

Avis de Soutenance

Monsieur Hao YUAN

Physique

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Photoluminescence dans les nanoclusters métalliques protégés par des ligands et d'une précision atomique : élucidation des mécanismes et applications dans la détection et la bio-imagerie

Travaux dirigés par Monsieur Rodolphe ANTOINE

Soutenance prévue le **jeudi 23 juillet 2026**

Lieu : Salle de séminaire (B0L03) ISA, 5 rue de la Doua, 69100, Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Rodolphe ANTOINE	Directeur de recherche	CNRS Lyon	Directeur de thèse
Mme Valérie MARCHI	Directrice de recherche	CNRS Rennes	Rapporteure
Mme Corinne CHANEAC	Professeure des universités	Sorbonne Université	Rapporteure
Mme Isabelle RUSSIER-ANTOINE	Maître de conférences	Lyon 1 Université	Examinatrice
M. David AMANS	Professeur des universités	Lyon 1 Université	Examineur
M. Sanjun ZHANG	Professeur	Université normale de la Chine de l'Est - Shanghai	Examineur

Mots-clés : Nanoclusters métalliques, Mécanisme de photoluminescence, Structure de précision atomique, Processus photophysiques, Bio-applications

Résumé :

La thèse, intitulée « Photoluminescence dans les nanoclusters métalliques protégés par des ligands et d'une précision atomique : élucidation des mécanismes et applications dans la détection et la bio-imagerie », étudie, à travers l'exemple des nanoclusters métalliques à précision atomique, leurs propriétés photophysiques, en particulier la photoluminescence, ainsi que la corrélation entre leurs structures et leurs propriétés, aspect fondamental pour leur application potentielle en biologie. Situés entre les complexes organométalliques et les nanoparticules plasmoniques, les nanoclusters métalliques à précision atomique présentent des structures électroniques discrètes, une taille ultra-petite, une structure définie et des propriétés optiques ajustables, en particulier la photoluminescence, tant en régime optique linéaire que non linéaire, ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications en bio-imagerie et en photothérapie. L'objectif principal de ce travail est de comprendre comment la composition, l'environnement des ligands et la protection biomoléculaire influencent à la fois les processus photophysiques radiatifs (luminescence) et non radiatifs (conversion lumière-chaaleur et génération d'oxygène singulet), et comment ces propriétés

peuvent être exploitées pour des applications optiques et biomédicales. Les objectifs et les résultats sont les suivants: Le chapitre 1 présente les nanoclusters métalliques protégés par des ligands à précision atomique et propose une revue de la littérature sur leur synthèse, leur caractérisation structurale, leurs propriétés photophysiques et leurs bioapplications. Une attention particulière est accordée à la présentation des processus photophysiques radiatifs et non radiatifs abordés dans les chapitres suivants. Le Chapitre 2 décrit les techniques expérimentales et les dispositifs optiques utilisés au cours de ce travail, notamment la spectrométrie de masse, les spectroscopies statiques et résolues en temps, l'absorption transitoire, la caractérisation par optique non linéaire, la microscopie multiphotonique ainsi que les mesures photothermiques et photodynamiques. Le Chapitre 3 étudie les mécanismes de photoluminescence des nanoclusters métalliques protégés par des protéines. La relation entre structure et luminescence est explorée dans différents systèmes métal-protéine, indiquant l'origine possible de la luminescence. Le Chapitre 4 est consacré à la modulation de la photoluminescence excitée à deux photons dans les nanoclusters obtenus à la précision atomique et à structure résolue. Grâce à des approches d'ingénierie de ligand, la relation entre la rigidité de la couche de ligands, la dynamique des états excités et la réponse optique non linéaire est établie. Le Chapitre 5 explore les processus photophysiques non radiatifs, incluant la conversion photothermique et la génération d'oxygène singulet dans les nanoclusters métalliques atomiquement précis. Ces études révèlent comment la taille, la composition et les effets de ligand gouvernent les voies de dissipation de l'énergie. Enfin, le Chapitre 6 illustre les bioapplications des nanoclusters métalliques en photothérapie antibactérienne et en imagerie intracellulaire du pH par fluorescence biphotonique. Dans l'ensemble, cette thèse établit des relations structure-propriétés solides reliant les structures atomiquement précises, les processus photophysiques, les propriétés optiques non linéaires et les biofonctionnalités des nanoclusters métalliques. Au-delà de la compréhension fondamentale, ce travail met en évidence le potentiel des nanoclusters métalliques atomiquement précis comme nanomatériaux optiques multifonctionnels pour de futures applications en imagerie, détection, optique non linéaire et photothérapie.

Summary:

The thesis, entitled as "Photoluminescence in Atomically Precise Ligand Protected Metal Nanoclusters: Elucidating Mechanism and Applications in Sensing and Bio-Imaging" investigates, through the example of atomically precise metal nanoclusters, the photophysical properties, especially photoluminescence, and the correlation between their structures and properties, a fundamental prerequisite for their potential bio-applications. Positioned between organometallic complexes and plasmonic nanoparticles, atomically precise metal nanoclusters exhibit discrete electronic structures, ultrasmall size, clear structure, and tunable optical properties, in particular photoluminescence, both in linear and nonlinear optical regimes, making them attractive candidates for applications bioimaging and phototherapy. The main objective of this work is to understand how composition, ligand environment, and biomolecular protection influence both radiative (luminescence) and non-radiative photophysical processes (light-to-heat conversion and singlet oxygen generation), and how these properties can be exploited for optical and biomedical applications. The objectives and results are as follows: Chapter 1 introduces atomically precise ligand-protected metal nanoclusters and present a literature review on their synthesis, structural characterization, photophysical properties, and their bioapplications. Particular attention is devoted to introduce radiative and non-radiative photophysical processes explored in the next chapters. Chapter 2 describes the experimental techniques and optical setups employed throughout this work, including mass spectrometry, steady-state and time-resolved spectroscopy, transient absorption, nonlinear optical characterization, multiphoton microscopy, and photothermal and photodynamic measurements. Chapter 3 investigates the photoluminescence mechanisms of protein-directed metal nanoclusters. The relationship between structure and luminescence is explored in different protein-metal systems, indicating the possible luminescence origin. Chapter 4 focuses on two-

photon excited photoluminescence modulation in atomically precise nanoclusters. Through ligand engineering approaches, the relationship between ligand-shell rigidity and nonlinear optical response is established. Chapter 5 explores non-radiative photophysical processes, including photothermal conversion and singlet oxygen generation in atomically precise metal nanoclusters. These studies reveal how size, composition, and ligand effects govern energy dissipation pathways. Finally, Chapter 6 demonstrates the bioapplication potential of metal nanoclusters through reactive oxygen species-mediated antibacterial Ag nanoclusters and BSA-protected cadmium nanoclusters for two-photon intracellular pH imaging. Overall, this thesis establishes strong structure–property relationships linking atomically precise structures, photophysical processes, nonlinear optical properties, and biofunctionalities in metal nanoclusters. Beyond fundamental understanding, this work highlights the potential of atomically precise metal nanoclusters as multifunctional optical nanomaterials for future applications in imaging, sensing, nonlinear optics, and phototherapy.