

Étude théorique des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de CdSe et de leur mécanisme de formation

Auteur : Jadin, Laura

Promoteur(s) : Remacle, Françoise

Faculté : Faculté des Sciences

Diplôme : Master en sciences chimiques, à finalité spécialisée

Année académique : 2018-2019

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/6971>

Avertissement à l'attention des usagers :

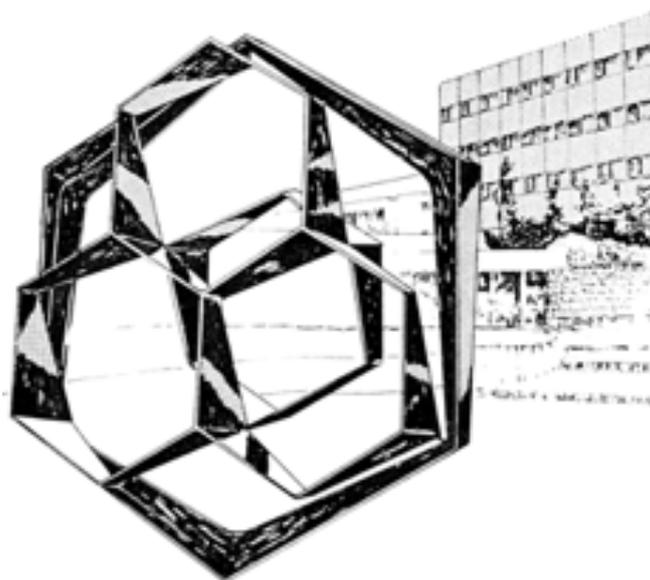
Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

FACULTÉ DES SCIENCES
Département de Chimie

Chimie Théorique Physique - Prof. Françoise Remacle

**Étude théorique des propriétés structurales et optiques de
nanoparticules de CdSe et de leur mécanisme de formation**



Année académique 2018-2019

Dissertation présentée par
Laura Jadin
en vue de l'obtention du diplôme de
Master en Sciences Chimiques

Remerciements

Je suis heureuse de l'occasion qui m'est ici offerte de témoigner ma gratitude à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Je remercie le Professeur Françoise Remacle sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail. En tant que promotrice, elle a su me guider avec attention, discernement, et une grande disponibilité. J'ai pu apprécier ses compétences, sa rigueur et son réel enthousiasme.

Je tiens également à adresser mes remerciements à Monsieur Monbaliu. Ce travail étant mené parallèlement aux recherches réalisées au sein de son laboratoire, le CiTOS, il s'est toujours montré disponible et à l'écoute pour me prodiguer des explications et des conseils.

C'est avec plaisir que j'exprime ma profonde reconnaissance aux personnes qui m'ont accueillie au sein du laboratoire de Chimie Théorique Physique de l'Université de Liège. En particulier, Monsieur Mignolet qui s'est toujours montré bienveillant, et quotidiennement à l'écoute de mes interrogations.

Je ne voudrais pas oublier mes parents et mes amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée.

Table des matières

1. Introduction	4
1.1. Chimie quantique	4
1.2. Synthèse microfluidique	4
1.3. Quantum dots.....	5
1.3.1. Généralités.....	5
1.3.2. Quantum dots de CdSe	6
1.3.2.1. Structures d'intérêt	6
1.3.2.2. Synthèse de CdSe	7
1.3.2.3. Paramètres influençant la structure et la synthèse de CdSe	8
1.4. Études menées	9
2. Méthodes	10
2.1. Équation stationnaire de Schrödinger	10
2.2. Approximation de Born - Oppenheimer	10
2.3. Méthode des variations.....	12
2.4. Structure électronique	12
2.4.1. Méthode de Hartree-Fock	12
2.4.1.1. Déterminant de Slater	12
2.4.1.2. Equations de Hartree-Fock	13
2.4.1.3. Equations de Hall-Roothaan et approximation LCAO	17
2.4.2. Base d'orbitales atomiques et pseudo-potentiel	21
2.4.2.1. Base d'orbitales atomiques	21
2.4.2.2. Pseudo-potentiel	22
2.4.3. Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité	23
2.4.3.1. Théorème de Horenberg-Kohn.....	23
2.4.3.2. Formalisme de Kohn-Sham.....	23
2.4.3.3. Expression de l'énergie de Kohn-Sham	24
2.4.3.4. Recherche des orbitales de Kohn-Sham	25
2.4.3.5. Méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	26
2.4.3.6. Procédure de calcul de l'énergie électronique DFT	27
2.4.3.7. Comparaison : DFT - Hartree-Fock.....	28
2.4.3.8. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.....	28
2.5. Surface d'énergie potentielle	29
2.6. Analyse vibrationnelle	30
2.7. Thermochimie	31
2.8. Distribution de charge	33
2.9. Solvatation.....	34
2.9.1. Solvatation explicite.....	34
2.9.2. Solvatation implicite	34

3. Résultats et Discussions	36
3.1. Bases, fonctionnelles, solvation et stabilités des réactifs	36
3.1.1. Bases et fonctionnelles.....	36
3.1.2. Solvation et stabilité des réactifs	38
3.1.3. Stabilité des espèces en fonction de la température et de la pression.....	41
3.2. Chemins de réaction.....	44
3.2.1. Voie A.....	45
3.2.2. Voie B.....	51
3.2.3. Discussion du chemin réactionnel de la nucléation de CdSe	55
3.3. Quantum dots nus et passivés par des ligands de type acétate.....	56
3.3.1. Cd ₂ Se ₂ , Cd ₁₃ Se ₁₃ et Cd ₃₃ Se ₃₃ : généralités.....	56
3.3.2. Passivation de Cd ₁₃ Se ₁₃ par des ligands acétate et acétate de cadmium.....	60
3.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible de Cd ₁₃ Se ₁₃ passivé.....	63
4. Conclusion et perspectives	68
5. Bibliographie	70
6. Annexes	75
Annexe 1. Profils énergétiques des espèces des voies A et B en fonction de la température et de la pression.....	75
Annexe 2. Charges NBO de Cd ₂ Se ₂ , Cd ₁₃ Se ₁₃ et Cd ₃₃ Se ₃₃	87
Annexe 3. Géométries d'équilibre de Cd ₁₃ Se ₁₃ avec un ligand CH ₃ COO ⁻	88
Annexe 4. Géométries d'équilibre de Cd ₁₃ Se ₁₃ avec un ligand [CdCH ₃ COO] ⁺	90

1. INTRODUCTION

Ce travail repose sur des études théoriques de chimie quantique de nanoparticules formées de cadmium et de sélénium. Ces études ont pour but de déterminer les propriétés structurales de ces nanoparticules, ainsi que leur mécanisme de formation. Leur interaction avec des ligands organiques est également investiguée. Les nanoparticules étudiées portent le nom de point (ou de boîte) quantique, mais l'appellation anglophone «quantum dot», ou QD, est communément employée. Celle-ci provient du fait que la taille nanométrique de ces particules permet de confiner les électrons dans un volume suffisamment petit pour que la nature quantique de la fonction d'onde joue un rôle sur leurs propriétés, qui ne sont ni celles du matériau à l'état massif, ni celles des atomes constituant la nanoparticule.

Les trois premières sections de cette introduction dressent le cadre dans lequel ce travail s'inscrit. Dans un premier temps, nous allons nous pencher sur l'intérêt d'utiliser la chimie quantique. Deuxièmement, nous allons introduire les notions principales de la synthèse micro-fluidique. Une présentation plus détaillée des propriétés des quantum dots, en particulier ceux de CdSe, sera ensuite exposée. Finalement, les principales études menées seront abordées dans la quatrième section.

1.1. Chimie quantique

La chimie quantique permet d'interpréter et de prévoir des phénomènes chimiques aux échelles atomique et moléculaire. Elle permet d'étudier la structure électronique et la liaison chimique, mais aussi la réactivité chimique (barrières d'activation, enthalpies et énergies libres de réaction), ainsi que les mécanismes réactionnels et leurs aspects dynamiques. La chimie quantique permet également d'étudier les propriétés optiques et de conduction électrique de systèmes moléculaires.

Grâce aux équations et aux modèles de la chimie quantique, une multitude d'informations pourra être extraite à propos des quantum dots et des composés impliqués dans leur synthèse et leur passivation. En effet, nous exploiterons la structure électronique des composés étudiés, comparerons leurs stabilités relatives, notamment au travers de leurs grandeurs thermochimiques, prédirons leurs réactivités, et dresserons partiellement le chemin de réaction de la nucléation des QDs. De plus, des spectres d'absorption dans l'UV-visible des QDs nus et passivés seront exploités. Toutes ces études seront réalisées au moyen de la suite de programmes de chimie quantique Gaussian09 ^[1]. Nous utiliserons majoritairement l'implémentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En ce qui concerne les spectres d'absorption, nous emploierons la DFT dépendante du temps (TD-DFT).

1.2. Synthèse microfluidique

Ce travail est réalisé parallèlement à des recherches menées au CiTOS (Center for Integrated Technology and Organic Synthesis) de l'ULiège. Ce laboratoire est spécialisé dans les synthèses au sein de microréacteurs. Typiquement, un microréacteur se compose d'un (ou plusieurs) capillaire(s) de diamètre interne de 10^2 à 10^3 μm , qui sont reliés à une (ou de plusieurs) pompe(s), ainsi qu'à des dispositifs de régulation de température et de pression. Ces microcapillaires sont fabriqués à partir de polymère, de verre, de métal ou de céramique en fonction des propriétés mécaniques, chimiques et de biocompatibilité requises pour la synthèse envisagée. Ce type de réacteur permet de réaliser des synthèses en flux continu ^[2].

Dans un réacteur micro- ou méso-fluidique, le comportement des fluides n'est pas le même que dans un réacteur de type «batch» macroscopique. En effet, dans des microcapillaires soumis à une certaine pression, les fluides subissent moins les effets de la gravité. La tension de surface, la dissipation d'énergie et la résistance microfluidique régissent davantage le système. Ce changement de conditions permet d'améliorer le rendement de certaines synthèses. De plus, en synthèse micro-fluidique, les conditions de température et de pression peuvent être finement dosées, et sont parfois extrêmes. Cela permet de contrôler la cinétique des réactions chimiques. Remarquons le lien qui peut être établi avec les études quantiques. Une connaissance précise de l'état de transition d'une réaction, et de la barrière d'activation qui lui est associée, permet d'affiner les paramètres réactionnels d'un réacteur micro-fluidique. Outre le contrôle cinétique, la synthèse micro-fluidique offre des gains en termes de temps et d'espace occupé.

Grâce aux avantages fournis par les microréacteurs, ces derniers voient croître leur popularité. Ils offrent un large éventail d'applications en chimie, en pharmacie, en biologie et en médecine^{[3]-[5]}. Parmi ces applications figurent la synthèse de quantum dots^{[6]-[10]}, mais aussi l'exploitation de leurs propriétés au travers de l'utilisation de plateformes microfluidiques, ceci afin d'établir des diagnostics biomédicaux^{[11]-[15]}.

1.3. Quantum dots

1.3.1. Généralités

Les quantum dots sont des cristaux semi-conducteurs de taille nanométrique. À cette échelle (0,2-100 nm), le rapport surface/volume devient très grand et les états énergétiques électroniques deviennent discrets. Dans ce cas, on observe l'émergence de propriétés électroniques, optiques et magnétiques particulières. Les propriétés électroniques et optiques dépendent de la taille de la particule, contrairement aux propriétés du matériau massif. Cette dépendance à l'échelle nanométrique est due à l'effet de confinement quantique. Il s'agit du confinement de la fonction d'onde électronique lorsque le rayon de la particule est inférieur au rayon d'exciton de Bohr du matériau étudié^{[16]-[18]}. Notons que plus le rayon d'un QDs augmente, plus la largeur de sa bande interdite (*band gap*) augmente, jusqu'à un certain point, où elle devient égale à celle du matériau massif^[17]. Les propriétés des QDs peuvent ainsi être contrôlées en faisant varier la taille et la forme de ces QDs, ainsi qu'en le passivant avec des ligands.

Une multitude d'études expérimentales et un certain nombre d'études théoriques concernant la synthèse, la caractérisation, la modification et l'utilisation des QDs II-VI pour des applications spécifiques ont été menées au cours des dernières décennies. Parmi les QDs II-VI figurent notamment CdSe, CdS, CdTe, ZnS, HgTe, mais aussi des structures de type noyau-enveloppe (*core-shell*), telles que CdS/ZnS ou CdTe/CdS^{[11] [19] [20]}. L'efficacité quantique élevée, l'étroitesse des pics d'émission, la dépendance de la longueur d'onde vis-à-vis de la taille et l'excellente stabilité des QDs II-VI font d'eux des matériaux idéaux pour diverses applications^[18].

L'un des QDs II-IV les plus étudiés est CdSe. Bien qu'il présente une toxicité non négligeable ^[21], il connaît un véritable succès pour plusieurs raisons. La synthèse de CdSe est relativement aisée et peut être bien contrôlée. Selon la taille des QDs de CdSe, ceux-ci peuvent émettre dans tout le domaine du visible. De plus, pour une longueur d'onde visée, le pic d'émission est étroit (couleur pure), et l'intensité de la luminosité, ainsi que le rendement quantique, sont élevés. Les QDs de CdSe possèdent également une grande photostabilité ^{[16] [22] [23]}. Ce travail est d'ailleurs consacré au CdSe, et indirectement à ses analogues CdS et CdTe. La suite de cette introduction sera donc centrée sur ce type de nanoparticules.

Le champ d'application des QDs nus et passivés de CdSe, CdS et CdTe est très vaste et diversifié ^[10]. Il englobe les dispositifs d'émission de lumière (diodes, laser, etc.), les cellules photovoltaïques, les calculateurs quantiques et des applications biomédicales ^{[18] [24] [25] [26]}. Parmi ces dernières, citons la création d'anticoagulants ^[27], l'administration de médicaments ^{[28] [29]}, ainsi que la détection par biomarquage et le traitement de cellules tumorales ^{[11] [15] [19]}. Notons que ce sont ces deux dernières applications qui motivent particulièrement les recherches menées au CITOS.

Afin d'optimiser au mieux les QDs de CdSe en fonction de l'application ciblée, il est nécessaire de comprendre leurs mécanismes de nucléation et de croissance. Une bonne compréhension de ces mécanismes permet en effet un meilleur contrôle de la taille, de la forme, et donc des propriétés qui en résultent ^[30]. Cependant, ces mécanismes ne sont pas très bien connus et peu d'études théoriques quantiques y sont consacrées ^{[22] [31]}. En revanche, il y a davantage de travaux qui rapportent l'identification de composés intermédiaires de synthèse par spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire (RMN du ¹H, ¹³C et ³¹P). L'effet du solvant employé, ainsi que l'influence des conditions de température et de pression, doivent également être pris en compte pour décrire au mieux la synthèse de CdSe. Une bonne connaissance de l'influence des ligands sur la structure électronique est également nécessaire pour comprendre le mécanisme de croissance de CdSe, mais également pour une fonctionnalisation adaptée selon l'application désirée ^[30]. Ces raisons motivent les études quantiques réalisées au cours de ce travail.

1.3.2. Quantum dots de CdSe

1.3.2.1. Structures d'intérêt

De manière générale, lors d'une synthèse de QDs colloïdaux, ceux-ci ne sont pas tous constitués du même nombre d'atomes. En effet, la majorité des synthèses ne permet pas de contrôler précisément la stoechiométrie, ni le nombre de ligands liés aux QDs colloïdaux. Seule la valeur moyenne de la taille est contrôlée. Puisque les études de chimie quantique requièrent initialement une valeur précise de la charge totale du système, ainsi du nombre précis d'atomes qui le constituent, nous nous sommes intéressés à des nanocristaux de composition stoechiométrique donnée. Ainsi, nous désignerons par Cd_nSe_n les nanocristaux composés de n atomes de cadmium et de n atomes de sélénium. Le nombre d'atomes considéré est important, car comme présenté au point 1.2.1, les propriétés des QDs dépendent sensiblement de leur taille, et donc de leur nombre d'atomes. Par ailleurs, il existe des structures dites «magiques», qui comportent un nombre particulier d'atomes. Elles se caractérisent expérimentalement par des pics étroits à des positions persistantes et isolées sur des spectres d'absorption UV-visible. Parallèlement, la spectrométrie de masse révèle une grande stabilité de ces composés. Les petites structures magiques les plus étudiées ^{[32] [33]} sont Cd₁₃Se₁₃, Cd₃₃Se₃₃ et Cd₃₄Se₃₄.

Le $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ gagne particulièrement l'attention des études quantiques car, au-delà des caractéristiques présentées au paragraphe précédent, il s'agit de la plus petite nanostructure qui s'apparente le plus à la structure microscopique du cristal de CdSe^[32]. Elle a une forme quasi-sphérique et est énergétiquement très stable^[33]. Bien que la structure de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ ne soit pas autant similaire à celle du cristal microscopique, nous nous y sommes davantage intéressés au cours de ce travail. En effet, le $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ comporte presque trois fois plus d'atomes que le $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$, les temps de calculs qui s'y rapportent sont donc beaucoup plus longs. Compte tenu du temps imparti pour la réalisation de ce travail et de la puissance des ordinateurs employés, nous nous sommes dirigés vers l'étude de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$. De plus, il s'agit d'une structure très stable, qui est vraisemblablement une structure clé lors de la croissance des QDs que nous avons investiguée. Trois géométries différentes de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ seront envisagées^{[32][34][35]}. Notons que l'étude de nanoparticules de plus grande taille requière des temps de calcul qui dépassent le temps imparti à ce mémoire. Pour les nanoparticules dont la taille est de plusieurs nanomètres, il faut en outre recourir à des méthodes semi-empiriques^[36], ou à l'implémentation de la DFT avec des conditions périodiques utilisées en physique des matériaux^[31].

1.3.2.2. Synthèse de CdSe

Diverses méthodes de synthèse de CdSe ont été rapportées. D'une part, il y a les synthèses en «batch»^{[17][37]}, qui sont de types divers^[32]: sonochimie, irradiation micro-onde, réaction monotope, etc. Et d'autre part, il y a les synthèses microfluidiques^{[2][9][10]}. L'un des premiers précurseurs employés pour la synthèse de CdSe était le $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, qui est toxique, volatile et pyrophorique^{[31][37]}. Des alternatives plus douces employant du perchlorate ou du diacétate de cadmium ont ensuite vu le jour. Puisque la communauté scientifique tente de se diriger vers une chimie verte, l'emploi d'eau comme solvant gagne en popularité. Dans de telles conditions, du sélénium avec un oxyde de phosphine, OPR_3 , où R est souvent une longue chaîne alkyle, sont souvent employés^[17].

Comme mentionné au point 1.2, ce travail est mené parallèlement aux synthèses microfluidiques en flux continu réalisées au CiTOS. Contrairement à la majorité des synthèses en «batch», elles permettent un très bon contrôle cinétique de la synthèse de CdSe grâce à des températures et des pressions, pouvant être extrêmes, qui sont finement ajustables. Les synthèses réalisées au CiTOS ont lieu en milieu aqueux à pH basique ($\text{pH} \approx 9-10$), avec de l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA) utilisé comme stabilisant. Les réactifs utilisés sont du diacétate de cadmium ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$) et de la $\text{X}=\text{TCEP}$, où X est un chalcogénure ($\text{X}=\text{Se}, \text{S}$ ou Te) et TCEP de la tris(2-carboxyéthyl)phosphine. Très peu de synthèses réalisées de cette manière et dans de telles conditions sont rapportées dans la littérature^{[2][19][38]}, et aucune d'elles ne s'accompagne d'une étude théorique approfondie. Il existe néanmoins des études quantiques qui étudient la synthèse de CdSe dans des conditions semblables. Citons l'article de Liu *et al.*^[39] sur lequel nous nous sommes appuyés. Il s'intéresse au mécanisme de nucléation de CdSe avec du diacétate de cadmium, du sélénure de triméthylphosphine et un solvant organique apolaire.

1.3.2.3. Paramètres influençant la structure et la synthèse de CdSe

Premièrement, notons que la cinétique de la synthèse des QDs est influencée par la température et la pression auxquelles elle est opérée. Il est important de prendre en compte leurs influences car elles régissent partiellement la taille, la forme et donc les propriétés électro-optiques des QDs [32].

Deuxièmement, il est important d'inclure les effets du solvant dans les modèles théoriques. En effet, la géométrie, la structure électronique et les interactions d'un QD avec des ligands peuvent fondamentalement changer selon la nature du solvant. A titre d'exemple, notons que l'emploi d'un solvant polaire, tel que l'eau, influence grandement la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires frontières (*gap* HOMO-LUMO) [18] [30]. Il en résulte un déplacement des pics dans les spectres d'absorption UV-visible. Un solvant polaire influence également les énergies de liaison d'un QD avec les ligands qui le passivent [16].

Troisièmement, penchons-nous sur le rôle des ligands. Ils suscitent beaucoup d'intérêt car ils permettent de conférer un caractère multifonctionnel à la nanoparticule. Tout d'abord, les ligands interviennent dans la synthèse des QDs. Ils facilitent la croissance des QDs et régulent leur morphologie [23] [31] [40]. Dès lors, grâce à une meilleure compréhension des interactions entre les QDs et les ligands employés lors de la synthèse, il sera possible de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de cette synthèse. Par ailleurs, les ligands coordonnent de façon optimale les atomes présents à la surface des nanoparticules. Par conséquent, ils empêchent la coalescence des QDs entre eux, les stabilisent, et facilitent leur solubilité en régissant leurs interactions avec le solvant [22] [37] [41]. Outre leurs impacts sur les structures électroniques et les propriétés optiques des QDs, les ligands influencent aussi les phénomènes de transfert de charge et de *blinking* [22] [25] [32] [40] [41]. Mais nous ne nous pencherons pas sur ces phénomènes. La fonctionnalisation des QDs permet de les coupler entre eux [42], de les coupler à des complexes organométalliques [43] [44], de les lier à des molécules organiques [24] [25] [30] [31] [45], ou encore à des macromolécules biologiques (bases nucléiques et acides aminés par exemple) [18] [35]. Les ligands organiques les plus étudiés sont les oxydes de phosphine, les amines, les thiols, les acides carboxyliques et acétique (déprotonnés) [24]-[26] [30] [31] [45]. Dans le cadre de ce travail, et dans la continuité de l'étude du mécanisme de synthèse avec du diacétate de cadmium, nous nous sommes intéressés à l'influence des ligands de type acétate et acétate de cadmium [40] [46] sur le Cd₁₃Se₁₃. Nous nous sommes inspirés des travaux de Kilina *et al.* [46]. Finalement, signalons que bien que les ligands jouent des rôles avantageux selon certains aspects, ils introduisent parfois des effets indésirables et/ou complexes et mal compris. À titre d'exemple, citons les mécanismes d'échange de ligands à la surface des QDs, ou encore les problèmes qui surviennent suite à la persistance d'une couche de ligands autour des QDs après leur synthèse. Dans ce cas, les ligands organiques forment un film autour du QD, faisant du système un isolant électrique, alors que le QD est lui-même semi-conducteur [37].

1.4. Études menées

Les études menées peuvent être subdivisées en deux parties. La première et majeure partie vise à établir le chemin réactionnel de la synthèse des quantum dots de CdSe dans les conditions de la synthèse microfluidique énoncées au point 1.3.2.3. Deux voies sont envisagées et comparées. Chacune d'elles implique du séléniure de TCEP et un anion acétate comme réactifs. La première et la seconde voies considèrent respectivement du monoacétate et du diacétate de cadmium comme troisième réactif. De plus, la stabilité relative des espèces impliquées a été évaluée en fonction des variations de température et de pression.

Dans la continuité de la première partie, la seconde est consacrée à l'étude des structures de Cd_nSe_n où $n=2, 13$ et 33 . Nous nous sommes davantage intéressés à la structure de $Cd_{13}Se_{13}$. L'interaction de $Cd_{13}Se_{13}$ avec des ligands de type acétate et monoacétate de cadmium fût étudiée en terme de stabilité, ainsi qu'au travers de caractéristiques relatives à la spectroscopie d'absorption UV-visible.

2. MÉTHODES

L'ensemble des études rapportées a été réalisé grâce à la suite de programmes de chimie quantique Gaussian09^[1]. Il s'agit d'un des programmes les plus utilisés en chimie quantique. Les grands principes et les concepts sur lesquels il repose et qu'il exploite sont détaillés dans les sous-sections suivantes. Avant d'aborder ceux-ci, rappelons les deux méthodes de champ moyen (ou *mean field*) principales en chimie quantique permettant de calculer les propriétés électroniques d'un système. D'une part, la méthode de Hartree-Fock (HF), qui est une méthode *ab initio*. Et d'autre part, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT pour *density functional theory*), qui est une méthode semi-empirique. Les études de ce travail furent réalisées en utilisant l'implémentation de Kohn-Sham de la DFT.

2.1. Équation stationnaire de Schrödinger

En chimie quantique, un système doté de n électrons et m noyaux, et dépourvu d'interaction dépendante du temps, est décrit en résolvant l'équation stationnaire (ou indépendante du temps) de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{tot}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien stationnaire, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde stationnaire, E^{tot} est l'énergie totale du système, et où les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} désignent respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux. La fonction $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est une fonction propre de \hat{H} et E^{tot} en est la valeur propre correspondante. L'Hamiltonien stationnaire s'écrit (en unités atomiques)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_\alpha^m \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_\alpha^{m-1} \sum_{\beta>\alpha}^m \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_\alpha^m \sum_i^n \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^m \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2)$$

où i et j sont les indices relatifs aux électrons, et α et β sont ceux relatifs aux noyaux. Le Laplacien est noté ∇_i^2 . Les nombres atomiques sont désignés par Z et les masses nucléaires par M . Le premier et le deuxième termes décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'énergie cinétique des noyaux. Le troisième terme est l'énergie potentielle de répulsion Coulombienne entre les noyaux. L'énergie potentielle d'attraction Coulombienne entre les électrons et les noyaux est reprise par le quatrième terme. Enfin, le cinquième terme est l'énergie potentielle de répulsion Coulombienne entre les électrons.

2.2. Approximation de Born - Oppenheimer

Afin de résoudre l'équation 2.1., il est possible de découpler les mouvements des noyaux et des électrons. Ce découplage résulte de l'approximation de Born et Oppenheimer (BO). Celle-ci repose sur la différence entre les masses de l'électron et du proton ($M_{\text{proton}} \approx 1836m_{\text{electron}}$). Les électrons se déplacent très rapidement par rapport aux noyaux car ils possèdent une masse beaucoup plus faible. Dès lors, il est permis de traiter séparément le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ainsi, l'approximation de

BO considère, d'une part, que les électrons sont soumis au potentiel statique des noyaux. D'autre part, elle considère que les noyaux se déplacent dans un potentiel électrostatique moyen dû aux mouvements rapides des électrons.

En tenant compte de l'approximation de BO, l'équation 2.1 peut être séparée en deux équations individuelles, l'une pour les électrons et l'autre pour les noyaux. La fonction d'onde de l'équation 2.1, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, peut alors s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions d'ondes partielles

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \chi_n^{nucl}(\mathbf{R})\Phi_n^{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

où $\chi_n^{nucl}(\mathbf{R})$ et $\Phi_n^{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ sont respectivement les fonctions d'onde nucléaire et électronique, pour un état électronique n . La fonction d'onde nucléaire dépend des coordonnées nucléaires \mathbf{R} . La fonction d'onde électronique dépend des coordonnées électroniques \mathbf{r} , et dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires \mathbf{R} (ce qui est indiqué par la présence d'un point-virgule). L'équation de Schrödinger électronique, c'est-à-dire pour une géométrie fixe des noyaux, est

$$\hat{H}^{elec}\Phi_n^{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_n^{elec}\Phi_n^{elec}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

où E_n^{elec} est l'énergie électronique pour l'état électronique n , et \hat{H}^{elec} est l'opérateur hamiltonien électronique tel que

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_\alpha^m \sum_i^n \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

En considérant une fonction d'onde électronique normalisée, l'équation de Schrödinger nucléaire peut s'écrire sous la forme suivante

$$[\hat{T}_{nucl}(\mathbf{R}) + E_n^{elec}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nucl-nucl}(\mathbf{R})]\chi_n^{nucl}(\mathbf{R}) = E_{nv} \chi_n^{nucl}(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

où \hat{T}_{nucl} correspond à l'énergie cinétique des noyaux, et $\hat{V}_{nucl-nucl}$ à l'énergie potentielle de répulsion Coulombienne entre les noyaux. L'indice « v » désigne les nombres quantiques de vibration, de rotation et de translation, et l'indice « n » désigne l'état électronique. E_{nv} est l'énergie totale dans le cadre de l'approximation de BO. Elle inclut les énergies vibrationnelle, rotationnelle, translationnelle et électrique.

2.3. Méthode des variations

Il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un système d'atomes multi-électroniques. Par conséquent, il existe des méthodes d'approximation qui permettent de résoudre cette équation. La méthode la plus utilisée dans les calculs de structure électronique moléculaire est la méthode des variations. Elle est basée sur le principe variationnel, dont l'énoncé est le suivant :

La valeur moyenne de l'Hamiltonien du système pour toute fonction Φ qui satisfait aux conditions aux limites du problème (qui est une fonction d'onde physiquement acceptable) obéit à l'inégalité suivante :

$$E_{\Phi} = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_{exacte} \quad (2.7)$$

où E_{exacte} est l'énergie exacte de l'état fondamental du système, c'est-à-dire l'énergie propre qui correspond à la fonction propre de l'état fondamental. L'égalité au sein de l'équation 2.7 est obtenue si, et seulement si, $|\Phi\rangle$ est le vecteur propre de \hat{H} avec la valeur propre E_{exacte} . Communément, $|\Phi\rangle$ et E_{Φ} sont appelées respectivement fonction et énergie d'essai.

2.4. Structure électronique

Comme mentionné au début de ce point 2, deux grandes méthodes de structure électronique sont utilisées pour résoudre l'équation stationnaire de Schrödinger dans l'approximation du champ moyen : la méthode de Hartree-Fock (HF), et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces deux méthodes reposent sur l'approximation de BO présentée dans la section 2.2. Dans un premier temps, nous allons rappeler brièvement les idées de la méthode HF. Dans un second temps, nous dresserons une description de la méthode de la DFT, et nous la comparerons à celle de HF. Cela permettra de mieux comprendre cette théorie qui est utilisée dans le cadre de ce travail. Finalement, une brève description de la DFT dépendante du temps (TD-DFT), qui permet de calculer les énergies des états électronique excités et les spectres d'absorption UV-Vis, sera présentée. L'ensemble des explications fournies sont essentiellement extraites des références [47] et [48].

2.4.1. Méthode de Hartree-Fock

2.4.1.1. Déterminant de Slater

Penchons-nous sur la résolution de l'équation électronique stationnaire de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de BO mais en ne considérant pas les effets relativistes. La fonction d'onde poly-électronique décrivant le système doit être antisymétrique (changer de signe) par rapport à l'échange de toutes les coordonnées (spatiales et de spin) de deux électrons (Principe de Pauli pour les fermions). Le point de départ est de considérer comme fonction d'onde d'essai pour la fonction d'onde poly-électronique un seul déterminant, appelé déterminant de Slater, qui satisfait la propriété d'antisymétrie par rapport à l'échange des coordonnées, imposée par le principe de Pauli. Les colonnes

d'un déterminant de Slater sont construites au moyen de fonctions d'onde mono-électroniques, des orbitales, et les lignes le sont au moyen des coordonnées des électrons. Chaque orbitale est le produit d'une orbitale spatiale avec une fonction de spin (α ou β), et porte ainsi le nom de spin-orbitale (ϕ_i). Considérons un système de n électrons, et remplissons les spin-orbitales en suivant le principe «Aufbau» (occupation des orbitales de plus basses énergies en premier lieu, chacune avec un électron α et un électron β). Le déterminant de Slater de ce système à couches fermées est alors un déterminant de dimension $n \times n$ donné par

$$\Phi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

où τ_i représente les coordonnées spatiales et le nombre quantique de spin de l'électron i .

En considérant la fonction d'essai comme un seul déterminant de Slater, la corrélation électronique est négligée. En d'autres termes, la répulsion électron-électron est incluse seulement comme effet moyen.

2.4.1.2. Equations de Hartree-Fock

a) Énergie de Hartree-Fock

Les spin-orbitales moléculaires optimales sont obtenues en résolvant les équations de Hartree-Fock. Ce sont les φ_i qui minimisent l'énergie pour une fonction d'onde poly-électronique totale représentée par un seul déterminant de Slater. Pour une fonction d'onde normalisée, le dénominateur de l'équation du principe variationnel (équation. 2.7) est égal à 1, on obtient donc

$$E_\Phi = \langle \Phi^{elec} | \hat{H}^{elec} | \Phi^{elec} \rangle \quad (2.9)$$

En notant $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i| = r_{i\alpha}$ et $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = r_{ij}$ pour alléger l'équation 2.5, l'Hamiltonien électronique \hat{H}^{elec} s'écrit

$$\hat{H}^{elec} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_\alpha^m \sum_i^n \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}}}_{\text{mono-électronique}} + \underbrace{\sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{bi-électronique}} \quad (2.10)$$

Il peut être scindé en deux parties : une partie qui regroupe les termes mono-électroniques et une partie qui regroupe les termes bi-électroniques, tel que

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}_i + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \hat{g}_{ij} \quad (2.11)$$

Dès lors, l'énergie de HF, E_{HF} , est donnée par

$$E_{\text{HF}} \equiv E_{\Phi} = \langle \Phi^{\text{elec}} | \hat{H}^{\text{elec}} | \Phi^{\text{elec}} \rangle = \left\langle \Phi^{\text{elec}} \left| \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \right| \Phi^{\text{elec}} \right\rangle + \left\langle \Phi^{\text{elec}} \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^n \hat{g}_{ij} \right| \Phi^{\text{elec}} \right\rangle \quad (2.12)$$

Regardons à présent plus en profondeur les expressions respectives des parties mono-électronique et bi-électronique.

• Partie mono-électronique

En utilisant l'expression du déterminant de Slater en spin-orbitales, et en considérant que l'électron 1 est dans la spin-orbitale φ_1 nous avons

$$\left\langle \Phi^{\text{elec}} \left| \sum_i^n \hat{h}_i \right| \Phi^{\text{elec}} \right\rangle = \sum_i^n \langle \varphi_i(1) | \hat{h}_i | \varphi_i(1) \rangle = \sum_i^n h_{ii}$$

avec

$$h_{ii} = \int \varphi_i(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^m \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) \varphi_i(1) d\tau_1 \quad (2.13)$$

où τ_1 désigne les coordonnées spatiales et de spin de l'électron 1. L'opérateur \hat{h}_i ne dépend pas des coordonnées de spin et h_{ii} est l'énergie d'un électron dans l'orbitale φ_i au sein du potentiel de tous les électrons.

