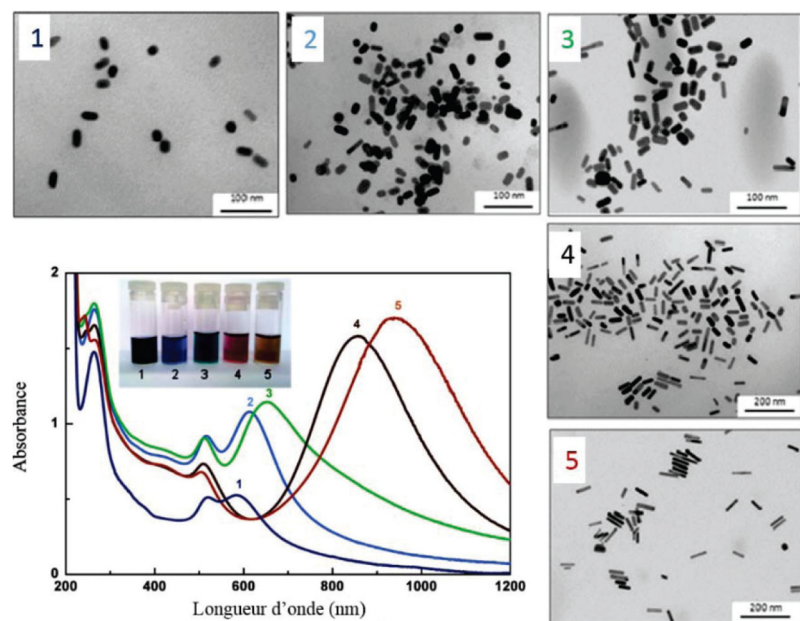


Figure 3 - Spectres d’absorption UV-visible et images de microscopie électronique en transmission (MET) de nano-bâtonnets d’or avec différents rapports d’aspect (rapport longueur sur diamètre) synthétisés (synthèse one-pot) par radiolyse. Encart : photographie des flacons contenant les nano-bâtonnets en solution [4].



3) Références:

[1] Remita, H.; Lampre, I. Synthesis of Metallic Nanostructures Using Ionizing Radiation and Their Applications. *Materials*, **2024**, 17, 2, 364.

[2] Remita, H.; Lampre, I. Nanoparticules métalliques et rayonnements ionisants. *L’actualité chimique*; **2021**, 460-461.

[3] Abidi, W.; Remita, H. Gold based nanoparticles generated by the radiolytic and photolytic methods”, *Recent Patents on Engineering, special issue: Light-driven reactions and materials in the environmental technology*, **2010**, 4, 3, 170-188.

[4] Abidi W. et al. One-pot radiolytic synthesis of gold nanorods and their optical properties. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 11414794-803.

Ingénierie moléculaire des nanoparticules d'or : du précurseur aux nanomatériaux fonctionnels

Miguel Monge

miguel.monge@unirioja.es

Universidad de la Rioja, Instituto de Investigación en Química de la Universidad de La Rioja (IQUR). Departamento de Química. E-26006 Logroño, Spain.

[<https://investigacion.unirioja.es/investigadores/214/detalle>]

1. Abstract

Controlling size, size distribution, shape, composition and surface state of gold-based nanoparticles is a subject of broad interest, not only for chemists, but also for physicists, biologists or biomedical professionals, since well-controlled and synthetically reproducible gold nanoparticles provide novel or enhanced properties and can be used for a tremendous range of applications. Thus, gold nanoparticles (Au NPs) are one of the most important types of nanomaterials thanks to their outstanding properties across various domains. This includes biomedical applications such as theragnostic agents, drug delivery materials, biosensors or anticancer agents through photothermal and photodynamic therapy; catalytic applications in fine chemistry or pollutant degradation; electronic and photonic applications taking advantage of the conductive, plasmonic and SERS properties that Au NPs display. In many of these cases there is a need for gold nanoparticles to fulfill several requirements and, therefore, the design of appropriate synthetic methods constitutes a relevant task. At this point, coordination and organometallic chemistry can be considered an inexhaustible source of complexes with different functionalities and properties that provide plenty of possibilities in gold nanostructure synthesis.

2. Class outline

Herein, we will show that the choice of the ligands bonded to the metal centers, the reactivity of the molecular gold precursors, the nature of the stabilizing agents, and the possibility of building up new self-assembled nanomaterials from coordination and organometallic precursors of Au encompasses an enormous number of combinations, both in terms of the type of materials obtained and of the properties they exhibit. Thus, the class will be devoted to the exploration of the reactivity of several Au precursors bearing neutral or anionic C-, N-, O-, P- or S-donor ligands in subsections related to the ligand types, showing that the mild reduction conditions needed allow an excellent control on the gold nanoparticle size, size dispersity, shape and surface state. Then, among the previously studied precursors, we will deepen in several **CASES** in which, by the control of the supramolecular self-assembly of gold-based complexes by means of aurophilic, H-bond, ionic, dispersive or other types of non-covalent interactions, novel Au-based nanostructures can be exclusively achieved, displaying interesting properties.¹

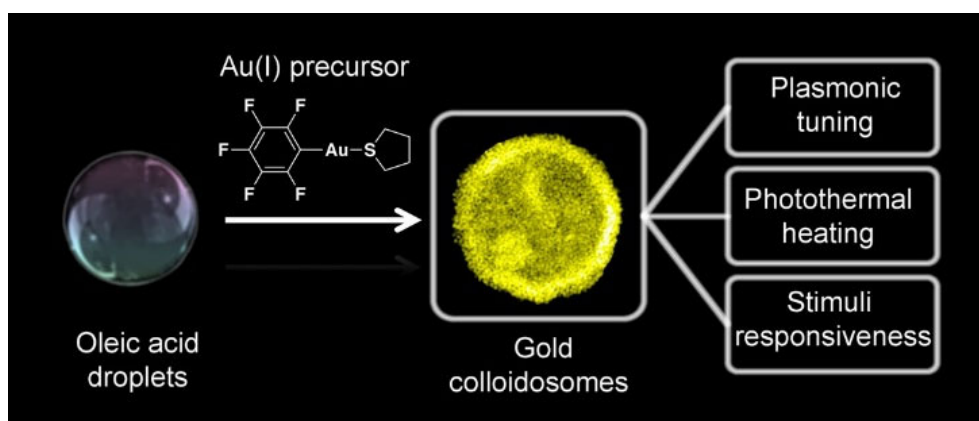
2.1. *N-heterocyclic carbene ligands*

N-heterocyclic carbenes (NHCs) have become exceptionally powerful ligands for the bottom-up generation of gold nanoparticles (Au NPs), where direct, strongly covalent Au–C bonds provide a level of thermal, chemical, and oxidative robustness far exceeding that of

thiolate systems. Early studies established that the steric and electronic modularity of NHCs governs nucleation and growth, with bulky carbenes yielding ultrasmall nanoclusters (<2 nm) displaying molecular-like luminescence and catalytic selectivity, while long-chain or flexible NHCs stabilize larger plasmonic Au NPs (~5–20 nm) useful for sensing applications. Beyond classical imidazolylidenes, the development of mesoionic, benzothiazolinyldiene, chiral, bidentate, and water-soluble polymer-anchored NHCs has enabled Au NPs with enhanced colloidal stability, biocompatibility, self-assembly behavior, and catalytic activity, expanding their use to biomedicine, heterogeneous catalysis, and responsive nanomaterials. More sophisticated architectures—such as dendrimer-encapsulated, PEGylated, triazole-based, and ROMP-derived polyNHC systems—provide multidentate surface anchoring, exceptional resistance to aggregation, oxidation, and ligand exchange, and pathways for targeted delivery or hierarchical assembly. High-temperature thermolysis of perfluoroaryl NHC–Au complexes grants access to uniform ultrasmall NPs, while supported NHC–Au materials on oxides or carbons combine strong anchoring with high dispersibility to deliver robust, recyclable catalysts.

2.2. Aryl complexes

Gold(I) aryl complexes—especially those bearing pentafluorophenyl groups—enable mild, ligand-assisted routes to diverse gold nanostructures, from plasmonic colloidosomes and semiconductor–Au hybrids to ultrasmall thiolate-protected clusters. Their dual reactivity as both base and reductant allows controlled decomposition into Au(0), facilitating self-assembly, photocatalysis enhancement and ligand-dependent photothermal or photodynamic responses. Extending this chemistry to bimetallic systems, Au–Ag nanoparticles prepared from perfluoroaryl precursors exhibit finely tunable sizes, compositions and plasmonic features, whether forming monodisperse alloys, core–shell Ag@Au nanoprisms or anisotropic ultrathin nanorods and nanowires with NIR-active longitudinal modes. Soft-template or solvent-free routes yield shape-controlled alloy nanostructures whose optical and catalytic properties can be modulated by ligand exchange or aspect-ratio tuning. These AuAg species can also be integrated into porous hosts or semiconductor supports (TiO₂, rGO, g-C₃N₄, MoS₂), producing heterostructures with enhanced light harvesting, charge separation, pollutant degradation efficiency and photothermal-assisted catalysis, demonstrating the versatility and functional breadth of aryl-based organometallic precursors in both monometallic and bimetallic nanochemistry.



CASE 1: The Au(I) precursor [Au(C₆F₅)(tht)] (tht = tetrahydrothiophene) spontaneously assembles at the surface of oleic-acid (OA) nanodroplets in *n*-hexane, where OA acts

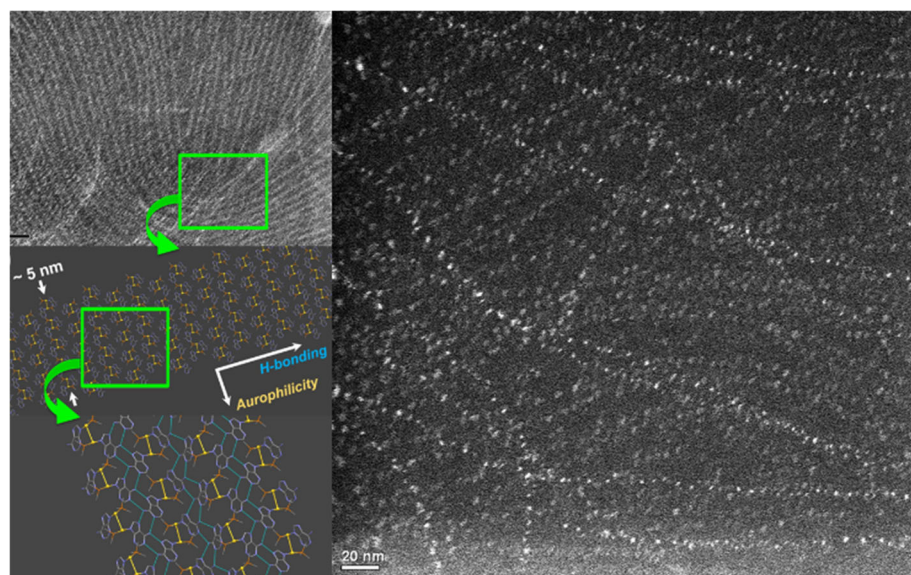
simultaneously as template, reactant and interfacial organizer of the gold species. At this dynamic liquid–liquid interface, mild decomposition produces monodisperse 3–4 nm Au nanoparticles that self-assemble into hollow, sub-200 nm gold colloidosomes with well-defined shells. This supramolecular assembly mechanism uniquely enables controlled cavity size, shell compactness and plasmonic coupling, giving rise to colloidosomes with tunable visible-range LSPR, strong photothermal response and stimuli-responsive disassembly/reassembly.²

2.3. Amine complexes

Amine–Au(I) precursors are central to modern colloidal gold synthesis, with the Au(I)–oleylamine complex acting as a uniquely powerful intermediate that governs nucleation, anisotropic growth, and even crystal-phase selection, enabling access to nanostructures with finely tunable plasmonic properties. Early mechanistic models proposed that the strong aurophilic interactions within [Au(I)–oleylamine] assemblies directed the formation of ordered mesophases that reduced to Au(0), giving rise to ultrathin nanowires, nanorods, or metastable phases. However, later studies have shown that ultrathin Au nanowire formation instead follows a ZIP-type mechanism, in which small Au(0) cluster seeds fuse directionally under the influence of surface-bound ammonium chloride species—indicating that anisotropic growth arises from facet-selective ligand mediation. This contrasts earlier Au(I)–amine systems such as long-chain AuCl(amine) complexes that produced 2D monolayers of Au NPs, or simpler [AuCl(oleylamine)] precursors that undergo controlled thermolysis to yield highly monodisperse fcc Au nanoparticles. Thus, amine-coordinated Au(I) precursors enable the design of gold nanomaterials with exceptional tunability for potential applications in plasmonics, sensing, catalysis, nanoelectronics, and photothermal technologies.³

2.4. Phosphino complexes

Phosphino-gold complexes are powerful and versatile precursors for atomically precise Au nanoclusters because their labile Au–P bonds enable controlled reduction, ligand exchange and size-focusing, allowing access, for instance, to well-defined Au₆, Au₉, Au₁₃, Au₃₉, Au₅₅ or Au₁₀₁ clusters whose discrete electronic structures give rise to molecular-like photoluminescence, redox activity and catalytic selectivity. Their structural diversity—from mono- to diphosphine architectures—provides fine control over nuclearity and core geometry, tailoring optical absorption, charge-transfer behavior and excited-state dynamics for applications in sensing, photocatalysis, and bioimaging. Although phosphino-gold complexes are less frequently used to access larger Au nanoparticles, an exception is found in adeninate–(di)phosphine Au(I) hydrometallogels, where Au(I) centers assemble through



interactions provide the key structure-directing force that transforms discrete clusters into well-defined 1D/2D supramolecular architectures.⁵

2.6. Carboxylate complexes

Gold(I)–carboxylate chemistry is governed by the intrinsic instability of homoleptic Au(I)–carboxylates, which rapidly decarboxylate; therefore, only phosphine-supported Au(I)–carboxylates are isolable and act as single-source precursors for Au nanoparticles through sequential decarboxylation and Au–P bond cleavage. In contrast, pentafluorophenyl–Au(I) complexes engage oleic acid in Brønsted acid–base chemistry, forming transient Au(I)–oleate species whose oxidative decarboxylation drives controlled reduction to Au(0), enabling the synthesis of ultrathin AuAg UNRs/UNWs with mid-IR plasmon modes and wavy AuAg nanorods displaying intense, tunable NIR-II plasmonic absorptions, which impart photothermal activity, photocatalytic reactivity, and hot-electron-driven transformations. These systems highlight how highly reactive Au(I)–carboxylate intermediates allow access to nanostructures with exceptional plasmonic, catalytic and responsive functionalities.⁶

References:

- [1] del-Campo, I.; Rodríguez-Castillo, M.; Monge, M.; López-de-Luzuriaga, J. M. Coinage metal nanoparticles from organometallic precursors. *Adv. Organomet. Chem.* **2025**, *84*, 1-56.
- [2] López-De-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Quintana, J.; Rodríguez-Castillo, M. Single-step assembly of gold nanoparticles into plasmonic colloidosomes at the interface of oleic acid nanodroplets. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3*, 198-205.
- [3] Wang, G.; Ma, C.; Zheng, L.; Chen, Y. Colloidal synthesis of Au nanomaterials with a controlled morphology and crystal phase via the [Au(I)-oleylamine] complex. *J. Mat. Chem. A.* **2021**, *9*, 19534–19553
- [4] Blasco, D.; López-De-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Pascual, D.; Rodríguez-Castillo, M. Cooperative Au(I)··Au(I) Interactions and Hydrogen Bonding as Origin of a Luminescent Adeninate Hydrogel Formed by Ultrathin Molecular Nanowires. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3805-3817.
- [5] Wu, Z.; Du, Y.; Liu, J.; Yao, Q.; Chen, T.; Cao, Y.; Zhang, H.; Xie, J. Auophilic Interactions in the Self-Assembly of Gold Nanoclusters into Nanoribbons with Enhanced Luminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8139-8144.
- [6] Quintana, J.; Crespo, J.; Falqui, A.; Lopez-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Rodriguez-Castillo, M.; Monge, M. Mini AuAg Wavy Nanorods Displaying Plasmon-Induced Photothermal and Photocatalytic Properties. *Adv. Phot. Res.* **2023**, *4*, 2200246.

Nanoclusters d'or comme marqueur fluorescent et biosenseur sensible au micro-environnement

Valérie Marchi

v.marchi@univ-rennes.fr

CNRS Université Rennes, ISCR, UMR 6226 CNRS Campus de Beaulieu, 35000 Rennes

1 - Une taille intermédiaire entre complexe et nanoparticules d'or

Structure des nanoclusters. Les nanoclusters d'or constituent une sous-classe des nanoparticules d'or avec une taille inférieure à 2,5 nm. Ils sont constitués d'un agrégat de quelques dizaines d'atomes d'or (moins de 300 atomes). Leur taille leur confère des propriétés optiques de luminescence spécifiques. Il existe une transition (de 333 à 246 atomes d'or) où les propriétés optiques passent d'un état métallique plasmonique (nanoparticules d'or plasmoniques plus grandes que 2,5 nm) à un état non métallique assimilé à une molécule dans le cas d'un nanocluster d'or.ⁱ Les nanoclusters présentent un comportement singulier intermédiaire entre un complexe d'or et une nanoparticule qui leur donne des propriétés optiques et physico-chimiques singulières et prometteuses dans le domaine de la bioimagerie^{ii,iii} et bioanalyse^{iv} comme biomarqueur et biosenseur^v ou encore en catalyse^{vi}.

A cette échelle de taille, les atomes d'or s'assemblent de façon ordonnée et avec des interdistances Au-Au précises donnant lieu à une structure d'atomes d'or bien définie spatialement qui constitue un cœur (atomes de cœur). Lors de la synthèse ces agrégats sont obtenus avec une couche de ligands de forte affinité pour l'or liés à la surface aux atomes d'or de surface, ainsi les nanoclusters sont définis par le nombre d'atomes d'or n et le nombre de ligands m (Au_nL_m).

Luminescence des nanoclusters d'or. Contrairement aux particules d'or plasmonique, le nombre d'atomes d'or est insuffisant pour avoir un comportement métallique et générer une résonance plasmon des électrons libres du métal. Le nanocluster d'or présente une structure électronique avec un nombre discret d'états électroniques d'énergie directement lié au nombre d'atomes d'or de cœur mais aussi aux interactions avec les ligands.^{vii} Ainsi les nanoclusters d'or Au_n possèdent des bandes d'absorption bien définies et une photoluminescence modulable. Dans le cas de nanoclusters stabilisés par des dendrimères polyaminés ou des ligands thiolates, la longueur d'onde d'émission est déplacée vers le rouge lorsque le nombre d'atomes augmente dans l'agrégat.^{viii}

Les propriétés optiques dépendent fortement de la structure atomique précise de l'agrégat mais aussi de la nature chimique et type de coordination des ligands de surface qui stabilisent l'agrégat. Il est donc crucial de produire des nanoclusters avec une précision atomique et une couche de ligands bien définie afin de contrôler leurs propriétés optoélectroniques pour des fonctions spécifiques.

