

MOSAIQ - MODélisation Spectroscopique Avancée des propriétés optiques nonlinéaires Interfaciales de boîtes Quantiques fonctionnalisées

Les processus physico-chimiques se produisant dans les nanoparticules métalliques et semi-conductrices sont à l'origine d'une nouvelle classe de sondes optiques pour des applications en catalyse et reconnaissance moléculaire. Le confinement quantique et l'amplification plasmonique de ces objets luminescents permet de tirer profit simultanément de leurs propriétés optiques d'absorption et d'émission dans la gamme spectrale visible pour amplifier la réponse optique nonlinéaire (vibrationnelle et électronique) des molécules qui les entourent.

Ce projet de thèse a pour objectif de comprendre et modéliser à plusieurs échelles les interactions optiques quantiques des nanocapteurs semi-conducteurs avec leur milieu biomoléculaire environnant sous l'action de champs électromagnétiques intenses (lasers) pour des applications de reconnaissance moléculaire à visée médicale (Projet IRP [INANOMEP](#) du CNRS, France-Belgique). La synergie entre l'optique non-linéaire, la chimie théorique et l'apprentissage machine donne un caractère interdisciplinaire prononcé au projet pour étudier ces objets nanostructurés dans leur environnement chimique et biologique.

A ce jour, les outils de chimie théoriques existant ne sont pas adaptés à traiter à la fois la complexité des systèmes envisagés, leur taille nanométrique et leurs propriétés optiques. A la faveur de travaux récents du groupe ThéoSim de l'ICP, nous proposons de développer des modèles dérivés de la chimie quantique et basés sur l'apprentissage machine qui seront dédiés à ces quantum dots fonctionnalisés et environnés. Les outils développés seront tout d'abord utilisés dans des simulations de dynamique moléculaire pour déterminer des descripteurs moléculaires permettant de comprendre la structuration chimique à la surface des capteurs.

Expérimentalement, il s'agira de s'appuyer, d'une part à l'ICP, sur l'expertise du groupe TEMiC en spectroscopie optique basée sur la génération de la fréquence somme à deux couleurs (2C-SFG) provenant de deux sources laser accordables IR et visible pour caractériser les interactions chimiques spécifiques à l'interface avec les quantum dots, d'autre part sur l'expertise à CESAM (Liège) pour la spectroscopie d'émission de fluorescence des puits quantiques exploités comme biosenseurs optiques. Une nouvelle méthodologie couplant les modèles théoriques développés ci-dessus et le calcul par chimie quantique des spectres SFG et d'émission de fluorescence sera implémentée entre ICP et CESAM (Liège) pour une comparaison directe avec les expériences optiques réalisées dans les deux laboratoires français et belge.

La thèse se déroulera au sein de l'Institut de Chimie Physique, UMR CNRS, situé à l'Université Paris-Saclay. Le projet s'inscrit dans le cadre de la collaboration internationale franco-belge de l'IRP INANOMEP (Innovative NANOstructured Interfaces for MEDical and Photocatalytic applications) financée par le CNRS. Le/la doctorant(e) développera les modèles théoriques et participera aux expériences de spectroscopie en France et en Belgique sous la responsabilité de deux encadrants de thèse (C. Clavaguéra, Directrice de thèse et C. Humbert, Co-Directeur de thèse).

Références

1. J. Hottechamps, T. Noblet, A. Brans, C. Humbert, L. Dreesen, *ChemPhysChem* 2020, 21, 853.
2. T. Noblet, L. Dreesen, S. Boujday, C. Méthivier, B. Busson, A. Tadjeddine, C. Humbert, *Communications Chemistry* 2018, 1, 76
3. T. Noblet, L. Dreesen, J. Hottechamps, C. Humbert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,19, 26559-26565.
4. J. Bowles, S. Jähnigen, F. Agostini, R. Vuilleumier, A. Zehnacker, F. Calvo, C. Clavaguéra, *ChemPhysChem* 2024, e202300982.
5. R. Tandiana, PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022, 2022UPASF059.
6. R. Tandiana, C. Sicard-Roselli, N.T. Van-Oanh, S. Steinmann, C. Clavaguéra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022,24, 25327-25336.

MOSAIQ - Advanced Spectroscopic Modeling of the Interfacial Nonlinear Optical Properties of Functionalized Quantum Dots

The chemical and physical processes that occur on metallic and semiconductor nanoparticles can be exploited for a new class of optical probes for use in applications of catalysis and molecular recognition. Quantum confinement and plasmonic amplification in these luminescent objects allow one to simultaneously measure the optical absorption and visible emission properties of molecules surrounding them by amplifying their nonlinear optical response.

This thesis project aims to multi-scale model the quantum optical interactions of semiconductor nano-sensors with their surrounding bio-molecular environment under the action of intense electromagnetic fields (i.e. lasers) for molecular recognition in medical applications (Project IRP INANOMEF of the CNRS, France-Belgium). The synergy between non-linear optics, theoretical chemistry, and machine learning gives a pronounced interdisciplinary character to the project for studying these nano-structured objects in their chemical and biological environment.

Currently, existing theoretical chemistry tools are not adapted to deal with both the complexity of the envisioned systems, their nanometric size, and their optical properties. Thanks to recent work by the ThéoSim group at the ICP, we propose to develop models derived from quantum chemistry and based on machine learning which will be parameterized for these functionalized and solvated quantum dots. The tools developed will first be used in molecular dynamics simulations to determine molecular descriptors making it possible to understand the chemical structuring on the surface of the sensors. The experimental expertise of the TEMiC group in optical spectroscopy based on the generation of the two-color sum frequency (2C-SFG) coming from two sources tunable IR and visible lasers to characterize the specific chemical interactions at the interface with quantum dots, will be combined with the expertise at CESAM (Liège) for the fluorescence emission spectroscopy of quantum wells exploited as optical biosensors. A new methodology coupling the theoretical models developed above and the quantum chemistry calculations of the SFG and fluorescence emission spectra will be jointly implemented between ICP and CESAM (Liège) for a direct comparison with the optical experiments carried out in the French and Belgian laboratories.

The thesis will be carried out at the Institut de Chimie Physique, UMR CNRS, located at the Université Paris-Saclay. The project is part of the international collaborative project IRP INANOMEF (Innovative NANOstructured Interfaces for MEDical and Photocatalytic applications) funded by CNRS. The doctoral student will develop theoretical models and participate in spectroscopy experiments in France and Belgium under the responsibility of two thesis supervisors (C. Clavaguéra, thesis director, and C. Humbert, co-thesis director).

References

- J. Hottechamps, T. Noblet, A. Brans, C. Humbert, L. Dreesen, *ChemPhysChem* 2020, 21, 853.
- T. Noblet, L. Dreesen, S. Boujday, C. Méthivier, B. Busson, A. Tadjeddine, C. Humbert, *Communications Chemistry* 2018, 1, 76
- T. Noblet, L. Dreesen, J. Hottechamps, C. Humbert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,19, 26559-26565.
- J. Bowles, S. Jähnigen, F. Agostini, R. Vuilleumier, A. Zehnacker, F. Calvo, C. Clavaguéra, *ChemPhysChem* 2024, e202300982.
- R. Tandiana, PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022, 2022UPASF059.
- R. Tandiana, C. Sicard-Roselli, N.T. Van-Oanh, S. Steinmann, C. Clavaguéra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022,24, 25327-25336.