• Partie bi-électronique

En utilisant l'expression du déterminant de Slater en spin-orbitales, nous avons

$$\left\langle \Phi^{\text{elec}} \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^n \hat{g}_{ij} \right| \Phi^{\text{elec}} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^n \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} [\varphi_i(1) \varphi_j(2) - \varphi_j(1) \varphi_i(2)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.14)$$

Les intégrales de l'équation 2.15 contiennent chacune deux termes et peuvent être séparées en deux intégrales : une intégrale de Coulomb, notée J_{ij} , et une intégrale d'échange, notée K_{ij} , telles que

$$\int \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1)\varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = \int |\varphi_i(1)|^2 \frac{1}{2} |\varphi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = J_{ij} \quad (2.15)$$

et

$$\delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \int \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2)\varphi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 = K_{ij} \quad (2.16)$$

L'intégrale de Coulomb J_{ij} s'interprète classiquement comme la répulsion entre les densités électroniques des spin-orbitales φ_i et φ_j . En revanche, l'intégrale d'échange K_{ij} est un terme purement quantique. Il provient du fait que la fonction d'onde poly-électronique totale doit être antisymétrique (changer de signe) par rapport à l'échange de toutes les coordonnées (spatiales et de spin) de deux électrons. Si les électrons 1 et 2 considérés dans l'intégrale d'échange sont de spins opposés, alors cette intégrale est nulle. De plus, nous avons les relations suivantes

$$J_{ii} = K_{ii} ; J_{ij} = J_{ji} ; K_{ij} = K_{ji} \quad (2.17)$$

En utilisant ces relations et les expressions de J_{ij} et de K_{ij} , l'énergie de HF, E_{HF} , présentée à l'équation 2.12, peut finalement s'écrire

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^n + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

Cette expression de E_{HF} est valable aussi bien pour un nombre pair que pour un nombre impair d'électrons. Dans le cas d'un nombre pair d'électrons, qui est le cas des systèmes étudiés dans ce travail, chaque orbitale spatiale est doublement occupée. Puisque les orbitales spatiales pour les spins α et β sont identiques, nous pouvons simplifier grandement les équations. Dans ce cas, on parle d'énergie restreinte de HF, E_{RHF} , qui est donnée par

$$E_{\text{RHF}} = \sum_{i=1}^{n/2} 2h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.19)$$

b) Équations de Fock

Le but à présent est de déterminer les orbitales moléculaires spatiales (OMs) qui minimisent E_{RHF} , ce qui revient à résoudre les équations intégro-différentielles suivantes

$$\frac{\partial E_{\text{RHF}}}{\partial \varphi_i} = \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[\sum_{i=1}^{n/2} 2h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] = 0 \quad (2.20)$$

où $n/2$ est le nombre de OMs. Ces équations différentielles mènent aux équations de Hartree-Fock. Ce sont des équations mono-électroniques. Pour un système à couches fermées, elles s'écrivent

$$\hat{F}_i(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \quad (2.21)$$

avec

$$\hat{F}_i(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.22)$$

où la somme est effectuée sur les OMs occupées, qui sont données par la solution numérique du système des $n/2$ équations couplées.

c) Opérateur de Fock

L'opérateur de Fock (équation 2.22) est un opérateur mono-électronique, puisqu'il correspond à une somme d'opérateurs mono-électroniques. En effet, d'une part $\hat{h}(1)$, qui est donné par

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (2.23)$$

est un opérateur mono-électronique. Et d'autre part, les opérateurs de Coulomb et d'échange, $\hat{J}_j(1)$ et $\hat{K}_j(1)$, sont aussi formellement des opérateurs mono-électroniques, et correspondent à

$$\hat{J}_j(1) \varphi(1) = \varphi(1) \int \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(2)|^2 d\tau_2 \quad (2.24)$$

et

$$\hat{K}_j(1) \varphi(1) = \varphi(1) \int \frac{\varphi_j^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} \tau_2 \quad (2.25)$$

Mais $\hat{J}_j(1)$ et $\hat{K}_j(1)$ dépendent de leurs propres solutions, les OMs. Les équations de Fock constituent donc un système d'équations couplées qui doit être résolu de manière itérative puisque les opérateurs dépendent des solutions.

d) Champ auto-cohérent

Regardons plus détail les équation 2.21 et 2.22. L'opérateur $\hat{h}(1)$ correspond à l'opérateur d'un électron (1) dans le champ Coulombien des noyaux. Et $\sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1))$, est le champ effectif, qualifié aussi de moyen ou d'auto-cohérent (*self-consistent field* en anglais), que subit cet électron et qui résulte de la présence des autres électrons. Nous le désignerons par v_{HF} . Nous avons ainsi réussi à simplifier l'équation poly-électronique de Shrödinger en la remplaçant par un système d'équations

couplées mono-électroniques, les équations de Fock. La résolution itérative des équations de Fock se termine lorsque la solution a convergé, c'est-à-dire lorsque les solutions de deux itérations successives sont les mêmes. La valeur du champ moyen v_{HF} ne varie alors plus.

e) Expression de l'énergie de Hartree-Fock pour un système à couches fermées en tant que fonction des énergies des OMs

L'énergie de la OM i , notée ε_i , est déterminée par l'équation de Hartree-Fock (2.21), telle que

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^*(1) \hat{F}_i(1) \varphi_i(1) d\tau_1 \quad (2.26)$$

ou

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.27)$$

En sommant sur les énergies de toutes les OMs occupées, on obtient

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \left[\sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (2.28)$$

L'énergie E_{RHF} d'un système à couches fermées avec deux électrons par orbitale, est donc égale à

$$E_{\text{RHF}} = \sum_{i=1}^{n/2} 2h_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.29)$$

La valeur de E_{RHF} est utilisée pour construire les surfaces d'énergies potentielles, qui sont présentées au point 2.5.

2.4.1.3. Equations de Hall-Roothaan et approximation LCAO

a) Approximation LCAO

À l'origine, les orbitales de HF étaient calculées numériquement, et les résultats exprimés comme une table de valeurs de φ_i en différents points de l'espace. En 1951, Hall et Roothaan montrèrent que la manière la plus appropriée d'exprimer les orbitales moléculaires de HF était de les décrire au moyen de fonctions de base, linéairement indépendantes mais pas nécessairement orthogonales. Puisque les molécules sont faites d'atomes, il convient d'utiliser comme fonctions les orbitales atomiques (OAs). Il s'agit de la méthode LCAO, acronyme anglais de *linear combination of atomic orbitals*. L'OM φ_i s'écrit alors

$$\varphi_i(1) = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s(1) \quad (2.30)$$

où c_s est le coefficient correspondant à l'orbitale atomique χ_s . Si les OAs forment une base complète, alors aucune approximation n'est réalisée, et la valeur limite de l'énergie de HF est atteinte. Mais il faut considéré un nombre (quasi) infini d'orbitales pour former une base complète. Par conséquent, en pratique, la base est tronquée en ne considérant qu'un nombre fini, b , d'orbitales. Dès lors, la limite de HF n'est atteinte que de manière approchée.

b) Matrice de Fock

Le système d'équations couplées donnant les OMs (décrites au point 2.4.1.2), peut se réécrire sous la forme d'une matrice exprimée dans la base des OAs χ_s . Pour un nombre fini b de OAs, on construit la matrice de Fock, \mathbf{F} , de dimension $b \times b$. Les élément F_{rs} de cette matrice sont tels que

$$F_{rs} = \int \chi_r(1) \hat{F}(1) \chi_s(1) d\tau_1 \quad (2.31)$$

où «r» et «s» indexent les OAs. Ils correspondent à la somme de trois termes

$$\begin{aligned} F_{rs} &= \int \chi_r(1) \left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{f}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \chi_s(1) d\tau_1 \\ &= h'_{rs} + 2 \sum_{j=1}^{n/2} \int \chi_r(1) \left[\varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right] \chi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{j=1}^{n/2} \int \chi_r(1) \left[\varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \right] \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.32)$$

où h'_{rs} est une intégrale mono-électronique

$$h'_{rs} = \int \chi_r(1) \hat{h}(1) \chi_s(1) d\tau_1 \quad (2.33)$$

Afin d'obtenir une expression des intégrales bi-électroniques, les φ_j sont remplacées par leur développement LCAO

$$\varphi_j(1) = \sum_{s=1}^b c_{sj} \chi_s(1) \quad (2.34)$$

Dès lors, F_{rs} est donné par

$$F_{rs} = h'_{rs} + 2 \sum_j^{n/2} \sum_t^b \sum_u^b \left[2c_{tj}c_{uj} \int \chi_r(1)\chi_t(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_u(1)\chi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \right] - c_{tj}c_{uj} \int \chi_r(1)\chi_t(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_u(1)\chi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.35)$$

Pour d'alléger les écritures, il convient d'employer une écriture simplifiée des intégrales bi-électroniques, telle que

$$(rs|tu) = \int \chi_r(1)\chi_t(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_u(1)\chi_s(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.36)$$

L'élément F_{rs} de la matrice de Fox s'écrit alors

$$F_{rs} = h'_{rs} + \sum_j^{n/2} \sum_t^b \sum_u^b c_{tj}c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (2.37)$$

c) Matrice de la densité électronique

De manière analogue à la matrice de Fock, la matrice de la densité électronique, \mathbf{P} , est une matrice de dimension $b \times b$. Les éléments de \mathbf{P} , notés P_{rs} , sont définis pour les OMs occupées, et sont donnés par

$$P_{rs} = \sum_j^{n/2} c_{rj}c_{sj} \quad (2.38)$$

où «r» et «s» indexent les OAs, et «j» indexe les OMs occupées.

Dans l'approximation LCAO, les fonctions de bases sont centrées sur les atomes de la molécule. Les éléments diagonaux de \mathbf{P} donnent donc la densité électronique sur chaque atome, alors que les éléments non diagonaux donne la densité électronique entre les atomes (indice de liaison).

Afin de bien comprendre ce qu'est une densité de probabilité électronique pour un électron (la densité mono-électronique), considérons un système de n électrons, pour lequel l'électron i est dans l'élément de volume $dx_i dy_i dz_i$ centré en (x_i, y_i, z_i) , et doté d'un nombre quantique de spin $m_{s,i}$. La probabilité par unité de volume de trouver un électron au sein de l'élément de volume $dx dy dz$ centré en (x, y, z) est égale à

$$\rho(x, y, z) = n \sum_{\substack{\text{tous} \\ \text{les } m_s}} \int \dots \int |\Phi(x, y, z, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n, m_{s,1}, \dots, m_{s,n})|^2 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n \quad (2.39)$$

ou en notation vectorielle

$$\rho(\mathbf{r}) = n \sum_{\substack{\text{tous} \\ \text{les } m_s}} \int \dots \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s,1}, \dots, m_{s,n})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n \quad (2.40)$$

$\rho(\mathbf{r})$ est la densité de probabilité électronique pour un électron. Elle joue un rôle capital dans la DFT, nous y reviendrons au point 2.4.3.

d) Équations de Hall-Roothaan

L'utilisation de l'approximation LCAO dans les équations de HF mène aux équations aux valeurs propres de Hall-Roothaan suivantes

$$\hat{F}(1) \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s(1) = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s(1) \quad (2.41)$$

Afin d'obtenir une forme matricielle de ces équations, multiplions le terme de droite de l'équation 3.40 par $\chi_r(1)$ et intégrons sur les coordonnées de l'électron 1

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \int \chi_r(1) \hat{F}(1) \chi_s(1) d\tau_1 = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \int \chi_r(1) \chi_s(1) d\tau_1 \quad (2.42)$$

avec $r=1, 2, \dots, b$. Définissons la matrice de recouvrement \mathbf{S} , de dimension $b \times b$, dont les éléments sont donnés par

$$S_{rs} = \int \chi_r(1) \chi_s(1) d\tau_1 \quad (2.43)$$

et tels que

$$S_{rr} = 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq S_{rs} \leq 1$$

À partir de b fonctions de base, on peut construire b MOs en résolvant l'équation matricielle aux valeurs propres généralisée suivante

$$\mathbf{Fc} = \varepsilon \mathbf{Sc} \quad (2.44)$$

où \mathbf{F} est la matrice de Fock ($b \times b$), \mathbf{c} est la matrice des coefficients LCAO ($b \times b$), \mathbf{S} est la matrice de recouvrement ($b \times b$), et $\boldsymbol{\epsilon}$ est la matrice diagonale des énergies respectives des MOs ($b \times b$).

e) Résolution des équations de Hall-Roothaan

Décrivons à présent les grandes étapes de la procédure de résolution des équations de Hall-Roothaan, appelée aussi procédure SCF. Premièrement, les intégrales mono-électroniques (h'_{rs}) et bi-électroniques ($rs|tu$) sont calculées en utilisant les b fonctions de base $\{\chi_s\}$ à une géométrie donnée fixe des noyaux. Deuxièmement, un premier jeu de coefficients LCAO est supposé et utilisé pour construire la matrice de Fock, \mathbf{F} , au départ des éléments de matrice calculés à la première étape. La matrice \mathbf{F} est ensuite diagonalisée, ce qui permet de générer un nouveau jeu de coefficients LCAO plus adéquat. La procédure est répétée jusqu'à ce que la solution converge.

2.4.2. Base d'orbitales atomiques et pseudo-potentiel

2.4.2.1. Base d'orbitales atomiques

La forme analytique des AOs employées dans l'approximation LCAO n'est pas celle des AOs des atomes hydrogénoïdes. La forme analytique est simplifiée afin de réduire le temps de calcul nécessaire pour calculer les intégrales bi-électroniques ($rs|tu$). La partie nodale des orbitales est négligée.

La forme analytique la plus simplifiée des OAs est celle des orbitales STO (*Slater type orbitals*). Une orbitale STO est le produit d'une exponentielle décroissante $\exp(-\zeta r)$, où r est la distance par rapport au noyau, par une fonction qui décrit la partie angulaire.

Les orbitales GTO (*Gaussian type orbitals*) sont une version approchée des STO. L'exponentielle décroissante est décrite par une combinaison linéaire de gaussiennes. Le recouvrement, ainsi que d'autres intégrales, sont plus aisément calculables avec des fonctions de base gaussiennes. Cela offre un gain de temps de calcul. Actuellement, il existe une multitude de bases composées de GTO. Les plus petites d'entre elles portent le nom de bases minimales. Elles sont construites seulement à partir des OAs occupées dans les atomes qui constituent la molécule.

Les bases de J. Pople, ou bases à valence séparée, sont construites à partir de GTO. Cependant, elles traitent différemment les orbitales de valence et celles de cœur. En effet, contrairement aux électrons de cœur, les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons chimiques. Les orbitales de valence sont exprimées au moyen de plus d'une fonction de base. On parle alors de fonctions de bases double-, triple- ou quadruple- ζ . Elles sont généralement notées sous la forme $V-WXG$. Les informations sur les orbitales de cœur et de valence sont respectivement reprises avant et après le trait d'union. La lettre G symbolise le nom «gaussienne». Les formes $V-WXG$, $V-WXYG$, $V-WXYZG$ correspondent respectivement à des bases double-, triple- et quadruple- ζ . Afin d'illustrer ces propos, décrivons la base 6-31G. Il s'agit d'une base couramment employée, elle l'est d'ailleurs pour les calculs réalisés au cours de ce travail. Le « 6 » signifie que chaque orbitale de cœur est décrite par une GTO, qui est une combinaison linéaire de 6 gaussiennes. Les deux chiffres après le traits d'union (« 3 » et « 1 ») signifient que les orbitales de valence (la 1s du H; et les 2s, 2p du Li - Ne) sont décrites par deux GTO différentes. L'une d'elles est une combinaison linéaire de 3 gaussiennes, et l'autre comporte une seule gaussienne.

Les bases minimales, ainsi que les multiple- ζ , ne décrivent pas la polarisation. Par conséquent, la description des liaisons interatomiques est biaisée. Lorsque deux atomes s'approchent en raison d'un changement de géométrie, la distribution spatiale des électrons dans les OAs des atomes est déformée par les interactions Coulombiennes avec les électrons présents dans les OAs de l'autre atome. Lorsque seules les OAs occupées dans les atomes sont utilisées pour construire la base, cette déformation conduit à une mauvaise description des densités électroniques.

Pour améliorer la flexibilité des bases, et ainsi prendre en compte la polarisation, les bases doivent être élargies en incluant des orbitales non occupées des atomes constitutifs de la molécule. Ces orbitales sont appelées fonctions de base de polarisation. Celles-ci sont les orbitales 3d sur les atomes lourds (Li à Ne). Elles sont symbolisées par «*» ou (d). Des orbitales 2p sur les atomes d'hydrogène peuvent également y être ajoutées. Ce qui est alors symbolisé par «**» ou (d,p). La base utilisée dans le cadre de ce travail est la 6-31G(d,p).

Afin de décrire les anions moléculaires ou des systèmes plus diffus, des orbitales sphériques de plus grande extension sont utilisées. Ce sont des fonctions de base diffuses. L'ajout d'une orbitale diffuse par orbitale de valence sur les atomes lourds (Li à Ne) est symbolisé par «+». L'ajout d'une orbitale diffuse supplémentaire sur l'atome d'hydrogène est symbolisé par «++».

2.4.2.2. Pseudo-potentiel

Au sein d'un atome lourd, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau, et ils ne jouent pas un rôle majeur dans la réactivité et les liaisons du composé formé par cet atome lourd. Par conséquent, il est possible de les traiter différemment des électrons de valence. Pour ce faire, on utilise des pseudo-potentiels ou potentiels de cœur effectifs (ECP pour *effective core potentials*). Ils traitent de manière semi-empirique les électrons de cœur des atomes lourds. Grâce à l'utilisation de pseudo-potentiels, les intégrales d'échange et de corrélation des électrons de cœur ne sont pas calculées. Cela permet de gagner du temps de calcul. Les ECP considèrent l'influence du noyau et des électrons de cœur sur les électrons de valence. Les orbitales de base ainsi obtenues sont des orbitales gaussiennes pour les électrons de valence.

Par ailleurs, plus un atome est lourd, plus les effets relativistes y sont marqués. Les effets relativistes se manifestent par une contraction de la distribution de charge des électrons de cœur. Il en résulte un écrantage plus marqué de la charge du noyau. La procédure des pseudo-potentiels permet d'inclure ces effets relativistes. Les pseudo-potentiels relativistes sont notés RECP.

Au sein d'un système hybride organo-métallique, tous les électrons des atomes d'hydrogène et d'argon sont considérés. En revanche, les électrons des atomes métalliques sont traités au moyen de pseudo-potentiels. Généralement, les atomes qui sont plus lourds que l'argon, tels que le sélénium ou le tellure, sont généralement traités via des pseudo-potentiels.

Plusieurs types d'ECP ont été proposés. Ils diffèrent par le nombre d'électrons de valence actifs pris en compte, ainsi que par le degré d'inclusion des effets relativistes. Les pseudo-potentiels les plus utilisés en chimie quantique sont ceux de Los Alamos : LANL2MB qui est simple- ζ , et LANL2DZ qui est double- ζ . Notons que lorsqu'on utilise une base double- ζ pour les atomes légers (6-31G par exemple), il

est préférable d'utiliser également un pseudo-potential double- ζ pour les atomes lourds. La fonctionnelle B3LYP, ainsi que CAM-B3LYP, sont des fonctionnelles qui permettent de faire cette combinaison. C'est d'ailleurs le choix qui fut opté pour les calculs de ce travail.

2.4.3. Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans la méthode de HF, l'énergie électronique est déterminée à partir de la fonction d'onde poly-électronique Φ^{elec} et l'opérateur Hamiltonien, qui est décrit par des opérateurs mono-électroniques et bi-électroniques. Les calculs nécessaires pour déterminer l'énergie sont donc assez fastidieux. Par conséquent, l'idée d'un formalisme dans lequel l'énergie serait une fonction d'une grandeur plus simple que Φ^{elec} , idéalement une grandeur observable, émergea. C'est ainsi que naquit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec comme point de départ un théorème de Kohn et Hohenberg. Traditionnellement, les méthodes (post-)HF étaient considérées plus fiables que la DFT. Mais ces considérations ont évolué ces dernières années au vu de l'affinement des techniques implémentées en DFT.

2.4.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

La DFT prend racine avec un théorème de Hohenberg et Kohn qui dit que *l'énergie et toutes les autres propriétés d'une molécule dans son état fondamental sont uniquement déterminées par la densité de probabilité électronique $\rho(\mathbf{r})$* ^[47]. Dès lors, on peut dire que l'énergie électronique de l'état fondamental, E_0 , est une fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r})$, ce qu'on note

$$E_0 = E_0[\rho(\mathbf{r})] \tag{2.45}$$

Avant de poursuivre, rappelons ce qu'est une fonctionnelle. Une fonctionnelle $z = G[f]$ est une loi qui associe un nombre z à chaque fonction f . Elle n'est pas à confondre avec une fonction. Une fonction $y = f(x)$ est une loi qui associe au maximum un seul nombre y à chaque valeur de la variable indépendante x .

L'utilisation pratique de ce théorème se heurte à un obstacle de taille : la fonctionnelle $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ est inconnue. Le théorème ne nous dit pas comment calculer E_0 à partir de ρ , ni comment trouver ρ , sans d'abord trouver une première fonction d'onde électronique moléculaire de l'état fondamental.

2.4.3.2. Formalisme de Kohn-Sham

Kohn et Sham pallièrent l'obstacle énoncé au point précédent en mettant au point une méthode pratique permettant de trouver ρ et de calculer E_0 à partir de ρ . La méthode de Kohn-Sham (KS) utilise un système de référence fictif, qui est désigné par l'indice « f », contenant le même nombre d'électrons, n , que la molécule étudiée. Néanmoins, ce système de référence diffère de la molécule étudiée selon deux points. Premièrement, les électrons dans le système de référence n'interagissent pas les uns avec les autres. Deuxièmement, au sein du système de référence, chaque électron i ($i=1, 2, \dots, n$) subit une énergie potentielle $v_f(\mathbf{r}_i)$. La fonction v_f est la même pour chaque électron et est telle que la densité de

probabilité électronique dans le système de référence, ρ_f , est exactement égale à celle de l'état fondamental de la molécule réelle, c'est-à-dire $\rho_f = \rho$.

Puisque les électrons dans le système de référence n'interagissent pas entre eux, l'Hamiltonien du système de référence, \hat{H}_f , peut s'écrire sous la forme d'une somme d'hamiltoniens mono-électroniques

$$\hat{H}_f = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v_f(\mathbf{r}_i) \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.46)$$

où

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_f(\mathbf{r}_i) \quad (2.47)$$

est un Hamiltonien de Kohn-Sham. Afin de prendre en compte le spin et de respecter la condition d'antisymétrie, la fonction d'onde de l'état fondamental dans le système de référence est décrite par un déterminant de Slater de spin-orbitales. Chaque spin-orbitale correspond à un seul électron, et est le produit d'une orbitale spatiale, notée θ_i^{KS} , et d'une fonction de spin, α ou β . Les orbitales θ_i^{KS} , appelées orbitales de Kohn-Sham, sont les fonctions propres respectives des hamiltoniens de Kohn-Sham \hat{h}_i^{KS} . En notant ε_i^{KS} l'énergie de l'orbitale θ_i^{KS} , on obtient les équations aux valeurs propres de KS suivantes

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.48)$$

où chaque orbitale de KS contient deux électrons de spins opposés.

On peut montrer que la densité de probabilité ρ pour une fonction d'onde qui est un déterminant de Slater, ce qui est le cas de celle dans le système de référence, est la somme des probabilités de densité $|\theta_i^{KS}|^2$. Puisque $\rho = \rho_f$, on obtient

$$\rho = \rho_f = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.49)$$

2.4.3.3. Expression de l'énergie de Kohn-Sham

Nous allons à présent exprimer l'énergie électronique de la molécule dans son état fondamental, E_0 , selon le formalisme de Kohn-Sham. Rappelons que, bien que la molécule réelle ait la même densité de probabilité électronique que le système de référence, elle n'a pas la même énergie fondamentale. L'équation exacte de E_0 est donnée par

$$E_0 = \langle K_{0,f} \rangle + \langle V_{nucl-élec} \rangle + J + V_{nucl-nucl} + E_{xc}[\rho] \quad (2.50)$$

dont nous allons présenter la signification des différents termes.

- $\langle K_{0,f} \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne des électrons dans le système de référence. Sa valeur est déterminée à partir des orbitales de KS.
- $\langle V_{nucl-élec} \rangle$ est l'énergie potentielle moyenne d'attraction entre les électrons et les noyaux de la molécule. Sa valeur est déterminée à partir de la probabilité de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, calculée par l'équation 2.49.
- J est l'énergie classique de répulsion électronique qui a lieu entre des éléments de charge infinitésimaux d'un nuage électronique diffus hypothétique dont la probabilité de densité électronique est $\rho(\mathbf{r})$. La valeur de J est également déterminée à partir de $\rho(\mathbf{r})$.
- $V_{nucl-nucl}$ est l'énergie de répulsion internucléaire. Il s'agit d'une constante qui dépend des charges nucléaires et des distances internucléaires. La valeur de $V_{nucl-nucl}$ est déterminée pour la géométrie fixe des noyaux étudiée.
- $E_{xc}[\rho]$ correspond à l'énergie d'échange et de corrélation. Il s'agit d'une fonctionnelle de ρ définie par

$$E_{xc}[\rho] = \langle K_0 \rangle - \langle K_{0,f} \rangle + \langle V_{élec-élec} \rangle - J \quad (2.51)$$

$E_{xc}[\rho]$ apparaît comme la somme de deux différences. D'une part, $\langle K_0 \rangle - \langle K_{0,f} \rangle$ qui est la différence de l'énergie cinétique moyenne de la molécule et celle du système de référence. D'autre part, $\langle V_{élec-élec} \rangle - J$ qui est la différence entre l'énergie potentielle moyenne de répulsion inter-électronique et l'énergie classique de répulsion. Bien que les valeurs respectives de ces deux différences soient petites, elles ne sont pas nulles. En effet, la condition d'antisymétrie de la fonction par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons implique des «effets d'échange» sur l'énergie. La corrélation instantanée entre les mouvements des électrons implique, quant à elle, des «effets de corrélation» sur l'énergie.

L'équation 2.50 est une expression exacte de l'énergie électronique de la molécule. Cependant, la forme analytique exacte de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est inconnue. Il est donc nécessaire de l'approximer. Plusieurs techniques ont été proposées afin d'approcher cette fonctionnelle. Nous y reviendrons au point 2.4.3.4. Pour l'instant, supposons que nous disposons d'une bonne approximation de $E_{xc}[\rho]$.

2.4.3.4. Recherche des orbitales de Kohn-Sham

Puisque les termes $\langle K_{0,f} \rangle$, $V_{nucl-nucl}$, J et $E_{xc}[\rho]$ de l'équation 2.50 dépendent des orbitales de KS, il est nécessaire de les déterminer pour pouvoir calculer l'énergie électronique de la molécule dans son état fondamental, E_0 . Hohenberg et Kohn ont montré que la forme exacte de ρ de l'état fondamental minimise la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ pour l'énergie. Puisque ρ est déterminée par les θ_i^{KS} (équation 2.49), on peut faire varier les orbitales de KS de manière à minimiser l'énergie dans l'équation 2.50. Yang et Parr ont montré que les orbitales de KS orthonormées qui minimisent E_0 satisfont

l'équation 2.48, où \hat{h}_1^{KS} est une somme de quatre termes mono-électroniques: l'opérateur correspondant à l'énergie cinétique de l'électron 1 ($-\frac{1}{2}\nabla_1^2$), et trois autres opérateurs dont la somme est égale à l'énergie potentielle $v_f(\mathbf{r}_1)$ de l'équation 2.47, à savoir

- L'énergie potentielle d'attraction entre l'électron 1 et les noyaux ($-\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$).
- L'énergie potentielle de répulsion entre l'électron 1 et un nuage électronique diffus hypothétique dont la probabilité de densité électronique est ρ .
- Et un potentiel d'échange $v_{xc}(\mathbf{r}_1)$, qui est obtenu en dérivant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(\mathbf{r}_1)$, ce qui est noté

$$v_{xc}(\mathbf{r}_i) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.52)$$

Comparons l'expression de l'opérateur de KS, \hat{h}_1^{KS} , à celle de l'opérateur de HF, $\hat{F}_i(1)$, présenté aux équations 2.22 et 2.23. Les trois premiers termes de \hat{h}_i^{KS} sont égaux aux trois premiers termes de $\hat{F}_i(1)$, c'est-à-dire les deux termes qui composent $\hat{h}(1)$ (énergie cinétique électronique et énergie potentielle de répulsion électron-noyau), et le terme de répulsion Coulombienne, $\hat{J}_j(1)$. Le seul terme qui diffère est le 4^{ème} terme. Il s'agit de l'opérateur d'échange, $\hat{K}_j(1)$, dans les équations de HF et du terme d'échange et de corrélation, $v_{xc}(\mathbf{r}_1)$, dans les équations de KS.

2.4.3.5. Méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme mentionné au point 2.4.3.3., la forme analytique exacte de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est inconnue. Afin d'en obtenir une expression approchée, plusieurs méthodes ont été développées. Nous allons présenter brièvement les méthodes les plus courantes.

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA pour *local density approximation*) est l'approche qui exprime le plus simplement $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, qui est décrite par

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation pour un électron placé dans un gaz homogène d'électrons de densité électronique ρ .

b) Approximation des gradients généralisée (GGA)

L'approximation des gradients généralisée (GGA pour *generalized gradient approximation*) apporte une amélioration à la LDA. En effet, la LDA suppose une densité électronique uniforme, or dans la réalité, la densité électronique varie spatialement. La GGA prend en compte cette variation en incluant le gradient de la densité électronique dans l'expression de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, tel que

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

Parmi les fonctionnelles GGA, figurent PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) et BLYP qui sont des fonctionnelles bien connues. Les initiales de BLYP proviennent de Becke, qui développa le terme d'échange, et de Lee, Yang et Parr qui développèrent le terme de corrélation.

Notons qu'il existe également une sous-catégorie de fonctionnelles de type GGA : les meta-GGA. Elles prennent notamment en compte le Laplacien, c'est-à-dire la dérivée seconde, de la densité électronique.

c) Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides combinent des fonctionnelles pures de la DFT et un terme d'échange issu de la méthode de Hartree-Fock. La fonctionnelle B3LYP est la fonctionnelle hybride la plus utilisée. Elle contient trois paramètres: un terme d'échange Hartree-Fock, une correction sur ce terme (LDA), et un terme relatif à la corrélation (GGA).

La DFT est, au même titre que HF, une méthode de champ moyen. Cependant, HF inclut un terme d'échange dans le champ moyen. La majorité des fonctionnelles ne décrit pas bien les interactions électroniques à longue distance, qui donnent lieu à des interactions de van der Waals entre les noyaux. La fonctionnelle CAM-BLYP apporte une meilleure description de ce type d'interactions électroniques en réintroduisant un terme d'échange de type HF dans la fonctionnelle. La fraction du terme d'échange de HF y varie en fonction de la distance inter-électronique. Le préfixe CAM est un acronyme pour *Coulomb-attenuating method*. Il s'agit de la fonctionnelle qui est majoritairement utilisée au cours de ce travail. La fonctionnelle hybride ω B97XD décrit également les interactions électroniques à longue distance. De plus, elle inclut empiriquement les effets de dispersion, qui résultent des forces intermoléculaires faibles créées par des dipôles induits.

2.4.3.6. Procédure de calcul de l'énergie électronique DFT

La procédure permettant de calculer l'énergie électronique de la molécule grâce à la DFT, est, au même titre que la procédure HF, une procédure itérative. Premièrement, on détermine une valeur initiale de la densité électronique de la molécule, ρ , en superposant les densités électroniques individuelles de chaque atome, qui sont calculées à la géométrie fixée des noyaux. À partir de cette valeur initiale de ρ , on détermine une fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, selon la méthode d'approximation choisie (voir 2.4.3.5). Cette fonctionnelle est ensuite dérivée afin de trouver, *via* l'équation 2.52, une première estimation de v_{xc} . Cette valeur de v_{xc} est ensuite utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham

(2.48), dans le but d'obtenir un premier jeu de valeurs pour les orbitales de KS, θ_i^{KS} . Notons que ces orbitales sont exprimées par des fonctions de base, comme c'est le cas dans la méthode de HF. La majorité des bases utilisées en HF l'est aussi en DFT.

Dans un second temps, une nouvelle et deuxième valeur de ρ est déterminée en utilisant les valeurs de θ_i^{KS} calculées précédemment. Cette meilleure valeur de ρ est à nouveau utilisée pour déterminer une valeur plus précise de $E_{xc}[\rho]$, dont la dérivation fournit une valeur également plus précise de v_{xc} . Un deuxième jeu de valeurs plus adéquates de θ_i^{KS} est ainsi obtenu.

Cette procédure itérative est répétée jusqu'à ce qu'à ce que les jeux de valeurs des θ_i^{KS} obtenus lors de deux étapes successives soient égaux. C'est à dire jusqu'à ce que la solution converge. Finalement, l'énergie électronique de la molécule est calculée en utilisant les valeurs finales des θ_i^{KS} et de ρ (équation 2.50).

2.4.3.7. Comparaison : DFT - Hartree-Fock

Bien que la méthode de la DFT présente de nombreuses similitudes avec celle de Hartree-Fock, elle est fondamentalement différente. La méthode de Hartree Fock est une méthode *ab initio*. Les équations de Fock sont exactes. L'énergie est déterminée de manière variationnelle en utilisant une fonction d'onde poly-électronique, représentée par un déterminant de Slater, et un Hamiltonien poly-électronique exact. La valeur de l'énergie fournie par HF est une limite supérieure de l'énergie exacte. La méthode de la DFT est, quant à elle, une méthode semi-empirique et non *ab initio*. En effet, la fonctionnelle est inconnue et approchée en paramétrisant le champ moyen. Par conséquent, l'Hamiltonien n'est pas exact, et la valeur résultante de l'énergie peut être inférieure ou supérieure à l'énergie exacte.

2.4.3.8. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Les outils de la DFT, décrits aux points précédents, permettent de décrire l'état électronique fondamental d'un système. Cependant, il est possible d'obtenir des informations relatives aux états électroniques excités en appliquant une faible perturbation d'oscillation dépendante du temps à l'état fondamental. Cette approche est nommée la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) dans l'approximation de la réponse linéaire. Elle permet de calculer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur des transitions électroniques, qui sont utilisées pour calculer les spectres d'absorption dans l'UV-visible des molécules.

La méthode de la TD-DFT se base sur la théorie DFT de l'état électronique fondamental expliquée ci-dessus. Elle résulte de l'implémentation de la réponse linéaire pour décrire la réponse de la densité de l'état électronique fondamental à une perturbation. L'expression de la réponse linéaire dans le domaine des fréquences implique les énergies des transitions depuis l'état fondamental vers les états électronique excités de la molécule. Elle donne accès à leurs énergies et aux excitations des orbitales de l'état fondamental, qui conduisent aux fonctions d'ondes des états excités, permettant le calcul des forces d'oscillateurs. La complexité de ces équations dépasse le cadre de ce travail. Des explications plus approfondies sont présentées dans la référence [56]. Notons que l'analogie de la TD-DFT basé sur la méthode de HF est la méthode CIS (*Configuration Interaction Singles*).

Un calcul en TD-DFT peut brièvement être décrit de la manière suivante. Le point de départ est le système dans son état électronique fondamental. Celui-ci est ensuite excité par un petit apport d'énergie, dont la valeur est celle d'un photon dont la longueur d'onde est située dans le domaine de l'UV-visible. Soumis à ce rayonnement, le système est susceptible de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Un électron, initialement localisé dans une orbitale moléculaire de Kohn-Sham occupée, peut utiliser (partiellement) cette énergie pour se mouvoir, et ainsi aller peupler une orbitale inoccupée de plus haute énergie. Pour un état électronique donné, il y a généralement plusieurs transitions entre orbitales impliquées, dont les contributions relatives diffèrent.

2.5. Surface d'énergie potentielle

L'énergie potentielle totale régissant le mouvement des noyaux résulte de la somme de l'énergie électronique (E_n^{elec}) et de l'énergie potentielle de répulsion Coulombienne entre les noyaux ($\hat{V}_{nucl-nucl}$). Elle mène à la notion de surface d'énergie potentielle (SEP) qui se définit comme suit

$$SEP = V(\mathbf{R}) = E_n^{elec}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nucl-nucl}(\mathbf{R}) \quad (2.55)$$

où $E_n^{elec}(\mathbf{R})$ correspond à l'énergie E_{RHF} décrite par l'équation 2.29

Il y a autant de surfaces d'énergie potentielle que d'états électroniques. La dimension d'une SEP d'une molécule à N atomes est égale à son nombre de coordonnées internes, c'est-à-dire 3N-6 (ou 3N-5 si la molécule est linéaire). Lorsque N est égal à 2, la PES est une courbe d'énergie potentielle, et lorsque N est supérieur à 2, la SEP est une hypersurface d'énergie potentielle. L'exploitation des caractéristiques d'une telle surface permet d'étudier et de prédire des mécanismes de réactions chimiques. Au vu du nombre élevé de degrés de liberté pour les systèmes dotés d'un grand nombre d'atomes, l'exploitation complète de leur SEP constitue un travail considérable. Par conséquent, on investigate seulement les points les plus pertinents. Parmi ceux-ci figurent majoritairement les points stationnaires.

Un point stationnaire sur une SEP est un point pour lequel le gradient est nul, c'est-à-dire

$$\nabla V(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.56)$$

Il s'agit donc d'un extrema. Rappelons que le gradient, $\nabla V(\mathbf{R})$, est un vecteur à 3N-6 (ou 3N-5 si la molécule est linéaire) composantes. Il existe deux types de point stationnaire : les points stables et les points instables.

Un point stable, appelé aussi minimum, correspond au cas où les valeurs propres de la matrice des dérivées secondes sont toutes positives, sauf 6 (ou 5 si la molécule est linéaire) qui sont nulles. Ces valeurs propres nulles correspondent aux 3 degrés de liberté de translation et aux 3 (ou 2) degrés de liberté de rotation. Les 3N-6 (ou 3N-5) valeurs propres positives sont proportionnelles aux fréquences de vibrations des modes normaux de la molécule. La matrice des dérivées secondes est appelée matrice Hessienne et est donnée par

$$\mathbf{H} = \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \quad (2.57)$$

Le point stable d'une SEP correspond à la géométrie d'équilibre de la molécule. La détermination de la géométrie d'équilibre permet de calculer les propriétés structurales de la molécule. Parmi celles-ci figurent notamment la distribution des charges à l'équilibre, les énergies de liaisons ou encore les fréquences de vibrations.