2 - Synthèse et purification de nanoclusters d'or Au_nL_m

La synthèse repose sur la réduction douce de sels d'or (III) contrôlée cinétiquement par la température et les concentrations relatives de ligands réducteurs et de sels d'or en phase aqueuse ou organique selon la nature de ligand. L'ingénierie des ligands offre un outil très efficace pour moduler et optimiser les performances optiques des nanoclusters.^{ix} Les ligands de type thiolate notamment permettent d'obtenir des nanoclusters de structure bien définie $Au_{25}(SR)_{18}$, $Au_{38}(SR)_{24}$, and $Au_{102}(SR)_{44}$ avec des propriétés optiques reproductibles.^x L'usage de réducteurs forts n'est pas nécessaire, les peptides peuvent offrir par exemple des ligands réducteurs efficaces pour la synthèse de nanoclusters de structures bien définies.^{xi} Les nanoclusters de type Au_nL_m ont pu être séparés par électrophorèse sur gel d'agarose ou acrylamide. Chaque type possède des bandes d'absorption bien définies et peut être dans caractérisé précisément par spectroscopie de masse.^{xii}

3 - Interaction des nanoclusters avec les membranes

Grâce à leur taille, leur luminescence et leur biocompatibilité, les nanoclusters peuvent être modifiées chimiquement pour contrôler leur interaction avec des membranes synthétiques et biologiques. Ils peuvent pénétrer dans des liposomes synthétiques ou même induire la formation de structure multilamellaire à partir de vésicules extracellulaires lorsque l'interaction électrostatique est très forte, comme le montrent la SAXS et la microscopie cryo-TEM. En ajustant le ratio entre les concentration en nanoclusters et lipides, la membrane du liposome est marquée sans altération de la structure ou modification de la distance lamellaire (de l'ordre de 5 nm) dans le cas de liposomes synthétiques ou de vésicules extracellulaires (liquide folliculaire).^x De plus, grâce à leur taille ultra petite et à leur luminescence, les nanoclusters greffés avec des peptides spécifiques ciblant un récepteur membranaire peuvent être internalisés dans les cellules jusqu'à atteindre le noyauⁱⁱⁱ et offrir un marquage sélectif. Enfin, ils peuvent aussi être encapsulés dans des liposomes synthétiques^{xiii} agissant comme un cargo acheminant sa livraison dans des vésicules extracellulaires avec un bon rendement d'incorporation.^{xiv}

ⁱ Jin, R., & Higaki, T. (2021). Open questions on the transition between nanoscale and bulk properties of metals. *Communications Chemistry*, 4(1), 28.

ⁱⁱ Liu, C., Zhang, X., Han, X., Fang, Y., Liu, X., Wang, X., ... & Gao, X. (2020). Polypeptide-templated Au nanoclusters with red and blue fluorescence emissions for multimodal imaging of cell nuclei. *ACS Applied Bio Materials*, 3(4), 1934-1943.

ⁱⁱⁱ Chiechio, R. M., Le Guevél, R., Ducarre, S., Solhi, H., Dutertre, S., Pinson, X., ... & Marchi, V. (2023). Active U11 peptide luminescent gold nanoclusters for pancreatic tumor cell targeting. *ACS Applied Nano Materials*, 6(10), 8971-8980.

^{iv} Shang, L., Dong, S., & Nienhaus, G. U. (2011). Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications. *Nano today*, 6(4), 401-418.

^v Shang, L., Stockmar, F., Azadfar, N., & Nienhaus, G. U. (2013). Intracellular thermometry by using fluorescent gold nanoclusters. *Angew. Chem. Int. Ed*, 52(42), 11154-11157.

^{vi} Jin, R., Liu, X., Zhao, S., Xing, Y., & Jin, R. (2022). Shape Effect of Atomically Precise Au₂₅ Nanoclusters on Catalytic CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(40), 17114-17122.

^{vii} Zheng, J., & Dickson, R. M. (2002). Individual water-soluble dendrimer-encapsulated silver nanodot fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 124(47), 13982-13983.

^{viii} Huang, Y., Fuksman, L., & Zheng, J. (2018). Luminescence mechanisms of ultrasmall gold nanoparticles. *Dalton Transactions*, 47(18), 6267-6273.

^{ix} Chakraborty, I., & Pradeep, T. (2017). Atomically precise clusters of noble metals: emerging link between atoms and nanoparticles. *Chemical reviews*, 117(12), 8208-8271.

-
- ^x Chiechio, R. M., Ducarre, S., Moulin, G., Dupont, A., Marets, C., Even-Hernandez, P., ... & Marchi, V. (2022). Luminescent gold nanoclusters interacting with synthetic and biological vesicles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *13*(30), 6935-6943.
- ^{xi} Butera, E., Chiechio, R. M., Akeel, S., Marchi, V., Reitano, R., Ruffino, F., ... & Petralia, S. (2026). One-step photochemical synthesis of NIR-emissive and photothermal gold nanoclusters for biosensing application. *Applied Surface Science Advances*, *32*, 100961.
- ^{xii} Negishi, Y., Takasugi, Y., Sato, S., Yao, H., Kimura, K., & Tsukuda, T. (2004). Magic-numbered Au n clusters protected by glutathione monolayers ($n= 18, 21, 25, 28, 32, 39$): isolation and spectroscopic characterization. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(21), 6518-6519.
- ^{xiii} Chiechio, R. M., Ducarre, S., Marets, C., Dupont, A., Even-Hernandez, P., Pinson, X., ... & Marchi, V. (2022). Encapsulation of luminescent gold nanoclusters into synthetic vesicles. *Nanomaterials*, *12*(21), 3875.
- ^{xiv} Butera, E., Dupont, A., Aimé, A., Ducarre, S., Chiechio, R. M., Even-Hernandez, P., ... & Marchi, V. (2024). In Situ Labeling of the Aqueous Compartment of Extracellular Vesicles with Luminescent Gold Nanoclusters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *16*(17), 21643-21652.

Imagerie photoacoustique pour cartographier *in vivo* à des profondeurs centimétriques la distribution de nanoparticules d'or

Jérôme Gateau

jerome.gateau@cnr.fr

Sorbonne Université, CNRS, Inserm, Laboratoire d'Imagerie Biomédicale, LIB, F-75006, Paris, France.

<https://www.lib.upmc.fr>

Résumé : L'imagerie photoacoustique permet de cartographier l'absorption optique dans les tissus biologiques avec une résolution sub-millimétrique. Pour atteindre des profondeurs centimétriques, elle combine excitation optique dans le proche infra-rouge et détection ultrasonore dans la gamme de fréquence des ultrasons médicaux. La conversion entre énergie optique et onde ultrasonore passe par un dépôt transitoire et localisé de chaleur. Les nanoparticules d'or peuvent donc être imager avec cette méthode en raison de leur forte absorption optique, de l'efficacité de leur conversion lumière chaleur et grâce à leur spectre d'absorption différent des absorbeurs endogènes et en particulier l'hémoglobine.

Plan de la présentation : La première partie de cette présentation sera consacrée à donner les principes physiques généraux de l'imagerie photoacoustique, les paramètres de l'excitation optique et de la détection acoustique et présenter quelques exemples de scanner d'imagerie. Nous aborderons ensuite la génération photoacoustique pour une particule d'or unique et pour une collection de particules d'or. Dans un troisième temps, nous présenterons le volet spectral de l'imagerie photoacoustique, c'est à dire comment avec des images à plusieurs longueurs optiques on peut séparer le signal de l'hémoglobine (absorbeur endogène principal dans les tissus) de celui des particules d'or. Nous verrons également que les nanoparticules d'or sont des agents de contraste efficaces en imagerie photoacoustique. Enfin, nous donnerons quelques exemples d'images photoacoustiques de nanoparticules d'or montrant la biodistribution dans les tissus.

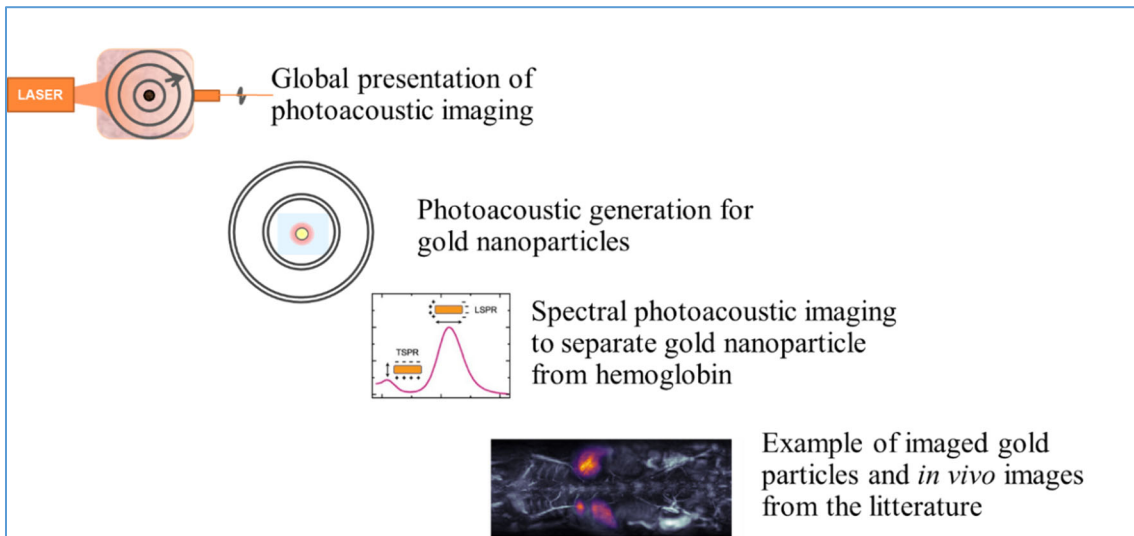


Schéma de présentation général de l'imagerie photoacoustique :

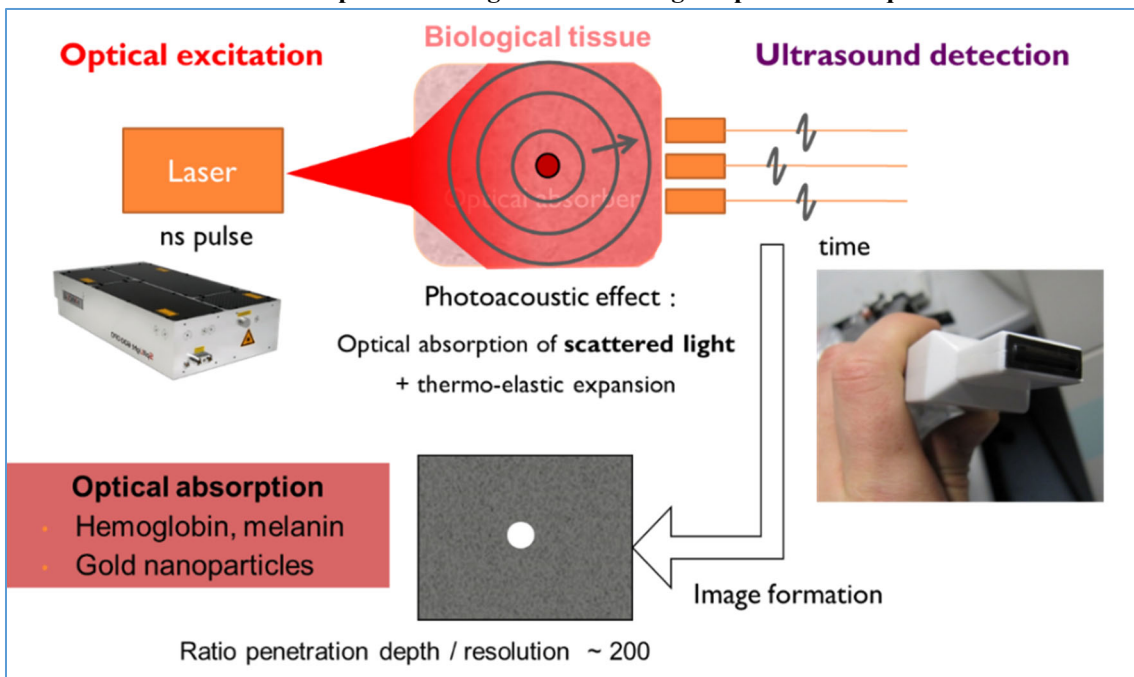
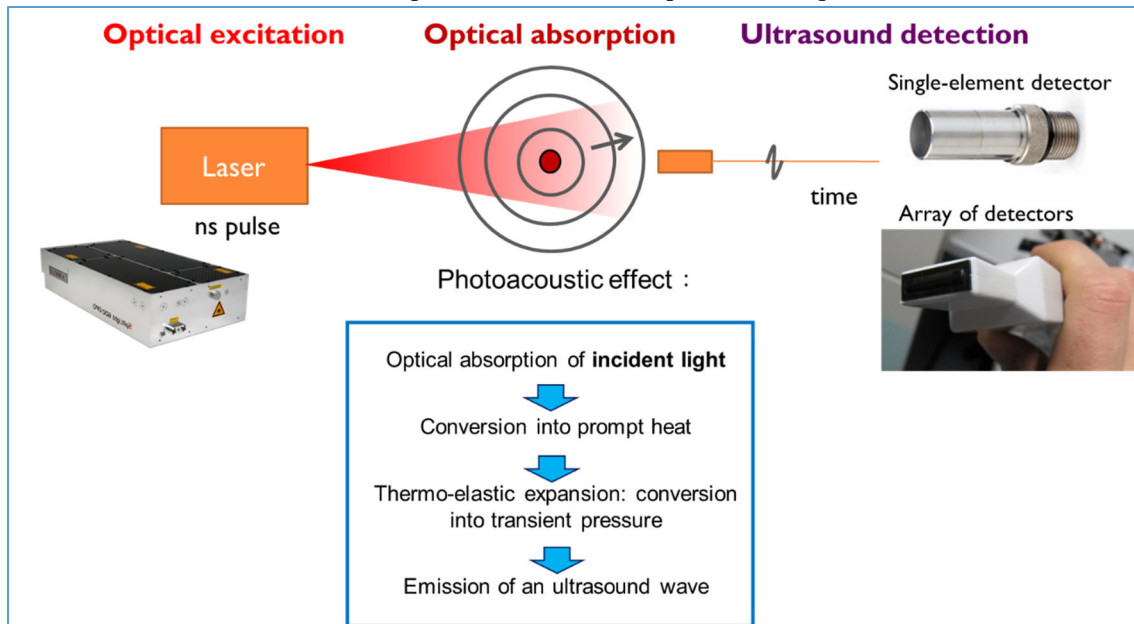


Schéma de présentation de l'effet photoacoustique :

**Références**

- [1] J. Weber, P. C. Beard, and S. E. Bohndiek, Contrast agents for molecular photoacoustic imaging, *Nature Methods* 13, 639 (2016).
- [2] W. Li and X. Chen, Gold Nanoparticles for Photoacoustic Imaging, *Nanomedicine (Lond.)* 10, 299 (2015).
- [3] B. R. Barlow and J. Kim, Next generation gold nanomaterials for photoacoustic imaging, *Nanomedicine* 20, 1479 (2025).
- [4] S. K. Kalva, A. Sánchez-Iglesias, X. L. Deán-Ben, L. M. Liz-Marzán, and D. Razansky, Rapid Volumetric Photoacoustic Tracking of Nanoparticle Kinetics across Murine Organs, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 172 (2022).

Approches de structure électronique pour la résonance plasmonique de l'or nanométrique

Eric Brémond

eric.bremond@u-paris.fr

Université Paris Cité, ITODYS, CNRS, F-75006 Paris, France.

Résumé

Ce cours spécialisé de 45 minutes présente les approches de modélisation basées sur la structure électronique pour l'étude des propriétés optiques et électroniques des nanoclusters métalliques, avec un accent particulier sur la résonance plasmonique dans l'or nanométrique. Après une introduction sur les propriétés électroniques des systèmes métalliques de taille nanométrique et sur le phénomène de résonance plasmonique, le cours propose un panorama des principales méthodes théoriques utilisées pour leur description. Une attention particulière est portée à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du Temps (TDDFT), aujourd'hui largement employée pour simuler la réponse optique de ces systèmes, ainsi qu'à certaines approches alternatives permettant de réduire les coûts de calcul et d'accéder à des tailles de systèmes plus importantes. Le cours aborde ensuite les outils d'analyse permettant de caractériser la nature des excitations électroniques et d'identifier leur caractère plasmonique à l'aide d'indices et de cartographies. Enfin, les limites des approches actuelles, en particulier de la TDDFT, sont discutées. Des perspectives méthodologiques sont présentées, notamment les modèles hybrides quantique/classique et leurs applications aux spectroscopies exaltées de surface, et la TDDFT en temps réel (RT-TDDFT), qui ouvrent la voie à l'étude de phénomènes dynamiques tels que la génération d'électrons chauds pour des applications liées à la catalyse plasmonique.

Plan de cours

1. Introduction
 - 1.1 Propriétés électroniques des nanoclusters métalliques
 - 1.2 Résonance plasmonique dans les nanoparticules métalliques
 - 1.3 Choisir une méthode de modélisation adaptée au système et à la propriété étudiés

2. Panorama des méthodes de structure électronique pour les systèmes d'intérêt plasmonique
 - 2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendent du Temps (TDDFT)
 - 2.2 Alternatives semi-empiriques pour la réduction des coûts de calcul
 - 2.3 PoITDDFT : s'attaquer à des systèmes de plus en plus grands

3. Caractérisation des excitations électroniques et de la réponse plasmonique

3.1 Type d'excitation calculées

3.2 Construction d'index de caractérisation

3.3 Analyse du caractère plasmonique via de cartographies

4. Ouverture : spectroscopie exaltée de surface et catalyse plasmonique

4.1 Limite de la TDDFT

4.2 Modèle hybride quantique/classique

4.3 TDDFT en temps réel (RT-TDDFT) : génération d'électrons chauds

Etude du champ proche optique à l'aide d'électrons

Ludovic Douillard

ludovic.douillard@cea.fr

Université de Paris Saclay, CEA CNRS SPEC F-91191 Gif sur Yvette, France
[//iramis.cea.fr/spec/lepo/](http://iramis.cea.fr/spec/lepo/)

Résumé. À petite échelle, l'interaction de la lumière avec un objet métallique se manifeste par l'occurrence de résonances remarquables dans le spectre d'absorption, appelées résonances plasmoniques. Ces résonances correspondent à des oscillations collectives cohérentes des porteurs de charge et génèrent des champs électriques localisés de forte amplitude. L'étude du champ proche optique de particules de dimensions sublongueur d'onde impose de vaincre la limite de diffraction. L'une des voies possibles est l'exploitation de couplages du type (électron, électron) et / ou (photon, électron) dans le cadre des microscopies électroniques. Ce séminaire a pour objet de dresser un panorama synthétique des principales techniques de microscopies électroniques mises en œuvre comme outils d'investigation du champ proche optique : microscopies de perte d'énergie d'électrons *scanning transmission microscopy in electron energy loss spectro. mode* STEM EELS, de cathodoluminescence CL et de photoémission d'électrons PEEM *photoemission electron microscopy*. Ces microscopies autorisent notamment une approche multidimensionnelle des phénomènes d'optique champ proche à basses échelles (spatiale, temporelle, spectrale).

Abstract. At small scale, the interaction of light with a metallic object leads to the occurrence of remarkable resonances within the absorption spectrum, the plasmonic resonance modes. They correspond to coherent collective oscillations of charge carriers and generate localized fields of high amplitude. Studying the near-field optics of subwavelength-sized particles requires overcoming the diffraction limit. One possible approach is to exploit (electron, electron) and/or (photon, electron) couplings in the context of electron microscopies. The aim of this seminar is to provide a comprehensive overview of the main electron microscopy techniques used as tools for investigating the optical near-field beyond the diffraction limit: STEM EELS *scanning transmission microscopy in electron energy loss spectro. mode*, CL *cathodoluminescence*, PINEM photon-induced near-field electron microscopy, PEEM *photoemission electron microscopy*. These microscopy techniques enable a multidimensional approach (spatial, temporal, spectral) to near-field optical phenomena.

Plan du cours - Course outline

Mapping the evanescent field at the nanometre - Near field electron microscopies

Plasmonic near field - Experimental relevant scales

Spatial, time, and energy scales

Mapping the evanescent field at the nanometre - Alternative non-intrusive methods

STEM EELS *scanning transmission microscopy in electron energy loss spectro. mode* (electron in, electron out)

CL *cathodoluminescence* (electron in, photon out)

PINEM *photon-induced near-field electron microscopy* (photon in, electron in, electron out)

PEEM *photoemission electron microscopy* (photon in, electron out), other acronym = n-PPE *n photon photoemission*

Electron energy loss spectrometry EELS (electron in, electron out)

Basic principle - Electron energy loss mapping, loss region $100 \text{ meV} < \Delta E < 50 \text{ eV}$

Excitation mechanism n°1 Individual excitations within the band structure of the solid, electronic intra-, resp. interband transitions

Excitation mechanism n°2 Collective excitations = Surface and bulk plasmons

Basic principle - EELS probability Γ_{EELS} of a small sphere $a \ll \lambda_{\text{hv}}$

Basic principle - EELS probability Γ_{EELS} vs. EMLDOS

Instrumentation - STEM EELS mode

Instrumentation - STEM bright, resp. dark field imaging modes

STEM EELS near field imaging - Examples

STEM EELS near field imaging - Variants & Advances

Photoemission electron microscopy PEEM (photon in, electron out)

Basic principle - Plasmon decay channels

Basic principle - Photoelectron emission rate R_{Emission}

Instrumentation PEEM - photoemission electron microscopy (1933)

Instrumentation LEEM - low energy electron microscopy (1985)

PEEM near field imaging - Examples

PEEM Propagation of plasmons-polaritons (nm, fs) - Pump-probe experiment

PEEM - Variants - Electron dynamics in a solid, time-resolved PEEM - (space, time, energy) = (nm, fs, eV)

Références:

[1] Bachelot, R.; Douillard, L., **Probing the optical near-field**. Springer Series in Optical Sciences SSOS **244** Springer Advances in Near-Field Optics Hardcover ISBN978-3-031-34741-2, Online ISBN978-3-031-34742-9 (2023) 137-196, [/10.1007/978-3-031-34742-9_4](https://doi.org/10.1007/978-3-031-34742-9_4)

[2] Losquin, A.; Ludden T.A., **Electron microscopy methods for space-, energy-, and time-resolved plasmonics** *Front. Phys.* **12** (2017) 127301, [10.1007/s11467-016-0605-2](https://doi.org/10.1007/s11467-016-0605-2)

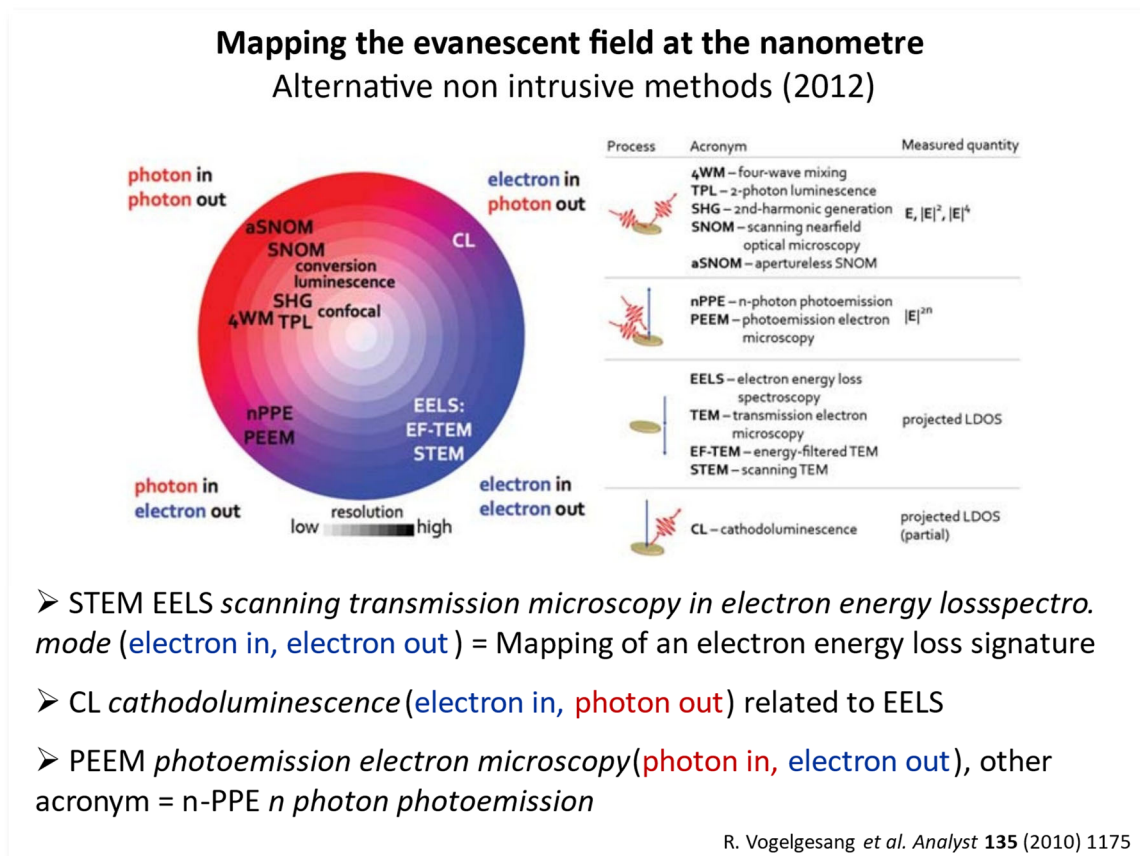
[3] Merlen, A.; Lagugné-Labarthe, F., **Imaging the optical near field in plasmonic nanostructures** *Applied Spectroscopy* **68** (2014) 1307-1326, [10.1366/14-07699](https://doi.org/10.1366/14-07699)

[4] Kociak, M.; Stéphan, O., **Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope** *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 3865, [10.1039/C3CS60478K](https://doi.org/10.1039/C3CS60478K)

[5] Coenen, T. *et al.*, **Cathodoluminescence microscopy: Optical imaging and spectroscopy with deep-subwavelength resolution** *MRS Bulletin* **40** (April 2015) 359, [10.1557/mrs.2015.64](https://doi.org/10.1557/mrs.2015.64)

[6] Douillard, L.; Charra, F., **High-resolution mapping of plasmonic modes: photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies** *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 464002, [10.1088/0022-3727/44/46/464002](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/46/464002)

[7] Caruso, G.M.; Houdellier, F.; Weber, S.; Kociak, M.; Arbouet, A., **High brightness ultrafast transmission electron microscope based on a laser-driven cold field emission source: principle and applications** *Adv. in Phys. X* **4** (2019) 1660214 [10.1080/23746149.2019.1660214](https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1660214)





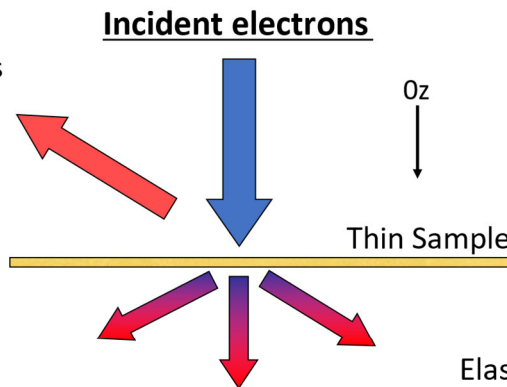
Electron energy loss spectrometry, a tool for plasmonics

Basic principle – Electron energy loss mapping

➤ To probe locally a sample (surface, thin film, particle) with a focused electron beam and investigate its excitations using the inelastically diffracted / scattered electrons

Secondary electrons
Backscattered electrons
Auger electrons

SEM, AES



Inelastically diffracted and scattered electrons
♦ Individual excitations
♦ Collective excitations

EELS Spectrometry

Transmitted electrons
TEM Bright Field Imaging

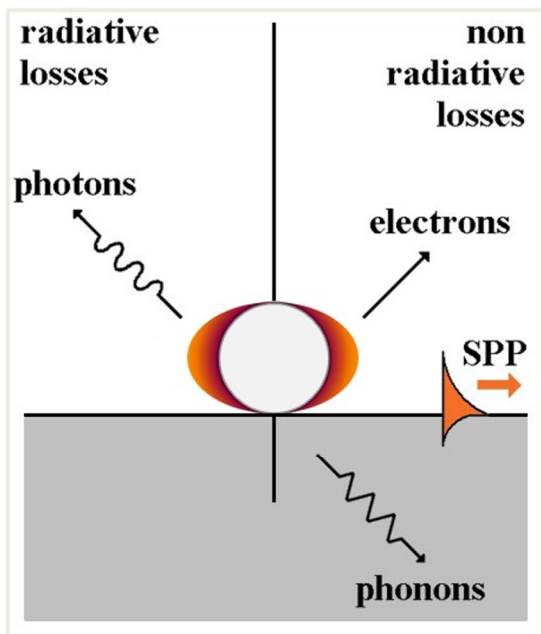
Elastically scattered and diffracted electrons - Rutherford scattered e⁻

**HR Diffraction (HA)ADF
Annular Dark Field
Imaging**



Photoemission electron microscopy, a tool for plasmonics

Basic principle – Plasmon decay channels



➤ Plasmon decay channels

.free-space radiative losses
light scattering
luminescence

.non radiative losses
electron emission
secondary SPP excitation
ohmic losses (phonons)
...

➤ Mapping the near field at the nanoscale through electron emission - Photoelectric effect

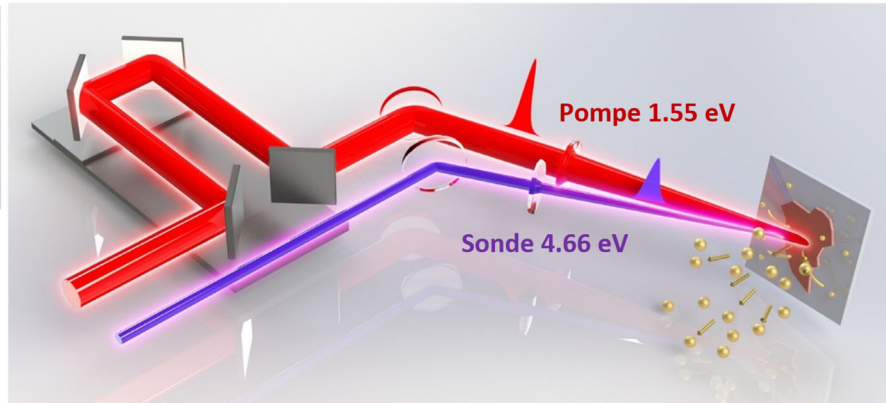
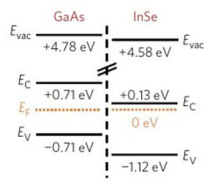
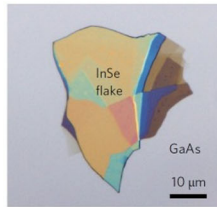
➤ (photon in, electron out)

L. Douillard, C. Charra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 464002



Electron dynamics in a solid - PEEM

Time-resolved PEEM variant – (space, time, energy) = (nm, fs, eV)



- Investigation of the electron dynamics (space, time, energy) in an elementary (p, n) junction (InSe, AsGa) = InSe flake on a AsGa substrate

Two colors Pump Probe experiment: **pump laser NIR 800 nm 1.55 eV**
probe laser UV 266 nm 4.66 eV

LEEM - PEEM III Microscope

M. Man *et al.* *Nature Nanotech* **12** (2017) 36

Le descriptif complet des ateliers

Atelier-1. Plasmon. Simulation de systèmes plasmoniques simples avec le logiciel Lumerical

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenant : **Roméo Zapata**

Durée : 1h30

Nb max de participants : 12

Matériel nécessaire : chaque participant devra utiliser son propre pc sous Windows ou sous Linux.

Contenu et objectifs

Cet atelier a pour objectif de modéliser la résonance de plasmon localisé dans des nanoparticules d'or quand elles sont soumises au champ électromagnétique de la lumière. On pourra ainsi calculer le champ électromagnétique local à proximité et à l'intérieur de systèmes plasmoniques simples : une nanoparticule sphérique isolée, ou deux nanoparticules couplées. Cela permet d'introduire la notion d'exaltation locale du champ optique (communément appelé « *hot spot* »).

Lors de cet atelier, l'intervenant expliquera pas à pas comment utiliser le logiciel *Lumerical*, commercialisé par la société ANSYS. Ce logiciel est basé sur la méthode FDTD pour « *Finite Domain Time Difference* », qui permet de calculer les interactions lumière-matière en résolvant directement les équations de Maxwell. Le logiciel sera fourni lors de l'Ecole (licence temporaire fournie par ANSYS).

Matériel nécessaire

Cet atelier requiert l'utilisation d'un pc portable sous Windows ou sous Linux, pour utiliser le logiciel. Additionnellement, l'utilisation du wifi (fourni lors de l'Ecole) sera nécessaire pour le téléchargement du logiciel de simulation. Ceci aura autant d'importance lors de son utilisation pour le bon fonctionnement de la License.

Éléments introductifs de l'atelier

Dans ce travail, nous avons opté pour l'algorithme « *Finite Domain Time Difference* » en raison de sa précision et de son approche directe. En fait, dans cet algorithme la réponse optique est calculée en résolvant les équations différentielles de Maxwell [1] en discrétisant l'espace et le temps :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho_{ext}, & \text{Maxwell - Gauss} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, & \text{Maxwell - Thomson}\end{aligned}$$

Atelier-1. Plasmon.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, & \text{Maxwell - Faraday} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{j}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, & \text{Maxwell - Ampère} \\ \begin{cases} \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \end{cases} &, \text{ dans des milieux Linéaires Homogènes Isotropes (LHI)}\end{aligned}$$

En outre, ρ_{ext} et \vec{j}_{ext} représentent respectivement les sources de charges et de courants appliqués de l'extérieur (indépendamment à la présence de l'onde électromagnétique).

En poursuivant l'objectif de simplifier l'intégration des équations différentielles Maxwell, cette méthode adopte deux stratégies d'intégration mathématique : la discrétisation de l'espace suivant les conditions aux limites spécifiées par Yee et la méthode 'saute-mouton' pour l'aspect temporel [2]. Le principal avantage réside dans la possibilité de réduire simultanément le temps de calcul et les ressources computationnelles nécessaires pour calculer la propagation d'une onde électromagnétique dans le volume considéré. Donc, en fixant des conditions initiales spécifiques (position et type de source optique), nous pouvons calculer avec précision la solution des équations Maxwell pendant toute la durée considérée (Par exemple, $\vec{D}(\vec{r}, t)$ et $\vec{B}(\vec{r}, t)$). La clé de l'approche FDTD réside dans la modélisation des nanostructures à l'aide de volumes élémentaires constitués de matériaux avec des indices diélectriques spécifiques. Dit autrement, cela nous permet de construire les nanostructures par morceaux, un peu comme lorsqu'on construit une figurine Lego. En résumé, cela permet non seulement de modéliser avec précision les propriétés des nanostructures et leur interactions avec la lumière, mais aussi d'explorer des applications potentielles en simulant la réponse optique dans différents scénarios.

[1] Pluchery, Olivier / Bryche, Jean-François, An Introduction to Plasmonics, 2022, Advanced Textbooks in Physics, WORLD SCIENTIFIC (EUROPE)

[2] H.K. Khattak, P. Bianucci, & A.D. Slepko, Linking plasma formation in grapes to microwave resonances of aqueous dimers, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 116 (10) 4000-4005, <https://doi.org/10.1073/pnas.1818350116> (2019)

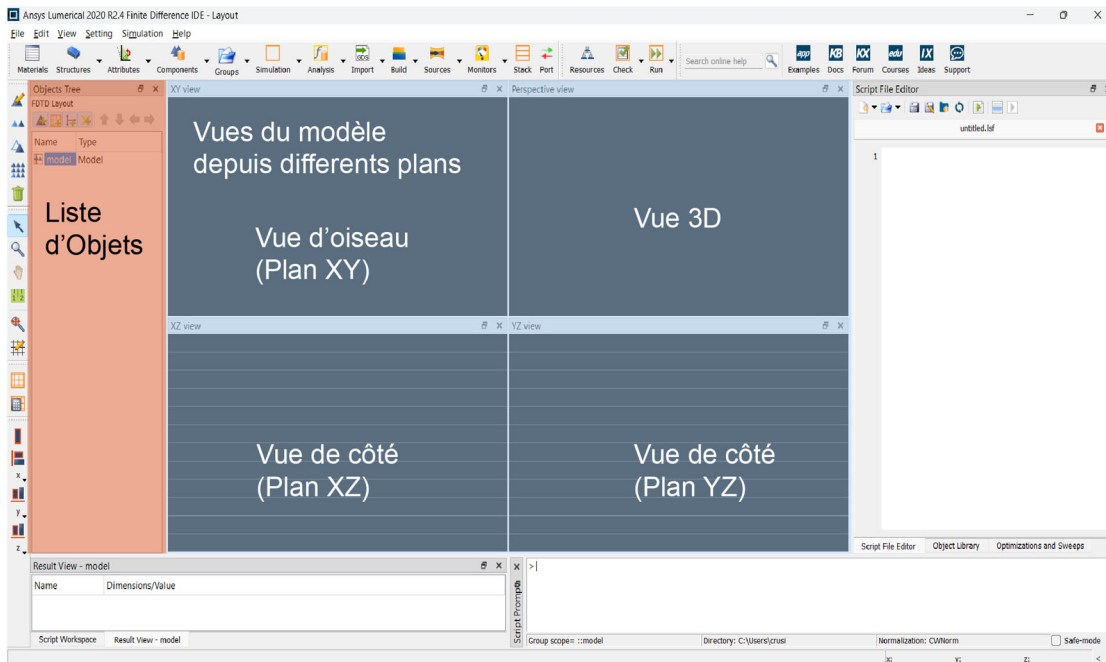
Manipulation 1 : FDTD pour prédire la réponse systèmes plasmoniques simples

L'approche de discrétisation FDTD permet de calculer la réponse optique des matériaux de forme et de taille arbitraires. Mais pour des formes géométriques simples, comme celle d'une sphère, des solutions exactes existent. Par exemple, la théorie de Mie calcule la solution exacte de la réponse de ces nanoparticules en considérant une décomposition dipolaire de l'interaction lumière matière. Dans cette section nous allons comparer ces deux méthodes pour optimiser que notre modèle numérique afin de reproduire la réponse optique de structures simples.

Dans cette partie une prise en main du logiciel est entamée en comparant le spectre d'absorption d'une sphère d'or suivant la méthode FDTD, et en comparant le résultat à la théorie de Mie.

Atelier-1. Plasmon.

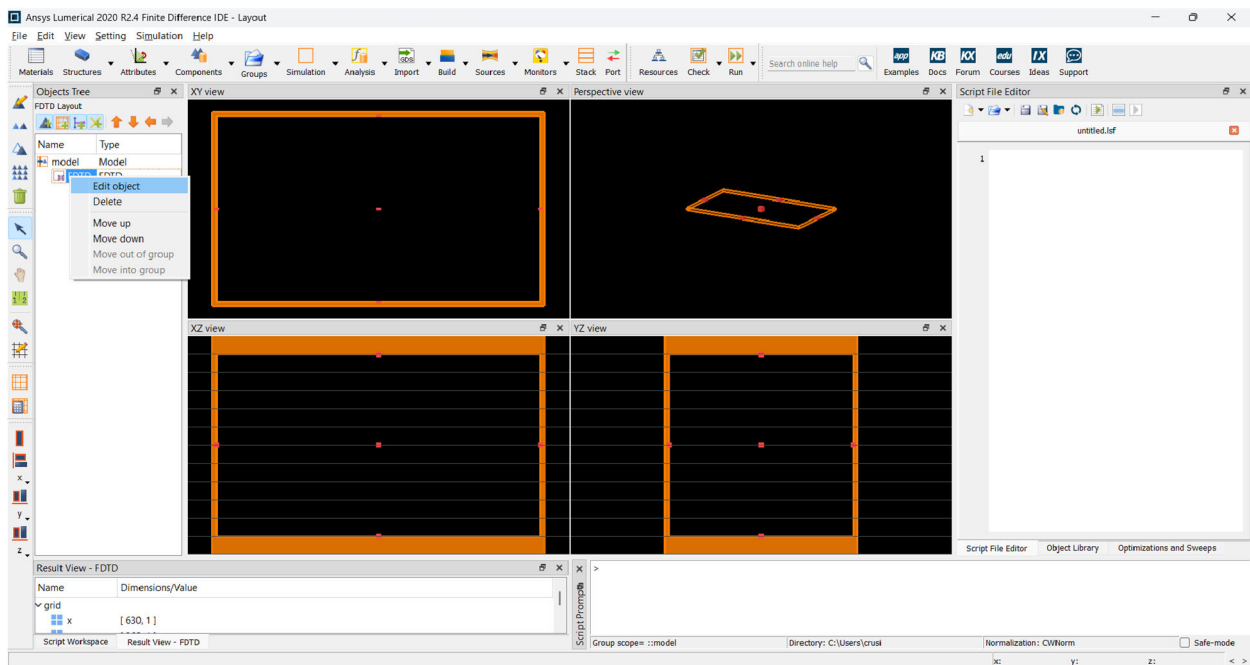
La fenêtre du logiciel est divisée en plusieurs zones, et nous allons nous concentrer principalement sur les onglets des objets et de vue.