Un point instable de premier ordre remplit les mêmes conditions qu'un point stable, à l'exception que parmi les $3N-6$ (ou $3N-5$) valeurs propres correspondant aux degrés de liberté de vibration l'une, et seulement une, est négative, alors que les autres sont positives. Un point instable de premier ordre correspond à un maximum le long de la coordonnée interne pour laquelle la valeur propre s'annule. Il est également appelé état de transition du premier ordre. La localisation de l'état de transition sur la SEP permet, entre autre, de déterminer la barrière d'énergie potentielle relative à cet état, et ainsi évaluer la réactivité du système.

Finalement, notons que l'approximation de BO n'est plus valable dans les cas où des SEP sont proches en énergie. Dans de tels cas, les termes de couplage entre les mouvements électroniques et nucléaires ne peuvent pas être négligés. Or, c'est le cas dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

2.6. Analyse vibrationnelle

Une molécule n'est pas un système figé, même dans son état fondamental. La molécule est caractérisée par des mouvements spécifiques des noyaux qui correspondent aux modes normaux. Le nombre de modes normaux d'une molécule est égal à son nombre de degrés de liberté, c'est-à-dire $3N$, où N est le nombre d'atomes. Parmi les $3N$ modes normaux, figurent 3 modes de rotation (ou 2 si la molécule est linéaire), 3 modes de translation, et $3N-6$ modes de vibration (ou $3N-5$). Leur symétrie est déterminée par le groupe ponctuel auquel la molécule appartient. Les modes normaux de vibration, et plus particulièrement leur fréquence, sont ceux sur lesquels nous nous pencherons.

Le mouvement de vibration d'une molécule poly-atomique peut être décrit au moyen de coordonnées normales, chacune d'elles étant décrite par un oscillateur harmonique. L'Hamiltonien nucléaire devient alors séparable et s'exprime par une somme de $3N-6$ oscillateurs harmoniques, de constante de force λ .

La matrice Hessienne du système (équation 2.57) rassemble les constantes de force et détermine les fréquences de vibration des modes normaux. Pour obtenir les fréquences, la matrice doit subir une série d'opérations, dont une diagonalisation ^[49]. Notons que ces opérations ne sont réalisables que lorsque la géométrie de la molécule correspond à un point stationnaire de la SEP. Les $3N$ vecteurs propres de la matrice Hessienne sont les modes normaux de la molécule, et les $3N$ valeurs propres en sont les fréquences de vibration qui correspondent aux constantes de force de la matrice diagonalisée. La fréquence du mode normal K , ν_K , est donnée par

$$v_K = \frac{\sqrt{\lambda_K}}{2\pi} \quad (2.58)$$

où λ_k est la valeur propre associée au mode normal K.

Comme mentionné au point 2.7, si toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles, alors le système est à minimum de la SEP. Si une fréquence est imaginaire, mais que toutes les autres sont réelles, alors on est à un état de transition, et le mouvement des noyaux suivant une des coordonnées normales est instable.

2.7. Thermochimie

Rappelons les trois grandeurs thermodynamiques principales : l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs, symbolisées respectivement par H, S et G. Elles sont de grande utilité car elles permettent de calculer l'énergie de liaison d'une molécule, de comparer les stabilités relatives de différents systèmes, ainsi que de calculer les énergies libres et les enthalpies de formation d'un produit de réaction. Afin de déterminer les grandeurs thermodynamiques, Gaussian09 utilise les principes de thermodynamique statistique^[50].

La thermodynamique statistique, appelée aussi mécanique statistique, diffère de la thermodynamique classique. La thermodynamique tire son origine d'un besoin de réponse à des problèmes industriels d'ingénierie. Une théorie à l'échelle macroscopique fut progressivement développée pour répondre à ce besoin. Mais elle ne procure aucune information concernant le système à l'échelle microscopique. Il s'agit de la thermodynamique classique. À la fin du XIX^e siècle, la nécessité de décrire les propriétés macroscopiques à partir de constituants microscopiques s'imposa. C'est ainsi que naît la thermodynamique statistique. Grâce aux travaux de L. Boltzmann, il a été possible de décrire les systèmes à l'échelle atomique et d'utiliser des arguments statistiques pour passer à l'échelle macroscopique. Une généralisation du raisonnement de L. Boltzmann par W. Gibbs permit de le rendre totalement cohérent avec le développement de la mécanique quantique^{[51] [52]}.

Toutes les équations présentées dans la suite de cette section supposent qu'il n'y a aucune interaction entre les particules. Cette supposition génère une erreur, dont l'ampleur dépend de la déviation du système par rapport au modèle idéal. En ce qui concerne les contributions électroniques, il est supposé que le premier état excité et les états excités de plus haute énergie sont totalement inaccessibles. Cela peut engendrer une erreur si le système possède des états électroniques excités de basse énergie.

Lors des calculs de thermodynamique statistique, le système donné est pris isolément dans son état électronique fondamental. L'énergie de point zéro (ZPE pour *zero point energy*) est également prise en compte. Il s'agit de la plus faible énergie que le système puisse avoir. Le point zéro de l'énergie d'un système est supérieur au minimum du puits de potentiel classique de ce système. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la ZPE est donnée par

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_K h\nu_K \quad (2.59)$$

où ν_K est la fréquence de vibration du mode normal K, et h la constante de Planck. Chaque mode normal a une température vibrationnelle caractéristique, $\Theta_{v,K}$, telle que

$$\Theta_{v,K} = \frac{h\nu_K}{k_B} \quad (2.60)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Le point de départ, commun à toutes les équations de thermodynamique statistique présentées, est la fonction de partition totale du système, notée q . Elle est fonction de la température (T) et du volume (V), et peut s'écrire comme suit

$$q_{tot} = q(T, V) = q_{trans} q_{elec} q_{rot} q_{vib} \quad (2.61)$$

où q_{trans} , q_{elec} , q_{rot} , q_{vib} sont respectivement les contributions relatives aux mouvements de translation, de rotation, de vibration et électronique. Chacune de ces fonctions de partition est respectivement utilisée pour exprimer les contributions translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle et électronique à l'entropie et à l'énergie thermique interne.

L'entropie totale du système, S_{tot} , est donnée par

$$S_{tot} = S_{trans} + S_{elec} + S_{rot} + S_{vib}$$

avec

$$S_{trans} = R \left(\ln(q_{trans}) + \frac{5}{2} \right)$$

$$S_{elec} = R \ln(q_{elec})$$

$$S_{rot} = R(\ln(q_{rot}) + 1)$$

$$\begin{aligned} S_{vib} &= R \left(\ln(q_{vib}) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \\ &= R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right) \end{aligned} \quad (2.62)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

L'énergie thermique interne totale du système, E_{tot} , est donnée par

$$E_{tot} = E_{trans} + E_{elec} + E_{rot} + E_{vib}$$

avec

$$E_{trans} = \frac{3}{2}RT$$

$$E_{elec} = 0$$

$$E_{rot} = \frac{3}{2}RT$$

$$E_{vib} = R \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)$$

(2.63)

Puisque q_{elec} ne dépend pas de la température, l'énergie interne thermique due aux mouvements électroniques est nulle.

L'enthalpie du système, H , est donnée par

$$H = E_{tot} + k_bT$$

(2.64)

en utilisant la valeur de E_{tot} précédemment calculée.

Finalement, l'énergie libre de Gibbs du système, G , est obtenue à partir de H et de S_{tot} , telle que

$$G = H - TS_{tot}$$

(2.65)

La différence des énergies libres de deux systèmes permet d'obtenir de nombreuses informations. À titre d'exemple, citons l'énergie libre d'une réaction, l'énergie de liaison d'un complexe, ainsi que la constante de formation d'un complexe. Nous reviendrons à ces énergies dans le chapitre dédié aux résultats.

2.8. Distribution de charge

Expérimentalement, il n'est pas possible d'observer les charges atomiques au sein d'un système, car elles ne correspondent pas à une propriété physique liée à une observable en mécanique quantique. Il n'y a donc pas de définition unique de la propriété « charge atomique ». Les atomes neutres sont composés d'un noyau positif, de charge Z définie, qui interagit avec Z électrons, de charge négative. Le noyau ne possède pas de charge partielle. Cependant, au sein d'une molécule, il est possible de rendre compte de la distribution de la densité électronique en définissant des charges partielles au voisinage des noyaux. Une charge partielle n'est pas une charge formelle entière. Elle s'apparente plutôt à une fraction de la valeur de la densité électronique au voisinage des noyaux. Le concept de charge partielle s'avère très utile pour identifier les régions riches et pauvres en électron au sein d'une molécule. Cela peut être un bon indicateur de la sélectivité des réactions nucléophiles et électrophiles. Les charges partielles correspondent aux notions chimiques traditionnelles de liaisons ionique et covalente, de polarité, etc.. Dans le cas de l'étude des nanoparticules métalliques, la répartition des charges sur leurs

noyaux, permet de prédire les sites d'interaction préférentiels avec un ligand organique, en fonction du caractère donneur ou accepteur d'électrons de ce dernier. De plus, il a été montré que la distribution de charge au sein d'un système organo-métallique influence ses propriétés optiques et de surface ^[53].

Il n'existe pas de définition absolue des charges partielles. Néanmoins, il existe des approches qui permettent de les décrire. La plus ancienne d'entre elles est l'analyse de population de Mulliken. Cependant, il s'agit également de la méthode la moins représentative car elle renvoie une distribution grossière des charges, souvent entravée d'erreurs. De plus, elle est très sensible à la base d'orbitales atomiques choisie, et donne de meilleurs résultats pour les plus petites bases (contrairement aux calculs d'énergies).

L'approche de Mulliken, qui est celle implémentée par défaut dans Gaussian09, peut être remplacée par d'autres approches. L'une d'entre elles est la méthode NBO. Il s'agit de la méthode utilisée au cours de ce travail. Dans cette méthode, les OAs formant la base sont transformées en des fonctions localisées. Cette transformation est réalisée au moyen d'orbitales atomiques naturelles (NAOs) et d'orbitales naturelles hybrides (NHOs). Au terme de cette transformation, on dispose d'orbitales naturelles de liaison (NBOs pour *natural bond orbitals*). Les NBOs ainsi obtenues sont des formes localisées. Elles correspondent aux paires libres, qui sont mono-centrées, et aux liaisons interatomiques, qui sont bi-centrées, du modèle chimique de Lewis ^[54].

2.9. Solvation

La plupart des réactions chimiques, et presque toutes les réactions biochimiques, ont lieu en solution. Les effets du solvant sur la réactivité chimique des espèces ne sont pas négligeables. Il est donc nécessaire d'en tenir compte lors des calculs de chimie quantique. Pour ce faire, il y a deux grands moyens : la solvation explicite et la solvation implicite.

2.9.1. Solvation explicite

En solvation explicite, des molécules de solvant sont ajoutées une par une manuellement autour de la (des) molécule(s) d'intérêt, le soluté. L'optimisation et les propriétés du système sont calculées pour l'entièreté du système, c'est-à-dire les molécules explicites de solvant et le soluté.

2.9.2. Solvation implicite

En solvation implicite, le solvant est modélisé comme un milieu continu, aucune molécule de solvant n'est explicitement ajoutée. Le soluté, noté A, est fictivement placé dans une cavité. Celle-ci est entourée par un milieu continu diélectrique d'étendue infinie, qui modélise le solvant. Ce milieu est caractérisé par la constante diélectrique, ϵ_r , du solvant utilisé. L'interaction entre le soluté et le milieu diélectrique continu qui l'entoure est modélisée par un potentiel d'interaction électrostatique \hat{V}_{int} . Ce dernier est ajouté à l'Hamiltonien électronique stationnaire relatif au soluté dans le vide, $\hat{H}_A^{(0)}$.

La méthode utilisée pour implémenter un tel modèle est appelée SCRF (pour *self-consistent reaction field*). L'expression de la fonction d'onde électronique et celle de la densité de probabilité électronique du soluté changent lors du passage en solution. Cela permet d'assurer l'auto-cohérence entre la distribution de charge du soluté et le champ de réaction du solvant (le champ généré par le solvant polarisé autour du soluté). L'équation de Schrödinger est résolue pour un Hamiltonien total égal à $\hat{H}_A^{(0)} + \hat{V}_{int}$. Plusieurs modèles sont utilisés en SCRF. Ils diffèrent selon deux critères principaux : d'une part, selon la forme et la taille de la cavité contenant le soluté; et d'autre part, dans la manière dont \hat{V}_{int} est calculé. Tous les modèles ne seront pas repris dans cette section, seulement ceux étant nécessaires à la compréhension de ce travail sont présentés.

- **Modèle de Onsager**

Le modèle de Onsager est le plus simple. La cavité contenant le solvant est considérée comme une sphère. Le potentiel d'interaction, \hat{V}_{int} , est calculé en décrivant la distribution de charge du soluté par un dipôle électrique situé au centre de la cavité.

Une amélioration du modèle de Onsager considère la cavité de forme ellipsoïdale, et modélise la distribution de charge du soluté par une expression multipolaire.

- **PCM**

Le modèle PCM (*polarizable continuum model*) décrit plus précisément les effets de solvant que le modèle de Onsager. Il modélise de façon plus réaliste la forme de la cavité. Dans le modèle PCM, chaque noyau atomique de soluté est entouré par une sphère dont le rayon est égal à 1,2 fois le rayon de van der Waals de cet atome. La cavité est la région dont le volume est délimité par l'enchevêtrement de ces sphères. La valeur de \hat{V}_{int} est, quant à elle, déterminée au moyen d'une méthode analytique. Le potentiel électrostatique produit par le milieu diélectrique polarisé est égal au potentiel produit par une charge apparente. Il s'agit d'une charge distribuée de manière continue à la surface de la cavité, et caractérisée par une densité de charge surfacique qui varie d'un point à l'autre de la surface.

- **CPCM**

Dans le cas où le solvant employé est un conducteur électrique, et non plus un diélectrique, il convient de modifier le choix du modèle. Le modèle CPCM (*conductor-like polarizable continuum model*), qui est une adaptation du modèle PCM, est généralement choisi. Il s'agit donc d'un choix judicieux lorsque le solvant utilisé est de l'eau.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons tenté de dresser le chemin de réaction de la synthèse des quantum dots de CdX où X est un chalcogénure (X=Se, S ou Te). Ces synthèses, réalisées dans des réacteurs microfluidiques, sont en cours d'optimisation au CITOS. Elles sont réalisées en milieu aqueux à pH basique (pH≈9-10). Les réactifs utilisés sont du diacétate de cadmium (CdAc_2), et X-TCEP où X est Se, S ou Te et où TCEP est de la tris(2-carboxyéthyl)phosphine. De l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA) est optionnellement utilisé comme stabilisant. La température au sein des réacteurs microfluidiques est égale à 120 °C et la pression est de 3 bar. Signalons que pour les synthèses testées en «batch», les conditions sont moins extrêmes, la température est de 80 °C et la pression vaut 1 bar.

Il est en effet intéressant de comparer les cinétiques des réactions impliquant Se, S et Te, ainsi que les stabilités relatives des produits qui en résultent. Les prédictions des modèles théoriques quantiques permettront d'ajuster au mieux les paramètres de synthèse (la température et la pression). Ainsi, les réactions pourront être mieux contrôlées en fonction des produits désirés. De plus, les prédictions quantiques pourront également être employées en vue de la conception de QDs de structure *core-shell*, comme CdSe/CdS par exemple.

Dans un second temps, nous nous sommes penchés brièvement sur quelques structures de Cd_nSe_n caractérisées par $n=1, 2, 13$ et 33 . Pour les raisons évoquées dans l'introduction (cf. 1.3.2.1), nous nous sommes concentrés sur $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$. Nous en avons étudié la passivation par des ligands de type acétate et acétate de cadmium. Parallèlement, nous avons analysé des spectres d'absorption dans l'UV-visible de QDs nus et passivés.

3.1. Bases, fonctionnelles, solvation et stabilités des réactifs

3.1.1. Bases et fonctionnelles

Avant d'entamer l'élucidation d'un chemin réactionnel par des calculs de chimie quantique reposant sur la DFT, il est important de choisir une fonctionnelle et une base adaptées à la taille du système étudié et aux atomes qui le composent. Le système étudié contient un nombre relativement grand d'atomes et il est nécessaire de pouvoir décrire les interactions à longue distance. Dès lors, il faut trouver un compromis entre le degré de précision requis au niveau calculatoire et la puissance des ordinateurs employés, ainsi que du temps imparti. Compte tenu de ces impératifs, nous avons initialement choisi la fonctionnelle CAM-B3LYP. Nous avons opté pour la base 6-31G(d,p) pour les atomes les plus légers (H, C, O, P et S). Pour les atomes les plus lourds (Cd, Se et Te), le potentiel effectif de coeur LANL2DZ et la base associée avaient été choisis.

Afin de valider le choix de la fonctionnelle et des bases choisies, nous les avons comparées à d'autres fonctionnelles et d'autres bases (**Tableau 1**). Les comparaisons ont été réalisées en conservant le choix de LANL2DZ pour les atomes lourds, et en utilisant un modèle de solvation PCM (nous reviendrons sur la pertinence de ce modèle au point 3.1.2). La grandeur faisant l'objet de ces

comparaisons est la stabilité du complexe CdAc_2 par rapport au métal et aux deux ligands pris chacun isolément. Cette stabilité est donnée par la différence des énergies libres de Gibbs suivante

$$\Delta G = G_{\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2} - (G_{\text{Cd}^{2+}} + 2G_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \quad (3.1)$$

Les énergies sont exprimées en kcal/mol. Notons que la précision des calculs en DFT est de l'ordre de 1-2 kcal/mol.

Premièrement, nous constatons que la valeur fournie par la fonctionnelle hybride B3LYP diffère grandement des autres valeurs. Elle est approximativement deux fois plus petite. Cela provient du fait que B3LYP ne tient pas compte des interactions à longue distance, contrairement à CAM-B3LYP. Deuxièmement, la valeur fournie par PBE, qui est une fonctionnelle de type GGA, s'approche plus de celles fournies par CAM-B3LYP. Néanmoins, il s'agit d'une fonctionnelle qui est généralement moins précise et, par conséquent, moins recommandée. Comparons à présent les cas qui emploient CAM-B3LYP. L'inclusion de fonctions de bases diffuses (6-31G++(d,p)), influence légèrement la valeur des énergies. Mais puisque le temps de calcul moyen avec la base 6-31G(d,p) est moindre que celui correspondant à la 6-31G++(d,p), nous avons conservé la première. La prise en compte supplémentaire des effets de dispersion en CAM-B3LYP (GD3) n'impacte pas significativement l'énergie. Finalement, l'emploi de la fonctionnelle ω B97XD, qui inclut également un terme de dispersion empirique, et qui tient aussi compte des interactions à longue distance, s'est révélé infructueux. La géométrie de CdAc_2 n'a pu être optimisée. Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous avons donc maintenu le choix de la fonctionnelle CAM-B3LYP, ainsi que celui de la base 6-31G(d,p). Elles seront utilisées, avec LANL2DZ pour les atomes lourds, dans tous les calculs ultérieurs.

Fonctionnelle	Base	ΔG (kcal/mol)
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	-58,68
CAM-B3LYP	6-31G++(d,p)	-54,98
B3LYP	6-31G(d,p)	-28,77
ω B97XD	6-31G(d,p)	/
CAM-B3LYP avec de la dispersion (GD3)	6-31G(d,p)	-59,12
PBE	6-31G(d,p)	-52,18

Tableau 1. Comparaison de différentes fonctionnelles et de différentes bases en terme de la stabilité de CdAc_2

3.1.2. Solvatation et stabilité des réactifs

La synthèse envisagée implique des ions et elle a lieu dans l'eau, qui est un solvant très polaire. Il est donc nécessaire de tenir compte de la solvatation dans les calculs (cf. sections 1.3.2.3 et 2.9). Puisque nous travaillons à pH basique (pH≈9-10), nous considérons uniquement, et dans tous les cas, la forme déprotonnée de la X-TCEP, c'est-à-dire $XP(CH_2CH_2COO^-)_3$ avec X=Se, S ou Te. En phase gazeuse, $Se-TCEP^{3-}$ et $S-TCEP^{3-}$ appartiennent au groupe ponctuel C_3 , et $Te-TCEP^{3-}$ appartient approximativement à ce groupe ponctuel. L'axe de symétrie principal est l'axe (z) dirigé selon la liaison X-P (**Figure 1b**).

Dans un premier temps, nous avons envisagé un modèle de solvatation explicite, en optimisant la structure de $X-TCEP^{3-}$ avec trois molécules d'eau en phase gazeuse. Nous avons opté pour trois molécules de solvant car il s'agit du plus petit nombre de molécules qu'on puisse ajouter en respectant le caractère symétrique d'ordre 3 de la molécule. La valeur de l'énergie libre de cette structure est comparée à celle de la somme de l'énergie libre de $X-TCEP^{3-}$ avec trois fois celle de H_2O (calculées également en phase gazeuse). La **Figure 1a** montre que $X-TCEP^{3-}$ est stabilisé par ses interactions avec les molécules de solvant. Les trois molécules de H_2O interagissent préférentiellement avec les carboxylates de la phosphine. Remarquons que $Se-TCEP^{3-}$ et $Te-TCEP^{3-}$ sont davantage stabilisés par le solvant que $S-TCEP^{3-}$. Cela est en partie dû au fait que $Se-TCEP^{3-}$ et $Te-TCEP^{3-}$ sont plus polaires que $S-TCEP^{3-}$. En effet, les moments dipolaires de $Se-TCEP^{3-}$ et $Te-TCEP^{3-}$ sont respectivement égaux à 5,85 et 10,77 Debye, alors que celui de $S-TCEP^{3-}$ vaut 2,09 Debye. Puisque que $X-TCEP$ est (approximativement) de symétrie d'ordre 3, son moment dipolaire est (approximativement) parallèle à l'axe de (z) de symétrie.

Dès à présent, et pour toutes les prochaines observations, nous étudierons le cas du sélénure de $TCEP^{3-}$. Il peut être vu comme le cas «intermédiaire», puisque la masse de l'atome de sélénium est supérieure à celle du soufre et inférieure à celle du tellure. Il s'agit également du cas qui est actuellement le plus étudié et le mieux connu. Afin de dresser le chemin réactionnel de la synthèse des QDs, ainsi que pour les études ultérieures dédiées à leur passivation, nous nous sommes inspirés de travaux déjà existants portant sur des QDs de cadmium et de sélénium ^[39] ^[40].

Afin d'obtenir un modèle de solvatation plus représentatif, et de mieux rendre compte de l'influence réelle du solvant sur la stabilité et la géométrie des molécules, nous avons porté le nombre de molécules d'eau à neuf sur $Se-TCEP^{3-}$. La **Figure 2** montre que la $Se-TCEP$ demeure plus stable lorsque les molécules de H_2O interagissent avec les carboxylates de la phosphine (géométrie 3). Néanmoins les molécules de H_2O ont aussi tendance à former des liaisons hydrogène entre les acétates et avec le chalcogénure (géométries 1 et 2). Pour avoir une solvatation explicite précise, il faudrait donc encore ajouter un certain nombre de molécules d'eau pour obtenir au moins une couche de solvatation complète. Au vu du nombre de molécules d'intérêt qui sera traité dans la suite, cela n'est pas envisageable. Nous opterons donc pour un modèle de solvatation implicite.

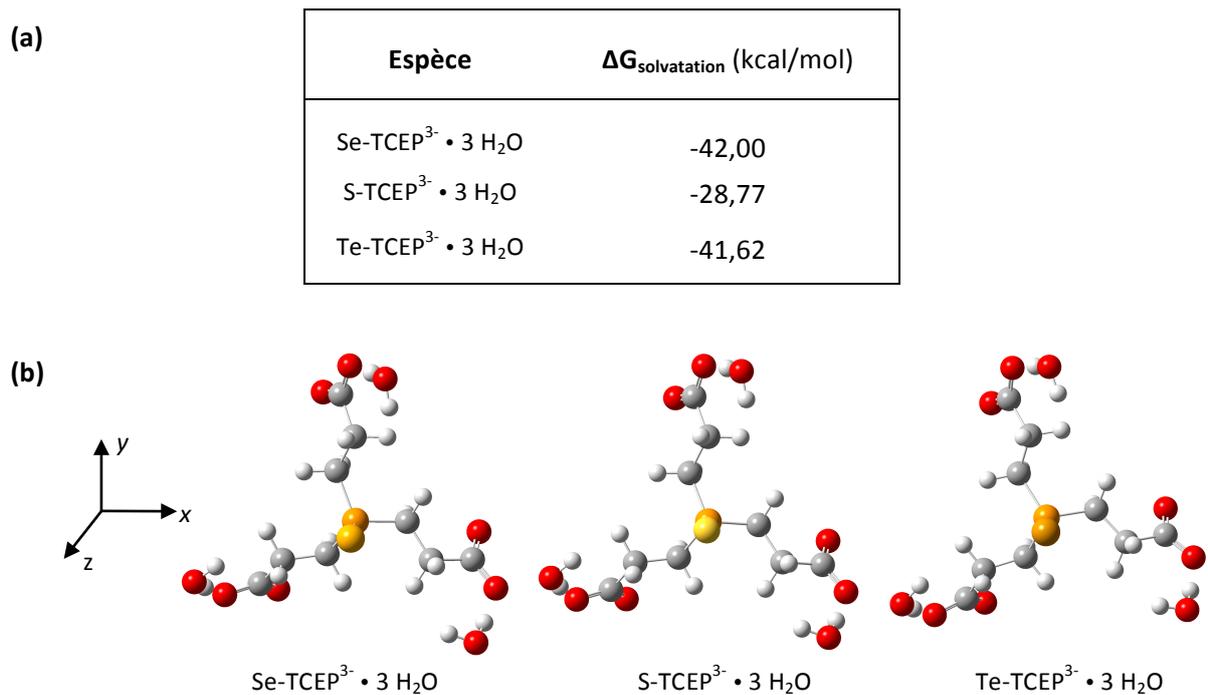


Figure 1. (a) Stabilisation de X-TCEP³⁻, où X=Se, S et Te, par 3 molécules d'eau, et (b) structures correspondantes orientées de manière à montrer la symétrie approximative C₃ selon l'axe z. La valeur $\Delta G_{\text{solvatation}}$ de X-TCEP³⁻ est égale à $G(\text{X-TCEP}^{3-} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}) - G(\text{X-TCEP}^{3-}) - 3G(\text{H}_2\text{O})$.

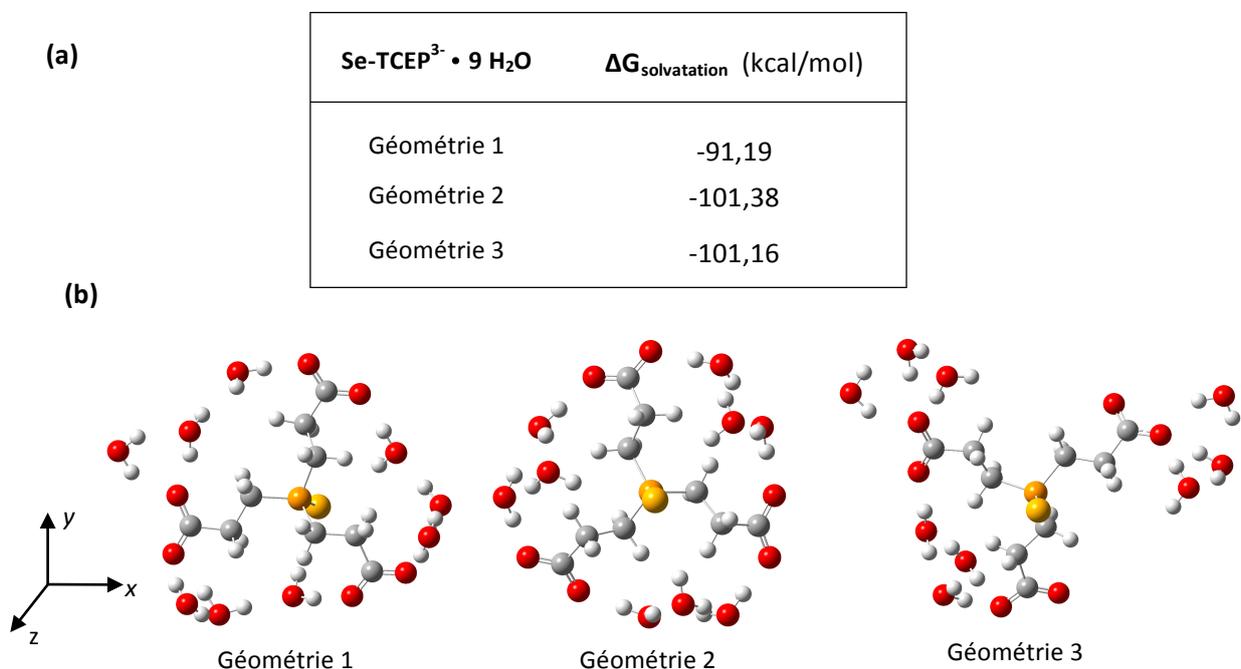


Figure 2. (a) Stabilisation de Se-TCEP³⁻ par 9 molécules d'eau selon trois géométries, et (b) structures correspondantes orientées de manière à montrer la symétrie approximative C₃ selon l'axe z. La valeur $\Delta G_{\text{solvatation}}$ de Se-TCEP³⁻ est égale à $G(\text{Se-TCEP}^{3-} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) - G(\text{X-TCEP}^{3-}) - 9G(\text{H}_2\text{O})$.

Parmi les modèles de solvation implicite les plus courants figurent les modèles PCM et CPCM. Puisque le solvant employé est de l'eau à pH basique, il est recommandé d'employer le modèle CPCM (cf. section 2.9). Néanmoins, le choix d'un modèle ou de l'autre, n'a pas d'impact significatif sur les énergies libres des espèces étudiées (**Tableau 2a**), ni sur la stabilité des complexes mono- et diacétate de cadmium par rapport au métal et aux ligands pris isolément (**Tableau 2b**). Pour rester rigoureux vis-à-vis des modèles de chimie quantique, nous poursuivrons les études portées sur la synthèse de CdSe avec un modèle CPCM. Outre l'effet du modèle de solvation, la **Tableau 2b** révèle que $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$, noté aussi CdAc, est moins stable que $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, noté aussi CdAc₂.

Espèce	$\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}$ (kcal/mol)
Se-TCEP ³⁻	-0,70
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,17
$[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,57
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,37

Tableau 2a. Pour une espèce donnée : différence entre son énergie libre calculée en milieu CPCM et son énergie libre en milieu PCM. Ainsi, la valeur $\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}$ de Se-TCEP³⁻ est donnée par $\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}(\text{X-TCEP}^{3-}) = G_{\text{CPCM}}(\text{X-TCEP}^{3-}) - G_{\text{PCM}}(\text{X-TCEP}^{3-})$. La valeur de $\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ est calculée de manière analogue. La valeur $\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}$ de $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^-$ est, quant à elle, donnée par $\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}(\text{Cd}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^-) = G_{\text{CPCM}}(\text{Cd}^{2+}) + 2G_{\text{CPCM}}(\text{CH}_3\text{COO}^-) - G_{\text{PCM}}(\text{Cd}^{2+}) - 2G_{\text{PCM}}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$. La valeur de $\Delta G_{\text{CPCM-PCM}}([\text{CdCH}_3\text{COO}]^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-)$ est calculée de manière analogue.

Espèce	$\Delta G_{\text{Complexation}}$ (kcal/mol)	
	PCM	CPCM
$[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	-33,65	-58,87
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-58,68	-58,87

Tableau 2b. Stabilités relatives des complexes CdAc et CdAc₂ par rapport au cation cadmium et aux anions acétate pris isolément, pour les modèles PCM et CPCM. Avec $\Delta G_{\text{Complexation}}(\text{CdAc}) = \Delta G_{\text{Complexation}}([\text{CdCH}_3\text{COO}]^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-)$
 $= G([\text{CdCH}_3\text{COO}]^+) + G(\text{CH}_3\text{COO}^-) - G(\text{Cd}^{2+}) - 2G(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
 $= G([\text{CdCH}_3\text{COO}]^+) - G(\text{CH}_3\text{COO}^-) - G(\text{Cd}^{2+})$
 et
 $\Delta G_{\text{Complexation}}(\text{CdAc}_2) = \Delta G_{\text{Complexation}}(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$
 $= G(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2) - G(\text{Cd}^{2+}) - 2G(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

3.1.3. Stabilité des espèces en fonction de la température et de la pression.

Jusqu'à présent nous avons validé le choix de la fonctionnelle, de la base et du modèle de solvation employés. Les calculs ont tous été réalisés dans les conditions normales de température et de pression ($T=25\text{ °C}$, $P=1,013\text{ bar}$). Or, les conditions de la synthèse micro-fluidique sont plus extrêmes : $T=120\text{ °C}$ et $P=3\text{ bar}$. Il est nécessaire d'en tenir compte lors des calculs, car l'énergie libre de Gibbs d'un système est influencée par la température et la pression. Il est donc judicieux d'établir le profil des énergies respectives des espèces étudiées en fonction de la température et de la pression. Pour des raisons pratiques liées aux programmes utilisés, les unités de température et de pression utilisées sont respectivement le Kelvin (K) et l'atmosphère (atm). Nous prendrons 1 atm comme valeur de la pression dans les CNTP.

Premièrement, regardons le profil énergétique en fonction de la pression. Le graphique de la **Figure 3a** représente, pour une pression donnée, la différence d'énergie libre de Se-TCEP³⁻ par rapport à l'énergie libre de Se-TCEP³⁻ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, c'est-à-dire

$$\Delta G_{Se-TCEP^{3-}}(T, P_{fixée}) = G_{Se-TCEP^{3-}}(T, P_{fixée}) - G_{Se-TCEP^{3-}}(T = 298,15\text{ K}, P = 1\text{ atm}) \quad (3.2)$$

Le graphique de la **Figure 3a** est comparé à celui de la **Figure 3b** qui, de manière analogue, représente la différence d'énergie libre de CdAc₂ par rapport à l'énergie libre de CdAc₂ dans les CNTP en fonction de la température (à une pression donnée). Ces graphiques sont tracés pour deux valeurs de pression données, 1 atm et 3 atm, et sur un intervalle de température allant de 293,15 K à 413,15 K. Tout d'abord, remarquons qu'à une pression donnée, les énergies respectives de ces molécules décroissent de manière quasiment linéaire lorsque la température augmente. Signalons qu'il en va de même pour les espèces envisagées dans les chemins de réactions de la section 3.1.2 (**Annexe 1**). Cependant, la pente de la (presque) droite diffère d'un composé à l'autre. Pour expliquer ce comportement, rappelons que l'énergie libre d'une molécule est donnée par la différence entre son enthalpie et le produit de son entropie par la température selon

$$G = H - TS \quad (3.3)$$

À la vue des équations de la section 2.7, étudions le comportement de ΔG lorsque la température varie, à une pression donnée. La valeur de ΔH dépend de la température. En effet

$$H = E_{tot} + k_b T \quad (3.4)$$

et E_{tot} dépend de la température au travers de ses contributions translationnelle (E_{trans}), rotationnelle (E_{rot}), et vibrationnelle (E_{vib}), qui sont des fonctions de la température. La valeur de ΔS dépend également de la température. En effet,

$$S = S_{trans} + S_{elec} + S_{rot} + S_{vib}$$

où S_{trans} , S_{elec} , S_{rot} et S_{vib} dépendent respectivement des contributions translationnelle, électronique, rotationnelle et vibrationnelle à la fonction de partition totale du système, q_{tot} . Cette dernière est aussi une fonction de la température (et de la pression). Notons que S_{vib} dépend également directement de la température au travers du terme $T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$. Il apparaît que, pour le domaine de température étudié et pour les molécules envisagées, les valeurs du H et du S d'une molécule varient peu lorsque la température augmente (**Figure 3**). Dès lors, pour une molécule, une pression donnée, la pente de la droite est égale à l'entropie de cette molécule à la pression donnée. Comme chaque molécule a sa propre entropie, les pentes ne sont pas identiques. (Cette observation n'est pas à généraliser pour n'importe quelle molécule, ni pour n'importe quel intervalle de température).