Introduisons maintenant les conditions limites du modèle. Cliquer sur le bouton :

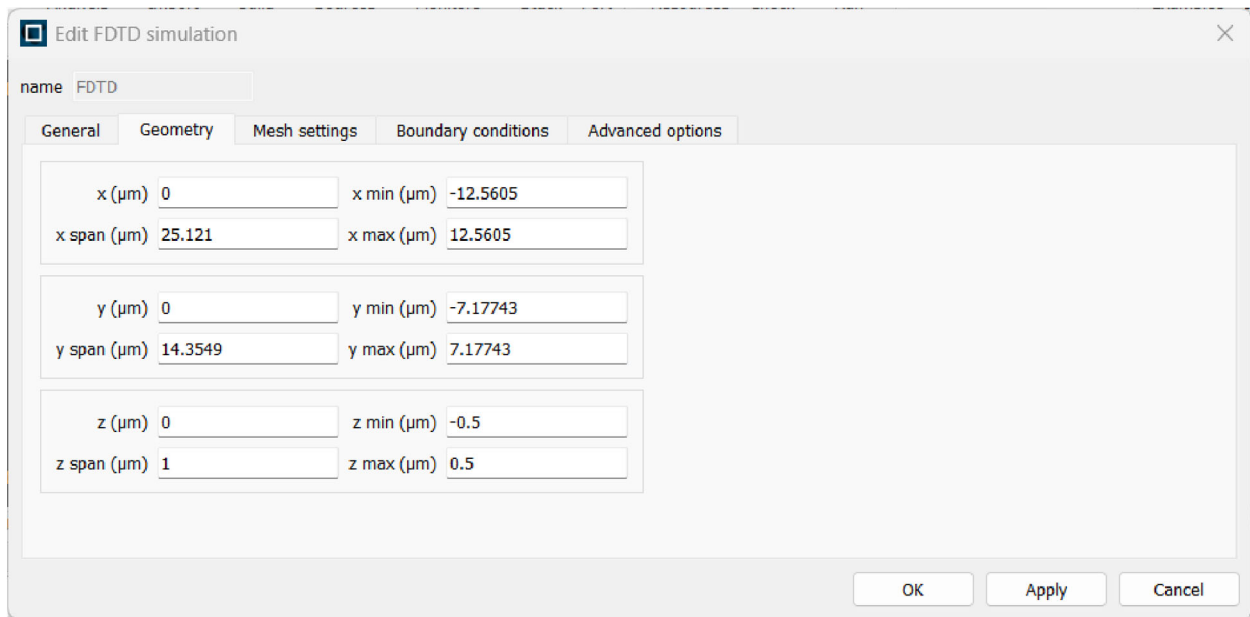


Un objet nommé « FDTD » est introduit dans la liste des objets, et des bords colorés (orange) délimitent la zone spatiale considérée dans le modèle numérique sur l'onglet des vues.



Pour modifier les propriétés de ces limites cliquez sur « edit object ». Ici, les paramètres par défaut nous conviennent, et on va surtout ajuster la taille de l'objet, en cliquant sur l'onglet « Geometry ».

Atelier-1. Plasmon.



Ici, on va définir la taille de l'objet, suivant les trois directions X Y et Z, en fixant ces valeurs :

- X span (μm): 2
- Y span (μm): 2
- Z span (μm): 2

Pour les appliquer sur l'objet, cliquer sur « OK ».

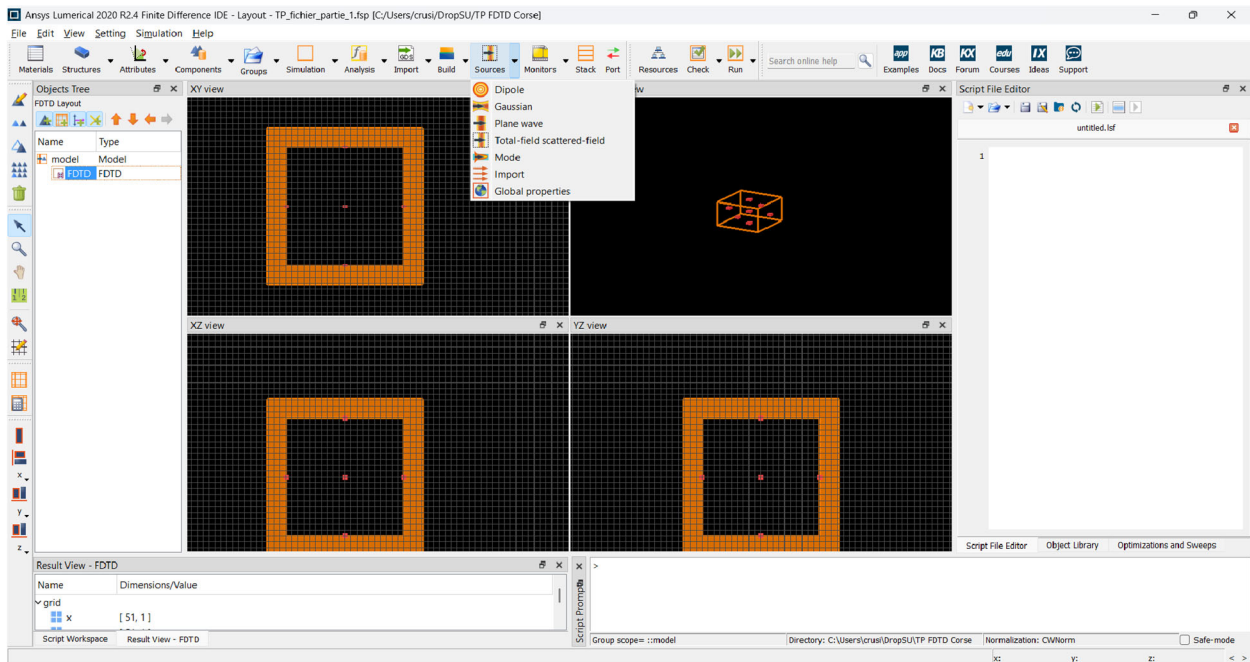
Pour ajuster, les panneaux de vue à l'objet qu'on vient de créer, cliquez sur .

Configuration de la source optique

L'approche du FDTD consiste à considérer les champs initiaux comme des entrées définies par les sources de lumière à leurs plans d'injection et à résoudre les équations différentielles de la propagation d'onde définies par les équations de Maxwell. Donc, procédons à insérer une onde plane. L'introduction des conditions aux bords est par défaut configurée sur PML (de l'anglais Perfect Matching Layers) du modèle FDTD, permet d'absorber les champs, après qu'ils ont atteint les limites de la fenêtre. L'absorption de ces bords doit être adapté pour éviter des potentielles réflexions d'origine numérique. Pour éviter ce type de problèmes utilisons une source onde plane limitée dans l'espace, qui dans le vocabulaire du logiciel est appelée : « Total-Field-Scattered-Field ».

Cliquer sur le bouton « Total-Field-Scattered-Field ».

Atelier-1. Plasmon.



Un nouvel objet appelé « source » est introduit et est positionné à l'origine. Les champs optiques injectés par cette source font partie d'un paquet d'ondes, contenant une certaine gamme de fréquences, et qui se propage dans l'espace pour la durée de la simulation. Les paramètres par défaut nous conviennent, donc procédons à ajuster seulement la taille et les longueurs d'onde de la source.

Pour ajuster la position et la taille de la source, effectuer un *clic droit* sur la source et sélectionner « edit object ». Dans la fenêtre qui apparait on accède à ces paramètres dans l'onglet « geometry », qu'on peut ajuster comme suit :

- $X (\mu\text{m}) : 0$
- $X \text{ span } (\mu\text{m}) : 1.5$
- $Y (\mu\text{m}) : 0$
- $Y \text{ span } (\mu\text{m}) : 1.5$
- $Z (\mu\text{m}) : 0$
- $Z \text{ span } (\mu\text{m}) : 1.5$

Pour ajuster les longueurs d'onde on peut cliquer sur l'onglet « Frequency/Wavelength » et ajuster :

- Wavelength start (μm) : 0.400
- Wavelength stop (μm) : 0.800

Pour valider ces paramètres cliquer sur « OK ».

Pour observer comment cette onde se déplace nous pouvons introduire un moniteur qui nous permettra d'enregistrer les champs à chaque pas de temps. Pour ce faire cliquer sur le déroulé de monitors et cliquer sur « Movie ».

Un nouvel objet est introduit et le seul paramètre qu'on a besoin de modifier est dans l'onglet « Geometry » :

- Monitor type : 2D Y-normal

Atelier-1. Plasmon.

On peut valider ces paramètres en cliquant sur « OK ». Pour lancer la simulation on peut



cliquer sur le bouton « Run » : . Le logiciel va nous proposer d'enregistrer les données de simulation dans un répertoire de notre PC. On peut choisir n'importe quel répertoire.

Par exemple sur le bureau on peut créer le dossier « Cargese_est_incroyable », et nommer le fichier : « onde_plane_1.fsp ».

Une fois les calculs terminés, l'intensité des champs est enregistrée dans le plan XZ, sous le même répertoire sous forme de vidéo au format : « m1v ». Pensez à renommer le vidéo crée pour ne pas l'écraser avec des nouveaux résultats. Par exemple « onde_plane.m1v ».

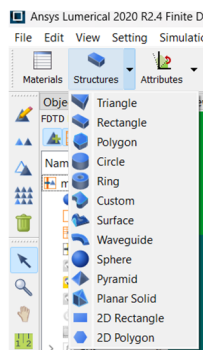
Quel est le résultat observé ?

Manipulation 2 : Configuration des nanostructures

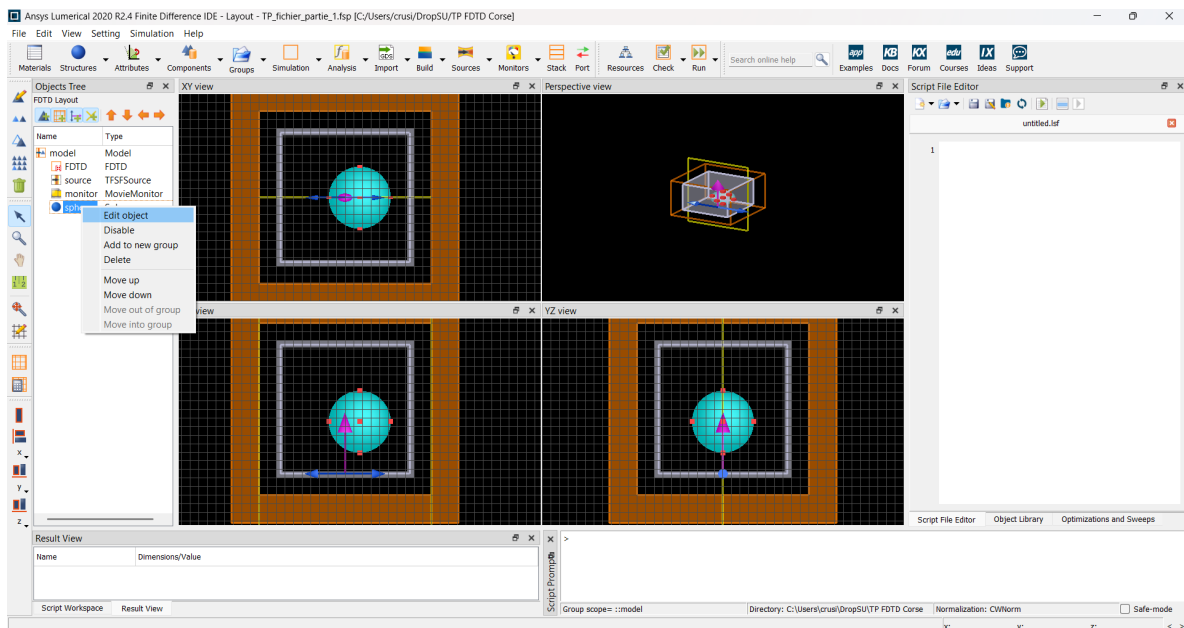
Introduisons maintenant une nanoparticule d'or dans le volume.

Pour construire les nanostructures on a un éventail de structures par défaut. Pour le voir il faut faire clic sur la flèche du menu déroulant des structures.

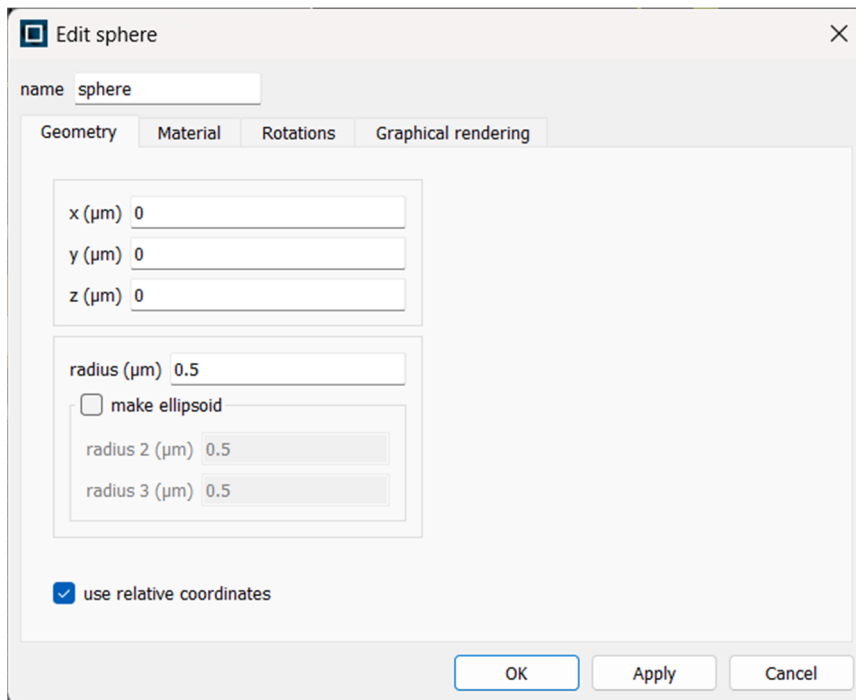
Pour représenter la nanoparticule nous allons choisir, une sphère



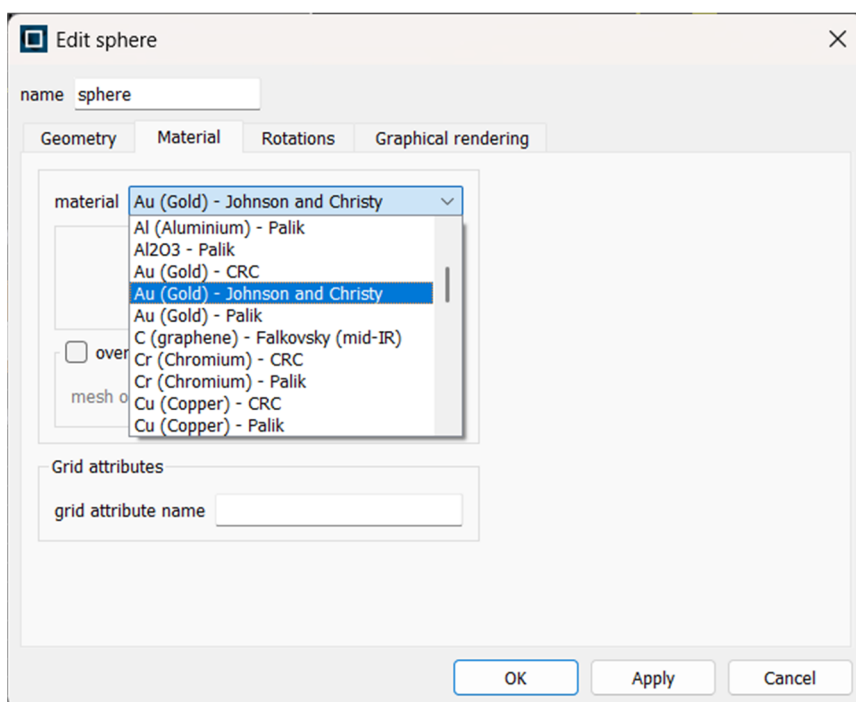
Une fois la structure introduite dans le volume de simulation, sous le nom de « sphere », il est possible de modifier ça position et taille en modifiant ses propriétés.



Atelier-1. Plasmon.

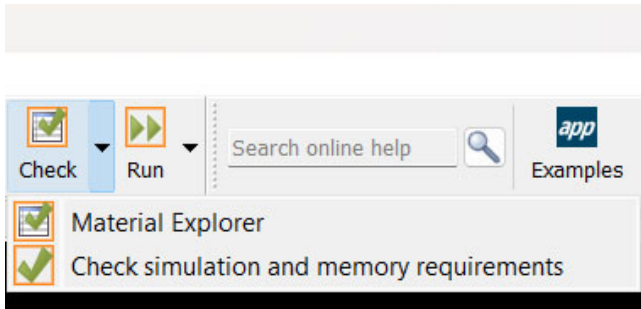


Ensuite, dans l'onglet « Material », la composition du matériau peut être fixée. La réponse optique aux excitations optiques de la matière sont médiés via la permittivité diélectrique relative ou l'indice de réfraction équivalent. Pour représenter la matière pour les différentes longueurs d'onde, les données expérimentales rapportées par la communauté expérimentale. Pour l'or nous allons choisir Au (Johnson and Christy).

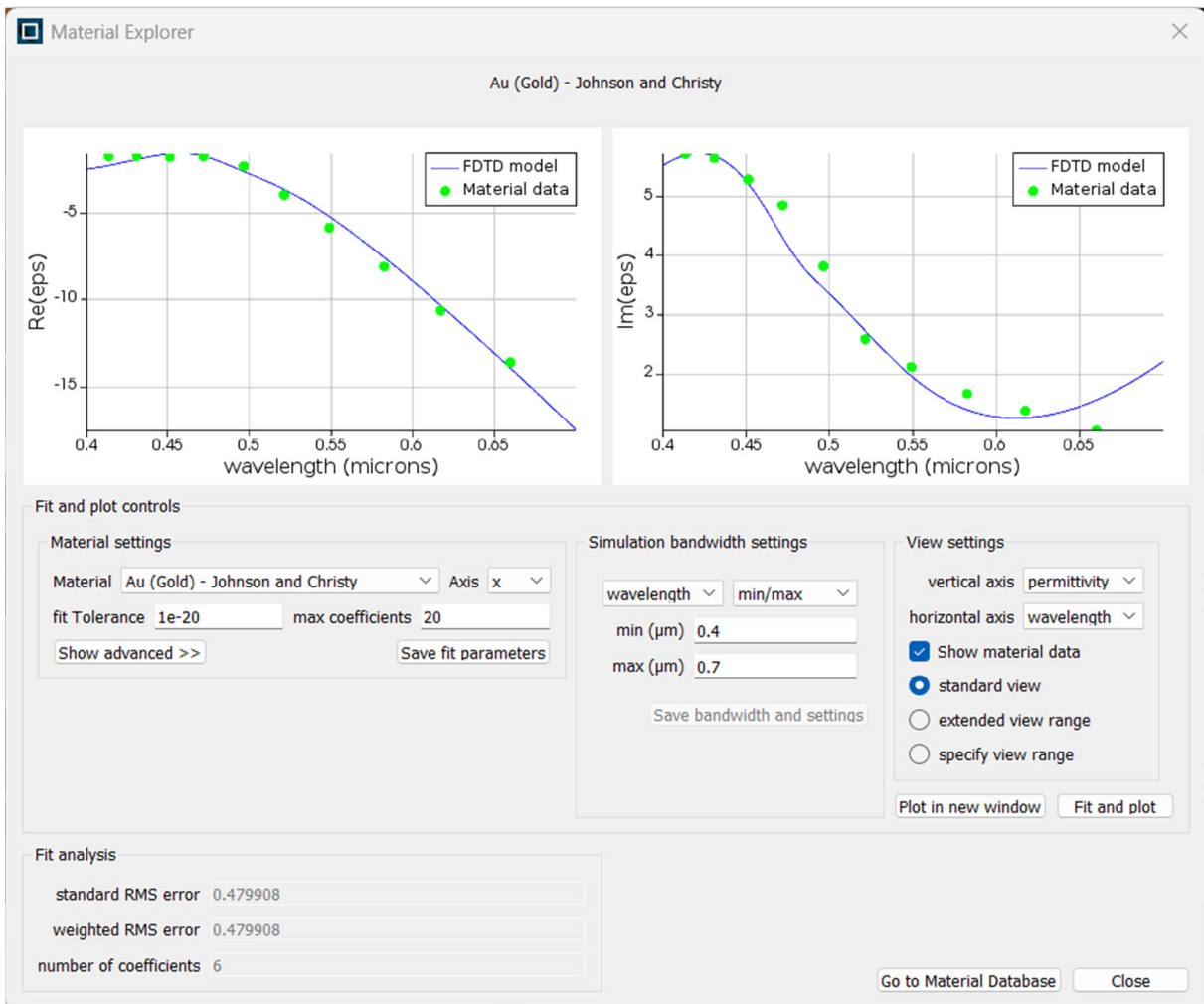


Après, faire clic sur « OK » pour fixer tous ces paramètres. La représentation numérique de l'indice de réfraction du matériau, est en réalité un ajustement polynomial qui doit être vérifié.

Atelier-1. Plasmon.

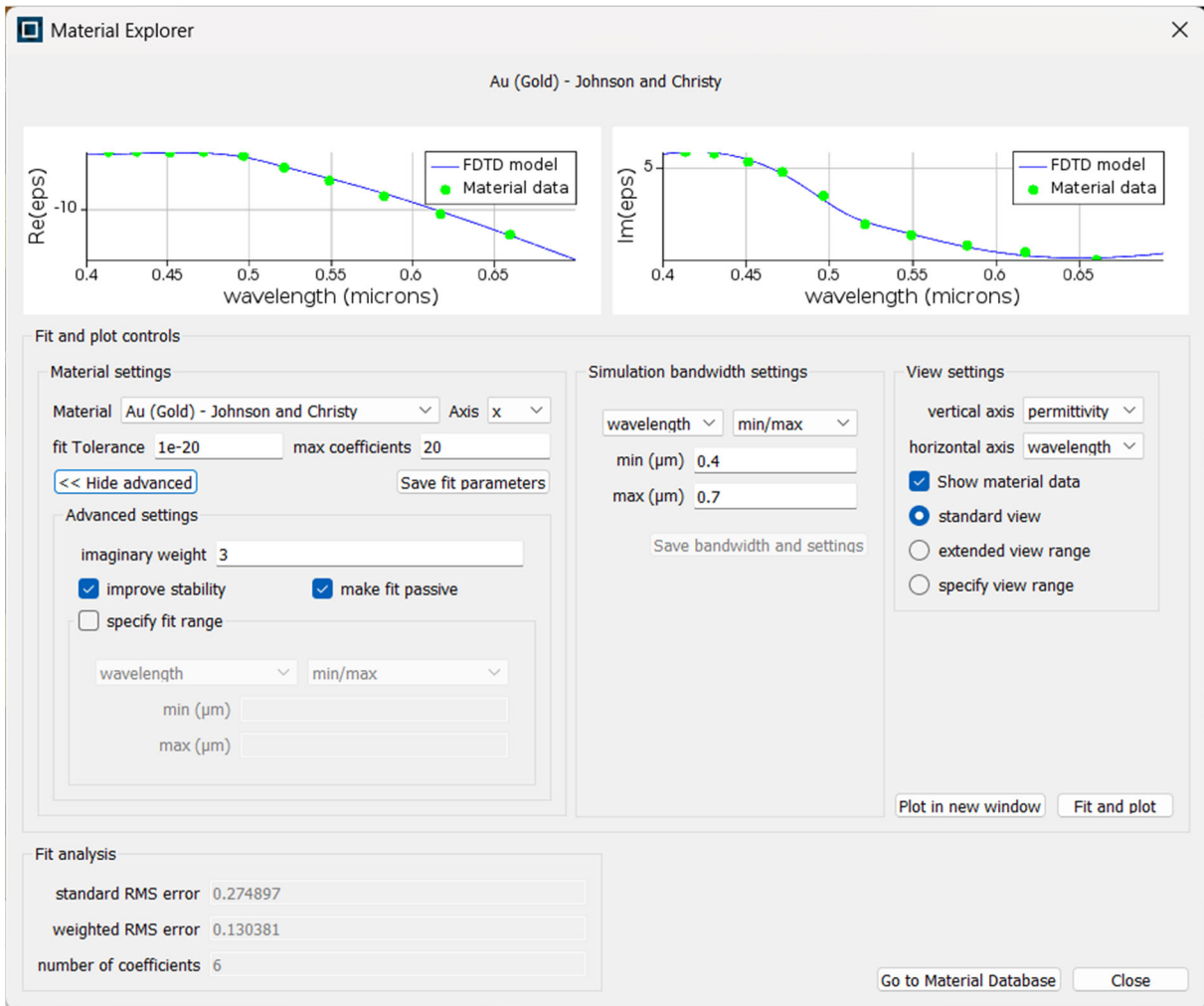


Dans le déroulant Check, on pourra faire clic sur « Material Explorer » pour avoir accès à la fenêtre qui contrôle l'ajustement polynomiale des indices de réfractons. Fixer les paramètres comme indiqué sur l'image et vérifiez le fit en faisant clic sur « Fit and plot ».

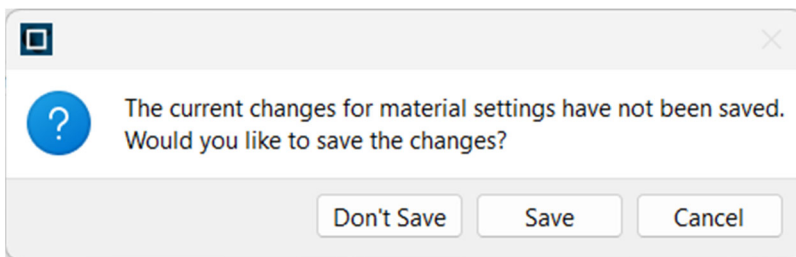


Pour palier aux déviations observées dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique, faire clic sur « Show Advanced », et fixer le poids imaginaire à 3.

Atelier-1. Plasmon.

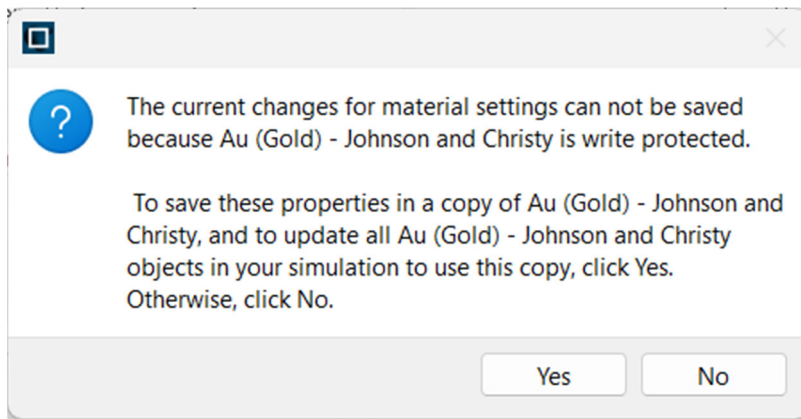


Ceci permet de limiter les erreurs dans le fit de la partie imaginaire. Une fois un fit plus ou moins correct est effectué il est possible d'enregistrer les résultats en faisant clic sur « close ». Une nouvelle fenêtre nous proposera d'enregistrer les résultats en cliquant sur « Save ».



En suite, dû au fait que Lumerical protège les valeurs par défaut de l'or, il sera possible d'enregistrer les modifications de l'or comme un nouveau matériau, en faisant clic sur « Yes » dans la nouvelle fenêtre.

Atelier-1. Plasmon.



La fenêtre disparaîtra et le nouveau matériau sera enregistré automatiquement sous le nom de : « Au (Gold) - Johnson and Christy Copy 1 ».

Pour observer la différence la simulation peut être lancée de nouveau en faisant clic sur

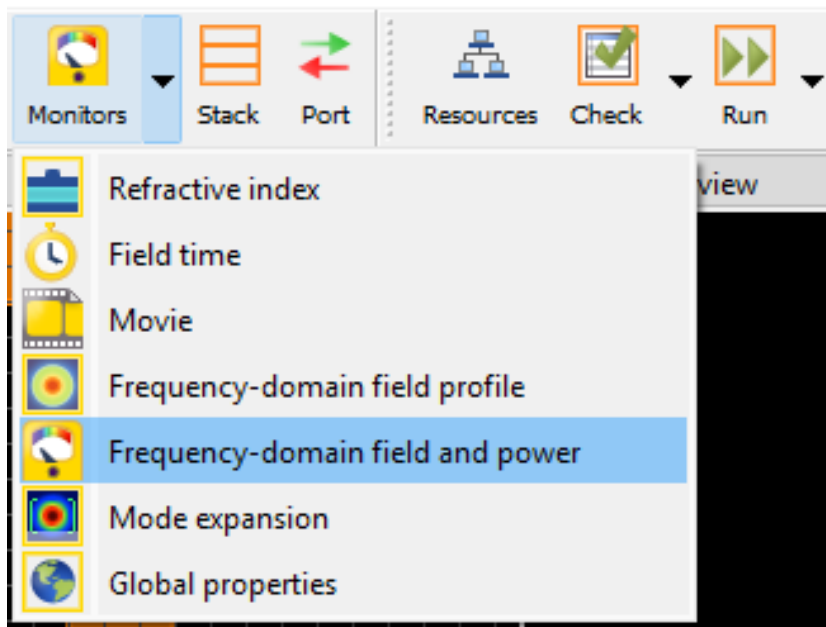


Une fois la simulation terminée, une nouvelle vidéo aura été créé.

En comparant la vidéo obtenue sans particule à celle avec nanoparticule, quel est la différence observée ?

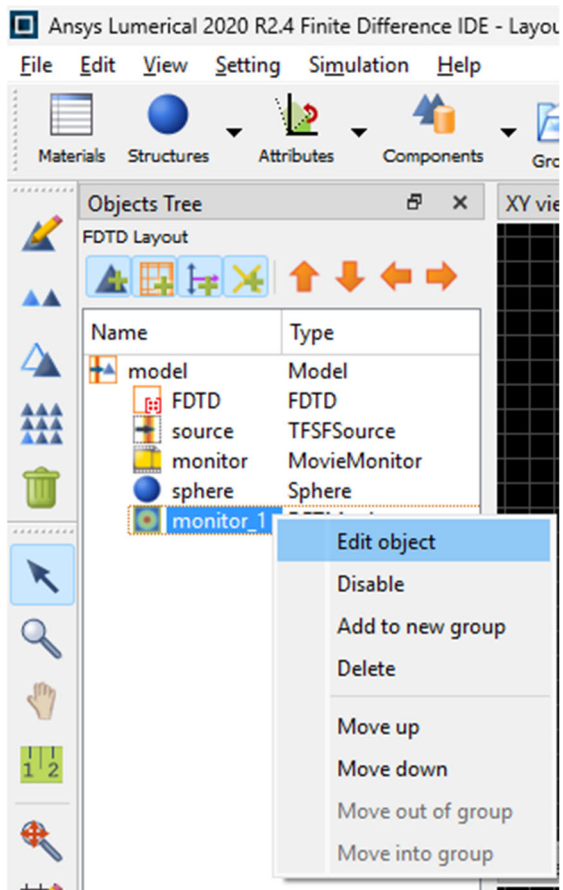
Résultat-type

Pour mieux représenter la réponse optique, il est préférable d'effectuer la transformer de Fourier des champs optiques. Ceci peut être fait automatiquement par un moniteur appelé « Frequency-domain field and power ».



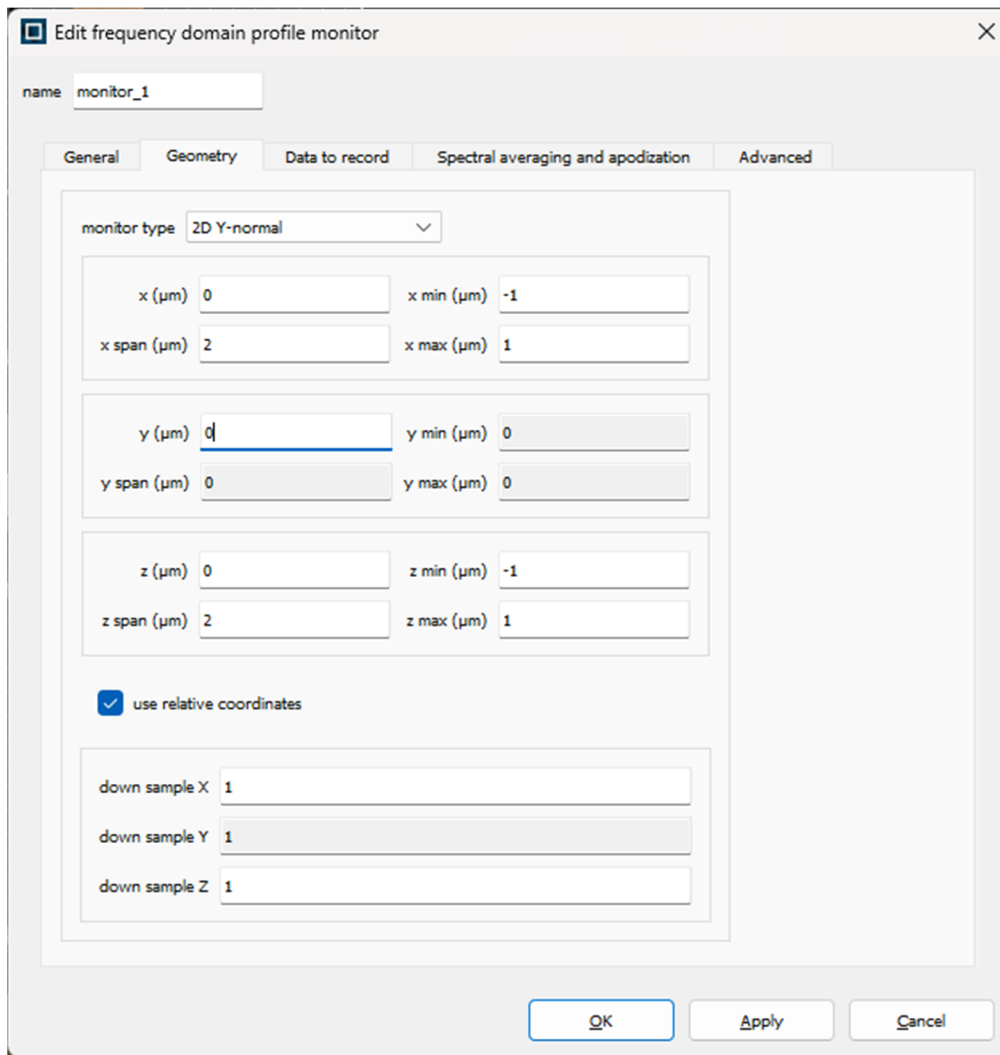
Après avoir fait clic sur le nom du moniteur, il est ajouté dans la liste d'objets sous le nom « monitor_1 ».

Atelier-1. Plasmon.



En accédant sur les propriétés du moniteur on peut changer, dans l'onglet « Geometry », le type de moniteur et la taille. Dans ce cas en particulier, on va le fixer comme un moniteur 2D normal à Y, centré sur l'origine et de même taille que la fenêtre FDTD.

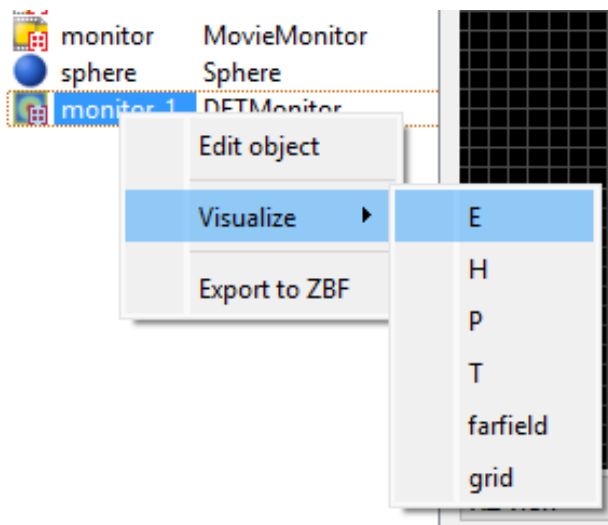
Atelier-1. Plasmon.