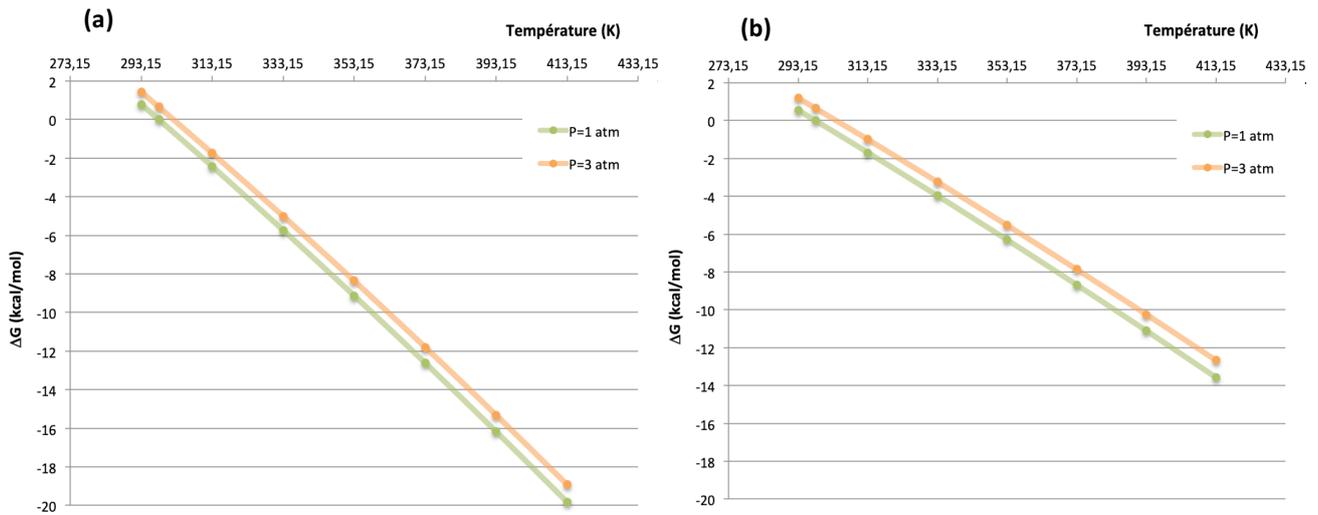


Figure 3. (a) Différence d'énergie libre de Se-TCEP³⁻ par rapport à l'énergie libre de Se-TCEP³⁻ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de CdAc₂ par rapport à l'énergie libre de CdAc₂ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée.

Deuxièmement, regardons le profil énergétique en fonction de la température. Le graphique de la **Figure 4a** représente, pour une température donnée, la différence d'énergie libre de Se-TCEP³⁻ par rapport à l'énergie libre de Se-TCEP³⁻ dans les CNTP en fonction de la pression, c'est à dire

$$\Delta G_{Se-TCEP^{3-}}(T_{fixée}, P) = G_{Se-TCEP^{3-}}(T_{fixée}, P) - G_{Se-TCEP^{3-}}(T = 298,15 K, P = 1atm) \quad (3.6)$$

Le graphique de la **Figure 4a** est comparé à celui de la **Figure 4b** qui, de manière analogue, représente la différence d'énergie libre de CdAc₂ par rapport à l'énergie libre de CdAc₂ dans les CNTP en fonction de la pression (à une température donnée). Ces graphiques sont tracés pour deux valeurs de température données, 298,15 K et 392,15 K, et sur un intervalle de pression s'étendant de 0,5 atm à 3,5 atm. Contrairement à ce qui a été observé pour une augmentation de la température, l'énergie libre d'une molécule croît lorsque la pression augmente. Signalons qu'il en va de même pour les espèces envisagées dans les chemins de réactions de la section 3.1.2 (**Annexe 1**).

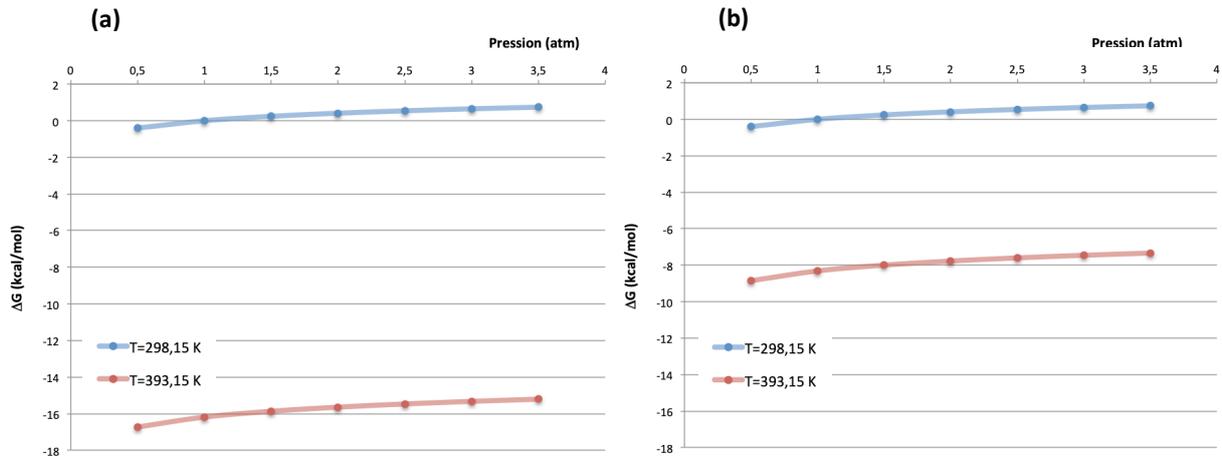


Figure 4. (a) Différence d'énergie libre de Se-TCEP³⁻ par rapport à l'énergie libre de Se-TCEP³⁻ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée. (b) Différence d'énergie libre de CdAc₂ par rapport à l'énergie libre de CdAc₂ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

Le profil de l'énergie en fonction de la pression n'est pas linéaire, il est plutôt courbe, et semble évoluer asymptotiquement pour des pressions supérieures à 3,5 atm. De plus, quelque soit la molécule envisagée, le profil de la courbe est le même. Ce comportement s'explique de la manière suivante. L'énergie libre d'une molécule à une certaine température T et une certaine pression P est donnée par [55]

$$G(T, P) = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V dP \quad (3.7)$$

où P° est la pression standard (0,987 atm), et $G^\circ(T) = G(T, P^\circ)$. En considérant le système en tant que gaz parfait, on a

$$PV = nRT \quad (3.8)$$

L'équation 3.7 devient donc

$$G(T, P) = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V dP = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P \frac{nk_b N_A T}{P'} dP' = G^\circ(T) + nk_b N_A T \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (3.9)$$

où n est le nombre de moles, k_b la constante de Boltzmann et N_A le nombre d'Avogadro. Par conséquent, en considérant l'énergie libre pour une mole de la molécule d'intérêt, on a

$$G(T, P) = G^\circ(T) + k_b T \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (3.10)$$

Le logarithme népérien qui multiplie la température dans l'équation 3.10 explique l'allure du profil des courbes de la **Figure 4**. En effet, pour une température donnée, la valeur de l'énergie libre d'une molécule est calculée en additionnant deux termes (équation 3.10). Le premier, égal à $G^\circ(T)$, rend compte de la déviation de la température par rapport à la température standard. Il est calculé grâce à l'équation 3.3 discutée précédemment. Ce qui explique pourquoi la différence entre la courbe bleue (298,15 K) et la courbe rouge (393,15 K) est plus petite dans le cas de CdAc que dans le cas de Se-TCEP³⁻. C'est parce que l'entropie de Se-TCEP³⁻ est plus grande que celle de CdAc. Le second terme, $k_b T \ln(P/P^\circ)$, rend compte de la déviation de la pression par rapport à la pression standard. Signalons que, pour une température donnée, l'énergie augmente très peu lorsque la pression passe de 1 atm à 3 atm. La variation équivaut à environ 1 kcal/mol. Cette valeur est très petite, et elle est de l'ordre de grandeur des erreurs réalisées en DFT.

Finalement, nous concluons que l'énergie libre d'une espèce est majoritairement impactée par la variation de la température lors du passage de 1 atm et 298,15 K à 3 atm et 393,15 K. La diminution de l'énergie libre engendrée par une augmentation de la température est (quasiment) proportionnelle à l'entropie de l'espèce considérée. Par conséquent, la différence entre les énergies respectives de deux espèces variera en fonction des conditions de la réaction envisagée. Dès lors, il est important d'en tenir compte lors de la réalisation des chemins de réaction.

3.2. Chemins de réaction

Avant d'entamer l'étude du chemin réactionnel de la synthèse de CdSe, et compte tenu des résultats résumés à la section 3.1, rappelons les caractéristiques de la méthodologie employée pour dresser ce chemin de réaction. Les calculs sont réalisés avec la fonctionnelle CAM-B3LYP. La base 6-31G(d,p) est utilisée pour les atomes les plus légers (H, C, O et P). Pour les atomes plus lourds (Cd et Se), le potentiel effectif de coeur LANL2DZ et la base associée sont utilisés. L'influence du solvant est décrite par le modèle CPCM. L'influence des conditions de température et de pression est également prise en compte. Le chemin de réaction sera envisagé, d'une part dans les conditions normales de température et de pression (T=298,15 K et P=1 atm), et d'autre part dans les conditions plus extrêmes du réacteur microfluidique (T=298,15 K et P=3 atm).

La synthèse d'un QD de Cd_nSe_n peut être divisée en deux parties. D'une part, la **nucléation** du QD, c'est-à-dire la synthèse d'une molécule formée d'un atome de cadmium et d'un atome de sélénium. Et d'autre part, la **croissance** de la nanoparticule, caractérisée par des ajouts successifs d'un (ou plusieurs) «monomère(s)» de CdSe à la molécule pré-synthétisée. Ces deux parties ne suivent très certainement pas le même schéma réactionnel. Dans cette section, nous étudierons la nucléation de CdSe.

Bien que CdAc₂ soit plus stable que CdAc dans les conditions de synthèse déterminées, deux voies de synthèse ont été envisagées. La première voie implique, aux côtés de Se-TCEP³⁻, CdAc comme réactif, alors que la seconde implique CdAc₂. Ces deux voies, notées respectivement A et B, sont schématisées à la **Figure 5**.

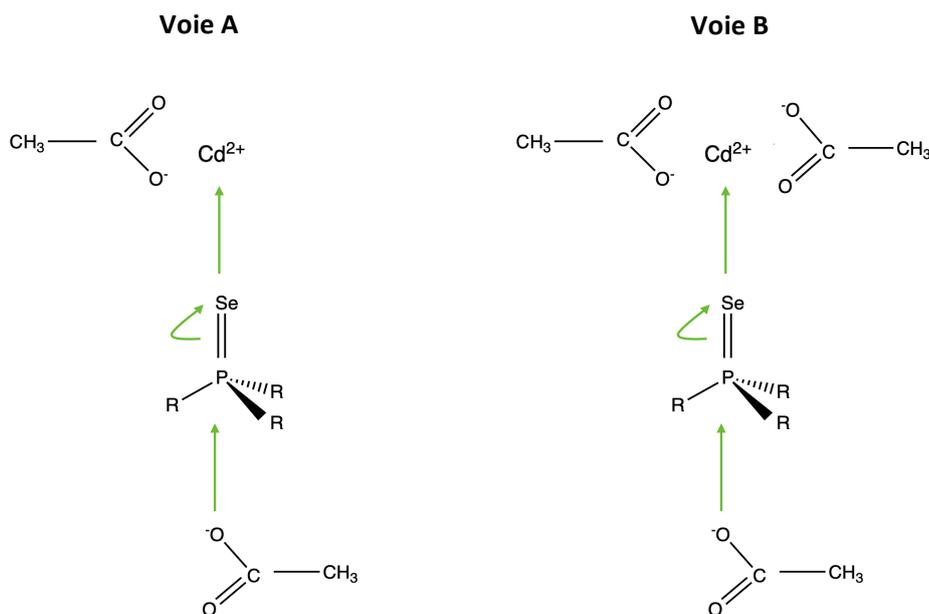


Figure 5. Les deux voies de nucléation de CdSe envisagées (R= CH₂CH₂COO⁻).

Les deux voies envisagées s'apparentent à une attaque nucléophile de l'oxygène déprotonné de l'acétate sur le phosphore de la phosphine, avec expulsion du séléniure, qui se lie alors au cation de cadmium. Cependant, nous ne pouvons affirmer qu'il s'agit du cas classique d'une substitution nucléophile d'ordre 1 ou 2. En effet, nous manquons d'informations sur la structure des états de transition impliqués, notamment leur planarité. Nous y reviendrons plus en détail dans la suite.

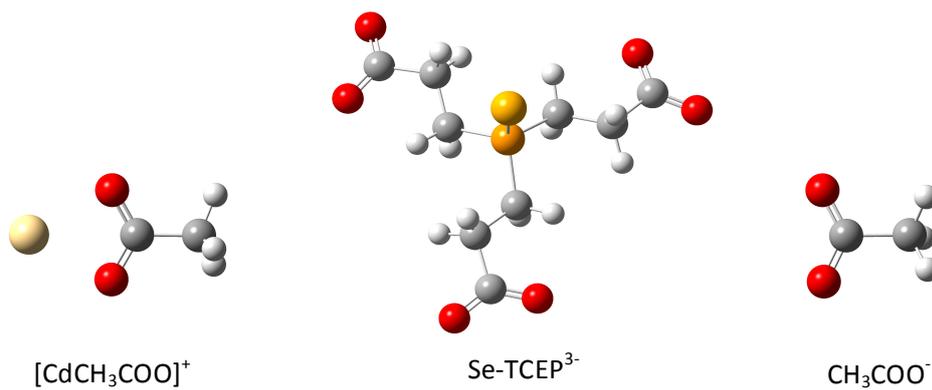
3.2.1. Voie A

Sur base du schéma présenté à gauche de la **Figure 5**, nous avons tenté de dresser le chemin réactionnel correspondant à la voie A. L'ensemble des structures des espèces qui y sont potentiellement impliquées sont reprises à la **Figure 6** (page 47). Premièrement, les trois réactifs principaux, c'est-à-dire CdAc, Se-TCEP³⁻ et Ac y sont rappelés. En s'inspirant des travaux de Liu *et al.* [39], nous avons construit un pré-complexe entre la phosphine et l'acétate de cadmium. Deux candidats potentiels ont été déterminés. Ce sont les composés Ia-1 et Ia-2. Ensuite, nous avons cherché des structures qui résultent de l'attaque de l'acétate sur la phosphine. Les composés, notés IIa-1 et IIa-2, s'avèrent être des candidats potentiels. Avant de se pencher sur l'état de transition, regardons plus en détail les géométries des espèces présentées

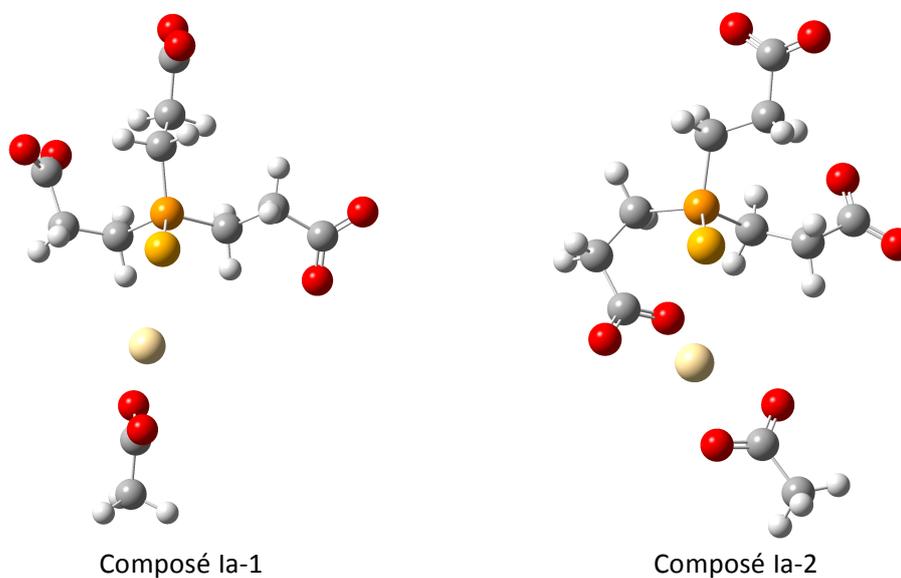
Tout d'abord, penchons-nous sur les pré-complexes Ia. Dans les deux cas, le Cd²⁺ est partiellement complexé par les atomes d'oxygène de l'acétate. Il est également stabilisé par la présence du sélénium lié à la phosphine. Cependant, dans le composé Ia-2, une chaîne de la phosphine est orientée de manière à ce que son carboxylate complexe le Cd²⁺. Il s'agit là d'une différence majeure par rapport au composé Ia-1. En effet, le chemin réactionnel s'annonce radicalement différent si les carboxylates de la phosphine sont acteurs ou spectateurs de la nucléation et de la croissance des QDs.

Regardons à présent les composés IIa. Avant les optimisations des géométries d'équilibre respectives de ces composés, nous ne nous attendions pas à obtenir un ensemble Cd-Se déjà isolé de l'acétate de cadmium et de l'acétate de TCEP³⁻. Il semblerait donc qu'un monomère de CdSe se soit déjà formé. Ainsi, les géométries des composés IIa s'apparentent plus à celle du produit supposé de la nucléation de CdSe, qu'à celle d'un intermédiaire réactionnel de cette nucléation. Néanmoins, à l'instar des structures de Ia-1 et Ia-2, celles de IIa-1 et IIa-2 diffèrent en fonction de la complexation du Cd²⁺. Dans les deux cas, le Cd²⁺ est partiellement complexé par les atomes d'oxygène de l'acétate et par le sélénium. Cependant, dans IIa-1, il est aussi complexé par un carboxylate de la phosphine. Ce qui n'est pas le cas dans le composé IIa-2 (ou dans une bien moindre mesure). Dans le composé IIa-2, le carboxylate interagit préférentiellement avec le sélénium. Notons également que, dans le composé IIa-2, la nouvelle liaison Cd-Se est presque parallèle à l'ancienne liaison Se-P. Ce n'est pas le cas dans le composé IIa-1, où la liaison Cd-Se est presque perpendiculaire à l'ancienne liaison Se-P.

Réactifs



Pré-complexes



Produits

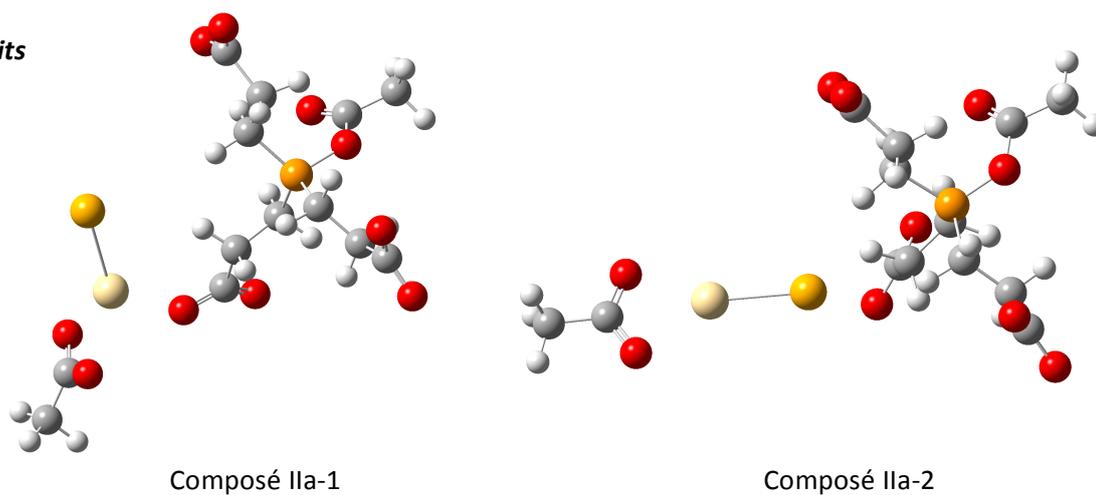
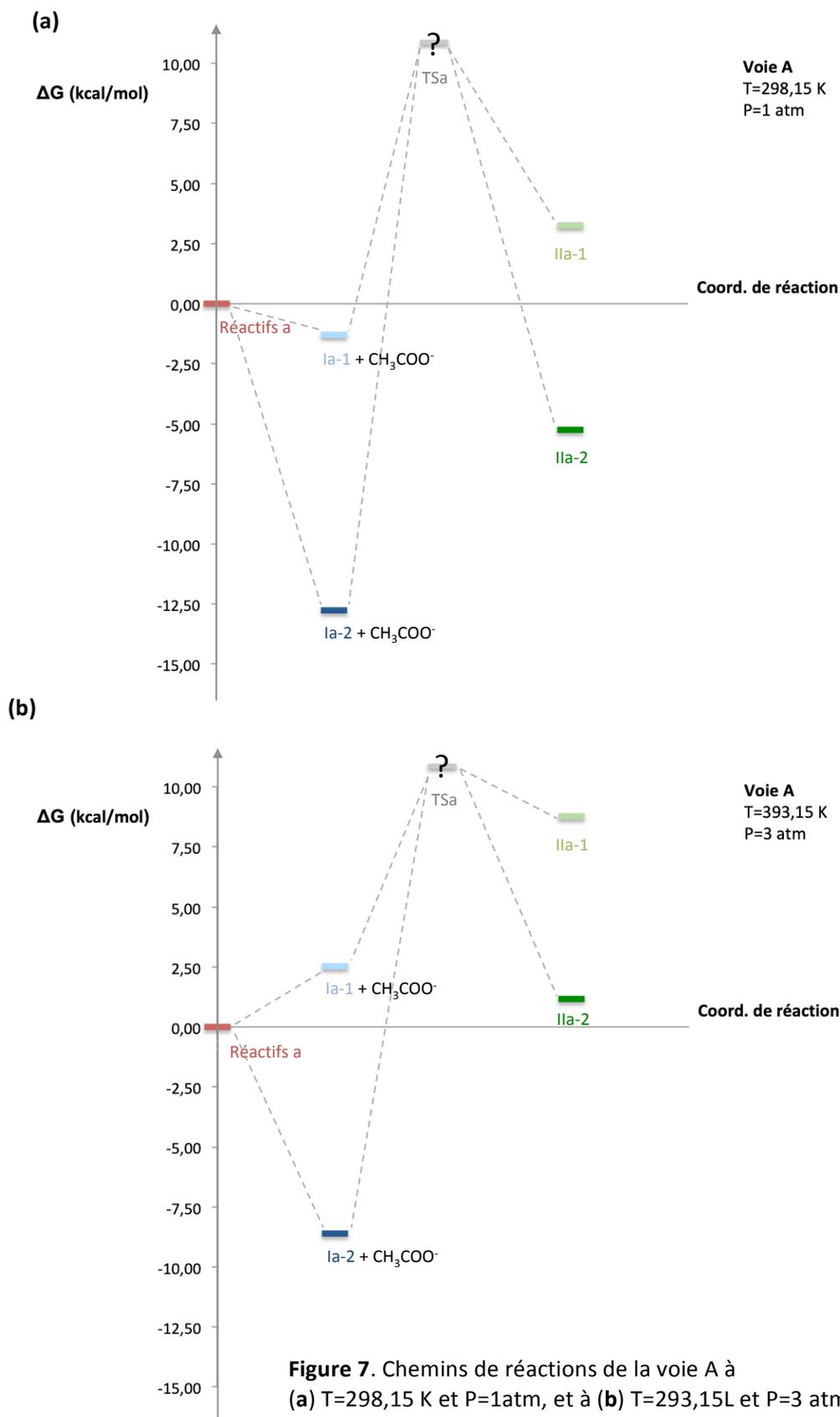


Figure 6. Réactifs, pré-complexes et produits de la voie A.

La **Figure 7** illustre les chemins de réaction qui impliquent les espèces Ia et IIa dans les différentes conditions de température et de pression envisagées. Malgré le temps et l'énergie consacrés à la recherche d'un état de transition d'ordre 1, noté TS (pour *transition state*), aucun n'a pu être déterminé. L'énergie libre de l'état de transition, ainsi que sa structure, sont donc inconnues à ce stade du travail.



Il est important de noter que, puisque l'état de transition n'a pas été identifié, nous ne disposons pas d'information relative à la cinétique de la nucléation. Nous ne disposons que de données relatives à la thermochimie. En effet la constante d'équilibre d'une réaction et la constante de formation d'un complexe sont proportionnelles à $\exp(-\Delta G/RT)$, où R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Une réaction, ou la formation d'un complexe, sera donc spontanée si la valeur correspondante de ΔG est négative.

Gardons à l'esprit que les énergies présentées aux **Figure 7a** et **7b** sont relatives à la somme des énergies libres des trois réactifs dans les conditions de température et de pression spécifiées. Cependant, suite aux conclusions du point 3.1.3, les réactifs sont plus stables à 393,15 K et 3 atm qu'à 289,15 K et 1 atm. On a en effet

$$\Delta G_{\text{Réactifs } a} = G_{\text{Réactifs } a} (393,15 \text{ K}, 3 \text{ atm}) - G_{\text{Réactifs } a} (298,15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = -28,65 \text{ kcal/mol}$$

Que ce soit dans les conditions normales de température et de pression (**Figure 7a**), ou dans les conditions de la synthèse microfluidique (**Figure 7b**), le composé Ia-2 est plus stable que le composé Ia-1. Cela laisse supposé que la stabilisation du Cd^{2+} par un carboxylate de la phosphine est énergétiquement plus favorable. De plus, le pré-complexe Ia-2 est formé spontanément. Puisque, dans les deux cas de figure, le composé IIa-2 est plus stable que le composé IIa-1, cela laisse supposer que le sélénium se lie au cadmium en suivant la direction de son ancienne liaison avec le phosphore.

L'énergie relative du produit le plus stable, c'est-à-dire IIa-2, par rapport à celle des réactifs diffère en fonction des conditions de température et de pression. À 298,15 K et 1 atm, le produit IIa-2 est plus stable que les réactifs ($\Delta G = -5,25 \text{ kcal/mol}$). La réaction est donc spontanée. En revanche l'inverse est observé à 293 K et 3 atm ($\Delta G = 1,16 \text{ kcal/mol}$). Finalement, puisque toutes les espèces considérées sont moins stables vis-à-vis des réactifs lorsque la température et la pression augmentent, on pourrait s'attendre à observer le même comportement pour l'état de transition. Cependant, nous avons vu que la variation de l'énergie libre d'une molécule lors du passage de 298,15 K et 1 atm à 393,15 K et 3 atm était majoritairement gouvernée par son entropie (cf. 3.1.3). Or, de manière générale, l'entropie de l'état de transition d'une réaction est plus grande que celle des réactifs impliqués, car il a une structure plus lâche. Par conséquent, il est probable qu'à haute température la différence d'énergie entre l'état de transition et les réactifs soit plus petite. Ce qui réduirait l'énergie d'activation de la réaction.

Comme précédemment mentionné, nous ne sommes pas parvenu à optimiser un état de transition correspondant au passage d'un composé Ia à un composé IIa. Néanmoins, trois candidats potentiels ont été identifiés. Ils sont tous les trois caractérisés par une, et une seule, fréquence imaginaire. Ce qui est, rappelons-le, la condition pour avoir un état de transitions d'ordre 1. Cette fréquence correspond au mouvement d'élongation de la liaison entre le phosphore et le sélénium d'une part, et de celle entre le phosphore et l'oxygène de l'acétate d'autre part. Ce sont donc bien les liaisons d'intérêt impliquées dans la réaction envisagée.

Les états de transitions hypothétiques de la voie A sont présentés à la **Figure 8**. Présentons les caractéristiques de chacun d'eux. Dans le premier candidat, noté TSa-1, le Cd^{2+} est partiellement stabilisé par un carboxylate de la phosphine, ce qui est un facteur énergétiquement favorable. Cette géométrie s'apparente à celle du pré-complexe réactionnel Ia-2 et à celle du produit IIa-1. Dans le deuxième

candidat, TSa-2, la géométrie de la phosphine est plane. Ce type de géométrie est caractéristique des substitutions nucléophiles d'ordre 2. Il s'agit donc d'un cas de figure connu et envisageable. Finalement, la géométrie du troisième candidat, TSa-3, s'apparente davantage à celle du produit IIa-2. En effet, la liaison Cd-Se est dans l'axe de la liaison Se-P. Signalons que la géométrie de TSa-1 a été calculée en milieu CPCM, alors que celles de TSa-2 et TSa-3 ont été calculées en milieu PCM. Cela est dû au fait que le chemin de réaction avait été considéré initialement en milieu PCM. Par après, nous l'avons reconsidéré en milieu CPCM, qui est plus rigoureux vu la présence d'ions en solution. Mais comme nous l'avons énoncé, les résultats fournis respectivement par les deux modèles ne diffèrent pas de manière significative dans le cas étudié.

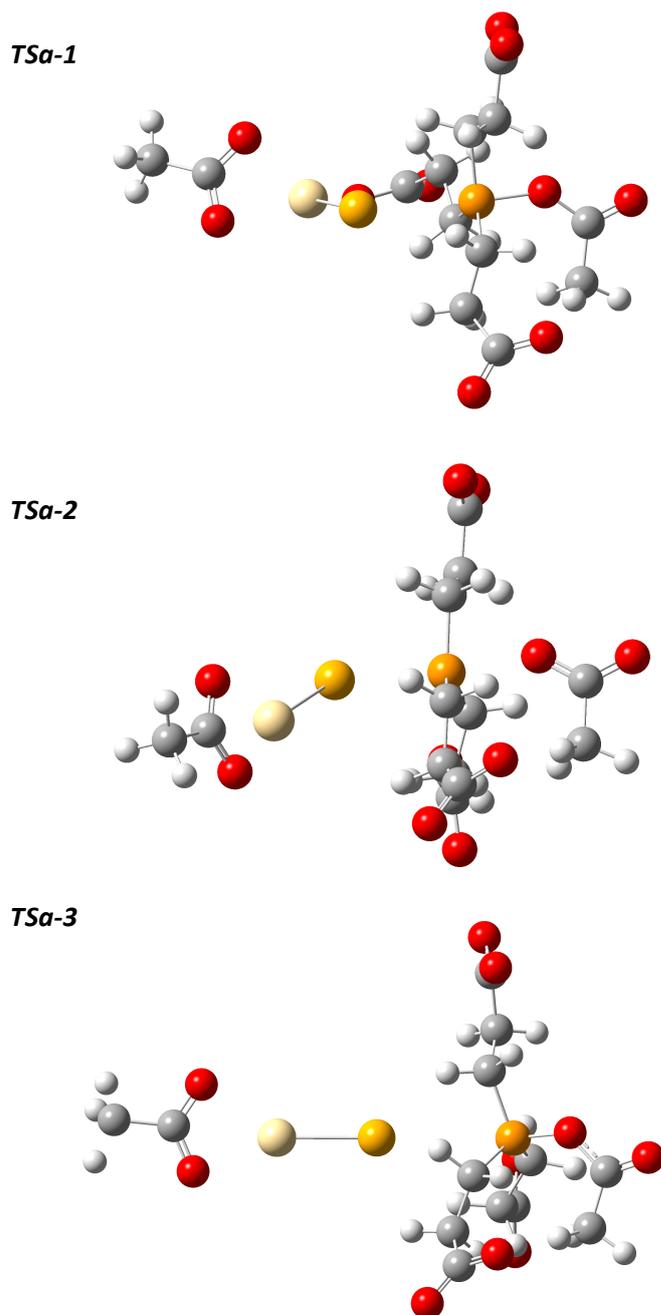


Figure 8. États de transitions hypothétiques de la voie A.

Le **Tableau 3** reprend les distances caractéristiques entre les noyaux dans les espèces envisagées dans la voie A. En considérant la distance de la liaison Se-P, l'état de transition TSa-3 est à écarter. En effet, la distance Se-P au sein de TSa-3 est inférieure à celle au sein de Se-TCEP³⁻ et des pré-complexes Ia. Regardons la distance entre l'oxygène de l'acétate et le phosphore. Puisqu'elle est plus petite dans le cas des produits que dans le cas des TSa, tous les candidats sont acceptables sur ce critère.

Composé \ Liaison	Se - P		Cd - O		P - O	
	Se - P	Se - Cd	(O ∈ acétate complexant le Cd ²⁺)	(O ∈ carboxylate de TCEP ³⁻)	(O ∈ acétate de l'attaque nucléophile)	
Se-TCEP ³⁻	2,20					
CdAc			2,30			
Ia-1	2,24	2,74	2,29			
Ia-2	2,22	3,04	2,30	2,29		
TSa-1	3,00	2,62	2,36	2,25		1,73
TSa-2	2,70	2,67	2,25			2,22
TSa-3	1,78	2,63	2,30			1,78
IIa-1	5,75	2,59	2,36	2,25		1,65
IIa-2	4,58	2,56	2,30			1,65

Tableau 3. Distances caractéristiques des espèces envisagées pour la voie A. Les distances sont données en Å.

3.2.2. Voie B

Nous venons d'analyser le chemin réactionnel et les espèces impliquées dans la voie A, étudions à présent la voie B. La présentation des résultats relatifs à cette seconde voie est analogue à celle de la première. La **Figure 9** regroupe les structures des espèces potentiellement impliquées dans la voie B. Premièrement, les structures des trois réactifs principaux, à savoir CdAc₂, Se-TCEP³⁻ et Ac y sont illustrées. Ensuite, de manière analogue à ce qui a été réalisée pour la voie A, un pré-complexe entre la phosphine et le diacétate de cadmium a été construit. Trois candidats potentiels (Ib-1, Ib-2 et Ib-3) ont été déterminés. Finalement, nous avons cherché des structures qui résultent de l'attaque de l'acétate sur la phosphine. Un seul composé s'est avéré être un candidat potentiel, l'espèce IIb. Au vu des difficultés rencontrées pour la recherche d'un état de transition correspondant à la voie A, et compte tenu du temps imparti, nous ne nous sommes pas longuement attardés à la recherche d'un état de transition pour la voie B. Aucun état de transition potentiel n'a donc été identifié. Avant de se pencher sur le chemin réactionnel, nous allons comparer les différentes espèces envisagées. Pour ce faire, nous utiliserons en partie le **Tableau 4**.

Composé \ Liaison	Se - P		Cd - O		P - O	
	Se - P	Se - Cd	(O ∈ acétate complexant le Cd ²⁺)	(O ∈ carboxylate de TCEP ³⁻)	(O ∈ acétate de l'attaque nucléophile)	
Se-TCEP ³⁻	2,20					
CdAc ₂			2,30			
Ib-1	2,23	2,8	2,32			
Ib-2	2,22	2,88	2,33	3,56		
Ib-3	2,22	3,09	2,22	2,22		
IIb	4,62	2,62	2,39			1,65

Tableau 4. Tableau reprenant les distances caractéristiques des espèces envisagées pour la voie B. Les distances sont données en Å. Pour la distance entre le Cd et le O appartenant à un acétate, la plus petite distance est rapportée.

Tout d'abord, comparons les pré-complexes Ib. Parmi les possibilités envisagées, le cadmium est toujours plus ou moins stabilisé par le sélénium. Cette stabilisation est plus prononcée dans le composé Ib-1, où la distance Cd-Se est la plus courte. Nous y reviendrons. Le Cd²⁺ n'y est, en revanche pas complexé par un carboxylate de la phosphine. Le cas opposé s'observe au sein du composé Ib-3. Le Cd²⁺ interagit fortement avec un carboxylate de la phosphine mais peu avec le sélénium. Finalement, le composé Ib-2 peut être considéré comme le cas intermédiaire. Il est dépourvu d'interactions prononcées avec le sélénium ou un carboxylate. Un seul produit a été identifié, le composé IIb. Le cadmium, qui est à présent lié au sélénium, demeure complexé par les deux ions acétate. Il n'interagit pas avec un carboxylate de la phosphine.

La **Figure 10** illustre les chemins de réaction qui impliquent les espèces Ib et IIb dans les différentes conditions de température et de pression envisagées. Rappelons qu'aucun état de transition n'a été déterminé. Par conséquent, comme dans le cas de la voie A, nous ne disposons pas d'information relative à la cinétique de la nucléation selon la voie B. Nous ne disposons que de données relatives à la thermochimie.