Run

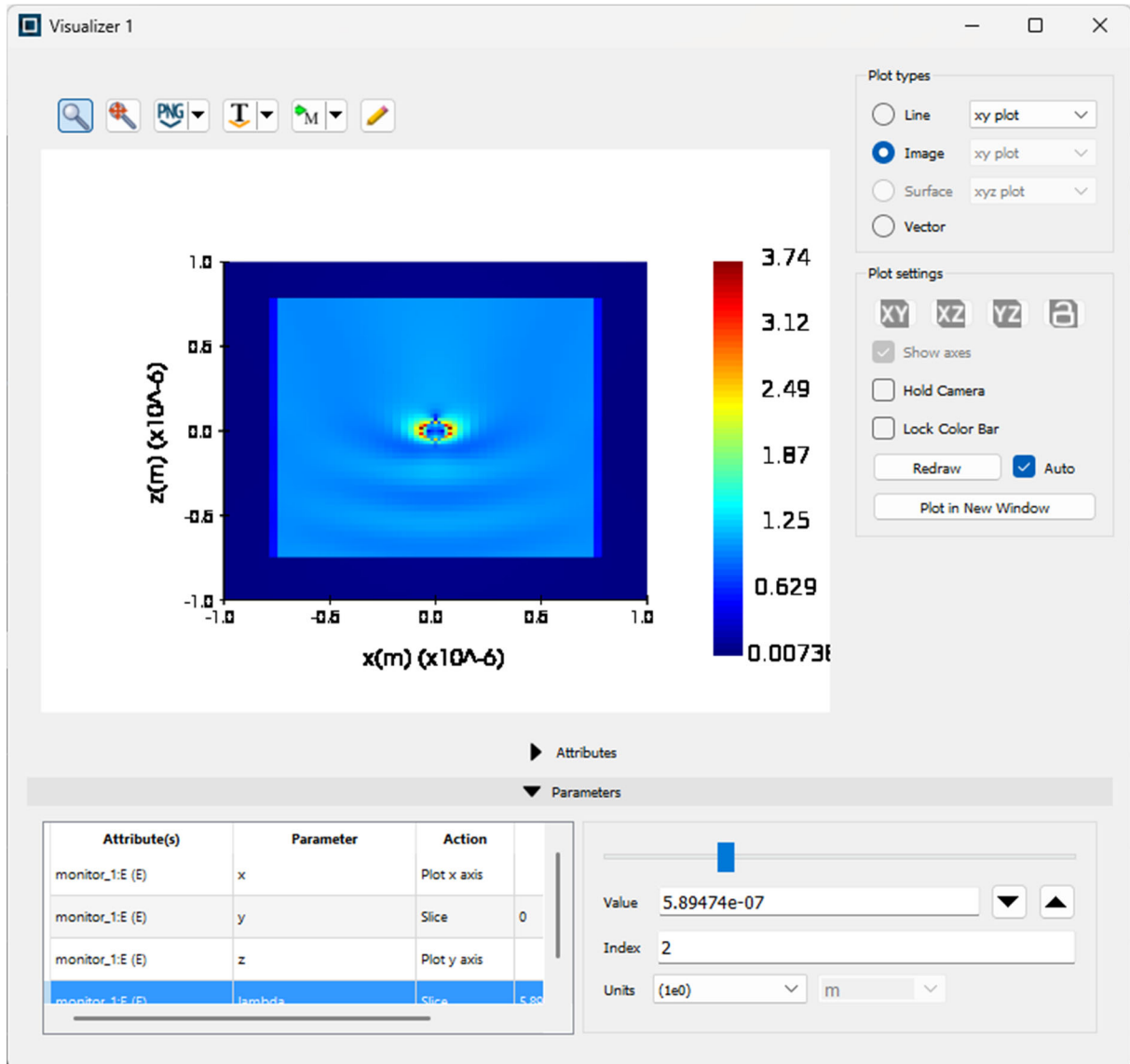
Il sera possible de relancer la simulation en faisant clic sur

Une fois la simulation terminée, pour observer les résultats, il est possible de faire clic droit sur le moniteur, puis sur E à l'intérieur de l'onglet « Visualize ».

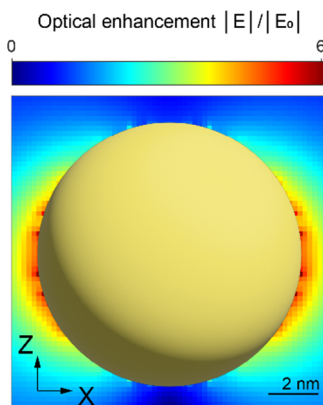


Atelier-1. Plasmon.

Une fenêtre d'observation apparait et permet d'effectuer l'observation des résultats en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Pour changer la longueur d'onde il est possible de faire clic sur « lambda » et de changer la valeur en ajustant le curseur de la partie droite.



Un résultat type est donné ci-joint :



Atelier-2, Modélisation et IA.

Exploration de bases de données et concepts du Machine Learning

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenants : **Julien Lam, Romuald Poteau, Loréna Chabeaud**

Durée : 1h30

Nb max de participants : 12

Contenu et objectifs

L'objectif de ce TP est de familiariser les participant(e)s avec les **méthodes modernes d'analyse de données et d'apprentissage automatique** (Machine Learning) appliquées au domaine de la chimie et des nanosciences. Au lieu de la modélisation théorique classique, l'accent est mis sur l'**exploitation de jeux de données pour extraire des informations pertinentes et prédire des comportements**. Compte tenu de la brièveté de la séance, on travaillera avec des données chimiques qui ne sont pas en relation avec les nanos. Les outils, concepts et compétences introduites sont cependant transférables à des thématiques Nano. On donnera d'ailleurs accès à quelques ressources dans ce domaine, pour une poursuite éventuelle de l'apprentissage à l'issue de cette semaine de formation.

Matériel nécessaire

Chaque participant devra utiliser son propre pc sous Windows, Mac ou Linux, sur lequel devra être installé un navigateur. Navigateurs recommandés : Google Chrome ou Firefox. Probablement Safari.

Pré-requis : Savoir lire un code python et l'adapter à ses besoins. On trouve beaucoup de modules d'apprentissage en ligne. Parmi eux, le notebook « Python in the Physical Chemistry Lab in a nutshell » ([PPCL¹](https://github.com/rpoteau/pyPhysChem/blob/main/PPCL.ipynb)), qui peut s'exécuter sur l'environnement **Google Colab** qui sera utilisé pendant l'atelier. En d'autres termes aucune installation de distribution python sur son PC est nécessaire. Ce notebook fait partie de **pyPhysChem**, un ensemble d'apprentissage de la science des données et de python plus vaste que le contenu de cet atelier, qui demanderait quant à lui une installation locale d'une distribution python *ad hoc*, comme expliqué sur la page de garde de pyPhysChem².

Éléments introductifs de l'atelier « IA »

Contrairement à ce que le titre "Or-Nano" pourrait suggérer, le TP porte sur l'analyse chimique de données viticoles. L'objectif est d'utiliser la science des données pour caractériser les propriétés de différents types de vin, à partir de caractéristiques chimiques (pH, concentration en sulfites, taux de sucre résiduel...). Le TP illustre la puissance d'un

¹ <https://github.com/rpoteau/pyPhysChem/blob/main/PPCL.ipynb>

² <https://github.com/rpoteau/pyPhysChem/tree/main>

Atelier-2. Modélisation et IA.

algorithme « agnostique » : bien qu'il n'ait aucune connaissance théorique de l'œnologie ou de la couleur, il parvient à identifier le type de vin (rouge vs. blanc) uniquement en analysant des variables physico-chimiques indirectes.

Compétences visées :

- **Environnement de programmation** : Savoir manipuler une interface python en ligne (Google Colab) et savoir exécuter des scripts Python pour le calcul scientifique.
- **Comprendre le workflow d'une étude de données : du chargement des données à l'interprétation des résultats**
 - **Manipulation de données (Data Science)** : Apprendre à charger, nettoyer et explorer des bases de données liées à la physico-chimie à l'aide de bibliothèques spécialisées (pandas, seaborn, matplotlib)
 - **Introduction à l'IA** : Découverte des workflows d'apprentissage supervisé fournis par une bibliothèque couramment utilisée (scikit-learn). Nous manipulerons des modèles capables d'apprendre des relations entre la structure d'un système (entrées) et ses propriétés (sorties)
 - **Qualité de l'apprentissage** : Analyse des performances des modèles via des métriques et des outils de visualisation.
 - **« Explicabilité » (xAI)** : bien que les algorithmes d'apprentissage automatique soient en effet des boîtes noires dans la plupart des cas, nous montrerons sur les exemples choisis qu'il demeure possible de connaître le lien établi par « l'IA » entre les caractéristiques d'entrée et la prédiction en sortie.
- Prendre conscience du rôle du **code comme nouveau langage scientifique** pour formaliser et tester des modèles complexes.

Atelier-3 : Modélisation théorique par DFT : réactivité des nanoparticules d'or, introduction à VASP, aux surfaces et à la construction de Wulff

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenants : **Hazar Guesmi, Qing Wang**

Durée : 1h30

Nb max de participants : 12

Matériel nécessaire : chaque participant devra utiliser son propre pc sous Windows ou sous Linux.

Contenu et objectifs

Cet atelier propose une introduction pratique à la logique d'un calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appliqué à l'étude des NP d'or. Compte tenu de la durée de la séance et des contraintes logicielles, les calculs VASP ne seront pas lancés en direct sur les ordinateurs des participant(e)s. Le travail s'appuiera sur des fichiers et des résultats déjà obtenus afin de comprendre la structure générale d'une étude DFT : préparation des fichiers d'entrée, lecture des fichiers de sortie, extraction des énergies, analyse structurale, étude des surfaces cristallines et construction de NP par le théorème de Wulff.

Le fil conducteur scientifique de l'atelier sera la réactivité des nanoparticules (NP) d'or. En effet, la réactivité d'une NP ne dépend pas seulement de sa composition chimique, mais aussi de sa taille, de sa forme et surtout des facettes qu'elle expose. L'objectif est donc de montrer comment une approche atomistique permet de relier structure, stabilité, énergie de surface et réactivité potentielle.

Le parcours proposé suit une progression simple et logique : étude de la structure d'un bulk d'or et visualisation, calcul de l'énergie de cohésion, construction de surfaces cristallines, comparaison des énergies de surface, utilisation du théorème de Wulff pour prédire la forme d'équilibre d'une NP, puis, en bonus, discussion de l'effet de l'adsorption d'une molécule de gaz sur cette forme et sur la réactivité.

À l'issue de l'atelier, les participant(e)s devront avoir compris ce qu'un calcul DFT permet d'obtenir, où se trouvent les informations utiles dans les fichiers VASP, et comment ces résultats peuvent être utilisés pour discuter la stabilité et la réactivité des NP d'or.

Matériel nécessaire

Chaque participant utilisera son propre ordinateur portable, sous Windows, macOS ou Linux. Le logiciel VESTA devra être installé avant la séance afin de permettre la visualisation des structures cristallines, des surfaces et des fichiers au format VASP. (téléchargement disponible ici : <https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>). Un navigateur web devra également être disponible pour accéder à l'outil en ligne de construction de Wulff proposé par Materials Modeling. Les fichiers nécessaires au TP, notamment les structures et les sorties de calcul VASP, ainsi que les procédures pour le téléchargement des logiciels de visualisation, seront

Atelier-3 : Modélisation théorique par DFT.

fournis une semaine avant l'école. Accès aux fichiers fournis via un lien de partage CNRS (structures .vasp, .cif).

Ps : Aucune installation locale du code VASP (sous licence) ne sera demandée aux participant(e)s.

Eléments introductifs de l'atelier

La DFT est une méthode de calcul de la structure électronique qui permet d'estimer l'énergie totale d'un système atomique et d'accéder à des informations utiles sur sa stabilité, sa structure et ses propriétés électroniques. Dans le cadre de cet atelier, elle sera présentée de manière simple comme un outil permettant de comparer des systèmes et d'identifier ceux qui sont les plus stables. Le code VASP est l'outil utilisé pour produire les résultats étudiés pendant le TP. L'un des objectifs de la séance sera de comprendre la logique générale de ce type de calcul en distinguant clairement les fichiers d'entrée, qui définissent la structure et les paramètres du calcul, et les fichiers de sortie, qui contiennent les énergies, les structures relaxées et les informations de convergence.

L'exemple choisi est celui de l'or métallique, de structure cubique à faces centrées. Ce système est particulièrement adapté à une première approche, car il permet d'introduire des notions simples et importantes : la structure du bulk, le rôle du paramètre de maille, la coordination des atomes, la distance entre premiers voisins, la construction de surfaces basses indices et la comparaison de leur stabilité. L'enjeu scientifique de l'atelier est de comprendre la réactivité des NP d'or. Cette réactivité est fortement liée à la structure de surface : selon la facette exposée, les atomes de surface n'ont pas la même coordination, la même densité atomique ni le même comportement vis-à-vis d'une espèce adsorbée. La forme d'une NP n'est donc pas un simple détail géométrique : elle conditionne directement quelles facettes sont exposées et influence ainsi ses propriétés physico-chimiques. Le théorème de Wulff permettra de faire le lien entre énergie de surface et forme d'équilibre. Les surfaces les plus stables auront tendance à être davantage représentées dans la morphologie finale de la NP. En bonus, l'atelier montrera qu'une adsorption de molécule peut modifier les énergies d'interface et donc changer la forme d'équilibre, ce qui revient aussi à modifier la réactivité du nano-objet.

Compétences visées

Comprendre le déroulement général d'une étude DFT, depuis la définition d'une structure atomique jusqu'à l'interprétation des résultats énergétiques et structuraux.

*) Identifier le rôle des principaux fichiers VASP, en distinguant les fichiers d'entrée et les fichiers de sortie.

*) Visualiser une structure bulk d'or avec VESTA, reconnaître sa structure cristalline, relever le paramètre de maille, estimer la coordination et discuter les distances interatomiques.

*) Comprendre le principe de l'énergie de cohésion et interpréter sa signification physique dans le cas d'un métal.

*) Construire et comparer des surfaces cristallines simples de l'or, notamment Au(111), Au(100) et Au(110).

*) Lire et interpréter des énergies de surface, puis relier leur hiérarchie à la stabilité relative des facettes.

*) Comprendre comment la construction de Wulff permet de prédire la forme d'équilibre d'une NP à partir d'un jeu d'énergies de surface.

*) Relier la morphologie d'une NP d'or à sa réactivité potentielle, en montrant que les facettes exposées jouent un rôle déterminant.

Atelier-3 : Modélisation théorique par DFT.

En bonus : Analyser, l'effet de l'adsorption d'une molécule de gaz sur la stabilité des surfaces et sur la forme de la NP.

5. Résultats attendus

À la fin de l'atelier, les participant(e)s devront être capables de se repérer dans un jeu simple de fichiers issus d'un calcul VASP et d'identifier les informations les plus utiles pour l'analyse d'un système. Ils devront également comprendre le lien entre la structure cristalline du bulk, les surfaces que l'on peut en déduire, leurs énergies respectives et la forme d'équilibre d'une NP. Ils devront enfin avoir compris que la réactivité des NP d'or dépend fortement des facettes exposées, et qu'une modification de l'environnement chimique, par exemple par adsorption d'une molécule, peut modifier cette morphologie d'équilibre et donc influencer les propriétés du matériau.

Atelier-4. Synth-photolum. Identification des intermédiaires de la réaction de Brust Schiffrin : les thiolates d'Au(I) photoluminescents

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenants : **Aude Demessence, Alexis Giraudon**

Durée : 1h30

Nb max de participants : 12

Matériel nécessaire : EPI : blouse, lunettes de protection et gants.

Contenu et objectifs

La synthèse de Brust-Schiffrin est largement utilisée pour la formation de petites nanoparticules d'or et le contrôle de la fonctionnalisation de surface par des molécules thiolées.¹ Cette fonctionnalisation des nanoparticules d'or permet à la fois de solubiliser, disperser, protéger et aussi d'amener une fonction organique externe pour des applications en médecine, science des matériaux et nanotechnologie. Cette réaction fait intervenir dans une première étape de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) comme source d'or et des thiols (HSR) comme molécules protectrices, suivi, dans une deuxième étape de l'ajout d'un réducteur, tel que NaBH_4 (Fig. 1).

Dans cet atelier nous allons nous intéresser à la réaction entre HAuCl_4 et une molécule thiolée, c'est-à-dire avant l'ajout d'un réducteur, et discuter des espèces thiolates d'or, Au(I)-SR , formées. Afin de mieux caractériser ces espèces intermédiaires, nous allons les chauffer pour les

cristalliser. Dans ces conditions solvothermales, des polymères de coordination de thiolates d'or, $[\text{Au(I)(SR)}]_n$, 1D ou 2D, sont formés.³ Des exemples de structures de ces composés : $[\text{Au(SPh)}]_n$, $[\text{Au}(m\text{-SPhCO}_2\text{H})]_n$ et $[\text{Au}(p\text{-SPhBr})]_n$, sont présentés sur la figure 2.^{4, 5} Une des particularités de ces thiolates d'or est la possibilité d'avoir des propriétés de photoémission qui sont dues à l' Au(I) comme métal d^{10} et la présence d'interactions métal-métal, appelée aurophiliques, permettant ainsi la conception de matériaux photoluminescents.⁶

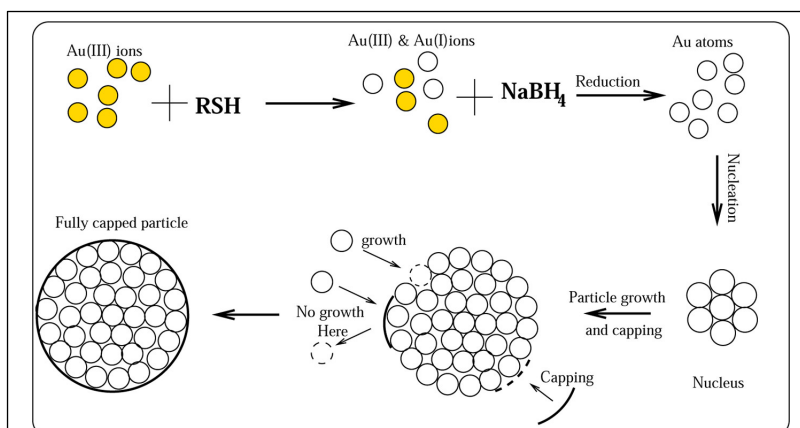


Figure 1. Représentation schématique du mécanisme de formation des nanoparticules d'or synthétisées par la méthode Brust-Schiffrin.²

Atelier-4. Synth-photolum.

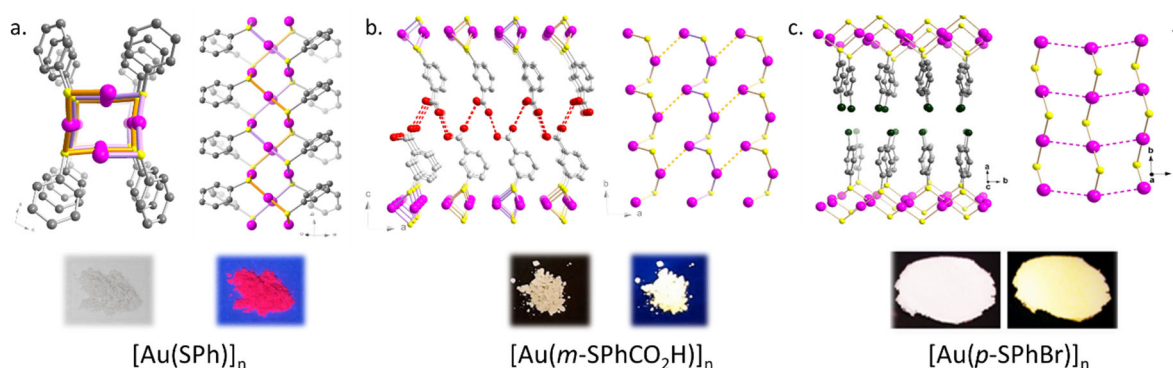


Figure 2. Représentations des structures de polymères de coordination de thiolates d'or a. [Au(SPh)]_n, b. [Au(*m*-SPhCO₂H)]_n et c. [Au(*p*-SPhBr)]_n. Les sphères représentent en rose : Au(I), en gris : C, jaune : S, rouge : O, vert : Br. En dessous, photos des échantillons sous lumière naturelle (à gauche) et sous lampe UV (à droite).

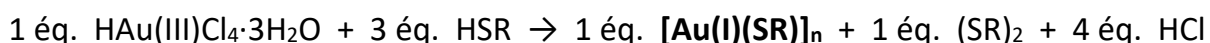
Matériel nécessaire

Pour cet atelier il est nécessaire d'avoir de l'acide tétrachloraurique (HAuCl₄·3H₂O), de l'acide 3-mercaptopbenzoïque (*m*-HSPHCO₂H) ou du 4-bromothiophenol (*p*-HSPHBr), de l'éthanol, de l'eau distillée et de l'eau de javel. En termes de matériel et verrerie, il faut des piluliers de 20 ml avec capuchons à vis en téflon, une plaque chauffante, un entonnoir, du papier filtre, un erlenmeyer et une lampe UV.

Veuillez porter les équipements de protection individuelle de rigueur (blouse, lunettes et gants) et vérifier les fiches de données de sécurité des produits manipulés.

Éléments introductifs de l'atelier

L'objectif sera de montrer la formation de polymères de coordination de thiolates d'or selon la réaction d'oxydo-réduction décrite ci-dessous, d'identifier les espèces formées et mettre en évidence l'obtention de composés photoluminescents.



Manipulations.