Les énergies présentées aux **Figures 10a** et **10b** sont relatives à la somme des énergies libres des trois réactifs dans les conditions de température et de pression spécifiées. Cependant, suite aux conclusions du point 3.1.3, les réactifs sont plus stables à 393,15 K et 3 atm qu'à 289,15 K et 1 atm. On a en effet

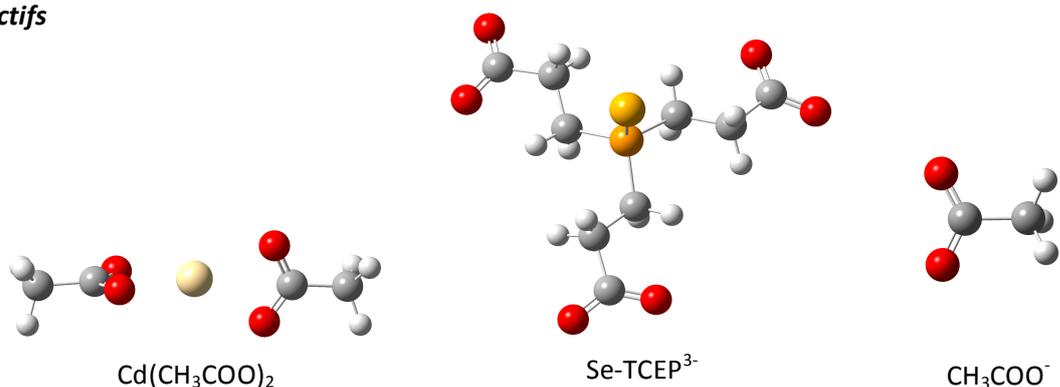
$$\Delta G_{\text{Réactifs } b} = G_{\text{Réactifs } b} (393,15 \text{ K}, 3 \text{ atm}) - G_{\text{Réactifs } b} (289,15 \text{ K}, 1 \text{ atm}) = -31,44 \text{ kcal/mol}$$

Que ce soit dans les conditions normales de température et de pression (**Figure 14a**), ou dans les conditions de la synthèse microfluidiques (**Figure 14b**), les énergies des pré-complexes Ib-1 et Ib-2 sont (quasiment) égales. La formation de ces pré-complexes au départ des réactifs n'est pas spontanée. La différence d'énergie entre le pré-complexe Ib-3 + Ac et les réactifs est très faible. Elle vaut +3,11 kcal/mol dans les conditions de la synthèse étudiée, et -0,75 kcal/mol dans les normales

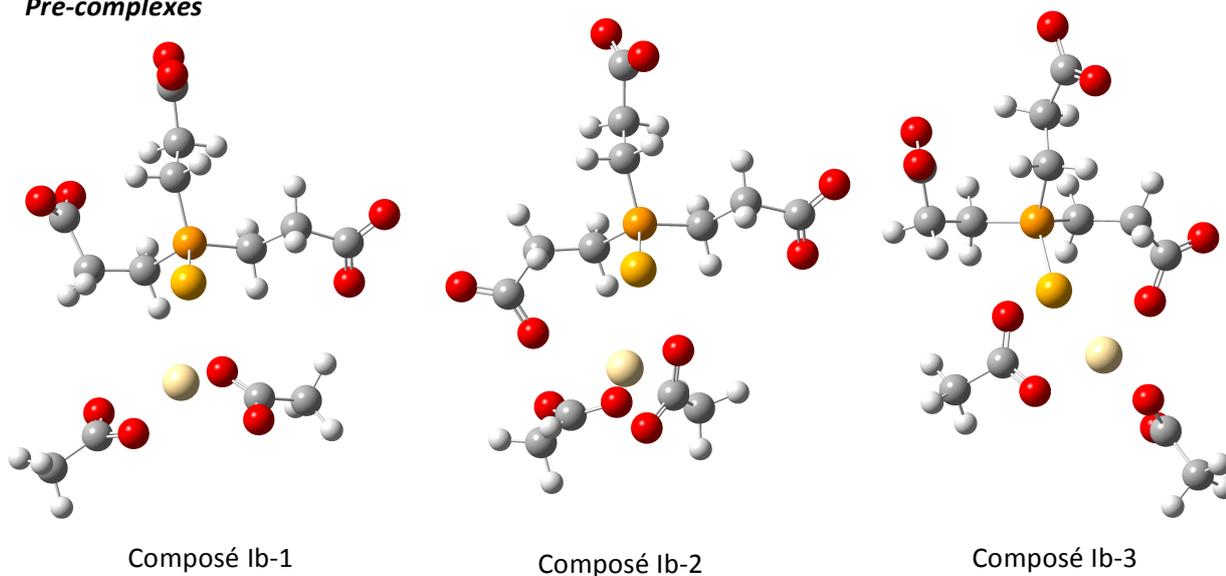
normales de température et de pression. Cette dernière valeur est comprise dans l'intervalle d'erreur de la DFT. La formation du produit IIb au départ des réactifs n'est spontanée dans aucun cas : ΔG (298,15K, 1atm)=22,38 kcal/mol et ΔG (393,15K, 3atm)=227,80 kcal/mol.

Toutes les espèces considérées sont moins stables vis-à-vis des réactifs lorsque la température et la pression augmentent. Il pourrait ne pas en être de même pour l'état de transition en raison de contribution entropique, dont nous avons déjà discuté pour la voie A.

Réactifs



Pré-complexes



Produit

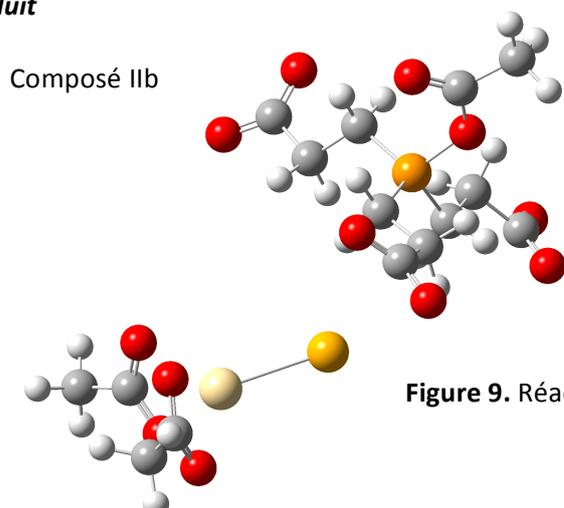


Figure 9. Réactifs, pré-complexes et produit de la voie B.

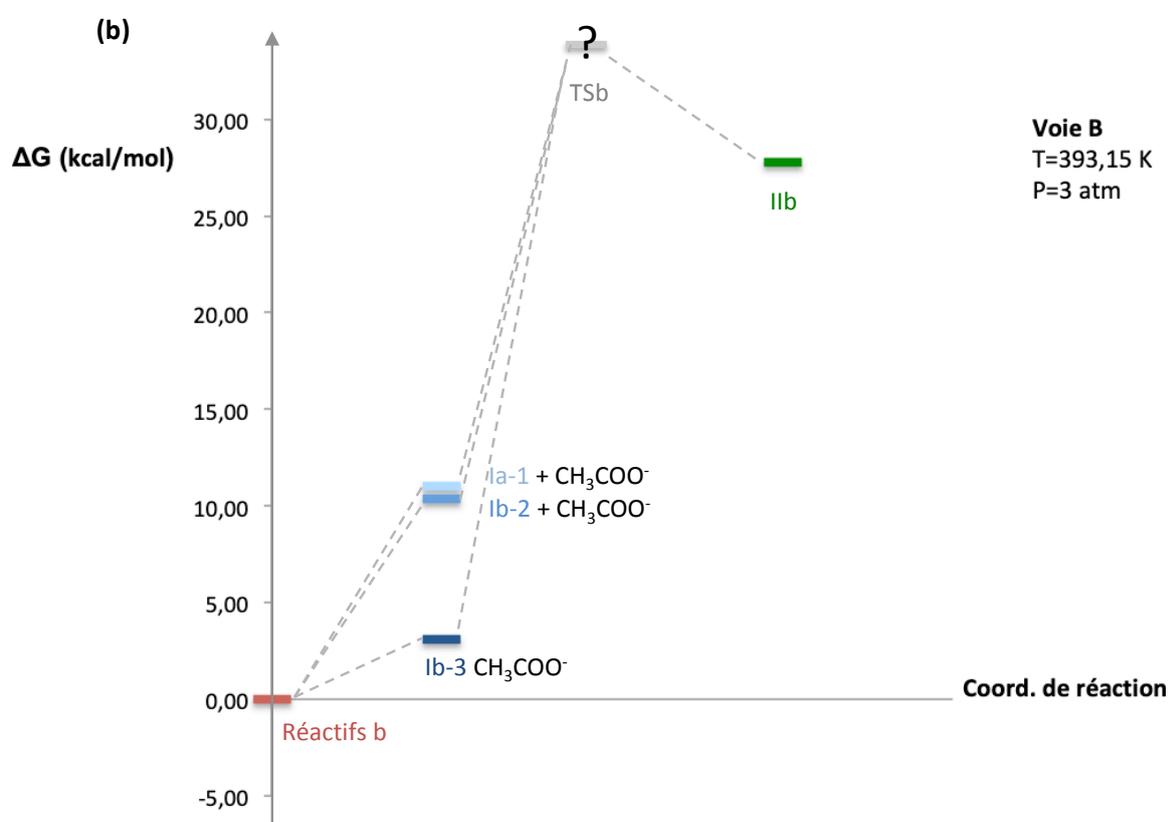
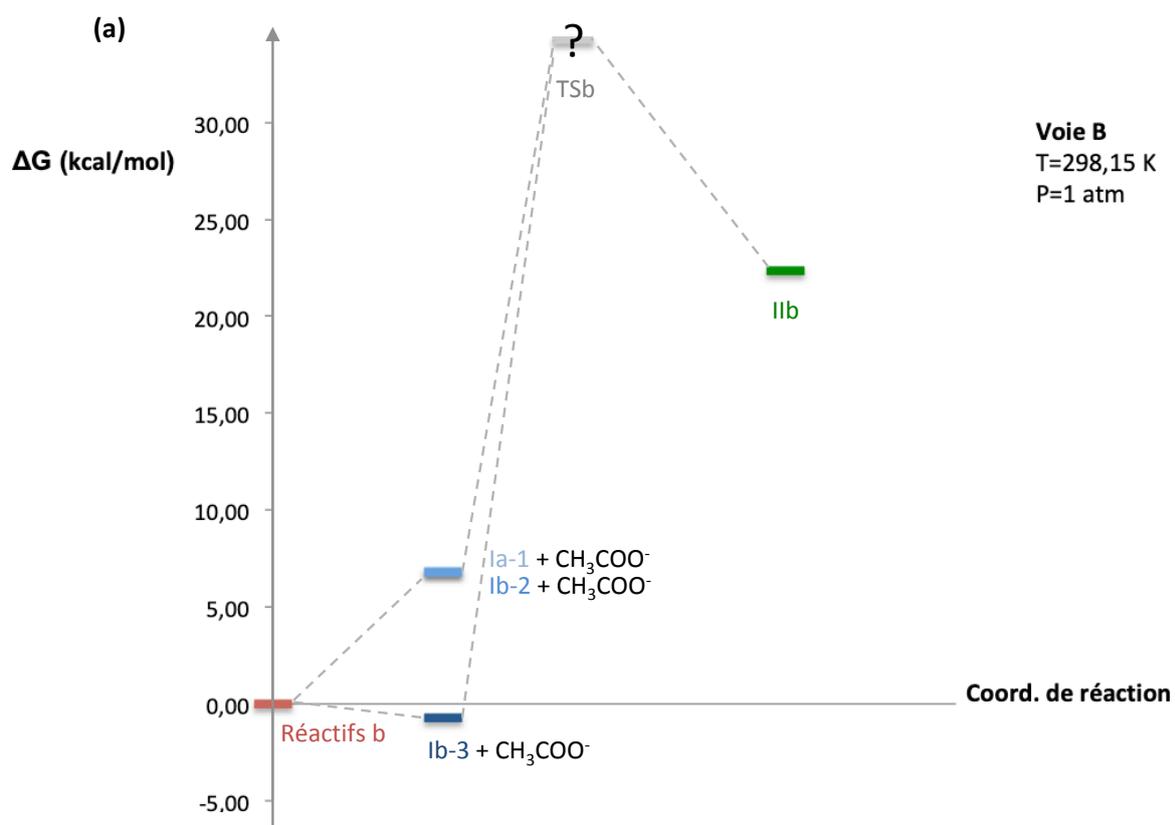


Figure 10. Chemins de réactions de la voie B à
(a) T=298,15 K et P=1atm, et à (b) T=293,15 K et P=3 atm.

3.2.3. Discussion du chemin réactionnel de la nucléation de CdSe

Avant de clôturer cette partie dédiée au chemin réactionnel, nous souhaitons revenir sur quelques points. Il est important de garder à l'esprit que porter un regard sur seulement la spontanéité d'une réaction ne permet de la caractériser que d'un point de vue thermodynamique. Nous aurions besoin de connaître un état de transition pour en évaluer les caractéristiques cinétiques.

Nous avons considéré une complexation du cadmium par un (voie A) et deux (voie B) anions acétate, ainsi que par un carboxylate de la phosphine. Cependant, bien qu'une solution d'acétate de cadmium soit initialement utilisée comme réactif, il est très probable que, lors de sa mise en solution aqueuse à pH basique, le cadmium soit complexé par des anions hydroxydes. Une complexation du cadmium par deux carboxylates de la phosphine est également envisageable.

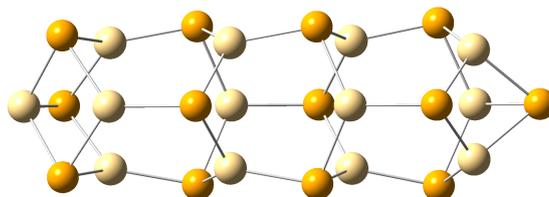
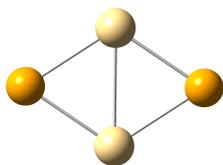
Au vu des difficultés rencontrées pour dresser un chemin réactionnel de la nucléation du CdSe, nous n'avons pas eu l'occasion de nous pencher sur la croissance du quantum dots. Pour ce faire, il faudrait considérer le rôle de l'acide mercaptopropionique (MPA), qui est utilisé comme stabilisant. De plus, il faudrait investiguer la formation de O-TCEP³⁻. Cette molécule fut en effet clairement identifiée par RMN lors des réactions réalisées au CiTOS. Une molécule similaire (oxyde de phosphine) a également été rapportée dans les travaux de Liu *et al.* ^[39]

3.3. Quantum dots nus et passivés par des ligands de type acétate

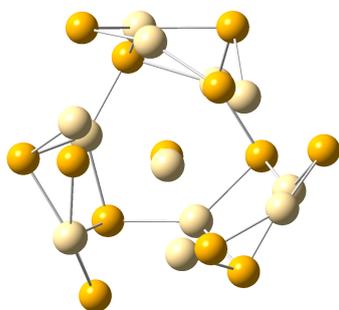
3.3.1. Cd_2Se_2 , $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$: généralités

Dans la section 3.3, nous avons partiellement étudié la nucléation des quantum dots de CdSe. À présent, nous allons exploiter quelques pistes permettant d'obtenir des informations relatives à la croissance de ces QDs. Rappelons que $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ ont des structures particulièrement stables. Pour cette raison, elles sont qualifiées de «magiques» (cf. 1.3.2.1). Par conséquent, il s'agit probablement de structures clés par lesquelles les quantum dots passent lors de leur croissance.

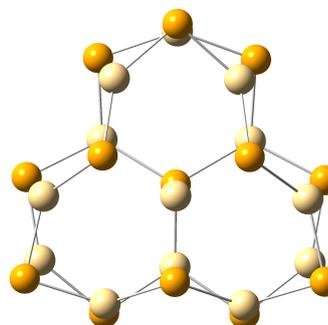
Les géométries Cd_nSe_n avec $n=2, 13$ et 33 sont représentées à la **Figure 11**. Elles ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP en phase gazeuse. Puisque Cd et Se sont des éléments lourds, le potentiel LANL2DZ et la base associée ont été employés. Remarquons que trois géométries bien distinctes correspondent à $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$. Elles sont toutes dotées d'une certaine symétrie. La géométrie 1, construite à partir des travaux de *Abed et al.*^[34], épouse la forme d'un bâtonnet dont une extrémité est pointue et terminée par un atome de sélénium. Cette molécule appartient approximativement au groupe ponctuel C_{3v} . L'axe de symétrie traverse longitudinalement la molécule en passant par le Se de l'extrémité pointue. La seconde géométrie, noté 2, est extraite des travaux de *Yang et al.*^[18] et s'apparente plutôt à une sphère. Cette molécule, appartient approximativement au groupe ponctuel C_3 . Son axe de symétrie passe par le Cd et le Se situés au centre de l'image représentée à la **Figure 11**. La troisième et dernière géométrie de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ a été optimisée sur base des travaux de *Lee et al.*^[35] Cette molécule a une structure en nid d'abeilles et appartient approximativement au groupe ponctuel C_3 . Son axe de symétrie passe par le Cd et le Se situés à l'intersection des trois hexagones qui la constituent. En ce qui concerne $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$, sa géométrie est sphérique et il appartient approximativement au groupe ponctuel C_3 . Son axe de symétrie d'ordre 3 passe par le centre de la structure illustrée à la **Figure 11** en pointant vers le lecteur. La géométrie a été construite d'après les travaux de *Kilina et al.*^[44] La plus petite structure représentée à la **Figure 11** est Cd_2Se_2 . Contrairement au plus gros QDs présentés ci-dessus, elle n'a pas une symétrie d'ordre 3, mais une symétrie d'ordre 2. Cette molécule appartient au groupe ponctuel D_{2h} . Les charges NBO respectives des molécules de la **Figures 11** sont en **Annexe 2**. Nous y reviendrons lors de l'étude de la passivation de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ au point 3.3.2.



Géométrie 1



Géométrie 2



Géométrie 3

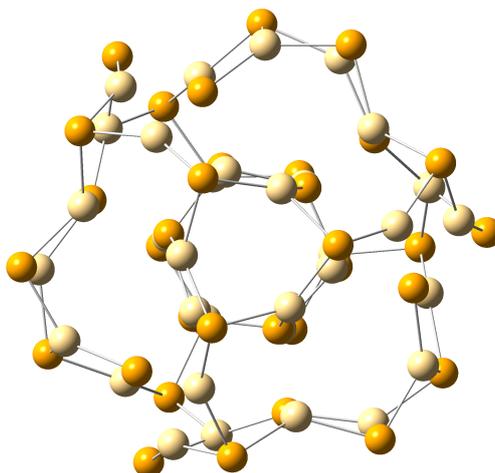


Figure 11. Représentation des géométries d'équilibre de Cd_2Se_2 , $Cd_{13}Se_{13}$ et $Cd_{33}Se_{33}$, en phase gazeuse.

Remarquons que les géométries d'équilibre des nanoparticules de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ représentées à la **Figure 11** ont été déterminées sans tenir compte de la présence d'un solvant. Néanmoins, nous avons tenté de le faire afin d'employer exactement les mêmes conditions méthodologiques que celles utilisées pour la nucléation de CdSe. Cependant, la prise en compte d'un milieu aqueux pour optimiser les géométries de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ menait à des calculs très longs qui n'ont pas convergé. Par conséquent, compte tenu du temps imparti et de la puissance des ordinateurs employés, les QDs nus et passivés présentés dans la suite de cette section 3.3, ainsi que dans la section 3.4, ont été modélisés en phase gazeuse.

Au vu de la petite taille de Cd_2Se_2 , l'influence de l'eau en tant que solvant a pu être observée sur cette molécule. Le diagramme de la **Figure 12**, dont la référence est l'énergie libre de CdSe multipliée par 2. Il apparaît que CdSe est plus stable dans l'eau qu'en phase gazeuse (-141,80 kcal/mol). Il en est de même pour Cd_2Se_2 qui est plus stable dans l'eau qu'en phase gazeuse (-91,01 kcal/mol). En revanche, la stabilité du dimère Cd_2Se_2 par rapport à deux monomères CdSe est environ 3,7 fois plus grande en phase gazeuse (-69,43 kcal/mol) que dans l'eau (-18,64 kcal/mol). Pour cette raison, les QDs sont souvent passivés par de ligands organiques de constante diélectrique égale à 2-3.

Signalons qu'il a été montré que l'emploi d'un solvant diélectrique augmente la différence d'énergie entre les orbitales frontières de $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ ^[30]. Cette différence est communément appelée la *gap* HOMO-LUMO (HOMO = *highest occupied molecular orbital*, LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*). L'augmentation du *gap* HOMO-LUMO résulte en fait de la déstabilisation de la HOMO et de la LUMO par le solvant, mais avec une déstabilisation plus marquée de la LUMO. L'augmentation du *gap* HOMO-LUMO lors du passage de la phase gazeuse à un solvant est un critère de gain de stabilité. Nous avons également observé cette tendance avec Cd_2Se_2 . La valeur du *gap* HOMO-LUMO de Cd_2Se_2 est respectivement égale à 5,84 et 6,17 eV en phase gazeuse et en milieu CPCM. Cela conforte l'observation que nous avons faite concernant la stabilisation de Cd_2Se_2 en milieu CPCM (-91,01 kcal/mol).

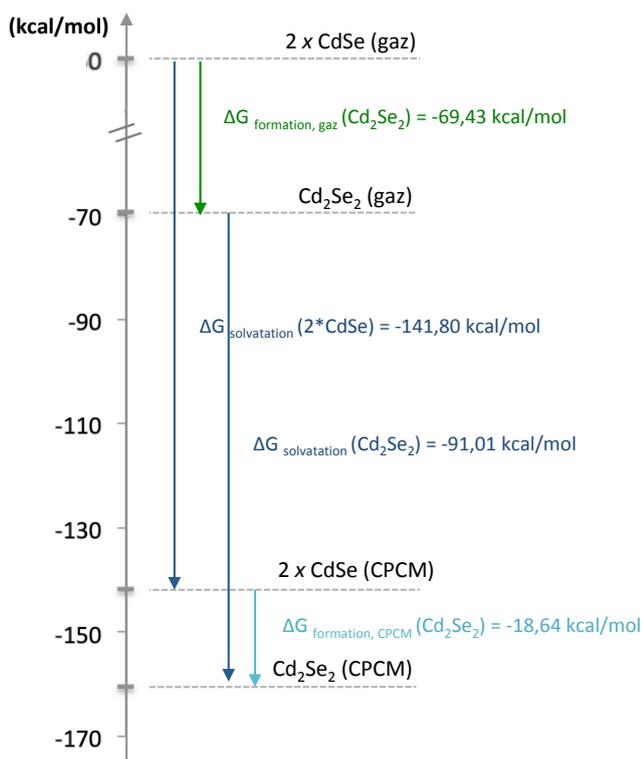


Figure 12. Stabilité de Cd_2Se_2 par rapport à deux molécules de CdSe prises isolément. Comparaison des énergies libres relatives en phase gazeuse et en milieu aqueux modélisé en CPCM.

Penchons-nous maintenant sur les stabilités des QDs. Cela permettra d'avoir un aperçu sur la spontanéité de la formation d'un QD à partir de monomères CdSe. Les trois types de structure envisagés pour Cd₁₃Se₁₃ pourront également être comparés d'un point de vue énergétique. Le **Tableau 5** illustre la stabilité relative des QDs. L'énergie d'un QD donné, Cd_nSe_n (n=2, 13 et 33), y est comparée à n fois l'énergie de CdSe isolé à sa géométrie d'équilibre.

Cd _n Se _n	n	$\Delta G = G(\text{Cd}_n\text{Se}_n) - n G(\text{CdSe})$ (kcal/mol)
Cd ₂ Se ₂	2	-69,43
Cd ₁₃ Se ₁₃	13	
Géométrie 1		-808,45
Géométrie 2		-845,39
Géométrie 3		-831,91
Cd ₃₃ Se ₃₃	33	-2231,78

Tableau 5. Stabilité relative de Cd_nSe_n par rapport à n monomère CdSe, où n=2, 13 et 33.

Le **Tableau 5** révèle que la formation de Cd₂Se₂, Cd₁₃Se₁₃ et Cd₃₃Se₃₃ à partir de plusieurs CdSe est spontanée. Signalons qu'il s'agit d'une observation sur le plan thermodynamique. Nous ne disposons pas d'information relative à la cinétique de la formation de Cd_nSe_n au départ de CdSe. En ce qui concerne le cas de Cd₁₃Se₁₃, la structure en bâtonnet correspondant à la géométrie 1 est la moins stable. La géométrie 2 est, quant à elle, la plus stable. Notons que cette géométrie est celle qui s'apparente le plus à celle de Cd₃₃Se₃₃.

Le **Tableau 6** rend compte de l'énergie de cohésion des monomères de CdSe au sein de Cd_nSe_n. Les valeurs répertoriées pour Cd₁₃Se₁₃ sont celles qui correspondent à la géométrie la plus stable, c'est-à-dire la géométrie 2. Lorsque la taille du QD augmente, la cohésion entre les CdSe augmente. Dès lors, s'il y a suffisamment de monomères dans le milieu, ceux-ci auront tendance à s'assembler pour former une nanoparticule. Notons qu'il s'agit d'une observation thermodynamique valable pour les cas où n=2, 13 et 16. Il n'en est peut-être pas de même pour les valeurs de n intermédiaires et supérieures.

Cd _n Se _n	n	$G(\text{Cd}_n\text{Se}_n)/n - G(\text{CdSe})$ (kcal/mol)
CdSe	1	0
Cd ₂ Se ₂	2	-34,71
Cd ₁₃ Se ₁₃	13	-65,03
Cd ₃₃ Se ₃₃	33	-67,63

Tableau 6. Energies de cohésion respectives de Cd_nSe_n (celle de Cd₁₃Se₁₃ correspond à la géométrie 2).

3.3.2. Passivation de Cd₁₃Se₁₃ par des ligands acétate et acétate de cadmium

Lorsque nous avons investigué la nucléation de CdSe, nous avons considéré les voies A et B. Ces deux voies impliquent les ions $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ et CH_3COO^- . Il est très probable que ceux-ci jouent également un rôle important dans la croissance des QDs de CdSe. De plus, la passivation des QDs par des ligands permet notamment de modifier leurs propriétés optiques et électroniques (cf. 1.3.2.3). Par conséquent, l'étude des interactions des ligands CdAc et Ac avec une nanoparticule de CdSe serait intéressante, et permettrait de mieux comprendre le mécanisme de croissance des QDs dans les conditions opératoires présentées au début du chapitre 3. Puisque Cd₃₃Se₃₃ est la plus petite nanostructure qui s'apparente le plus à la structure microscopique du cristal de CdSe^[32], il serait opportun d'en étudier la passivation. Cependant, compte tenu des raisons pratiques évoquées au point 3.3.1, il ne nous est pas possible de modéliser Cd₃₃Se₃₃ passivé. Néanmoins, Kilina *et al.* se sont déjà penchés sur le sujet^[40]. Mentionnons deux des principales observations de leurs études. Premièrement, lorsque Cd₃₃Se₃₃ est en présence d'un ou deux CdAc₂, les conformations les plus stables sont celles où un acétate est lié à Cd²⁺, formant ainsi un complexe $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ à la surface de Cd₁₃Se₁₃, avec un autre ion CH₃COO⁻ attaché un peu plus loin à la surface, assurant ainsi la neutralité de la charge totale du système. Le mode de liaison des ligands le plus stable est celui en pont. Deuxièmement, l'inclusion d'un solvant polaire, réduit l'énergie de liaison entre le QDs et ses ligands.

Dans le cadre de ce travail, en s'inspirant des travaux de Kilina *et al.*^[40], et compte tenu du temps dont nous disposons, nous nous sommes partiellement intéressés à la passivation de Cd₁₃Se₁₃, d'une part, par Ac, et d'autre part, par CdAc. Signalons cependant que nos observations ne peuvent être entièrement transposées à de plus gros QDs. En effet, au vu de la petite taille de Cd₁₃Se₁₃, l'ensemble de sa géométrie d'équilibre est déformée par la présence d'un seul ligand. Cela n'est pas le cas pour des plus grosses nanoparticules. En effet, seule la structure de la région en interaction avec le ligand à la surface de la nanoparticule est modifiée, et le reste de la structure reste (pratiquement) inchangé. Notons qu'en général, ajouter une couche de ligands complète préserve mieux la géométrie de la nanoparticule que l'ajout d'un seul ligand.

Rappelons que la géométrie 2 de Cd₁₃Se₁₃ est celle qui est la plus stable. C'est également celle qui, en raison de sa forme sphérique, s'apparente le plus à celle du cristal microscopique. Par conséquent, nous allons étudier la passivation de cette structure. Pour ce faire, regardons d'abord les charges NBO de la molécule et numérotions ses atomes (**Figure 13**). Le moment dipolaire de Cd₁₃Se₁₃ est pratiquement parallèle à l'axe x de symétrie. Il est dirigé dans le sens opposé du vecteur \vec{x} du repère cartésien attaché au centre de masse et est égal à 4,91 Debye. Les charges portées par les atomes de cadmium et de sélénium sont, au signe près, presque toutes similaires. Les Cd numérotés 23, 24 et 25 sont les plus pauvres en électrons, alors que le Se numéroté 19 est le plus riche en électrons.

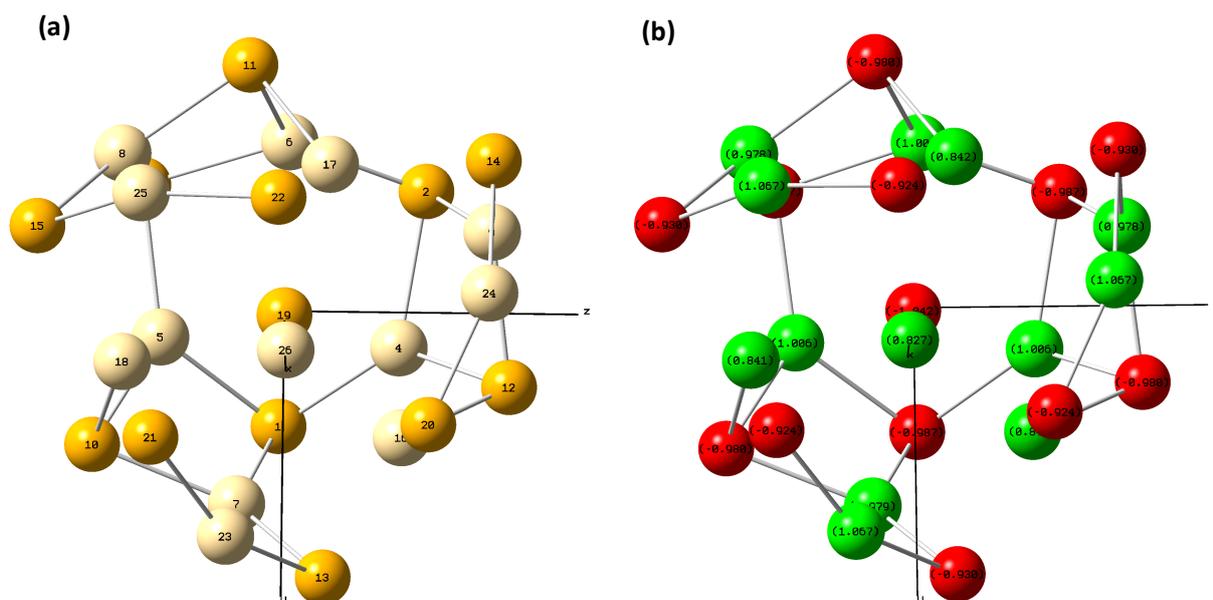


Figure 13. (a) Numérotation et (b) charges NBO des atomes de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$.

Plusieurs types d'interaction $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}-\text{CH}_3\text{COO}^-$ ont été envisagés. Ils sont illustrés à l'**Annexe 3**. Le **Tableau 7** reprend les énergies de liaison (EL) du ligand acétate, qui sont calculées selon

$$EL = G_{\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13} \text{ passivé}} - (G_{\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}} + G_{\text{ligand}}) \quad (3.11)$$

Par conséquent, si la valeur de EL est négative, cela signifie que la liaison $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ est spontanée. Et pour une valeur négative de EL, plus sa valeur absolue est grande, plus l'interaction est forte. Le tableau répertorie également le mode d'interaction ainsi que les atomes de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ impliqués.

Cas	Mode d'interaction et atomes impliqués	EL (kcal/mole)
G	Monodenté, liaison à Cd 23	-77,32
F	Monodenté, liaison à Cd 4	-77,34
E	Pont entre Cd 16 et Cd 23	-91,21
D	Pont entre Cd 7 et Cd 23	-94,84
C	Pont entre Cd 4 et Cd 9	-95,69
B	Chélation de Cd 23	-96,96
A	Chélation de Cd 4 Pont entre le Cd 4 et Cd 16	-102,67

Tableau 7. Énergies de liaison (EL) calculées pour les différents modes d'interaction $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ avec l'anion acétate (CH_3COO^-).

Contrairement aux observations de Kilina *et al.* pour le $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$ ^[40], le mode d'interaction en pont n'est pas celui qui est le plus énergétiquement favorable. Le mode le plus stable est celui qui implique la chélation d'un cadmium par les deux oxygènes de l'acétate (cas A et B). Notons que lorsqu'un des deux oxygènes forme un pont entre le Cd chélaté et un autre Cd, nous observons la structure la plus stable (cas A). Le mode en pont correspond aux valeurs de EL intermédiaires (cas C, D et E). Le mode le moins favorable est le monodenté (cas E, F et G). Remarquons que, bien que le Cd 23 soit l'un des trois atomes les plus pauvres en électrons du QD, ce ne sont pas les liaisons qui l'impliquent qui sont les plus stables (pour un mode donné), contrairement à ce qu'on aurait pu supposer. Ce sont les interactions avec le Cd 4 qui sont les plus favorables. Notons que le Cd 4 n'est ni celui qui est le plus pauvre en électrons, ni celui qui est le plus riche.

Regardons maintenant les types d'interaction $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ - CdAc. Ils sont illustrés à l'**Annexe 4**. Le Cd du ligand acétate porte le numéro 34. Les différents modes d'interactions, les atomes impliqués ainsi que les énergies de liaisons correspondantes sont répertoriés dans le **Tableau 8**. Le seul mode d'interaction pour lequel nous avons obtenu un complexe stable au moment de clôturer ce travail est le mode en pont. Similairement à ce qui a été observé pour le ligand Ac, l'interaction la moins stable est celle qui implique le Cd 23 (cas L et K), alors que celle qui est la plus stable est celle qui fait intervenir le Cd 4 (cas H). Finalement, notons que les interactions qui impliquent une liaison avec Se 10 et Se 12 sont plus stables que celles qui impliquent une liaison avec Se 13 et Se 21. Ceci correspond à ce qu'on supposait initialement, puisque Se 10 et Se 12 sont plus riches en électrons que Se 13 et Se 21.

Cas	Mode d'interaction et atomes impliqués	EL (kcal/mole)
L	Pont entre Cd 34 et Cd 23 Liaison Cd 24 - Se 13	-57,35
K	Pont entre Cd 34 et Cd 23 Liaison Cd 24 - Se 21	-61,94
J	Pont entre Cd 34 et Cd 7 Liaison Cd 24 - Se 10	-71,16
I	Pont entre Cd 34 et Cd 5 Liaison Cd 24 - Se 10	-73,61
H	Pont entre Cd 34 et Cd 4 Liaison Cd 24 - Se 12	-74,38

Tableau 8. Énergies de liaison (EL) calculées pour les différents modes d'interaction $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ avec l'anion monoacétate de cadmium ($[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$).

3.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible de Cd₁₃Se₁₃ passivé

Avant d'entamer cette dernière partie dédiée à la spectroscopie d'absorption UV-visible, signalons qu'il s'agit de la partie de ce travail à laquelle le moins de temps a pu être consacré. Elle s'apparente plutôt à un travail de réflexion annexe réalisé en fin de mémoire. Elle ne permet à ce stade de tirer conclusions générales permettant de caractériser le rôle des ligands de type acétate et mono-acétate de cadmium sur les propriétés optiques de Cd₁₃Se₁₃. Nous allons partiellement comparer les absorptions de Cd₁₃Se₁₃, de Cd₁₃Se₁₃ lié à CH₃COO⁻ dans le cas A, et de Cd₁₃Se₁₃ lié à [CdCH₃COO]⁺ dans le cas L. Ces deux cas ont été choisis car ils fournissent des observations intéressantes à considérer pour de futures recherches.

Le **Tableau 9** reprend les différences d'énergie entre les orbitales frontières pour les trois espèces considérées énoncées ci-dessus. Cette différence d'énergie est (presque) identique pour les trois espèces: $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \cong 5,4$ eV. Cependant l'énergie de la première excitation électronique, qui correspond à la différence d'énergie entre le premier état électronique excité et celle de l'état fondamental, c'est-à-dire à l'énergie de la transition induite par la plus faible énergie d'excitation photonique, appelée également *gap* optique, n'est pas la même pour toutes les espèces. Il est important de garder à l'esprit la valeur du *gap* HOMO-LUMO peut être significativement différent du *gap* optique. Cela est dû au fait que les effets de corrélation électronique, qui affectent l'énergie des états électroniques, ne sont pas pris en compte dans le *gap* HOMO-LUMO. Le *gap* optique est une valeur observable expérimentalement en spectroscopie UV-visible. Il correspond à une différence d'énergie entre états électroniques, dans notre cas, calculée en TD-DFT. Puisque de manière générale, dans de nombreux cas, les valeurs sont cependant similaires, la distinction entre les deux n'est pas toujours mentionnée explicitement et ceci peut prêter à confusion.

Espèce	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)
Cd ₁₃ Se ₁₃	5,41
Cd ₁₃ Se ₁₃ - CH ₃ COO ⁻ (cas A)	5,42
Cd ₁₃ Se ₁₃ - [CdCH ₃ COO] ⁺ (cas L)	5,39

Tableau 9. *Gap* HOMO-LUMO de Cd₁₃Se₁₃, de Cd₁₃Se₁₃ lié à CH₃COO⁻ dans le cas A et de Cd₁₃Se₁₃ lié à [CdCH₃COO]⁺ dans le cas L (pour des géométries d'équilibre optimisée en phase gazeuse).

Regardons d'abord le spectre d'absorption UV-visible de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ (**Figure 14**). Il est tracé pour une demi-largeur à mi-hauteur des pics égale à 0,085 eV. Les forces d'oscillateurs correspondant aux transitions électroniques les plus probables, autrement dit, les transitions les plus intenses, sont représentées par des traits verticaux bleus. Il en est de même pour les spectres présentés aux **Figures 16** et **18**. La première transition est relativement intense, puisqu'elle a une force d'oscillateur relativement grande par rapport à celles des autres transitions. Cependant, contrairement à ce qu'on pourrait croire dans le cas de ce QD nu, elle ne correspond pas à la transition HOMO→LUMO. Elle correspond à la transition HOMO-2→LUMO avec une amplitude égale à 0,65 sur cette excitation. Les orbitales moléculaires d'intérêt de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ sont représentées à la **Figure 15**. La HOMO est localisée majoritairement sur le Cd, et s'apparente à une orbitale σ . Les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 sont formées d'orbitales atomiques p selon respectivement les directions y, z et x. Signalons que la HOMO et la HOMO-1 sont dégénérées (pour une valeur seuil fixée à 0,001 Hartree). La valeur du *gap* optique, qui correspond à la transition HOMO-2→LUMO est égale 3,42 eV. Elle est donc inférieure à celle du *gap* HOMO-LUMO.

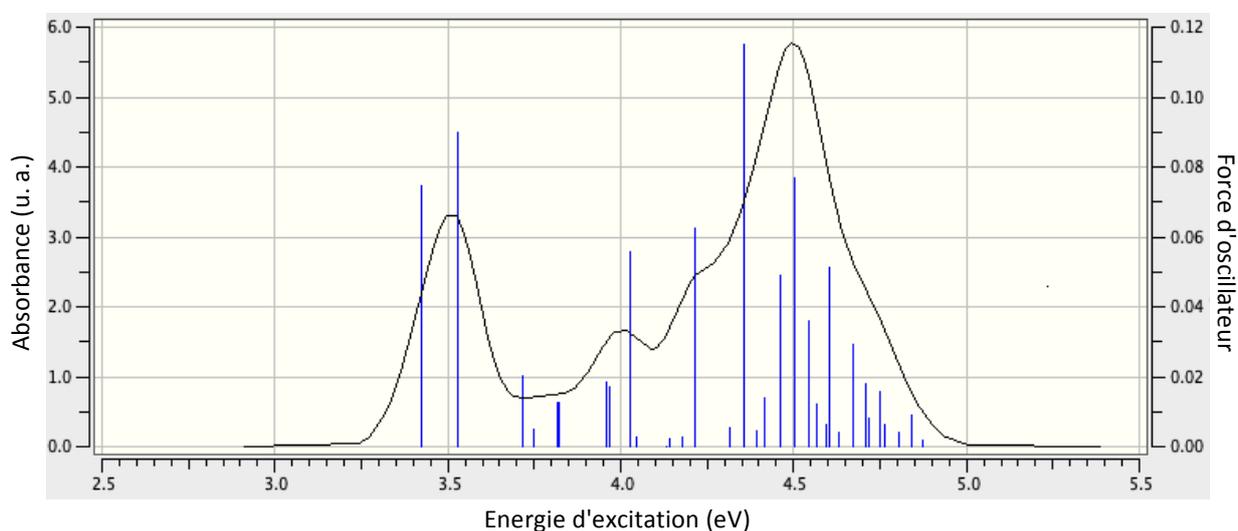


Figure 14. Spectre d'absorption UV-visible de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$.

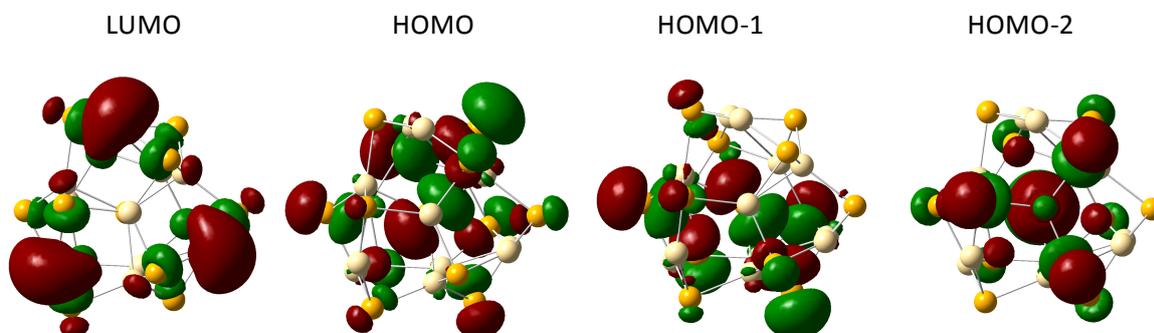


Figure 15. Orbitales moléculaires de la HOMO-2 à la LUMO de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$.

Le spectre d'absorption UV-visible de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-CH}_3\text{COO}^-$ (dans le cas A) est représenté à la **Figure 16**. Comme dans le cas de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$, la première transition électronique est relativement intense, puisqu'elle a une force d'oscillateur relativement grande. Le premier état électronique excité implique des transitions HOMO→LUMO et HOMO-1→LUMO d'amplitudes respectivement égales à 0,51 et 0,38 (en valeur absolue). Les orbitales moléculaires d'intérêt de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ sont représentées à la **Figure 17**. Remarquons que la HOMO et la HOMO-1 sont des orbitales π localisées sur les atomes de sélénium de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$. La LUMO, quant à elle, est un peu délocalisée sur le ligand car elle a des coefficients LCAO sur les orbitales atomiques s sur les oxygènes de l'acétate. La première transition électronique implique donc, en partie, un transfert de charge depuis le QD vers le ligand. *A contrario*, cela constitue un désavantage lorsqu'on ne souhaite pas transférer de l'énergie au ligand. Cela dépend de l'application visée et de la nature du ligand. La valeur du *gap* optique est de 3,59 eV. Elle est donc inférieure à celle du *gap* HOMO-LUMO. En revanche elle est sensiblement égale à la valeur du *gap* optique de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ (3,42 eV).

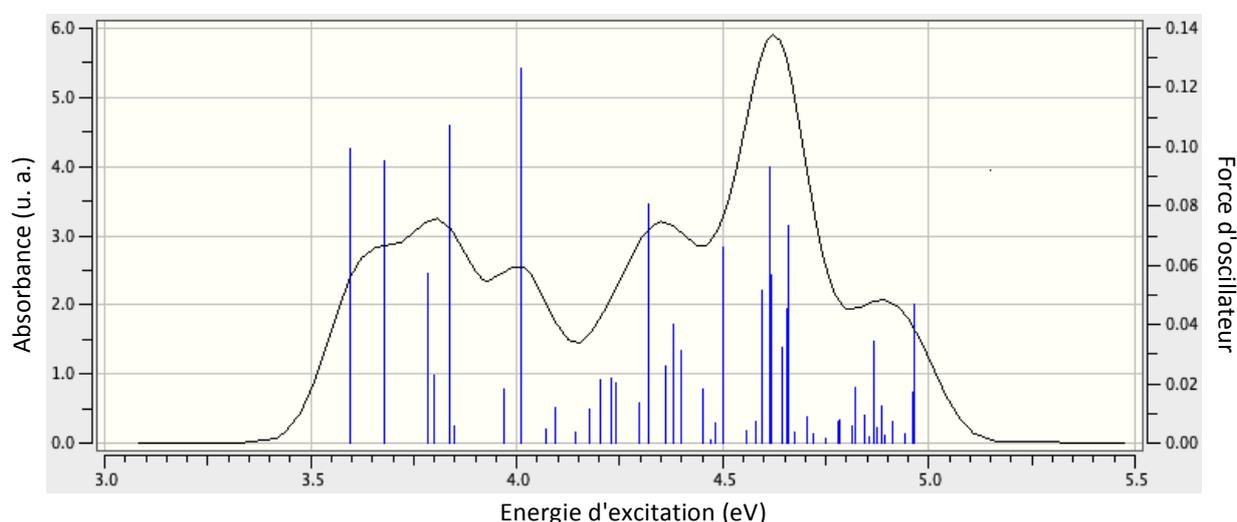


Figure 16. Spectre d'absorption UV-visible de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-CH}_3\text{COO}^-$ (cas A).

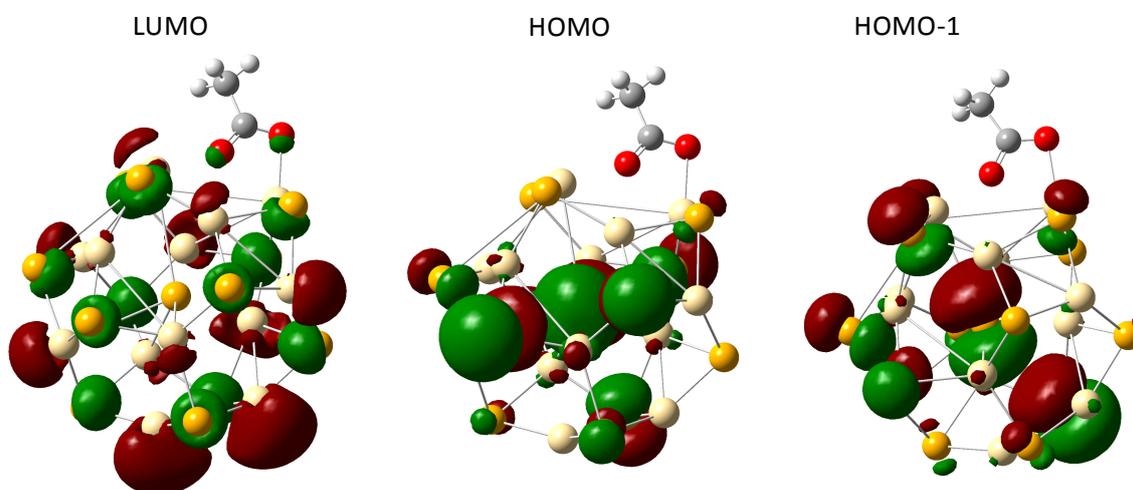


Figure 17. Orbitales moléculaires de la HOMO-1 à la LUMO de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-CH}_3\text{COO}^-$ (cas A).

Finalement, regardons le spectre d'absorption UV-visible de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-}[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ dans la géométrie du cas L (**Figure 18**). La première transition est relativement intense. Elle ne correspond pas à la transition HOMO→LUMO. En effet elle implique majoritairement la transition HOMO-2→LUMO caractérisée par une amplitude égale à 0,50. Elle implique dans une moindre mesure les transitions HOMO-1→LUMO et HOMO-3→LUMO d'amplitudes respectivement égales à 0,31 et 0,28. Les orbitales moléculaires d'intérêt de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ sont représentées à la **Figure 19**. Les orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et HOMO-3 sont localisées uniquement sur le $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$. Elles sont composées majoritairement d'orbitales atomiques p sur les atomes de sélénium. En revanche, la LUMO est majoritairement localisée sur le ligand et sur l'atome de sélénium lié (orbitale p) au cadmium du ligand. Dans ce cas, la LUMO est formée par des orbitales p des atomes d'oxygène de l'acétate, ainsi que par une orbitale s localisée sur l'atome de cadmium du ligand. La première transition optique implique donc un transfert de charge depuis le QD vers l'acétate de cadmium, comme c'était le cas pour le ligand acétate. La valeur du *gap* optique, qui correspond à la première transition est égale 2,8 eV. Elle est donc nettement inférieure à celle du *gap* HOMO-LUMO. Contrairement à la valeur du *gap* optique de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-CH}_3\text{COO}^-$ (3,59 eV) qui était sensiblement égale à celle du QD nu (3,42 eV), la valeur du *gap* optique de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-}[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ est plus petite. Par conséquent, pour le cas considéré, l'ajout d'un cadmium supplémentaire provoque un *redshift*. Cela résulte partiellement du fait que la passivation avec le ligand $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ déforme plus la géométrie d'équilibre de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ que le ligand CH_3COO^- . Notons que, de manière générale, l'obtention du *redshift* peut être exploitée afin de modifier les propriétés optiques d'un QD.

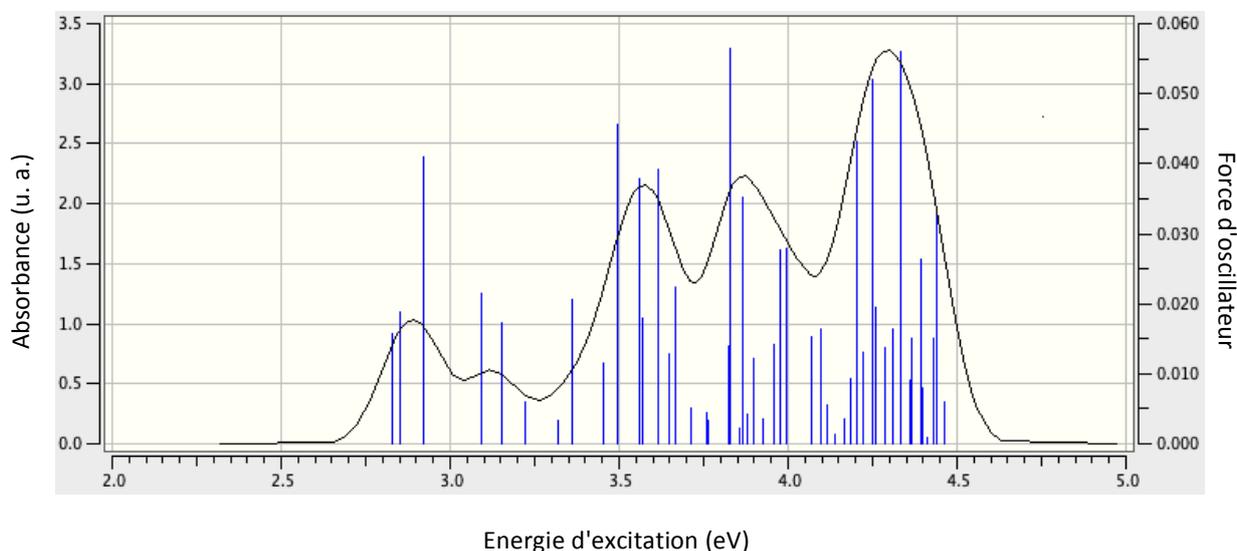


Figure 18. Spectre d'absorption UV-visible de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-}[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ (cas L).

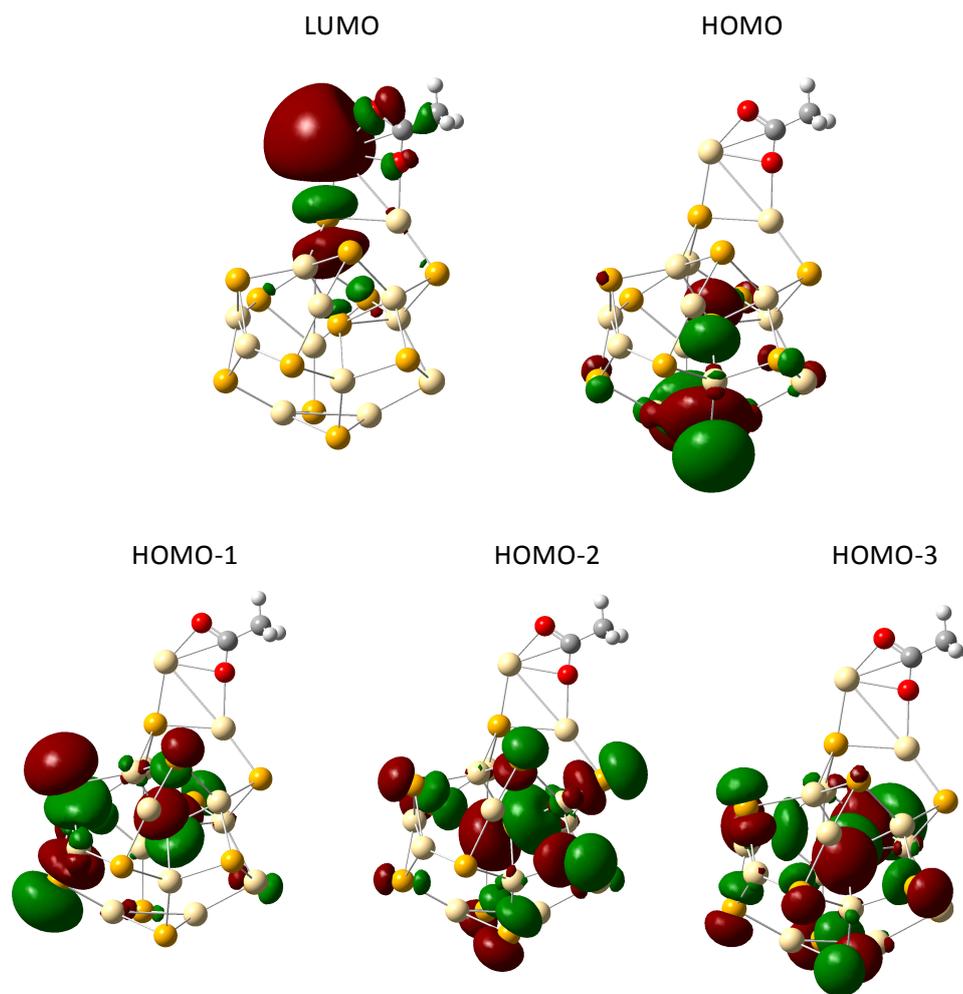


Figure 19. Orbitales moléculaires de HOMO-3 à LUMO de de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}\text{-}[\text{CdCH}_3\text{COO}]^-$ (cas L).

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Grâce aux modèles de chimie théorique quantique, nous avons étudié les propriétés structurales de quantum dots de cadmium et de sélénium (CdSe), ainsi que leur mécanisme de formation dans des conditions opératoires particulières. Leurs interactions avec des ligands de type acétate et monoacétate de cadmium ont également été brièvement étudiées. Pour ce faire, nous avons employé l'implémentation de Kohn-Sham de la DFT dans la suite de programmes Gaussian09.

La synthèse envisagée est celle qui est actuellement optimisée dans des réacteurs microfluidiques au CiTOS de l'ULiège. Elle est réalisée en milieu aqueux à pH basique (pH≈9-10). Les réactifs utilisés sont du diacétate de cadmium, et X-TCEP où X est Se, S ou Te et où TCEP est de la tris(2-carboxyéthyl)phosphine. De l'acide 3-mercaptopropionique (3-MPA) est optionnellement utilisé comme stabilisant. La température est égale à 120 °C et la pression est de à 3 bar. Au vu de la complexité du chemin réactionnel, nous avons considéré uniquement le cas où X=Se. La synthèse d'une nanoparticule peut être divisée en deux parties : la nucléation et la croissance de la nanoparticule. Ces deux parties ne suivent très certainement pas le même schéma réactionnel. Dans ce travail, nous nous sommes principalement focalisés sur la nucléation.

Compte tenu des réactifs, deux voies de réaction (A et B) ont été envisagées pour la nucléation de CdSe. Chacune d'elles implique Se-TCEP³⁻ et CH₃COO⁻ comme réactifs. La voie A et la voie B considèrent respectivement [CdCH₃COO]⁺ et Cd(CH₃COO)₂ comme troisième réactif. Les deux voies s'apparentent à une attaque nucléophile de l'oxygène déprotonné de CH₃COO⁻ sur le phosphore de la phosphine, avec expulsion du séléniure, qui se lie alors au Cd²⁺. Nous ne pouvons cependant affirmer qu'il s'agit du cas classique d'une substitution nucléophile d'ordre 1 ou 2, car nous manquons d'informations relatives à la structure des états de transition impliqués. En effet, nous ne sommes malheureusement pas parvenus à identifier un état de transition. Néanmoins, pour la voie A, trois géométries potentielles ont été trouvées. Pour chacune des deux voies, au moins une structure d'un pré-complexe entre Se-TCEP³⁻ et [CdCH₃COO]⁺ ou [CdCH₃COO]⁺, formé au départ des deux premiers réactifs, a été identifiée. Nous avons constaté que le cadmium avait tendance à être complexé, d'une part, par les ions acétates présents dans le milieu, mais également par un carboxylate situé à l'extrémité d'une chaîne alkyle de la phosphine. Cela laisse supposer, qu'outre l'apport d'un séléniure au cadmium, Se-TCEP³⁻ est impliqué dans la nucléation et la croissance de CdSe. Au moins une structure d'un produit a été identifiée pour chaque voie. Dans les deux cas, ce produit s'apparente à un monomère de CdSe partiellement complexé par [CdCH₃COO]⁺ ou Cd(CH₃COO)₂ et en légère interaction avec [Se-TCEP-OOCCH₃]⁴⁻. Signalons qu'initialement, nous ne nous attendions pas obtenir une géométrie d'équilibre du produit révélant la création d'un monomère CdSe. Puisqu'aucun état de transition n'a été identifié, nous disposons d'informations à caractère thermodynamique et non pas cinétique. Néanmoins, d'un point de vue thermodynamique, la voie A est préférable. En effet, la formation du produit est spontanée, alors que pour la voie B, elle ne l'est pas.

Parallèlement à l'étude des chemins réactionnels des voies A et B, le profil de l'énergie libre des espèces impliquées en fonction de la température et de la pression a été dressé. On constate que lorsque la température et la pression évoluent respectivement de 1 atm à 3 atm et de 298,15 K à 393,14 K, l'énergie libre d'une espèce donnée diminue. Cette diminution résulte majoritairement de l'augmentation de la température. Elle est proportionnelle à l'entropie de l'espèce, car l'enthalpie et l'entropie sont pratiquement constantes dans ce domaine de température pour l'espèce considérée. Par

ailleurs, à 3 atm et 393,15 K, les pré-complexes et les produits ont tendance à être moins stables vis-à-vis des réactifs que dans les conditions ambiantes. Ce qui est défavorable d'un point de vue thermodynamique. Or, de manière générale, l'entropie de l'état de transition d'une réaction est plus grande que celle des réactifs impliqués. Par conséquent, il est probable qu'à haute température la différence d'énergie entre l'état de transition et les réactifs soit plus petite qu'à plus basse température. Ce qui réduirait l'énergie d'activation de la réaction et serait favorable d'un point de vue cinétique.

Ensuite, nous avons brièvement étudié les structures de Cd_nSe_n où $n=2, 13$ et 33 , et plus particulièrement celle de $Cd_{13}Se_{13}$. Parmi les structures de $Cd_{13}Se_{13}$ envisagées, celle de forme sphérique, qui ressemble le plus à celle du cristal microscopique, est la plus stable. Cela laisse supposer que la croissance du QD consiste en l'expansion d'une (quasi) sphère. D'autres points sont à considérer pour l'étude ultérieure de la croissance des quantum dots. Les formations de $Cd_{13}Se_{13}$ et $Cd_{33}Se_{33}$ au départ de monomères de CdSe sont spontanées. Par ailleurs, l'emploi d'un solvant polaire stabilise les QDs. En effet, le *gap* HOMO-LUMO d'un QD de CdSe augmente généralement dans un solvant polaire. Finalement, dans la continuité des chemins réactionnels envisagés, nous avons étudié l'interaction de $Cd_{13}Se_{13}$ avec, d'une part, un ligand CH_3COO^- et, d'autre part, un ligand $[CdCH_3COO]^+$. Dans le cas du ligand CH_3COO^- , les valeurs des énergies de liaison indiquent que le mode d'interaction le plus favorable est la chélation d'un cadmium du QD par les deux oxygènes de l'anion acétate. Contrairement à ce qu'on aurait pu supposer initialement, l'interaction la plus forte n'implique pas un des atomes de cadmium parmi les plus pauvres en électrons. Dans le second cas, nous avons obtenu des géométries d'équilibre uniquement pour un mode d'interaction. Il s'agit du mode en pont incluant les deux oxygènes et le cadmium du ligand avec un cadmium de $Cd_{13}Se_{13}$. Comme dans le cas du CH_3COO^- , le cadmium du QD impliqué n'est pas le plus pauvre en électrons. Afin de rendre compte d'un modèle plus réaliste, il serait pertinent d'étudier la passivation de $Cd_{13}Se_{13}$ par plusieurs paires de ligands $CH_3COO^- / [CdCH_3COO]^+$ jusqu'à l'obtention d'une couche de passivation complète.

Au vu de la complexité du chemin réactionnel de la synthèse des QDs de CdSe, les perspectives sont nombreuses. Afin de pouvoir établir le profil cinétique de sa nucléation, il faudrait parvenir à déterminer le premier état de transition. Dans le but de faire des QDs de structure *core-shell*, il serait pertinent de comparer le chemin de réaction de la formation de CdSe à ceux de CdS et CdTe. Par ailleurs, le rôle de l'acide mercaptopropionique (MPA), qui est utilisé comme stabilisant, est à investiguer. Il en est de même pour la formation de O-TCEP³⁻. Cette molécule fut en effet clairement identifiée par RMN lors des réactions réalisées au CiTOS. Un oxyde de phosphine similaire fût également identifié dans les réactions de Liu *et al.* [39] Par ailleurs, il serait intéressant de considérer d'autres voies de réaction que celles impliquant les complexes $[CdCH_3COO]^+$ et $Cd(CH_3COO)_2$. En effet, bien qu'une solution de diacétate de cadmium soit initialement utilisée comme réactif, il est très probable que, lors de sa mise en solution aqueuse à pH basique, le cadmium soit complexé par des anions hydroxydes. La prise en compte explicite de molécules d'eau dans le chemin de réaction n'est pas non plus à écarter. Une complexation du cadmium par deux carboxylates de la phosphine est également envisageable. Parallèlement, l'étude du mode d'interaction et des atomes impliqués dans la passivation des QDs de CdX par X-TCEP³⁻ (X=S, Se, Te) permettrait de mieux comprendre la croissance du QD. Cette étude pourrait être mise à profit pour un meilleur contrôle de la passivation post-synthèse du QD par des ligands de nature différente de ceux impliqués dans la synthèse. Cela serait particulièrement utile pour la bio-fonctionnalisation des QDs, ainsi que pour le couplage de QDs entre eux. Finalement, l'influence des ligands sur les propriétés optiques des QDs, selon leur nature et leur mode d'interaction, offre un large panel de recherches à approfondir.

5. BIBLIOGRAPHIE

- (1) Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- (2) Emmanuel, N., Emonds-Alt, G. Lismont, M., Eppe, G., Monbaliu, J. C. M. (2017) Exploring the Fundamentals of Microreactor Technology with Multidisciplinary Lab Experiments Combining the Synthesis and Characterization of Inorganic Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* 94, 775–780.
- (3) Yang, S., Guo, F., Kiraly, B., Mao, X., Lu, M., Leong, K. W., Huang, T. J. (2012) Microfluidic Synthesis of Multifunctional Janus Particles for Biomedical Applications. *Lab Chip*. 12, 2097–2102.
- (4) Hung, L., Lee, A. P. (2007) Microfluidic Devices for the Synthesis of Nanoparticles. *J. Med. Biol. Eng.* 27, 1–6.
- (5) Whitesides, G. M. (2006) The Origins and the Future of Microfluidics. *Nature*. 442, 368–373.
- (6) Guidelli, E. J., Lignos, I., Yoo, J. J., Lusardi, M., Bawendi, M. G., Baffa, O., Jensen, K. F. (2018) Mechanistic Insights and Controlled Synthesis of Radioluminescent ZnSe Quantum Dots Using a Microfluidic Reactor. *Chem. Mater.* 30, 8562-8570
- (7) Nightingale, A. M., De Mello, J. C. (2009) Controlled Synthesis of III-V Quantum Dots in Microfluidic Reactors. *ChemPhysChem*. 10, 2612–2614.
- (8) Yashina, A., Lignos, I., Stavrakis, S., Choo, J., Demello, A. J. (2016) Scalable Production of CuInS₂/ZnS Quantum Dots in a Two-Step Droplet-Based Microfluidic Platform. *J. Mater. Chem. C*. 4, 6401–6408.
- (9) Yen, B. K. H., Günther, A., Schmidt, M. A., Jensen, K. F., Bawendi, M. G. (2005) A Microfabricated Gas-Liquid Segmented Flow Reactor for High-Temperature Synthesis: The Case of CdSe Quantum Dots. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44, 5447–5451.
- (10) Kubendhiran, S., Bao, Z., Dave, K., Liu, R.-S. (2019) Microfluidic Synthesis of Semiconducting Colloidal Quantum Dots and Their Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2, 1773–1790.
- (11) Hu, M., Yan, J., He, Y., Lu, H., Weng, L., Song, S., Fan, C., Wang, L. (2010) Ultrasensitive, Multiplexed Detection of Cancer Biomarkers Directly in Serum by Protein Chip. *ACS Nano*. 4, 488–494.
- (12) Hu, S., Zeng, S., Zhang, B., Yang, C., Song, P., Hang Danny, T. J., Lin, G., Wang, Y., Anderson, T., Coquet, P., et al. (2014) Preparation of Biofunctionalized Quantum Dots Using Microfluidic Chips for Bioimaging. *Analyst*. 139, 4681–4690.

- (13) Kwon, S., Kim, M. S., Lee, E. S., Sohn, J. S., Park, J. K. (2014) A Quantum Dot-Based Microfluidic Multi-Window Platform for Quantifying the Biomarkers of Breast Cancer Cells. *Integr. Biol. (United Kingdom)*. *6*, 430–437.
- (14) Kwon, S., Cho, C. H., Lee, E. S., Park, J. K. (2015) Automated Measurement of Multiple Cancer Biomarkers Using Quantum-Dot-Based Microfluidic Immunohistochemistry. *Anal. Chem.* *87*, 4177–4183.
- (15) Ghreera, A. S., Pandey, C. M., Ali, M. A., Malhotra, B. D. (2015) Quantum Dot-Based Microfluidic Biosensor for Cancer Detection. *Appl. Phys. Lett.* *106*, 193703.
- (16) Albert, V. V., Ivanov, S. A., Tretiak, S., Kilina, S. V. (2011) Electronic Structure of Ligated Cdse Clusters: Dependence on DFT Methodology. *J. Phys. Chem. C*. *115*, 15793–15800.
- (17) Biju, V., Itoh, T., Anas, A., Sujith, A., Ishikawa, M. (2008) Semiconductor Quantum Dots and Metal Nanoparticles: Syntheses, Optical Properties, and Biological Applications. *Anal. Bioanal. Chem.* *391*, 2469–2495.
- (18) Cui, Y., Lou, Z., Wang, X., Yu, S., Yang, M. (2015) A Study of Optical Absorption of Cysteine-Capped CdSe Nanoclusters Using First-Principles Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *17*, 9222–9230.
- (19) Vuyelwa, N., Oluwafemi, O. S. (2019) Cell Viability Study of Green Synthesized CdTe/CdSe Quantum Dots against Osteosarcoma Cell Line for Improved Therapeutic Action. *MRS Commun.* *9*, 340–343.
- (20) Linkov, P., Samokhvalov, P., Vokhmintsev, K., Zvaigzne, M., Krivenkov, V. A., Nabiev, I. (2019) Optical Properties of Quantum Dots with a Core–Multishell Structure. *JETP Lett.* *109*, 112–115.
- (21) de Carvalho, S. M., Mansur, A. A. P., Mansur, H. S., Guedes, M. I. M. C., Lobato, Z. I. P., Leite, M. F. (2017) In Vitro and in Vivo Assessment of Nanotoxicity of CdS Quantum Dot/Aminopolysaccharide Bionanoconjugates. *Mater. Sci. Eng. C*. *71*, 412–424.
- (22) Del Ben, M., Havenith, R. W. A., Broer, R., Stener, M. (2011) Density Functional Study on the Morphology and Photoabsorption of CdSe Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C*. *115*, 16782–16796.
- (23) Tefera, A. G., Mochena M. D., Johnson, E., Dickerson, J. (2014) First Principles Calculations of Structure and Electrostatic Properties of Non-Ligated CdSe Nanoclusters. 1-19.
- (24) Ganesan, P., Lakshmi pathi, S. (2016) Impact of Heterogeneous Passivation of Trimethylphosphine Oxide and Di-Methylphosphine Oxide Surface Ligands on the Electronic Structure of CdnSen (N=6, 15) Quantum Dots: A DFT Study. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*. *83*, 284–296.
- (25) Fischer, S. A., Crotty, A. M., Kilina, S. V., Ivanov, S. A., Tretiak, S. (2012) Passivating Ligand and Solvent Contributions to the Electronic Properties of Semiconductor Nanocrystals. *Nanoscale*. *4*, 904–914.
- (26) Nguyen, K. A., Day, P. N., Pachter, R. (2010) Understanding Structural and Optical Properties of Nanoscale CdSe Magic-Size Quantum Dots: Insight from Computational Prediction. *J. Phys. Chem. C*. *114*, 16197–16209.
- (27) Maguire, C. M., Lavin, M., Doyle, M., Byrne, M., Prina-Mello, A., O'Donnell, J. S., Volkov, Y. (2018) The Anticoagulant Properties of Cadmium Telluride Quantum Dots. *J. Interdiscip. Nanomedicine*. *3*, 16–28.

- (28) Fontana, J. M., Yin, H., Chen, Y., Florez, R., Brismar, H., Fu, Y. (2017) Transport and Release of Colloidal 3-Mercaptopropionic Acid-Coated CdSe-CdS/ZnS Core-Multishell Quantum Dots in Human Umbilical Vein Endothelial Cells. *Int. J. Nanomedicine*. *12*, 8615–8629.
- (29) Jha, S., Mathur, P., Ramteke, S., Jain, N. K. (2018) Pharmaceutical Potential of Quantum Dots. *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* *46*, 57–65.
- (30) Kuznetsov, A. E., Beratan, D. N. (2014) Structural and Electronic Properties of Bare and Capped Cd₃₃Se₃₃ and Cd₃₃Te₃₃ Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*. *118*, 7094–7109.
- (31) Rempel, J. Y., Trout, B. L., Bawendi, M. G., Jensen, K. F. (2006) Density Functional Theory Study of Ligand Binding on CdSe (0001), (000 $\bar{1}$), and (1120) Single Crystal Relaxed and Reconstructed Surfaces: Implications for Nanocrystalline Growth. *J. Phys. Chem. B*. *110*, 18007–18016.
- (32) Sun, J., Zheng, X., He, H., Chen, X., Dong, B., Fei, R. (2016) Theoretical Study of Ligand and Solvent Effects on Optical Properties and Stabilities of CdSe Nanoclusters. *J. Mol. Struct.* *1114*, 123–131.
- (33) Kasuya, A., Sivamohan, R., Barnakov, Y. A., Dmitruk, I. M., Nirasawa, T., Romanyuk, V. R., Kumar, V., Mamykin, S. V., Tohji, K., Jeyadevan, B., Shinoda, K., Kudo, T., Terasaki, O., Liu, Z., Belosludov, R. V., Sundararajan, V., Kawazoe, Y. (2004) Ultra-Stable Nanoparticles of CdSe Revealed from Mass Spectrometry. *Nat. Mater.* *3*, 99–102.
- (34) Abdulsattar, M. A., Abduljalil, H. M., Abed, H. H. (2019) Formation Energies of CdSe Wurtzoid and Diamondoid Clusters Formed from Cd and Se Atomic Clusters. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* *64*, 37–42.
- (35) Kim, H. S., Jang, S. W., Chung, S. Y., Lee, S., Lee, Y., Kim, B., Liu, C., Neuhauser, D. (2010) Effects of Bioconjugation on the Structures and Electronic Spectra of CdSe: Density Functional Theory Study of CdSe - Adenine Complexes. *J. Phys. Chem. B*. *114*, 471–479.
- (36) Elward, J. M., Irudayanathan, F. J., Nangia, S., Chakraborty, A. (2014) Optical Signature of Formation of Protein Corona in the Firefly Luciferase-CdSe Quantum Dot Complex. *J. Chem. Theory Comput.* *10*, 5224–5228.
- (37) Liu, H., Owen, J. S., Alivisatos, A. P. (2007) Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II-VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* *129*, 305–312.
- (38) Chen, X., Hutchison, J. L., Dobson, P. J., Wakefield, G. (2008) A One-Step Aqueous Synthetic Route to Extremely Small CdSe Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* *319*, 140–143.
- (39) García-Rodríguez, R., Liu, H. (2012) Mechanistic Study of the Synthesis of CdSe Nanocrystals: Release of Selenium. *J. Am. Chem. Soc.* *134*, 1400–1403.
- (40) Tamukong, P. K., Peiris, W. D. N., Kilina, S. (2016) Computational Insights into CdSe Quantum Dots' Interactions with Acetate Ligands. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *18*, 20499–20510.
- (41) Kilina, S. V., Ivanov, S., Tretiak, S. (2009) Supporting Information: The Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* *131*, 7717–7726.
- (42) Cohen, E., Komm, P., Rosenthal-Strauss, N., Dehnel, J., Lifshitz, E., Yochelis, S., Levine, R. D., Remacle, F., Fresch, B., Marcus, G., Paltiel, Y. (2018) Fast Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Layered Structures: Controlling Coupling with Covalent-Bond Organic Linkers. *J. Phys. Chem. C*. *122*, 5753–5758.