Durant cet atelier nous allons mettre en œuvre deux réactions en parallèle, avec deux molécules, l'acide 3-mercaptopbenzoïque (*m*-HSPHCO₂H) et le 4-bromothiophenol (*p*-HSPHBr) (Fig.3), pour former des polymères de coordination de thiolates d'or luminescents : [Au(*m*-SPhCO₂H)]_n et [Au(*p*-SPhBr)]_n.

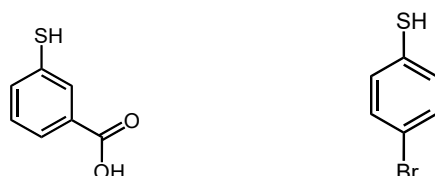
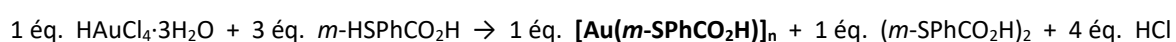


Figure 3. A gauche l'acide 3-mercaptopbenzoïque (*m*-HSPHCO₂H) et à droite le 4-bromothiophenol (*p*-HSPHBr).

Réaction 1 :



Atelier-4. Synth-photolum.

Réaction 2 :



Le mode opératoire est le suivant :

1. Mélanger la solution d'H₂AuCl₄ (50 mg dans 5 ml d'eau ou ethanol), préalablement préparée dans le pilulier contenant la molécule thiolée (90 mg de *m*-HSP₂CO₂H ou 120 mg de *p*-HSP₂Br).
2. Ajouter de l'éthanol ou de l'eau, fermer le pilulier avec un capuchon en téflon et agiter à la main.
3. Chauffer à 120 °C pendant plusieurs minutes jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc et dense .
4. Laisser refroidir.
5. Filtrer sur papier filtre et laver à l'éthanol pour éliminer les molécules thiolées de départ qui n'ont pas réagi, les disulfures formés et l'acide HCl.
6. Neutraliser la solution avec de l'eau de javel.
7. Sécher le précipité et observer sous lampe UV.

Résultat-type

Cet atelier permettra de visualiser les changements de couleurs associés aux espèces intermédiaires formées durant la première étape de la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Brust-Schiffrin. A la fin de la réaction, une poudre blanche, émissive dans le jaune sous lampe UV, sera obtenue.

1. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. *Chem. Commun.* **1994**, 801.
2. Perala, S. R. K.; Kumar, S., On the Mechanism of Metal Nanoparticle Synthesis in the Brust–Schiffrin Method. *Langmuir* **2013**, *29*, 9863.
3. Veselska, O.; Demessence, A., d¹⁰ Coinage Metal Organic Chalcogenolates: from Oligomers to Coordination Polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 240.
4. Lavenn, C.; Okhrimenko, L.; Guillou, N.; Monge, M.; Ledoux, G.; Dujardin, C.; Chiriack, R.; Fateeva, A.; Demessence, A., A luminescent double helical gold(I)–thiophenolate coordination polymer obtained by hydrothermal synthesis or by thermal solid-state amorphous-to-crystalline isomerization. *J. Mater Chem. C* **2015**, *3*, 4115.
5. Veselska, O.; Guillou, N.; Ledoux, G.; Huang, C.-C.; Dohnalova Newell, K.; Elkaim, E.; Fateeva, A.; Demessence, A., A New Lamellar Gold Thiolate Coordination Polymer, [Au(*m*-SPhCO₂H)]_n, for the Formation of Luminescent Polymer Composites. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1408.
6. Schmidbauer, H.; Schier, A., Auophilic interactions as a subject of current research: an up-date. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370.

Atelier-5 Synth-Turk. Synthèse de nanoparticules d'or

Module 1 Plasmonique et génération de porteurs chauds	Module 2 Synthèses et matériaux	Module 3 Chiralité des structures plasmoniques	Module 4 Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Module 5 Nanomedicine ciblée	Module 6 Impact sociétal des NP d'or
----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------	---------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------------

Intervenants : **Miguel Comesaña Hermo, Sébastien Marchand**

Durée : 1h30

Nb max de participants : **8-10**

Matériel nécessaire : matériel et produits chimiques seront fournis par les responsables

Contenu et objectifs

Cet atelier a pour objectif d'illustrer, à travers un cas d'école, la synthèse de nanoparticules d'or en milieu colloïdal, tout en introduisant les concepts fondamentaux de la chimie des nanomatériaux. Pour ce faire, nous nous appuyerons sur la méthode classique de Turkevich, largement utilisée pour la préparation de nanoparticules d'or sphériques.¹

Dans cette approche, une solution aqueuse contenant des ions Au^{3+} est portée à ébullition, puis du citrate de sodium est ajouté. Celui-ci joue un double rôle : il agit à la fois comme agent réducteur, permettant la formation de l'or métallique, et comme agent stabilisant, assurant la dispersion des nanoparticules formées dans le milieu.

Afin de mettre en évidence l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés des nanoparticules, nous ferons varier le rapport molaire entre le citrate et le sel d'or.^{2,3} Cette modulation permettra de contrôler la taille des particules, typiquement comprise entre 15 nm et quelques dizaines de nanomètres, et d'observer les conséquences directes sur leur réponse optique, notamment leur couleur en solution liée aux phénomènes de résonance plasmonique et l'importance relative de l'absorption et de la diffusion de la lumière.

Un second volet de l'atelier sera consacré à la stabilité colloïdale. Nous étudierons comment la force ionique du milieu influence les interactions entre particules, en particulier les forces électrostatiques responsables de leur dispersion ou de leur agrégation.

Enfin, les nanoparticules synthétisées seront incorporées dans une matrice polymérique afin d'obtenir un matériau macroscopique. Cette étape permettra d'illustrer comment des propriétés optiques spécifiques, issues du caractère plasmonique des nanoparticules d'or, peuvent être transférées et conservées à l'échelle d'un matériau composite.

Matériel nécessaire

- Réactifs : citrate de sodium, acide tétrachloroaurique (HAuCl_4), NaCl , alcool polyvinylique (PVA) et eau Milli-Q.
- Matériel : EPIs (blouses, gants et lunettes), verrerie (Erlenmeyers et béchers), micropipettes, plaque chauffante avec agitation magnétique, barreaux aimantés, cristalliseur, laser pour visualisation de la diffusion de lumière.

Éléments introductifs de l'atelier

Dans cet atelier, nous mettrons en pratique les mécanismes de nucléation et de croissance en solution, conduisant à la formation de nanoparticules en suspension présentant une

Atelier-5. Synth-Turk.

polydispersité relativement faible. Nous aborderons ensuite la notion de stabilité colloïdale, en étudiant l'effet de paramètres physico-chimiques tels que la force ionique sur l'équilibre entre interactions attractives (van der Waals) et répulsives (électrostatiques). Ces phénomènes permettront d'expliquer les processus d'agrégation observés expérimentalement. Enfin, nous explorerons le lien entre structure à l'échelle nanométrique et propriétés macroscopiques, notamment optiques, à travers l'élaboration d'un matériau composite.

Synthèse colloïdale de nanoparticules d'or.

Nous préparerons deux solutions colloïdales de NPs d'or. Pour cela, nous allons modifier le rapport molaire entre le citrate de sodium (réducteur et agent stabilisant) et le sel d'or (précurseur).

1. Porter à ébullition 20 mL d'une solution aqueuse de HAuCl_4 (0,25 mM) sous agitation.
2. Ajouter rapidement la solution de citrate de sodium selon les conditions suivantes :
 - Solution 1 : 1 mL de citrate de sodium (10 mg/mL)
 - Solution 2 : 1 mL de citrate de sodium (3 mg/mL)
3. Observer le changement de couleur de la solution (jaune → incolore → noire → violet → rouge).
4. Maintenir l'ébullition sous agitation pendant 10 minutes.
5. Laisser refroidir les solutions à température ambiante avant utilisation ultérieure.

Agrégation contrôlée.

Préparation :

- Dissoudre 500 mg de NaCl dans 10 mL d'eau.

Manipulation :

- Ajouter 5 à 10 gouttes de cette solution saline dans un bécher contenant 3 mL de solution de nanoparticules d'or.

Observation :

- Un changement de couleur (rouge vers violet/bleu) est observé, traduisant l'agrégation des nanoparticules.
- Ce phénomène résulte de l'écrantage des charges de surface par les ions Na^+ et Cl^- , diminuant les répulsions électrostatiques entre particules.

Formation d'un film polymérique dopé aux nanoparticules

Préparation de la solution polymère :

- Dissoudre 410 mg de PVA dans 10 mL d'eau sous agitation et chauffage modéré jusqu'à obtention d'une solution homogène.

Élaboration du film :

1. Ajouter 3 mL la solution de nanoparticules d'or à la solution de PVA et homogénéiser.
2. Verser la solution dans un cristalliseur.
3. Chauffer à 80 °C afin de provoquer l'évaporation du solvant.

Résultat :

- Après séchage, un film polymérique homogène dopé en nanoparticules d'or est obtenu.
- Ce matériau présente des propriétés optiques caractéristiques liées à la présence des nanoparticules plasmoniques.

Références bibliographiques

1. Turkevich et al., "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold", J. Discuss. Faraday Soc. 1951, 11, 55-75.
2. Shi et al., "How does the size of gold nanoparticles depend on citrate to gold ratio in Turkevich synthesis? Final answer to a debated question", Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 492, 191-198.
3. Pluchery et al., "Demonstrative experiments about gold nanoparticles and nanofilms: an introduction to nanoscience", Gold Bulletin, 2013, 46, 319-327.

Atelier 6. Écriture.

Atelier 6. Écriture. Impact sociétal des NP d'or avec les techniques de l'imaginaire

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenants : **Cléo Collomb (en visio), Jérémie Brugidou**

Durée : 3h

Nb max de participants : 12 (il est possible de participer aux deux ateliers dans la limite des places disponible, soit pour prolonger la piste du premier, soit pour explorer une nouvelle piste)

Matériel nécessaire : Seulement de la curiosité, l'envie d'échanger et de jouer collectivement avec les idées.

Contenu et objectifs

Cet atelier a pour objectif d'explorer, questionner et mettre à l'épreuve les futurs possibles des nanoparticules d'or et leurs impacts sociétaux. Notre approche repose sur une idée simple : associer directement les scientifiques de disciplines variées à la construction de récits prospectifs, en mobilisant l'imaginaire comme outil critique.

Lors de cet atelier, l'intervenant expliquera pas à pas comment franchir la ligne de la fiction, notamment à travers les méthodes de « design science fiction ». L'imaginaire sera un levier pour repenser les trajectoires scientifiques, sociales et éthiques des nanoparticules d'or, où l'on s'autorisera à rêver, mais avec un ancrage dans le réel des recherches scientifiques de chacune et chacun.

Matériel nécessaire

Post-it, feuilles et stylos

Protocole

Intro : Tour de table présentations

Présentation de la thématique et de l'approche

Exposition des axes narratifs succincts (10 min)

- Phase 1 : listing brainstorming individuel (10 min)

Chacun note sur une feuille une liste de mots : type de personnages, situations qui lui font penser à son scénario 5-10 min

- **Phase 2 : mise en commun**, tour de table des idées de chacun, recoupement des idées avec utilisation éventuelle de post-its (30 min ou +)

Les groupes se retrouvent autour d'une table, chacun expose ses idées et l'objectif est de compiler les idées sur des post-it de différentes couleurs en fonction des catégories des éléments narratifs

Atelier 6. Écriture.

- **phase 3 : grumeaux** : agglomération/combinaison des idées, avec début de réflexion narrative (30 min) Possibilité d'organiser cela sous forme de frise ou cartographie des post-it

- 3.1. Intégration d'une temporalité, personnalisation : qui, quoi, quand, où, comment)
- 3.2. Commencer à réfléchir à un début / milieu / fin

- **petite pause** (10 min)

- **phase 4 : restitution/discussion entre les groupes** (40 min)

- 4.1. Réflexion pour présenter sa fiction à l'autre groupe
- 4.2. Raconter à l'autre groupe son histoire Plusieurs possibilité post-it, dessin, à l'oral

- **phase 5: échange des scénarios**

- 5.1. prendre un petit moment seul pour imaginer antidote/bashing et ou ajouter du détail, nuances, perso... (5-10min)
- 5.2. imaginer en groupes des pistes de scénarios antidote aux autres scénarios (30 min)

- **phase 6 : discussion finale** (15 min) et retex

Résultat-type

Les scénarios les plus prometteurs seront collectivement sélectionnés et mené à aboutissement au cours de l'année à suivre, sous la direction artistique de l'équipe de coordination : grâce à un document partagé et des réunions ponctuelles, les personnes souhaitant poursuivre l'aventure pourront participer à l'élaboration des formes finales, soit par une implication dans l'écriture, soit simplement par des discussions, échanges, retours, commentaires. Enfin les textes seront soumis à évaluation de la pertinence par l'ensemble de la communauté d'écriture en vue d'une divulgation sous forme d'ouvrage ou autre à définir (nouvelle, bande dessinée, fiction numérique, podcast, etc.).

Atelier-7. Nano-méd. Visualiser les interactions entre les nanoparticules et une cellule

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenants : **Ariane Boudier, Laure Brice**

Durée : 1h30

Nb max de participants : 12

Matériel nécessaire : aucun

Contenu et objectifs

Cet atelier vise à explorer certains mécanismes fondamentaux des interactions entre nanoparticules et cellules. A travers des modèles visuels et des échanges interactifs, les participants découvriront :

- La structure et les composants clés d'une cellule
- L'impact de la taille et de la surface des nanoparticules sur leur comportement dans un environnement biologique
- Les premières étapes clés de l'interaction nanoparticule/cellule : pénétration membranaire, transport intracellulaire et effets potentiels

Matériels à disposition

Modèles biologiques :

- Cellule bactérienne sur socle
- Modèle de cellule animale
- Modèle de biomembrane

Éléments de comparaison : Objets de taille variée permettant d'illustrer les échelles des nanoparticules

- Microscope optique simple
- Cellules eucaryotes : *Saccharomyces cerevisiae*

Éléments introductifs de l'atelier

La **cellule** est l'unité fondamentale de la vie, présente dans tous les organismes vivants. On distingue deux grands types de cellules :

- Les **procaryotes** (bactéries) : sans noyau défini
- Les **eucaryotes** (cellules animales, végétales, etc.) : organisées avec un noyau et des compartiments spécialisés

Structure de base d'une cellule eucaryote :

- **Membrane plasmatique** : barrière sélective qui contrôle les échanges

Atelier-7. Nano-méd.

- **Noyau** : contient l'ADN et dirige les activités cellulaires
- **Organites** : usines spécialisées (ribosomes, mitochondries, etc.)

La membrane cellulaire, composée d'une bicouche phospholipidique et de protéines, joue un rôle clé dans les interactions avec l'environnement, y compris avec les nanoparticules.

Ces aspects permettent de mieux comprendre les mécanismes abordés ensuite, notamment comment les nanoparticules interagissent avec les cellules.

L'organisation de la cellule

Objectif : découvrir ou retrouver et situer les principaux organites et éléments de la cellule ainsi que leur fonction principale.

On s'appuiera sur les modèles biologiques proposés ainsi qu'une observation au microscope optique des levures *Saccharomyces cerevisiae*

L'importance de l'échelle nanométrique

Objectif : mise à l'échelle de nanoparticules de différentes tailles par rapport à un modèle cellulaire.

On cherchera à visualiser les différences de taille et à mieux cerner les possibles interactions.

La membrane, la première barrière

Objectif : faire un focus sur l'organisation de la membrane plasmique

On cherchera à comprendre l'organisation de la membrane plasmique et à visualiser les éléments structuraux qui peuvent entrer en interaction avec les nanoparticules.

Références utiles

<https://view.genially.com/68b1f5586df9dbd643269601?utm.com>

Atelier-8 Chiralité. Simulation des propriétés de polarisation de la lumière en interaction avec des structures chirales

Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	Module 5	Module 6
Plasmonique et génération de porteurs chauds	Synthèses et matériaux	Chiralité des structures plasmoniques	Modélisation théorique : approche quantique et I.A.	Nanomédecine ciblée	Impact sociétal des NP d'or

Intervenants : **Bruno Gallas**

Durée : 1h30

Nb max de participants : 12

Matériel nécessaire : chaque participant devra utiliser son propre pc sous Windows ou sous Linux.

Contenu et objectifs

L'objectif de cet atelier est de calculer les propriétés de polarisation de la lumière en interaction avec des structures chirales. Dans un premier temps, il s'agira d'identifier des effets de polarisation, puis de mettre en place le formalisme théorique permettant de calculer ces effets. Ce formalisme repose sur la description de la polarisation à l'aide du vecteur de Stokes et sur la description de l'interaction lumière-matière à l'aide de la matrice de Mueller. Ce formalisme permet d'appréhender de manière intuitive les effets de polarisation. À partir de cas simples, différents effets s'apparentant à l'activité optique seront calculés. Dans une deuxième étape, afin d'aborder les effets d'activité optique observés sur des structures plasmoniques, un modèle de rayonnement de dipôles ponctuels sera utilisé.

Matériel nécessaire

La partie calculatoire sera réalisée avec le logiciel de calcul formel libre WxMaxima. Les participants disposeront d'un PC sur lequel ce logiciel aura été installé en suivant le lien suivant : <https://maxima-french-doc.fr/telechargement/>. On trouvera en fin de document (section 9) des exemples de formalisme et de script pour WxMaxima.

Matériel nécessaire pour les expériences de démonstration : dextrose en poudre, cuvettes, polariseurs (deux polariseurs « efficaces » et des polaroïds), scarabées, lunettes de cinéma 3D, film biréfringent.

Éléments introductifs de l'atelier

Formalisme Stokes-Mueller

La lumière est décrite par un vecteur de Stokes dont différentes définitions sont disponibles sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Paramètres_de_Stokes. On retiendra que toute lumière peut être décrite par un vecteur de Stokes $S = [S_0 ; S_1 ; S_2 ; S_3]$. Les quatre composantes de ce vecteur représentent respectivement :

- l'intensité totale (S_0).
- la différence d'intensité entre les composantes polarisées horizontalement et verticalement ($S_1 = I_h - I_v$),
- la différence d'intensité entre les composantes polarisées à $+45^\circ$ et -45° ($S_2 = I_{+45} - I_{-45}$),

Atelier-8 Chiralité.

- la différence d'intensité entre les composantes polarisées circulairement à droite et à gauche ($S_3 = I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}$).

Le vecteur de Stokes est généralement normalisé à son premier élément, ce qui donne : $S = [1 ; S_1/S_0 ; S_2/S_0 ; S_3/S_0] \equiv [1 ; S_1 ; S_2 ; S_3]$. Dans ce cas, les éléments du vecteur S sont compris entre -1 et +1. Pour une lumière complètement polarisée, on a $S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = 1$.

Voici quelques exemples : Lumière non polarisée : $S = [1 ; 0 ; 0 ; 0]$. Polarisée horizontalement $S = [1 ; 1 ; 0 ; 0]$. Polarisation circulaire gauche $S = [1 ; 0 ; 0 ; -1]$

L'effet de la matière sur la polarisation sera décrit par la matrice de Mueller. La définition de cette matrice et des exemples pour les éléments polarisants simples seront abordés dans cet atelier et peuvent être trouvés sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Matrice_de_Mueller.

En résumé, la matrice de Mueller M relie le vecteur de Stokes incident, S^{inc} , au vecteur de Stokes sortant, S^{out} : $S^{out} = M.S^{inc}$. Il s'agit donc d'une matrice 4x4. Elle est généralement normalisée au premier élément, M_{00} . Dans le cas d'un matériau homogène, linéaire, et pour une mesure en transmission, on peut relier les éléments de la matrice de Mueller aux dichroïsmes et biréfringences, de sorte que la matrice s'écrit :

$$M = \begin{bmatrix} 1 & -LD & -LD' & CD \\ -LD & T & CB & -LB' \\ -LD' & -CB & T' & LB \\ CD & LB' & -LB & T_{\sigma} \end{bmatrix}$$

Formalisme de dipôles rayonnants

Le champ rayonné par un résonateur plasmonique peut généralement être décrit par un dipôle électrique, voire plusieurs dans le cas d'un matériau anisotrope tel qu'un bâtonnet d'or. Pour des formes plus complexes, on peut utiliser plusieurs dipôles, voire des multipôles. L'intensité transmise en champ lointain peut être approchée en fonction de la polarisation en approximant le résonateur comme une superposition de dipôles électriques et magnétiques dont les orientations dépendent de la géométrie du résonateur et du taux d'excitation, ainsi que de l'orientation des champs incidents.

La relation entre les moments dipolaires électriques \mathbf{p} et magnétiques \mathbf{m} , ainsi que l'onde électromagnétique excitatrice ayant un champ électrique \mathbf{E} et un champ magnétique \mathbf{H} , est donnée par :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha^{ee} & \alpha^{em} \\ (-\alpha^{em})^T & \alpha^{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix}$$

Où \mathbf{p} , \mathbf{m} , \mathbf{E} et \mathbf{H} sont des vecteurs 3x1 (pour les coordonnées x , y et z), et où les α^{ii} sont des tenseurs de polarisabilité électrique (α^{ee}), de couplage magnéto-électrique (α^{em}) et magnétique (α^{mm}) de rang 3. Pour un matériau chiral isotrope (par exemple un liquide), les

Atelier-8 Chiralité.

tenseurs α^{ee} et α^{em} sont diagonaux. On considère que α^{mm} est nul pour les longueurs d'onde de l'optique.

A partir de cette relation, il est possible d'estimer le champ rayonné \mathbf{E}^{ray} en supposant que les moments \mathbf{p} et \mathbf{m} rayonnent comme des dipôles ponctuels. D'une manière générale, le champ rayonné dans la direction \mathbf{n} à la position r par un moment dipolaire électrique \mathbf{p} s'écrit :

$$\mathbf{E}_p^{\text{ray}} = \left(\frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{p}) \wedge \mathbf{n} \right) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Le champ rayonné dans la direction \mathbf{n} à la position r par un moment dipolaire magnétique \mathbf{m} s'écrit :

$$\mathbf{E}_m^{\text{ray}} = - \left(\frac{Z_0 k^2}{4\pi} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{m}) \right) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Avec k le vecteur d'onde, ϵ_0 la permittivité du vide et Z_0 l'impédance du vide. Le champ rayonné total est $\mathbf{E}^{\text{ray}} = \mathbf{E}_p^{\text{ray}} + \mathbf{E}_m^{\text{ray}}$.

Manipulation 1.

Observation de scarabées avec des lunettes 3D. Que voit-on directement et dans un miroir ? Comment retrouver cet effet avec le formalisme de Stokes-Mueller ?

Manipulation 2.

Loi de Malus : observation expérimentale de la loi de Malus avec deux polariseurs linéaires (polaroïds). Dans WXMxima, décrire le système et la variation d'intensité observée. Retrouver la loi de Malus à l'aide du formalisme de Stokes-Mueller.

L'œil est sensible à des variations d'intensité de l'ordre de 1 à 2 % dans de bonnes conditions, et de 5 à 10 % dans des conditions moins bonnes. Mais surtout, l'œil est sensible aux variations relatives. Dans quelles conditions peut-on observer des effets de polarisation pour un objet placé entre deux polariseurs linéaires ? Quel est l'angle minimum entre les deux polariseurs (idéaux) pour distinguer une lumière transmise ?

Manipulation 3.

Activité optique d'un matériau chiral : une cuvette est placée entre deux polariseurs croisés. Que se passe-t-il si on la remplit d'eau ? Et si on la remplit de dextrose ? Peut-on annuler l'intensité transmise ?

Le pouvoir rotatoire spécifique du dextrose est $[\alpha]_D^{20} = 52.7^\circ \text{ mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$ à 589 nm. On peut supposer que le pouvoir rotatoire suit une loi de dispersion en $1/\lambda^2$, ce qui donne une valeur d'environ 70° à 510 nm.

Retrouver cette observation en utilisant le formalisme de Stokes-Mueller. On notera que la rotation de polarisation est égale à la moitié du retard circulaire.

Manipulation 4.

Polarisation circulaire et matériau achiral : placer le film biréfringent entre deux polariseurs croisés. Selon l'orientation du film, de la lumière passe. Comment interpréter ce phénomène ? Est-il possible de trouver une orientation du film qui éteint la transmission ?

Refaire l'expérience en utilisant le formalisme de Stokes-Mueller.

Manipulation 5 numérique.

Pour calculer la matrice de Mueller associée à un résonateur, il faut décomposer le calcul sur la base des polarisation p et s. Le calcul du champ rayonné par un résonateur chiral isotrope se fait en plusieurs étapes :

- définir l'orientation des champs excitateurs en polarisation p (on supposera que la lumière se propage dans le sens z) ; On pourra par exemple prendre **E** suivant x et **H** suivant y. Pour la polarisation s, on inversera les rôles de **E** et **H**.

- Ecrire les tenseurs de polarisabilité. Le tenseur de polarisabilité α^{em} contiendra des valeurs complexes mises sous la forme « kapr+%i*kapi », par exemple.

- Calculer les valeurs de p et m. Pour les extraire, le calcul doit se faire dans la commande « list_matrix_entries(---)\$ ». Par exemple :
list_matrix_entries(alphaEE.np+alphaEM.express(ni~np))\$

- Définir une direction d'observation. On la décomposera sur la base (p,s).

- Calculer les champs rayonnés par les dipôles excités en polarisation s et p.

- Projeter ces champs sur la base p et s pour obtenir les champs transmis Epp, Eps, Esp et Ess.

- Calculer le dichroïsme circulaire CD et la biréfringence circulaire CB :

$$CD = -\text{Im}(E_{pp} \cdot E_{ps}^* + E_{sp} \cdot E_{ss}^*)$$

$$CB = \text{Re}(E_{pp} \cdot E_{ps}^* - E_{sp} \cdot E_{ss}^*)$$

où * est le complexe conjugué, Re et Im sont les parties réelles et imaginaires.

Il sera alors possible d'explorer différentes configurations d'orientation des dipôles électriques et magnétiques en jouant sur les polarisabilités α^{ee} et α^{em} .

wxmaxima

Quelques scripts pour commencer

Un script est lancé avec Maj+Entrée. Une ligne finie par ' ; ' affiche le résultat de la ligne, une ligne finie par '\$' n'affiche pas le résultat de la ligne.

Une matrice de Mueller, par exemple pour un miroir, s'écrit :

```
Miroir: matrix([1,0,0,0],[0,1,0,0],[0,0,-1,0],[0,0,0,-1]);
```

Atelier-8 Chiralité.

Pour afficher par exemple l'intensité transmise par un polariseur linéaire tourné de $\alpha_p = 5^\circ$, le script sera :

```
kill(all)$ /* Début du code */
So:matrix([1],[0],[0],[0])$
alpha_p:5*%pi/180$
Pol2:0.5*matrix([1,cos(2*alpha_p),sin(2*alpha_p),0],
  [cos(2*alpha_p),cos(2*alpha_p)^2,cos(2*alpha_p)*sin(2*alpha_p),0],
  [sin(2*alpha_p),sin(2*alpha_p)*cos(2*alpha_p),sin(2*alpha_p)^2,0],
  [0,0,0,0])$
Sout :Pol2.So$
Sout[1] ;
```

Pour tracer la transmission en fonction de α_p : variant entre 0 et 2π :

```
kill(all)$ /* Tracé */
So:matrix([1],[0],[0],[0])$
/* alpha_p:5*%pi/180$ */
Pol2:0.5*matrix([1,cos(2*alpha_p),sin(2*alpha_p),0],
  [cos(2*alpha_p),cos(2*alpha_p)^2,cos(2*alpha_p)*sin(2*alpha_p),0],
  [sin(2*alpha_p),sin(2*alpha_p)*cos(2*alpha_p),sin(2*alpha_p)^2,0],
  [0,0,0,0])$
Sout :Pol2.So$
plot2d(Sout[1],[alpha_p,0,2*%pi])$
```

Bibliothèque

Matrice d'une lame de retardance circulaire R pure :

```
matrix([1,0,0,0],[0,cos(R),sin(R),0],[0,-sin(R),cos(R),0],[0,0,0,1])$
```

Matrice d'une lame d'onde de retard δ orientée d'un angle θ :

```
matrix([1,0,0,0],[0,cos(2*theta)^2+sin(2*theta)^2*cos(delta),cos(2*theta)*sin(2*theta)*(1-
cos(delta)),-sin(2*theta)*sin(delta)],[0,cos(2*theta)*sin(2*theta)*(1-cos(delta)),
cos(2*theta)^2*cos(delta)+sin(2*theta)^2,cos(2*theta)*sin(delta)],[0,sin(2*theta)*sin(delta)
,-cos(2*theta)*sin(delta),cos(delta)]);
```

Atelier-8 Chiralité.

Pour calculer la réponse des dipôles il faudra charger deux bibliothèques en démarrant les scripts par : `load("vect");` et `load("eigen");`

Le produit vectoriel entre deux vecteurs \mathbf{n}_s et \mathbf{n}_i s'écrit : `express($\mathbf{n}_s \sim \mathbf{n}_i$)`

La conférence grand public



INSTITUT
D'ÉTUDES
SCIENTIFIQUES
DE CARGÈSE



**Vendredi
17 Avril
à 18h00**

**INSTITUT
D'ÉTUDES
SCIENTIFIQUES
DE CARGÈSE**

NANOPARTICULES D'OR : Structure, chimie, couleurs.... et toujours plus de surprises !

présentée par

Olivier PLUCHERY

Professeur de physique à Sorbonne-Université, à l'Institut
des NanoSciences de Paris

L'or peut sembler un métal bien simple pour les scientifiques car les atomes d'or s'organisent dans un réseau cristallin tout à fait ordinaire, appelé cubique à faces centrées. De plus l'or ne s'oxyde pas spontanément dans les conditions usuelles, et il a une couleur jaune bien caractéristique. Cependant des nanoparticules d'or affichent des propriétés vraiment spéciales : leur structure, leur chimie, leur couleur sont différentes. En particulier les nanoparticules d'or ne sont pas jaunes et adoptent tout une gamme de couleurs étonnantes. Ces aspects visuels traduisent des interactions très singulières de l'onde lumineuse et des nanoparticules aux échelles nanométrique. C'est un nouveau domaine appelé la plasmonique, qui passionne aujourd'hui les chercheurs et trouve des applications dans les biocapteurs, ou dans certaines nouvelles thérapies anti-cancer. Cette conférence proposera un parcours au milieu des propriétés étonnantes des nanoparticules d'or.

**CONFÉRENCE
2026
GRAND PUBLIC**

ENTRÉE GRATUITE

Ménasina
20130 CARGÈSE
TEL : 04 95 26 80 40

Liste des posters

1	Copper nanoclusters stabilized by histidine as new antimicrobial agents Laure Brice. Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), Nancy.
2	Photoreduction of gold onto silver nanowire chiral structures Sara Zouggagh. Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon.
3	Elaboration de membrane nanocomposite plasmonique pour la détection de biomolécules (virus, ie : Dengue) Hugo COLLARD. Laboratoire des solides irradiées, Ecole polytechnique/CEA, Palaiseau.
4	Theoretical Investigation of Copper Nano cluster: Towards the Identification and Characterization of Plasmon Band Alexandre Rada. Itodys - CTM, Paris.
5	Plasmonic gold nano-bipyramids for photochemical processes Eduardo Annibali. Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon.
6	Atomistic Insights into Ga-Pt Supported Catalytically Active liquid metal Solutions from Ab Initio Molecular Dynamics Qing WANG. Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), Montpellier.
7	Impact of organized core shell particles on diffracted light Lina El Aissati, Centre de recherche Paul Pascal (CRPP), Bordeaux.
8	Constant-potential DFT reveals Fe-Co active site formation in sulfide nanoalloys for Nitrogen Revolution Reaction Nawras Abidi. Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), Montpellier.
9	Supra-colloidal assemblies of gold nanoparticles in aqueous medium directed by hydrophilic triblock copolymers Laura Marty. Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), Montpellier.
10	Synthesis and self-assembly of chiral plasmonic nanoparticles Emma BAGNOULS. Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon.
11	Aspect Ratio of Gold Nanorods Affects the Performance of Plasmonic-Photochromic Fibers Katarzyna Matczyszyn. Institute of Advanced Materials, Wroclaw University of Science and Technology, Wroclaw.
12	Opto Magnétisme ultra rapide et Effet Faraday Inverse non conventionnel dans des nanostructures plasmoniques Chantal Hareau. Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Paris.

13	Gold nanoparticles, nano-electronics and biomolecular electronics Olivier Pluchery. Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Paris.
14	Peut-on voir des nanoparticules d'or ? Olivier Pluchery. Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Paris.
15	Plasmonic two-photon photopolymerization for strongly-coupled nanosources of light Renaud Bachelot. L2N, Troyes.
16	Hotspot Engineering and Single-Particle Efficiency in Plasmonic Catalysis with Gold Nanostars Hynd Remita. ICP, Paris-Saclay.
17	Amorphous-to-crystalline-to-crystalline: structural polymorphism in [Au(SEtPh)]_n coordination polymer Aude Demessence. IRCELYON, Lyon.
18	Prédiction de la restructuration dynamique des nanocatalyseurs d'or sous conditions réactives : développement d'un potentiel interatomique basé sur une approche d'apprentissage automatique Hazar Guesmi. Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), Montpellier.

Liste des participant.es

Nom	Prénom	E-mail
Annibali	Eduardo	eduardo.annibali@ens-lyon.fr
Bachelot	Renaud	renaud.bachelot@utt.fr
Bagnouls	Emma	emma.bagnouls@ens-lyon.fr
Boudier	Ariane	ariane.boudier@univ-lorraine.fr
Brémond	Éric	eric.bremond@u-paris.fr
Brice	Laure	laure.brice@univ-lorraine.fr
Brugidou	Jeremie	jeremie.brugidou@gmail.com
Calavaro	Filippo	calavaro@insp.jussieu.fr
Chabeaud	Lorena	lorena.chabeaud@umontpellier.fr
Chevance	Soizic	soizic.chevance@univ-rennes1.fr
Collard	hugo	hcollard92@gmail.com
Comesaña-Hermo	Miguel	miguel.comesana-hermo@u-paris.fr
Demessence	Aude	aude.demessence@ircelyon.univ-lyon1.fr
Derouich	Sarra	sarra.derouich@univ-paris-diderot.fr
Douillard	Ludovic	ludovic.douillard@cea.fr
El Aissati	Lina	lina.el-aissati@u-bordeaux.fr
Gallas	Bruno	bruno.gallas@insp.jussieu.fr
Gateau	Jérôme	jerome.gateau@sorbonne-universite.fr
Gerardin	Corine	corine.gerardin@enscm.fr
Giraudon	Alexis	alexis.giraudon@ircelyon.univ-lyon1.fr
Guesmi	Hazar	hazar.guesmi@enscm.fr
Hareau	Chantal	chhareau@gmail.com
Henninot	Jean-François	jfrancois.henninot@univ-artois.fr
Herry	Jeanne	jeanne.herry@ens-lyon.fr
Heyte	Svetlana	svetlana.heyte@univ-lille.fr
Kaddour	Maïssara	maissara.kaddour@universite-paris-saclay.fr
Laigle	Morgan	morgan.laigle@univ-rennes.fr
Lam	Julien	julien.lam@cnsr.fr
Lau	Stéphanie	stephanie.lau@univ-paris-diderot.fr
Maioli	Paolo	paolo.maioli@univ-lyon1.fr
Marchand	Sébastien	seb.marchand@outlook.fr
Marchi	Valerie	valerie.marchi@univ-rennes1.fr
Marty	Laura	laura.marty02@etu.umontpellier.fr
Matczyszyn	Katarzyna	katarzyna.matczyszyn@pwr.edu.pl

Monge	Miguel	miguel.monge@unirioja.es
Pluchery	Olivier	olivier.pluchery@insp.jussieu.fr
Poteau	Romuald	romuald.poteau@utoulouse.fr
Pouget	Emilie	e.pouget@cbmn.u-bordeaux.fr
Rada	Alexandre	alexandre.rada@u-paris.fr
Remita	Hynd	hynd.remita@u-psud.fr
Restrepo Zapata	Roméo	homerorestrepozapata@gmail.com
Sivry	Yann	sivry@ipgp.fr
Smith	Carlos	carloose1999sr@gmail.com
Stephane	Parola	stephane.parola@ens-lyon.fr
Testard	Fabienne	fabienne.testard@cea.fr
Virolle	Maud	virolle.maud@gmail.com
Wang	Qing	qing.wang@umontpellier.fr
Zhou	Muyan	muyan.zhou@insp.jussieu.fr
Zouggagh	Sara	sara.zouggagh@ens-lyon.fr
Zrig	Samia	samia.zrig@u-paris.fr

Lundi 13/04/2026			
08:45	Discours d'ouverture : Hazar Guesmi, Olivier Pluchery		
09:00 10:50	CB	1	Renaud Bachelot (L2N, Troyes)
Pause			
11:15 12:00	CS	1	Miguel Comesaña Hermo (ITODYS, Paris)
Déjeuner (12:00)			
13:30 15:20	CB	2	Fabienne Testard (CEA Saclay)
Pause - installation des posters			
16:00 16:45	CS	3	Emilie Pouget (CBMN, Bordeaux)
16:45 17:30	Session poster et cocktail de bienvenue		
Mardi 14/04/2026			
09:00 10:50	CB	3	Stéphane Parola (LCH, Lyon)
Pause			
11:15 12:00	CS	3	Bruno Gallas (INSP, Paris)
Déjeuner (12:00)			
13:30 15:20	CB	4	Romuald Poteau (LPCNO, Toulouse)
15:30 17:00	5 ateliers: 1-Plasmon(1), 2-Model-IA(1), 4-Synth-photolum(1), 8-Chiral(1), 6-Écriture		
17:00 18:30	5 ateliers: 1-Plasmon(2), 2-Model-IA(2), 4-Synth-photolum(2), 8-Chiral(2)		
Mercredi 15/04/2026			
09:00 10:50	CB	5	Ariane Boudier (LRGP, Nancy)
Pause			
11:15 12:00	CS	5	Yann Sivry (IPGP, Paris)
Déjeuner (12:00)			
Après-midi libre			
Jeudi 16/04/2026			
09:00 09:45	CS	4	Julien Lam (UMET, Lille)
09:45 10:30	CS	2	Hynd Remita (ICP, Paris)
Pause			
11:15 12:00	CS	2	Miguel Monge (Univ. La Rioja, Espagne)
Déjeuner (12:00)			
14:00 15:30	4 ateliers: 1-Plasmon(3), 2-Model-IA(3), 4-Synth-photolum(3), 6-Écriture		
15:30 17:00	3 ateliers: 7-nano-med(1), 3-Model-DFT(1), 5-Synth-Turk(1)		
17:00 18:30	3 ateliers: 7-nano-med(2), 3-Model-DFT(2), 5-Synth-Turk(2)		
Apéro dinatoire			
Vendredi 17/04/2026			
09:00 09:45	CS	5	Valérie Marchi (ISCR, Rennes)
09:45 10:30	CS	5	Jérôme Gateau (LIB, Paris)
Pause			
11:00 12:30	4 ateliers : 7-nano-méd(3), 8-chiral(3), 5-Synth-Turk(3), 3-Model-DFT(3)		
Déjeuner (12:30)			
14:00 14:45	CS	4	Eric Brémond (ITODYS, Paris)
14:45 15:30	CS	1	Ludovic Douillard (CEA Saclay)
Pause			
16:00 17:00	Rendre le questionnaire Table ronde : bilan de l'école & avenir du GdR		
18:00 19:00	Conférence grand public		
19:00	Discours de clôture		