- (43) Koposov, A. Y., Cardolaccia, T., Albert, V., Badaeva, E., Kilina, S., Meyer, T. J., Tretiak, S., Sykora, M. (2011) Formation of Assemblies Comprising Ru-Polypyridine Complexes and CdSe Nanocrystals Studied by ATR-FTIR Spectroscopy and DFT Modeling. *Langmuir*. 27, 8377–8383.
- (44) Cui, P., Tamukong, P. K., Kilina, S. (2018) Effect of Binding Geometry on Charge Transfer in CdSe Nanocrystals Functionalized by N719 Dyes to Tune Energy Conversion Efficiency. *ACS Appl. Nano Mater.* 1, 3174–3185.
- (45) Kuznetsov, A. E., Balamurugan, D., Skourtis, S. S., Beratan, D. N. (2012) Structural and Electronic Properties of Bare and Capped Cd NSen/CdnTen Nanoparticles (n = 6, 9). *J. Phys. Chem. C*. 116, 6817–6830.
- (46) Voznyy, O. (2011) Mobile Surface Traps in CdSe Nanocrystals with Carboxylic Acid Ligands. *J. Phys. Chem. C*. 115, 15927–15932.
- (47) LEVINE, Ira N. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill. Sixth edition. Singapore: 2009. 986 (672-717). 9780071276368.
- (48) JENSEN, Frank. *Introduction to computational chemistry*. Wiley. Third edition. Chichester, UK: 2017. 660 (88-113). 9781118825990.
- (49) Joseph W. Ochterski. Vibrational Analysis in Gaussian. [Online] Accès via <https://gaussian.com/vib/> (mis à jour le 17/08/2018). Consulté le 20/05/2019.
- (50) Joseph W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussia. [Online] Accès via <https://gaussian.com/thermo/> (19/04/2000). Consulté le 21/05/2019.
- (51) HILL, Terrell L. *An introduction to statistical thermodynamics*. Addison-Wesley Publishing Company. Reading, Massachusetts: 1960. 508 (1-2). 9780201028409.
- (52) COULON, Claude et MOREAU Stéphanie. *Physique statistique et thermodynamique : Cours et exercices corrigés*. Dunod. Paris : 2000. 384 (IX-XI). 210004480X.
- (53) Lugo, G., Schwanen, V., Fresch, B., Remacle, F. (2015) Charge Redistribution Effects on the UV-Vis Spectra of Small Ligated Gold Clusters: A Computational Study. *J. Phys. Chem. C*. 119, 10969–10980.
- (54) Natural Bond Orbital (NBO) Analysis. [Online] Accès via <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/pop/nbo2.html> (mis à jour le 22/01/2017). Consulté le 21/05/2019.
- (55) ENGEL, Thomas and REID, Philip. *Physical Chemistry*. Pearson Education, Inc. San Francisco: 2006. 1061 (20). 080533842X.
- (56) Dreuw, A., Head-Gordon, M. (2005) Single-Reference ab initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chem. Rev.* 105, 4009-4037.

6. ANNEXES

Annexe 1. Profils énergétiques des espèces des voies A et B en fonction de la température et de la pression

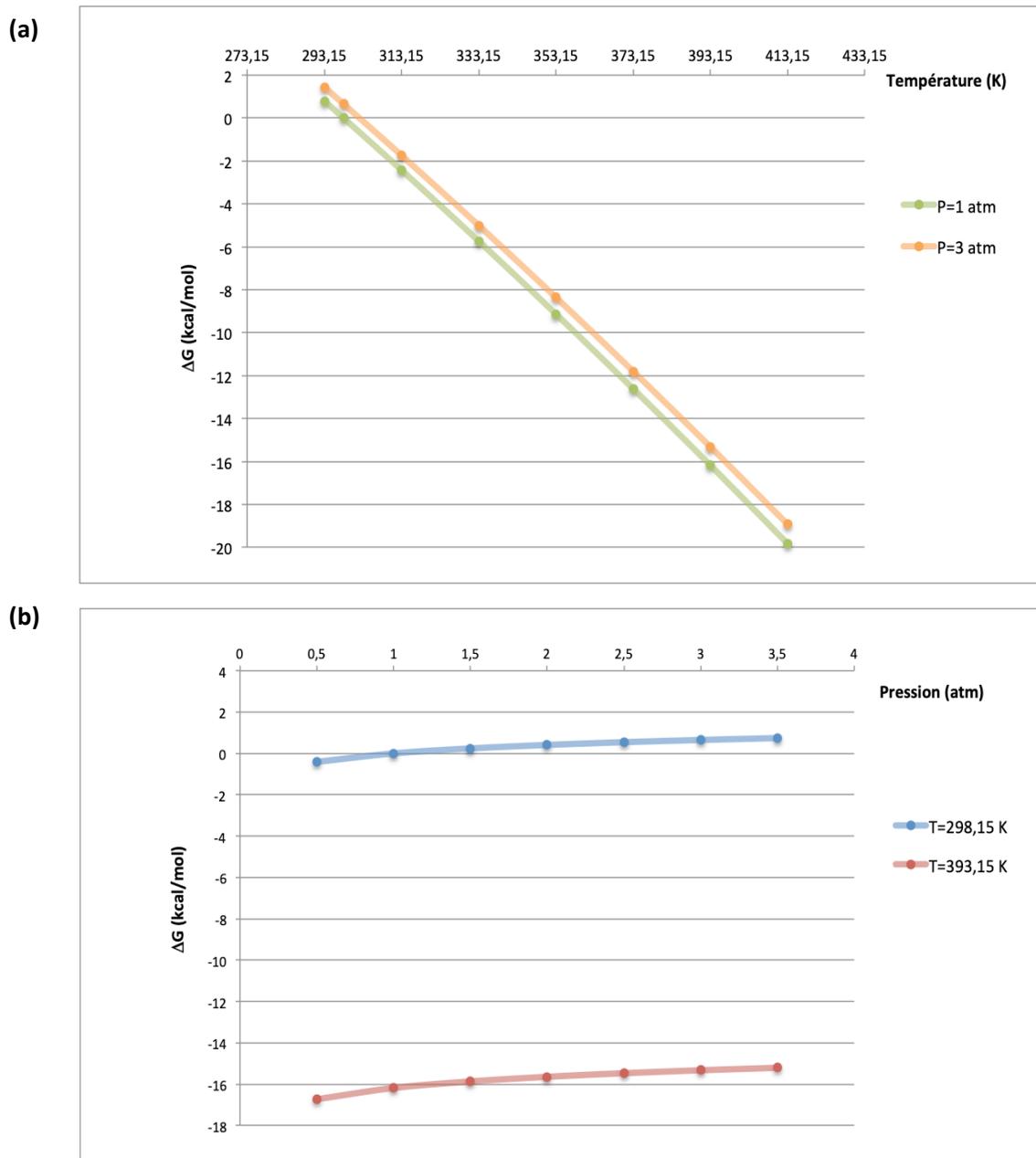


Figure A1. (a) Différence d'énergie libre de Se-TCEP³⁻ par rapport à l'énergie libre de Se-TCEP à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de Se-TCEP³⁻ par rapport à l'énergie libre de Se-TCEP à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

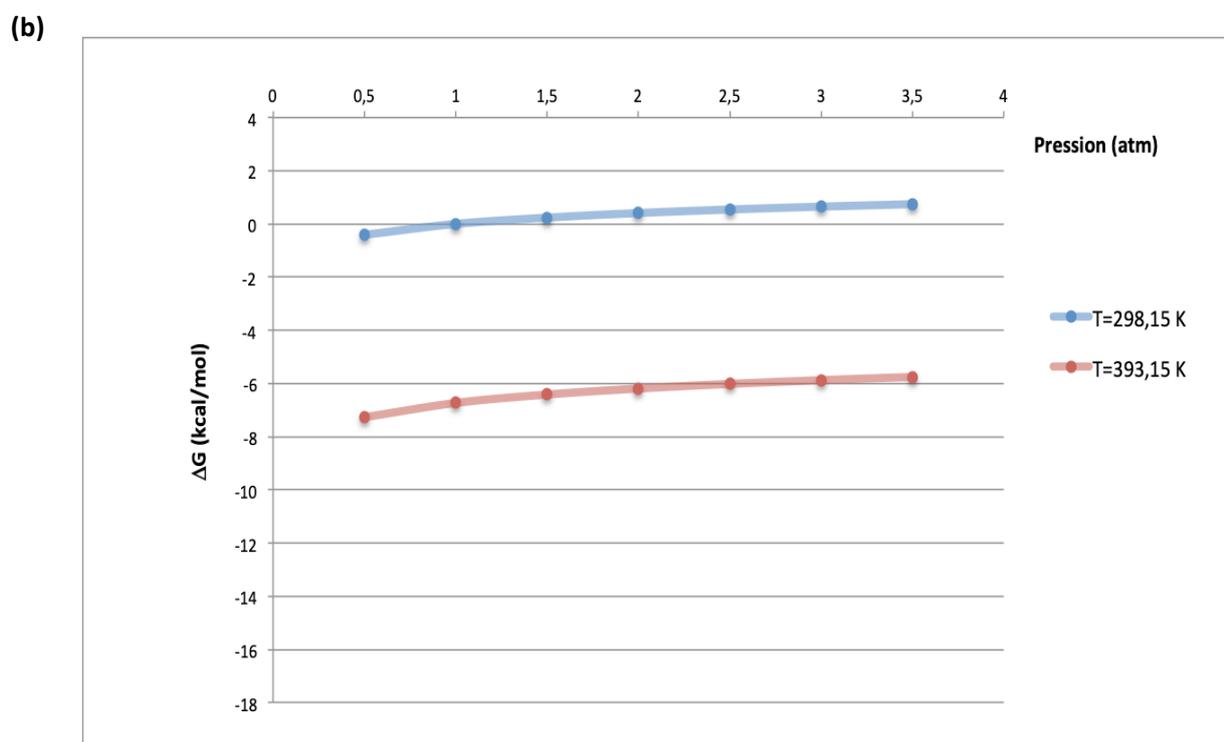
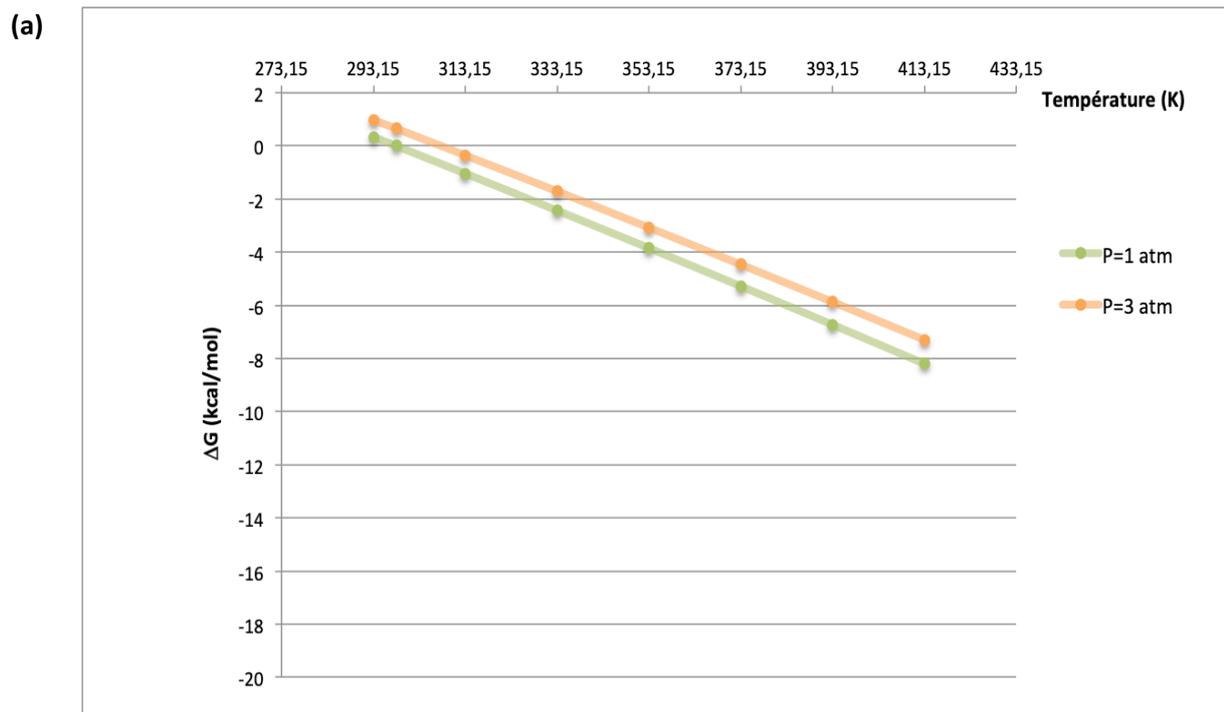


Figure A2. (a) Différence d'énergie libre de CH_3COO^- par rapport à l'énergie libre de CH_3COO^- à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de CH_3COO^- par rapport à l'énergie libre de CH_3COO^- à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

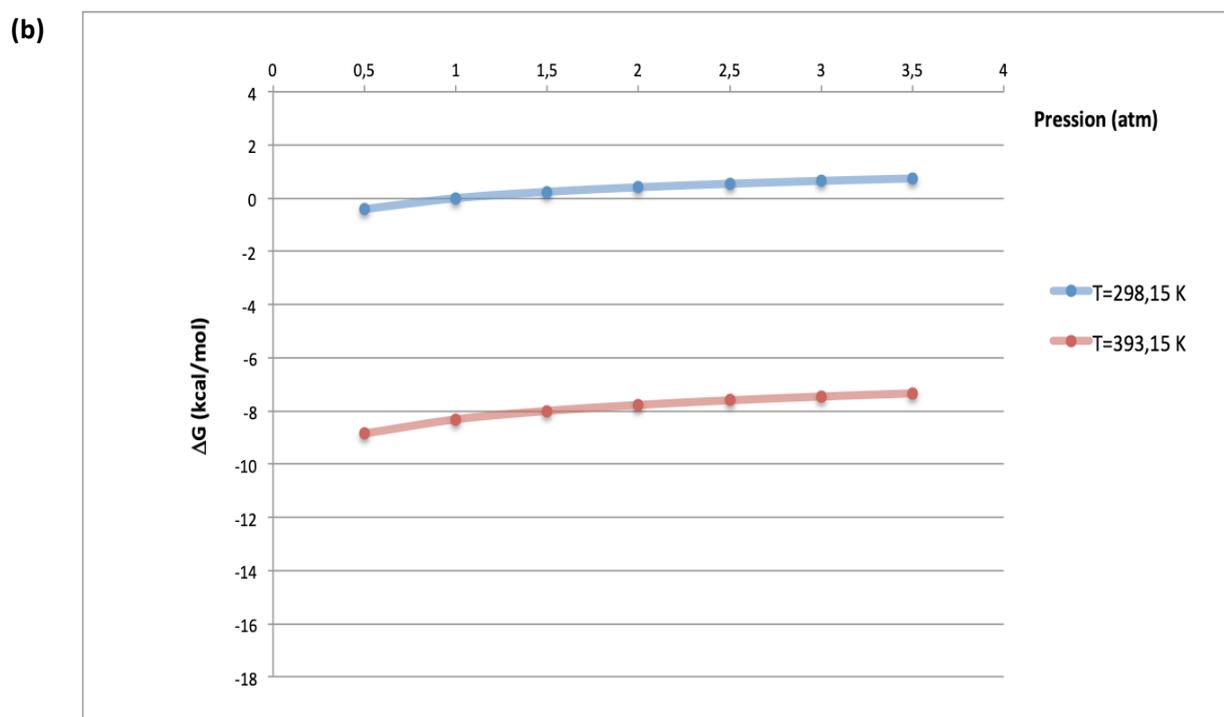
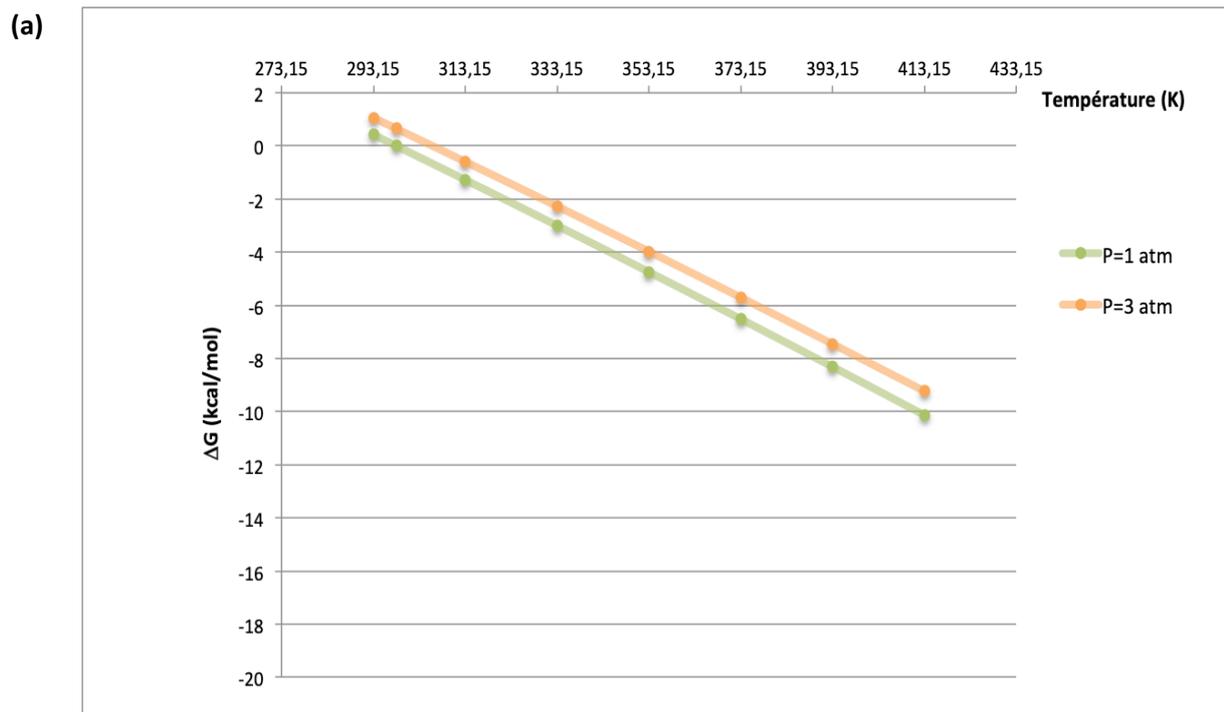


Figure A3. (a) Différence d'énergie libre de $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ par rapport à l'énergie libre de $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ par rapport à l'énergie libre de $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

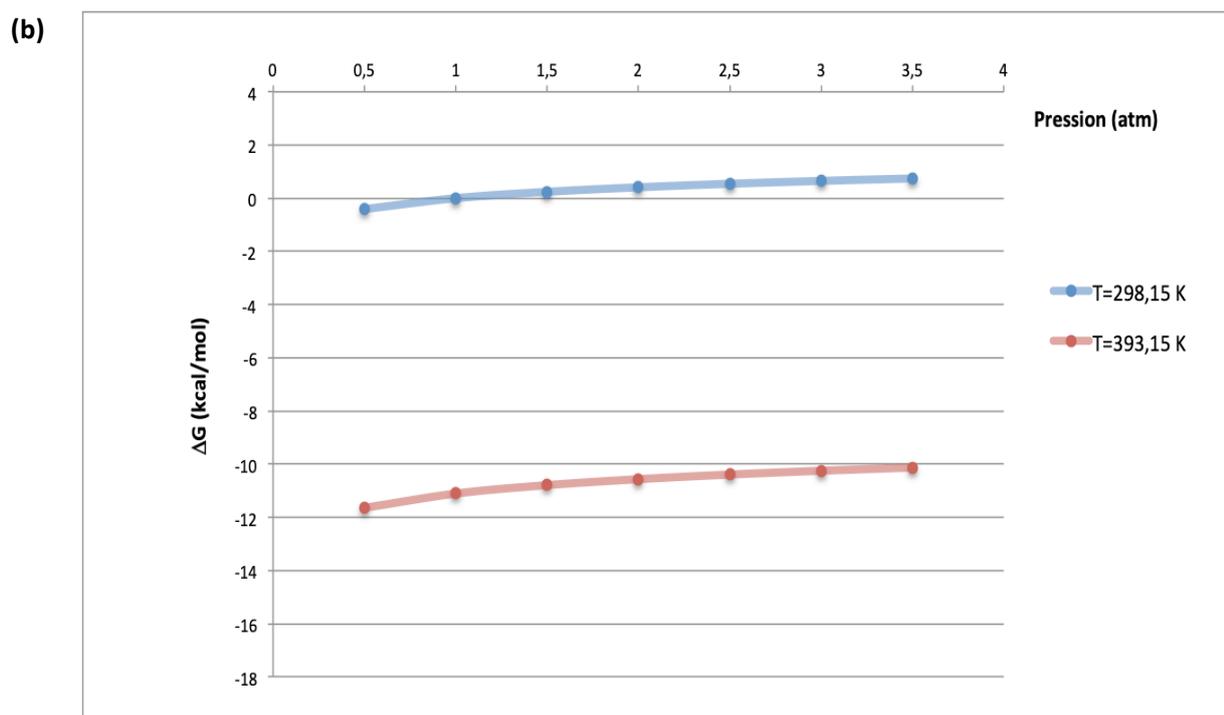
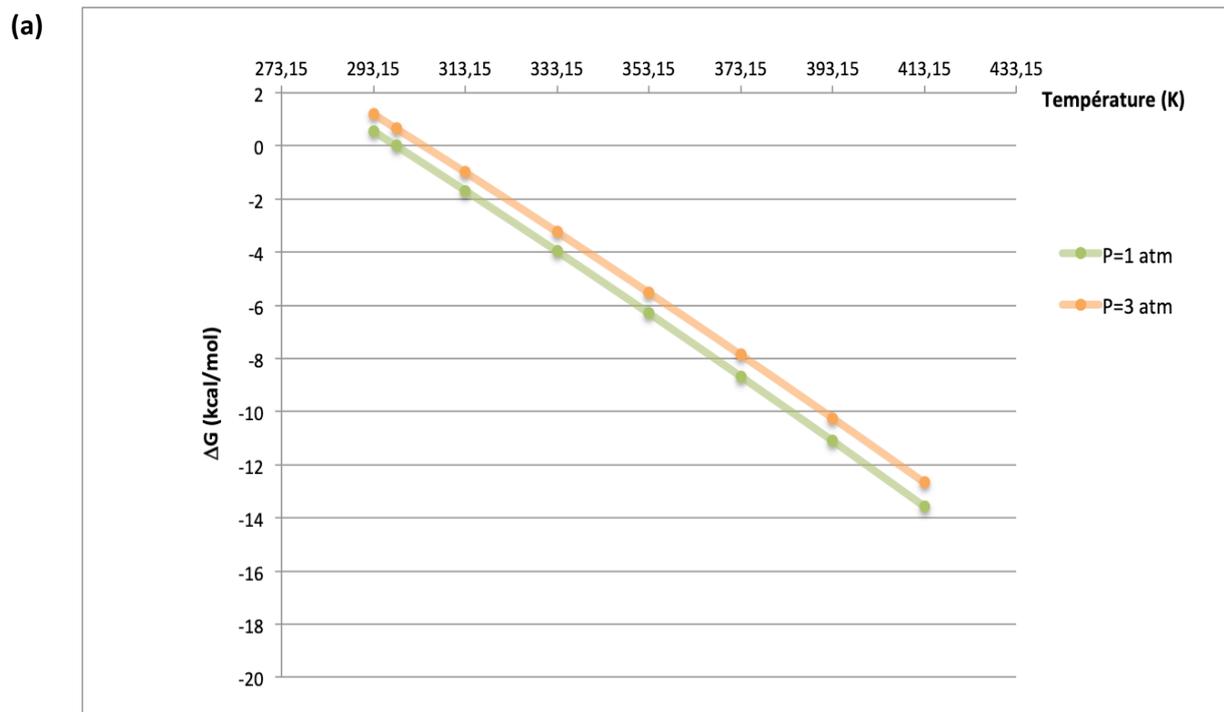


Figure A4. Différence d'énergie libre de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ par rapport à l'énergie libre de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. **(b)** Différence d'énergie libre de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ par rapport à l'énergie libre de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

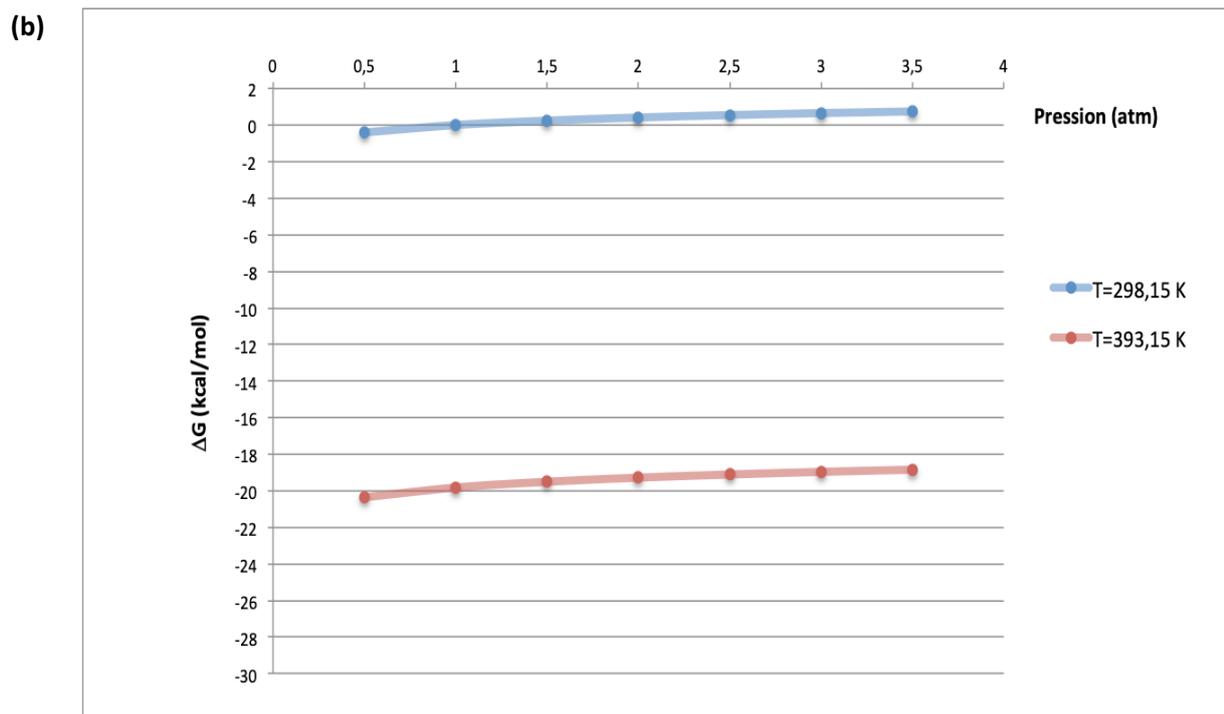
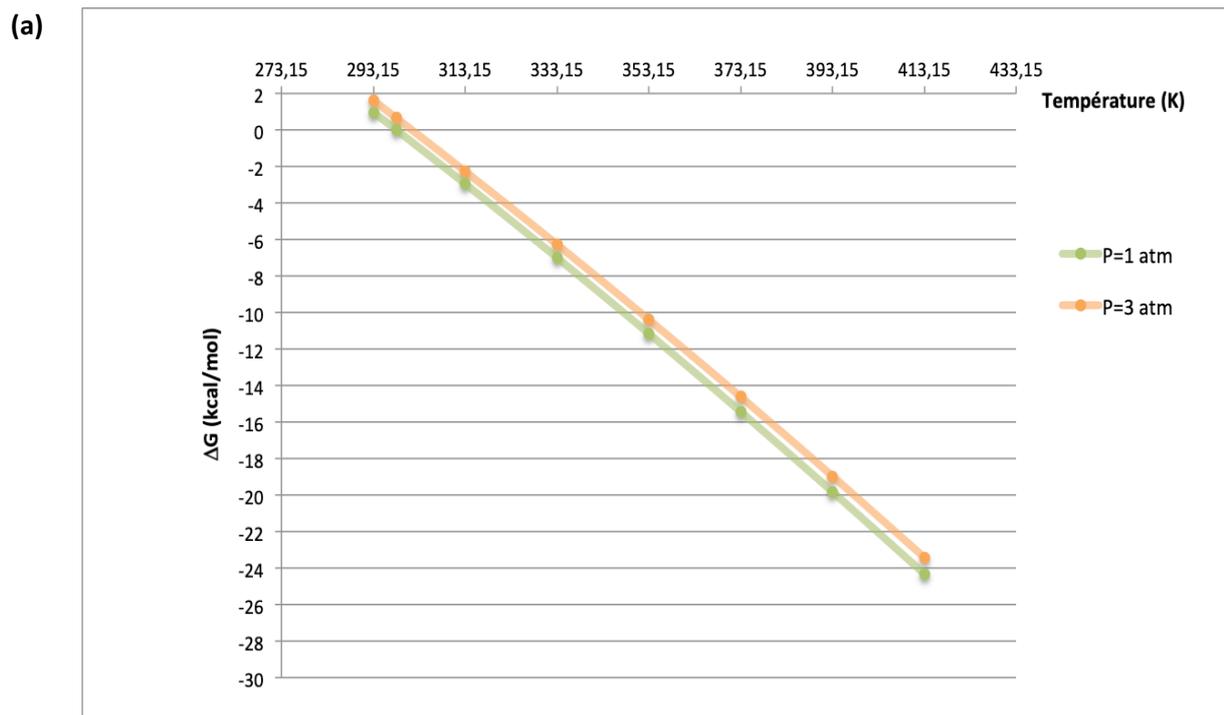


Figure A5. Différence d'énergie libre de la-1 par rapport à l'énergie libre de la-1 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de la-1 par rapport à l'énergie libre de la-1 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

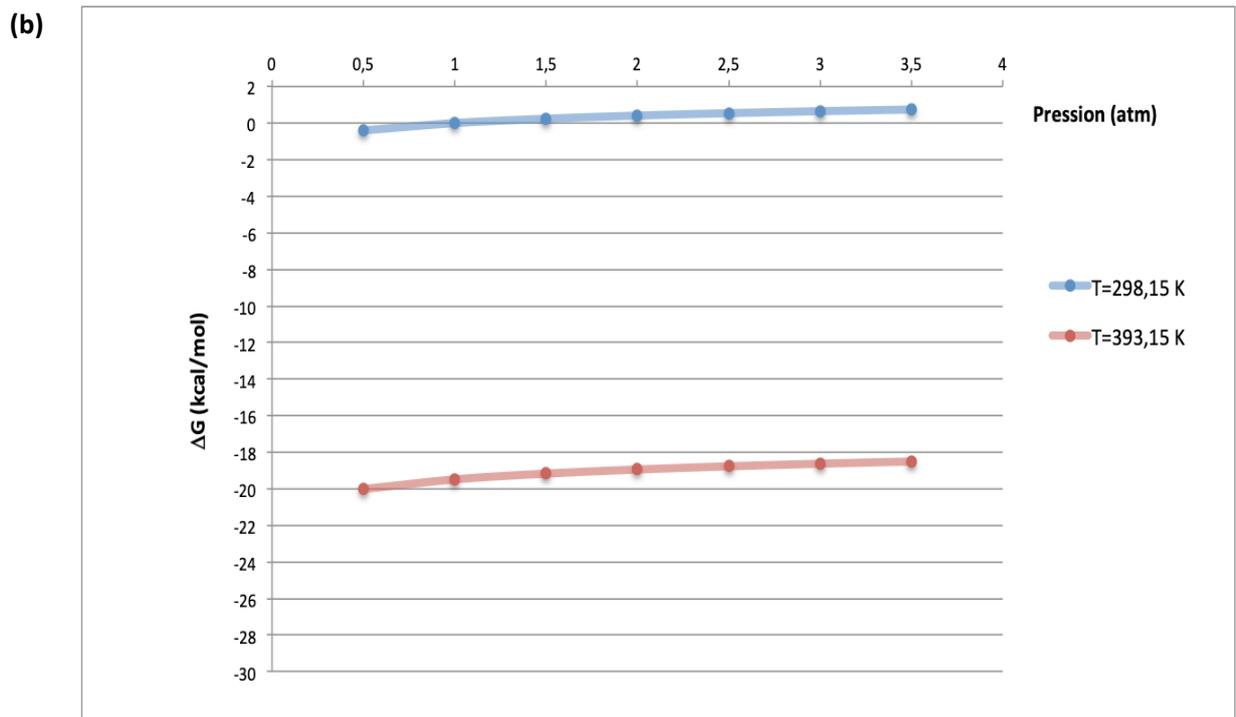
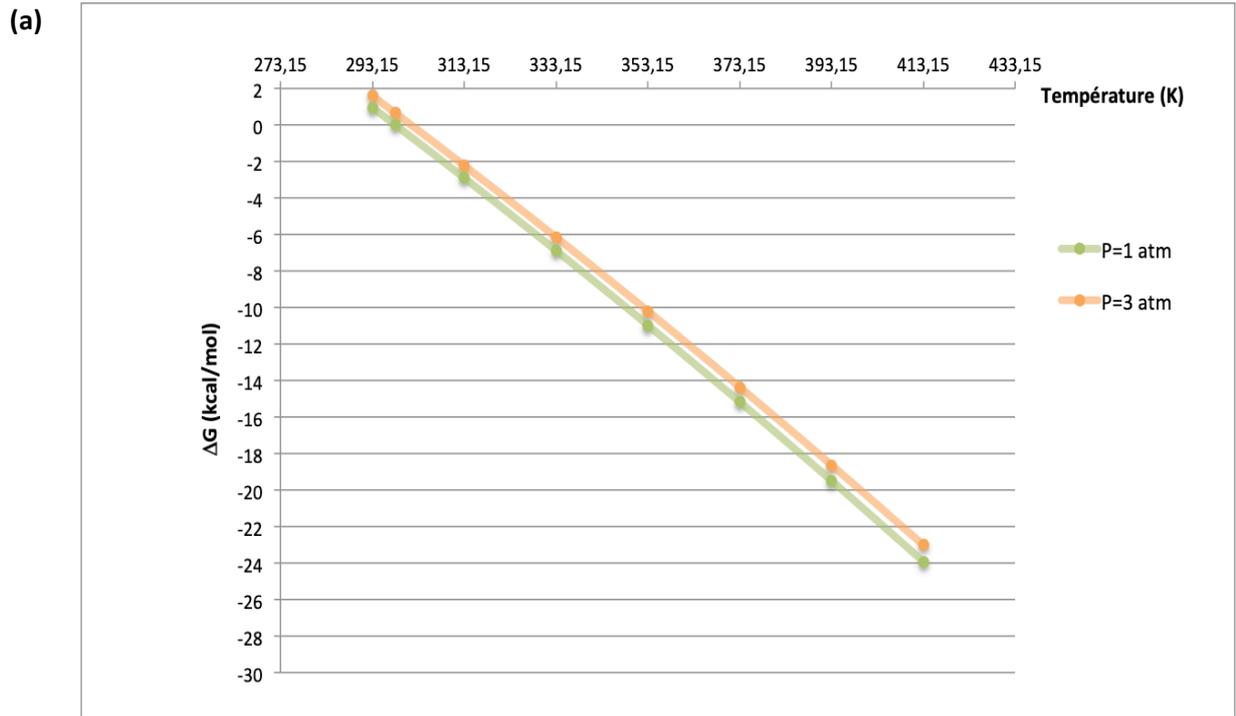


Figure A6. Différence d'énergie libre de la-2 par rapport à l'énergie libre de la-2 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de la-2 par rapport à l'énergie libre de la-2 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

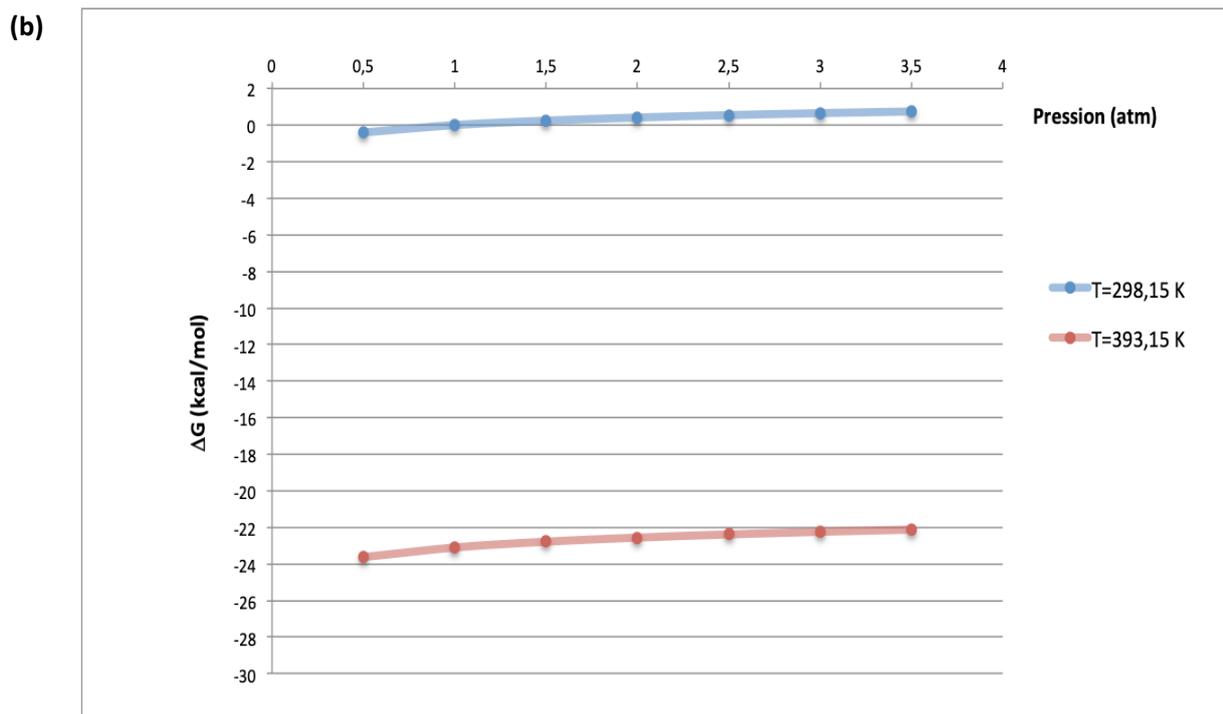
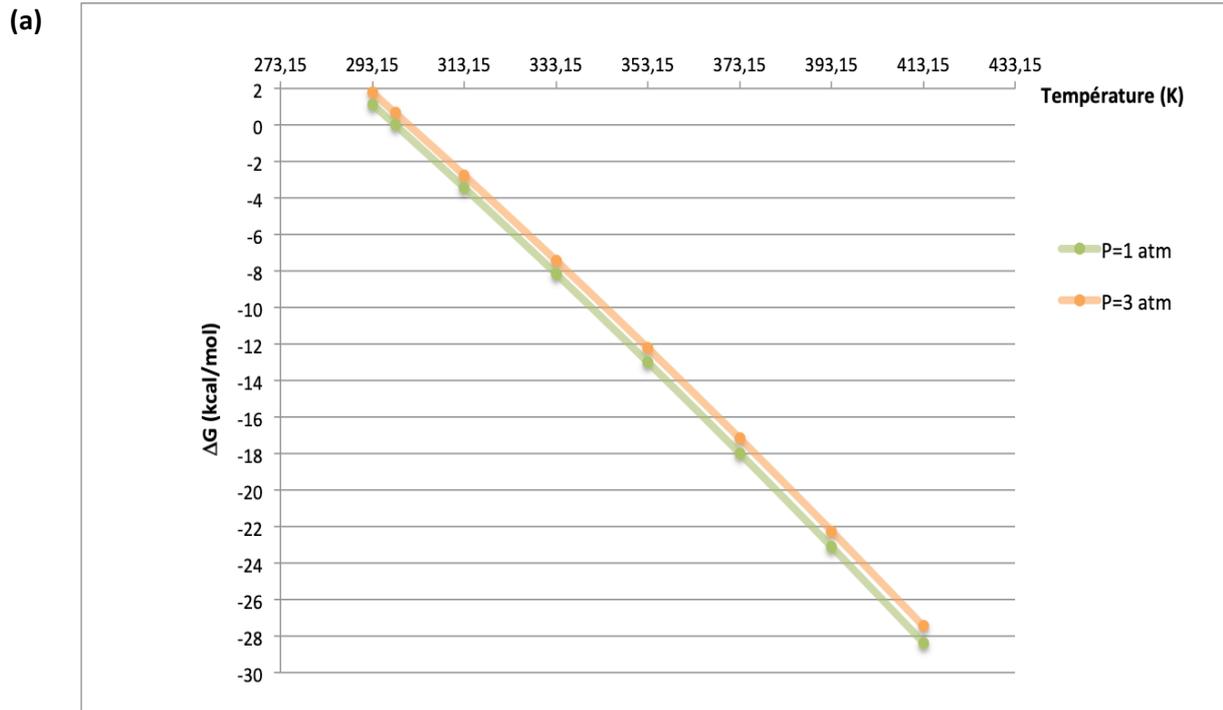


Figure A7. Différence d'énergie libre de Ila-1 par rapport à l'énergie libre de Ila-1 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de Ila-1 par rapport à l'énergie libre de Ila-1 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

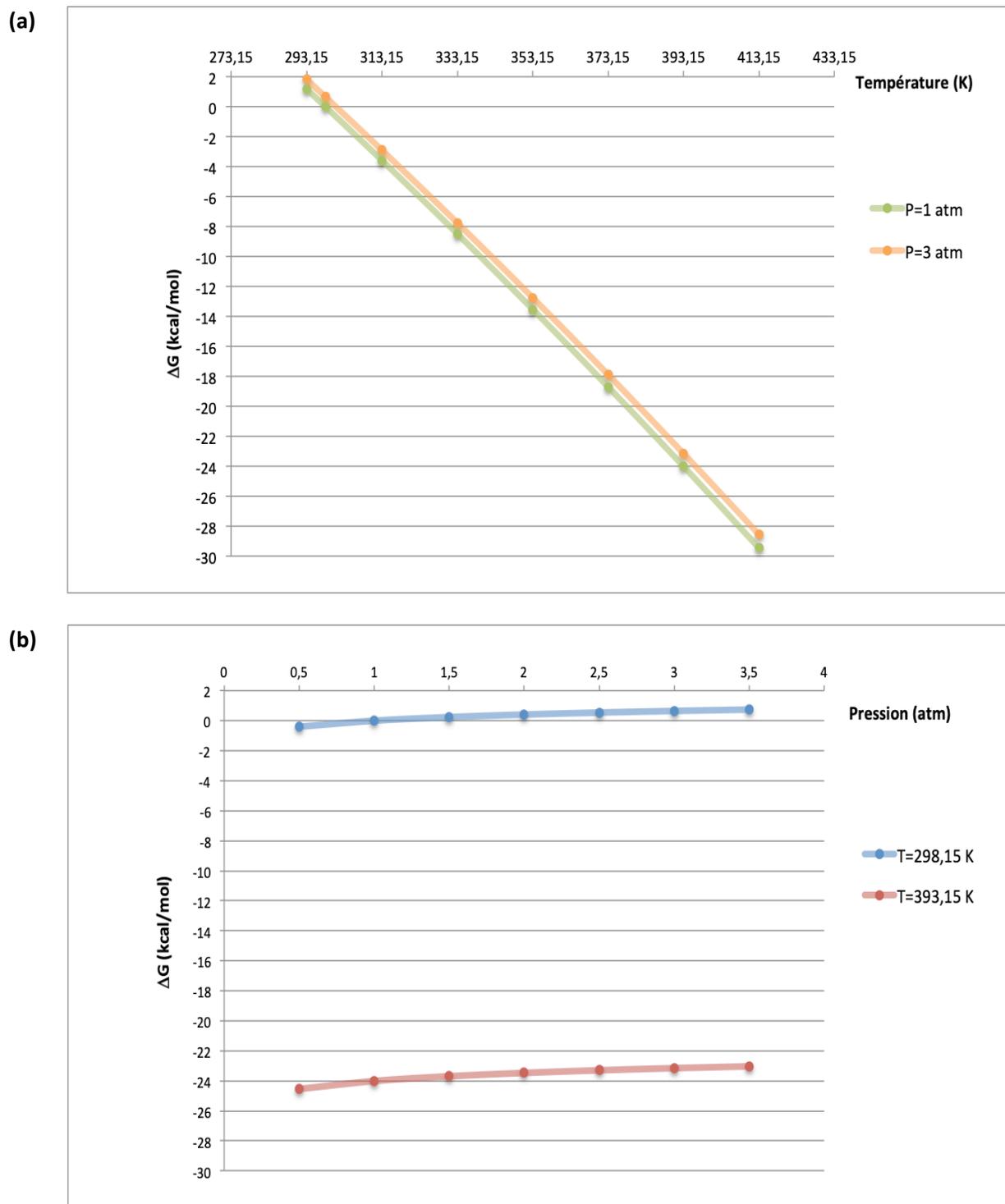


Figure A8. Différence d'énergie libre de Ila-2 par rapport à l'énergie libre de Ila-2 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. **(b)** Différence d'énergie libre de Ila-2 par rapport à l'énergie libre de Ila-2 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

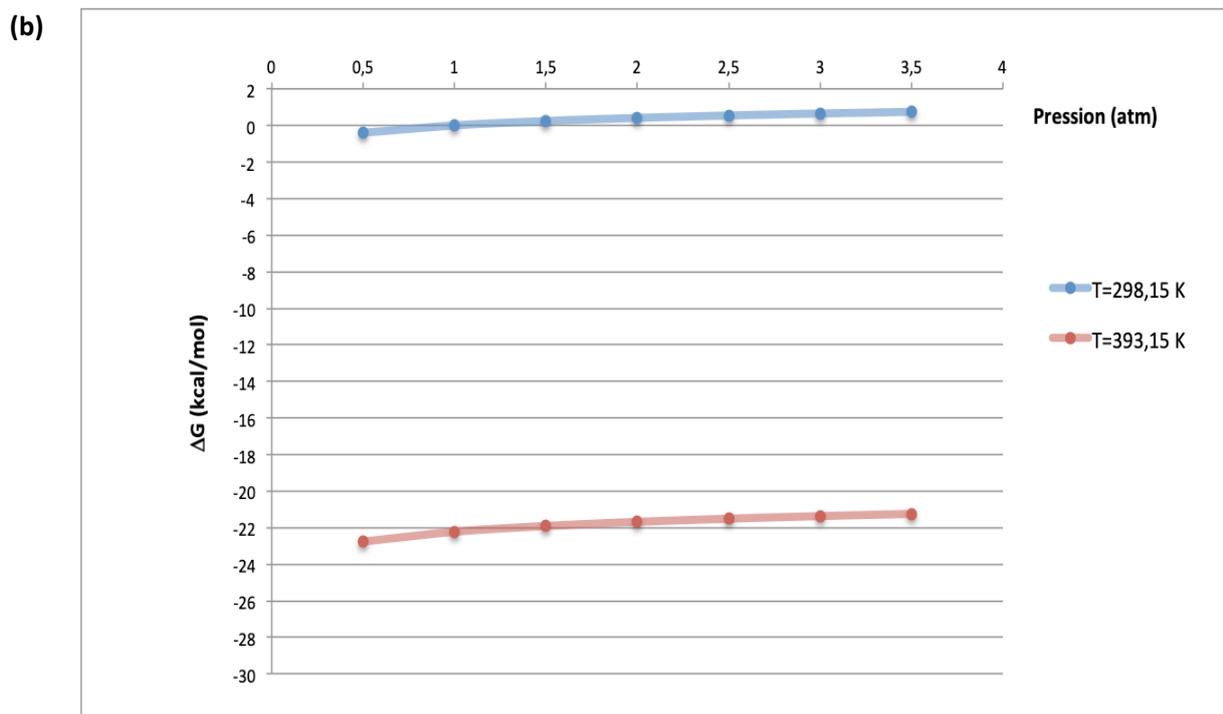
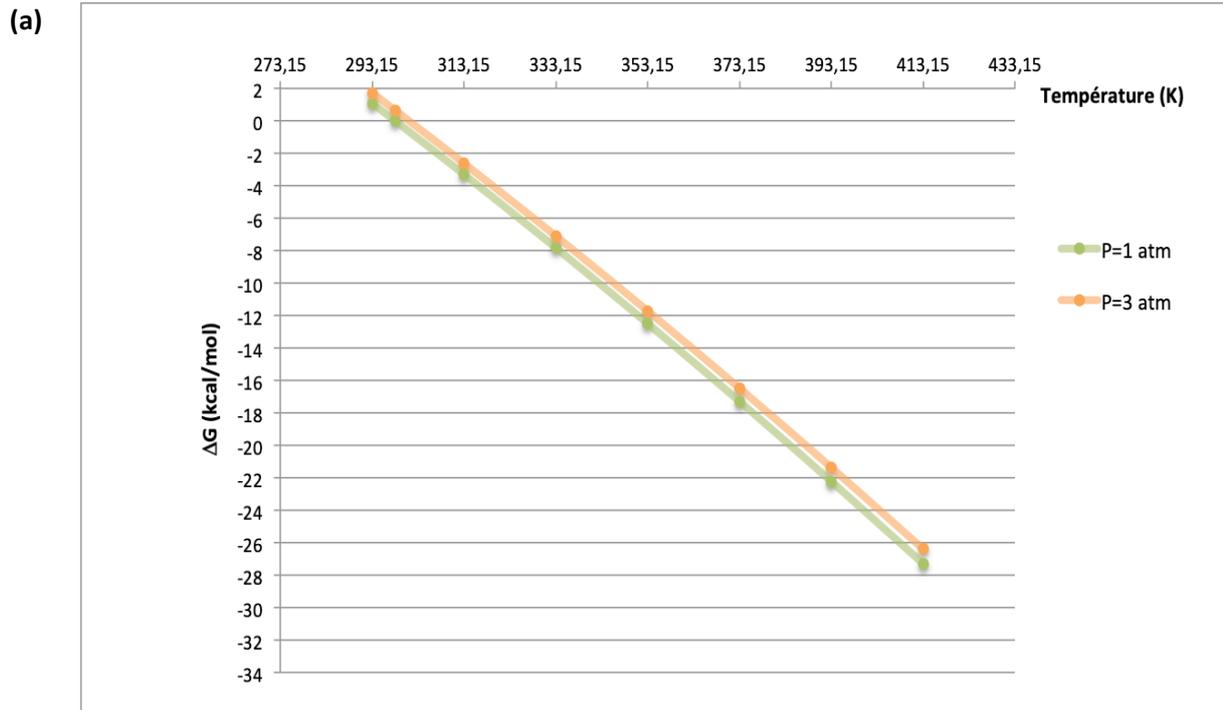


Figure A9. Différence d'énergie libre de Ib-1 par rapport à l'énergie libre de Ib-1 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de Ib-1 par rapport à l'énergie libre de Ib-1 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

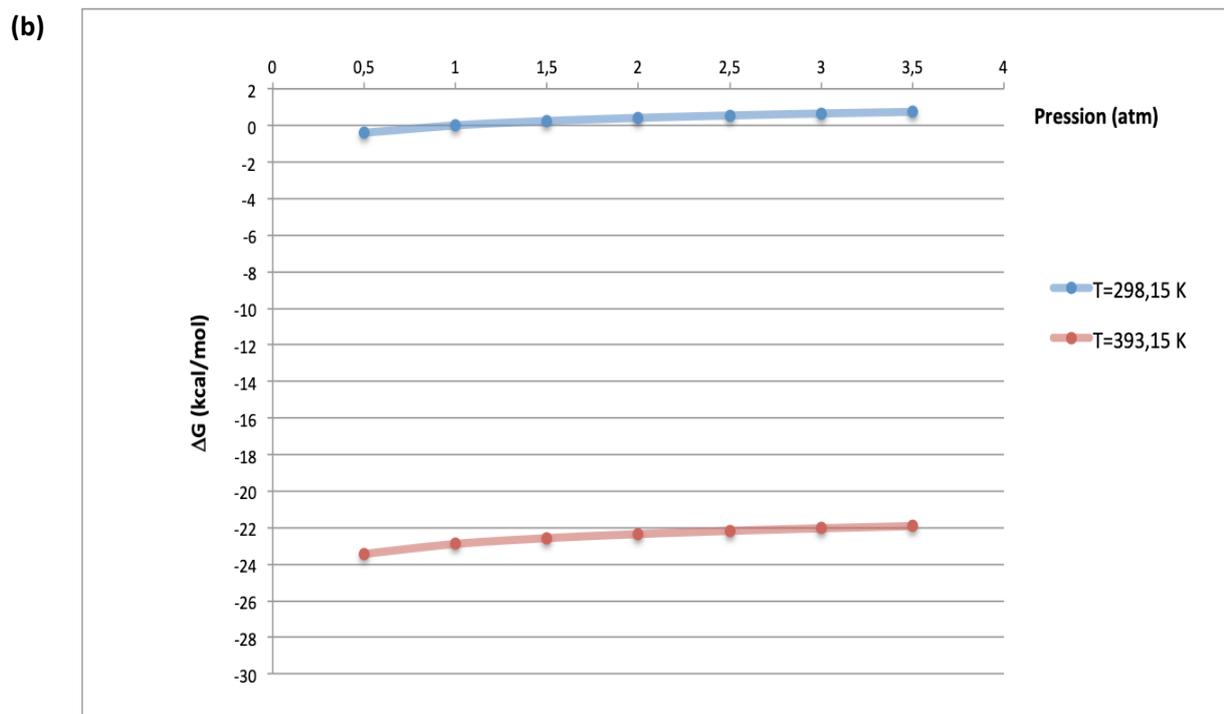
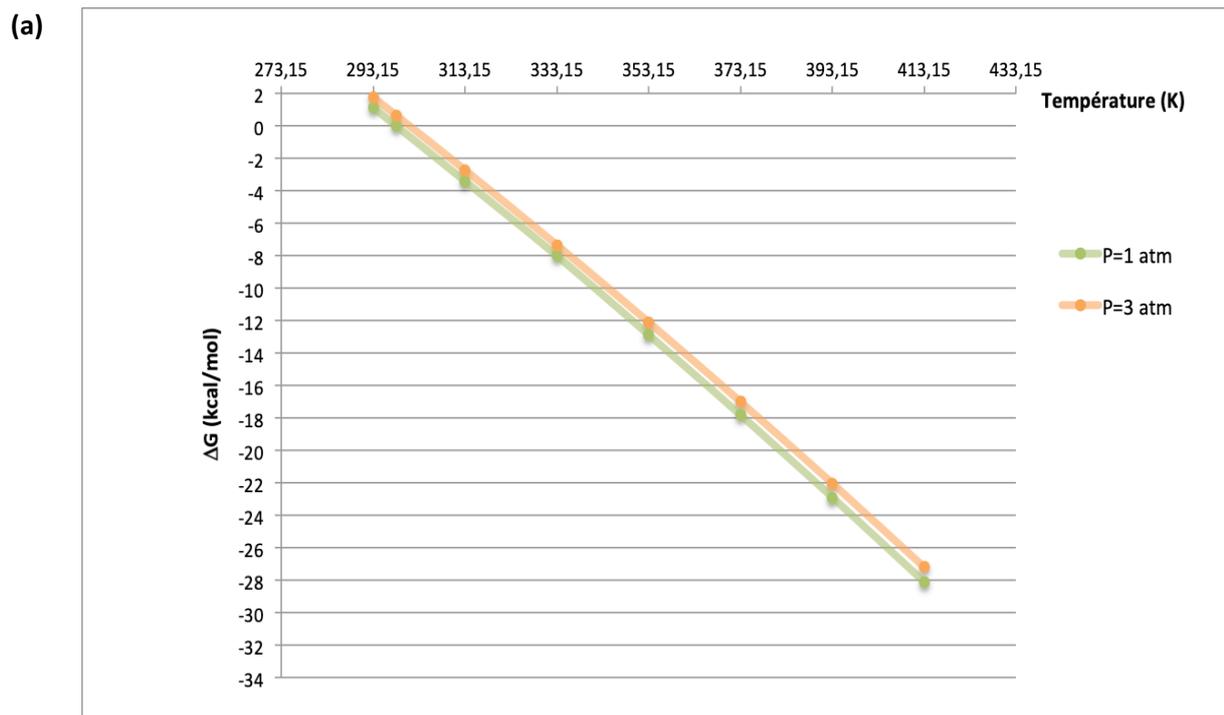


Figure A10. Différence d'énergie libre de Ib-2 par rapport à l'énergie libre de Ib-2 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de Ib-2 par rapport à l'énergie libre de Ib-2 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

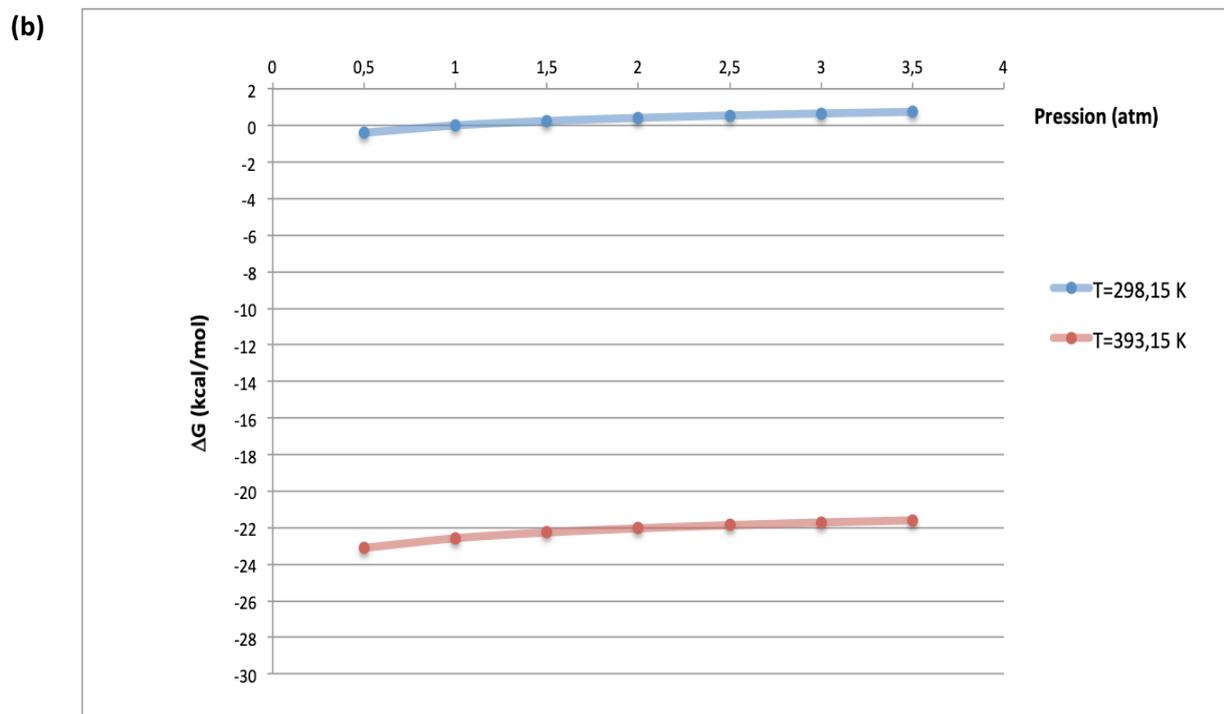
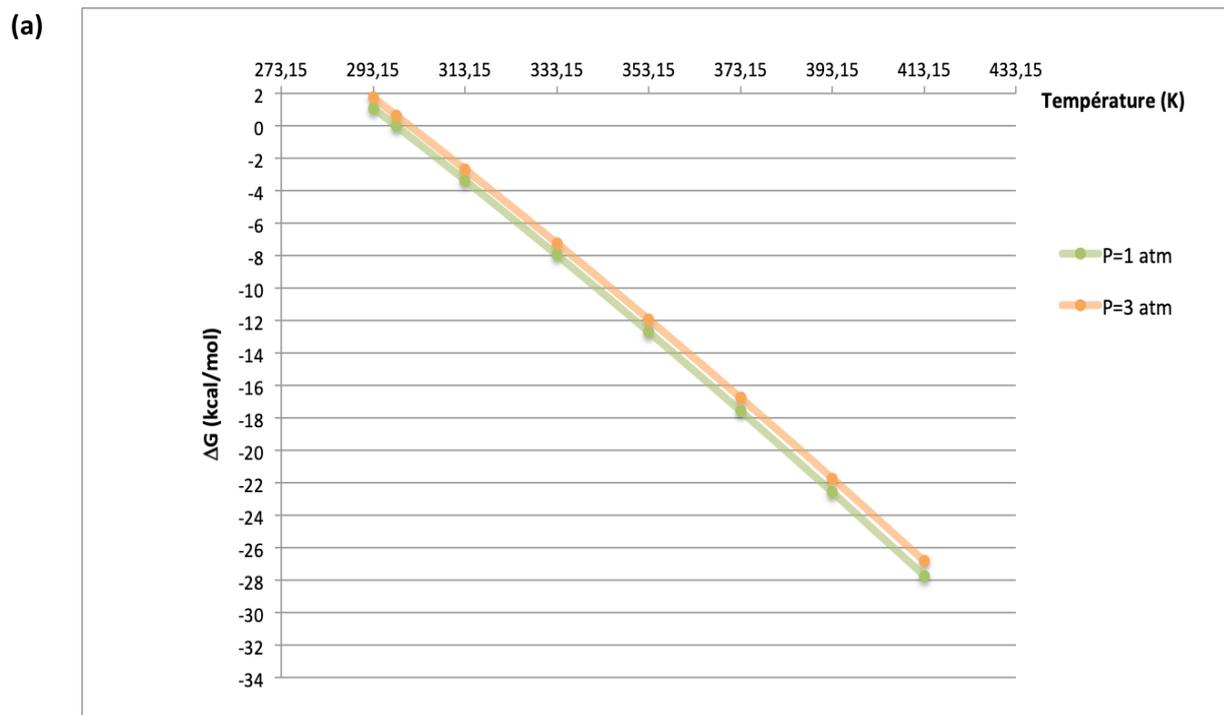


Figure A11. Différence d'énergie libre de Ib-3 par rapport à l'énergie libre de Ib-3 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. (b) Différence d'énergie libre de Ib-3 par rapport à l'énergie libre de Ib-3 à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

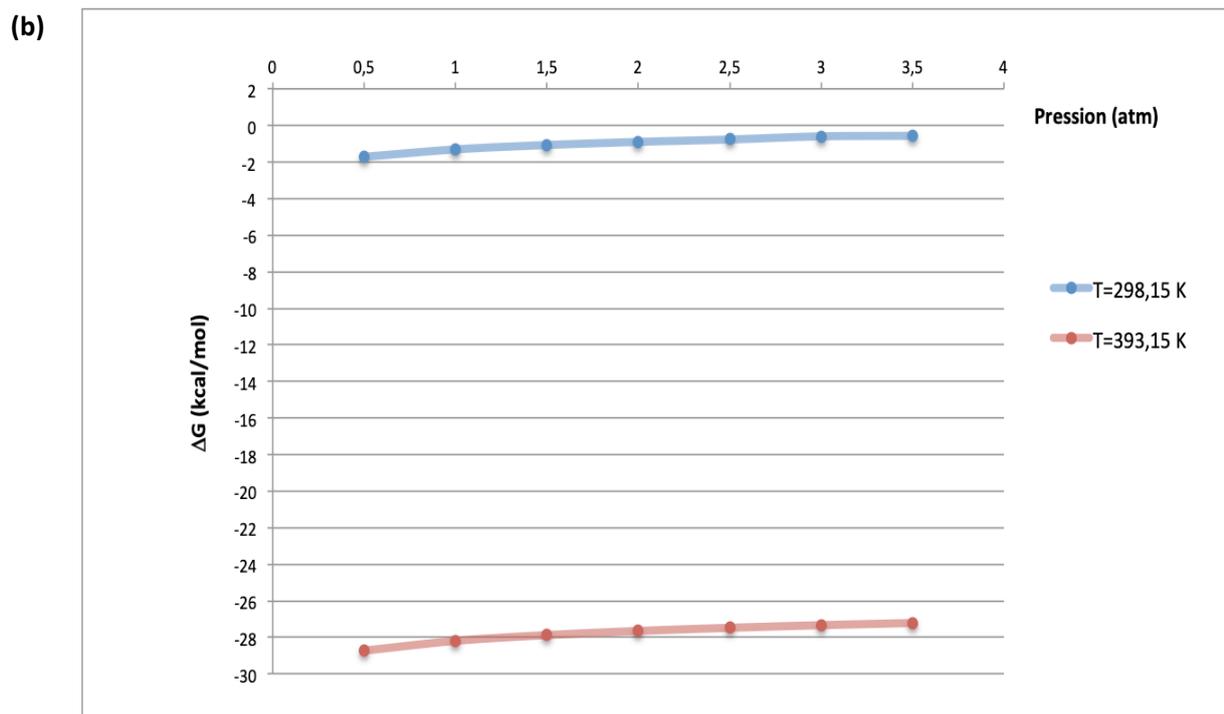
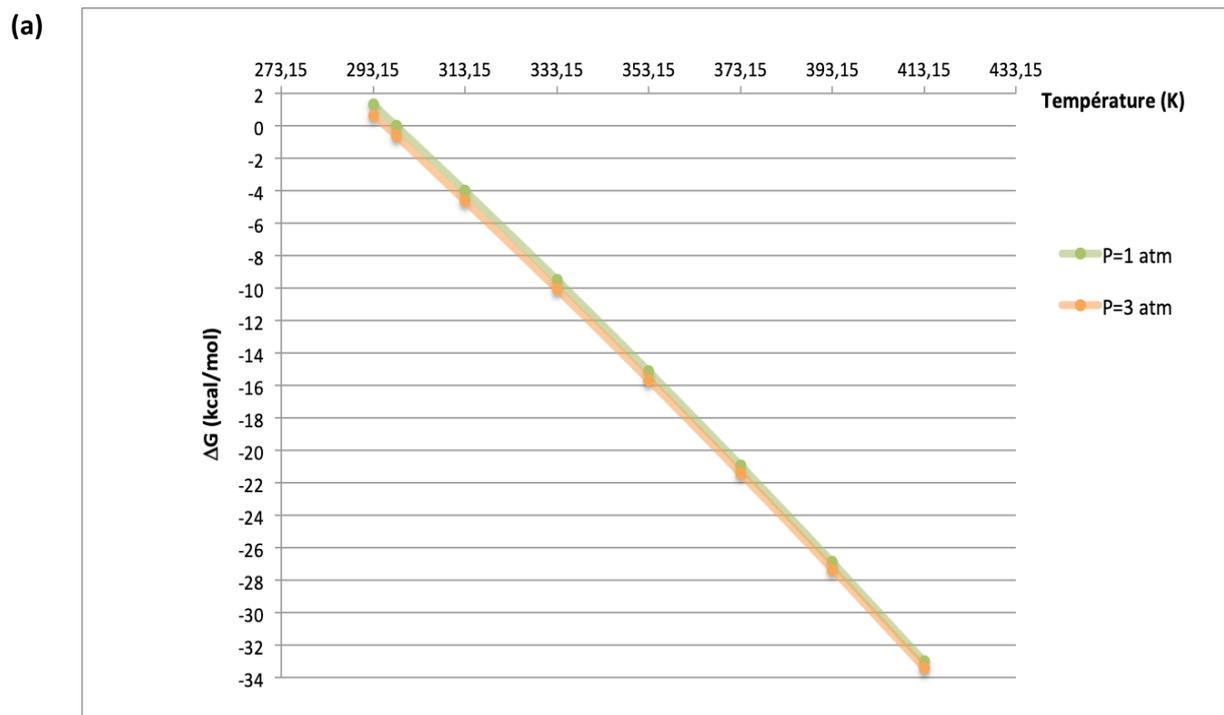


Figure A12. Différence d'énergie libre de IIb par rapport à l'énergie libre de IIb à 298,15 K et 1 atm en fonction de la température, à une pression donnée. **(b)** Différence d'énergie libre de IIb par rapport à l'énergie libre de IIb à 298,15 K et 1 atm en fonction de la pression, à une température donnée.

Annexe 2. Charges NBO de Cd_2Se_2 , $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$

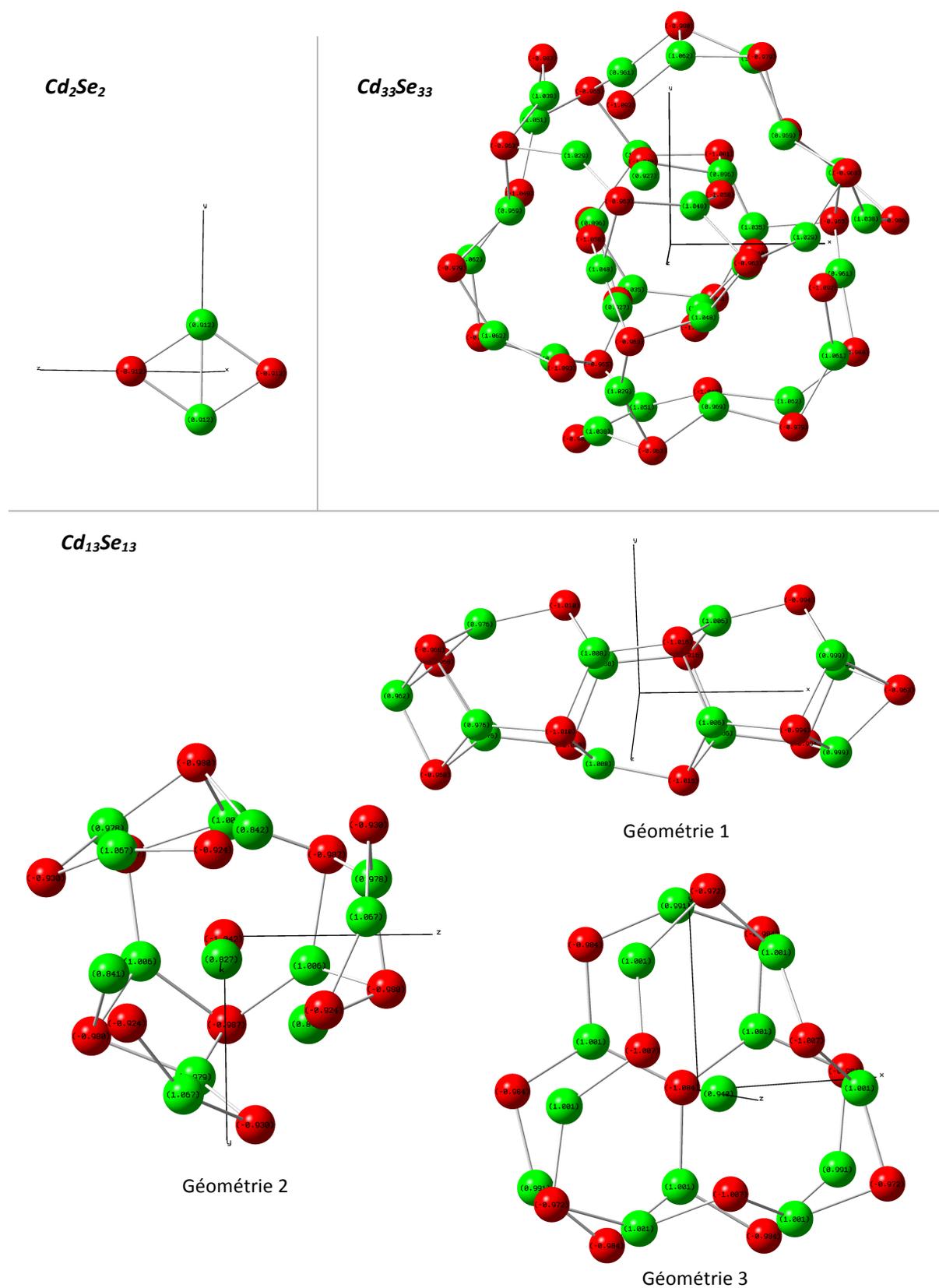
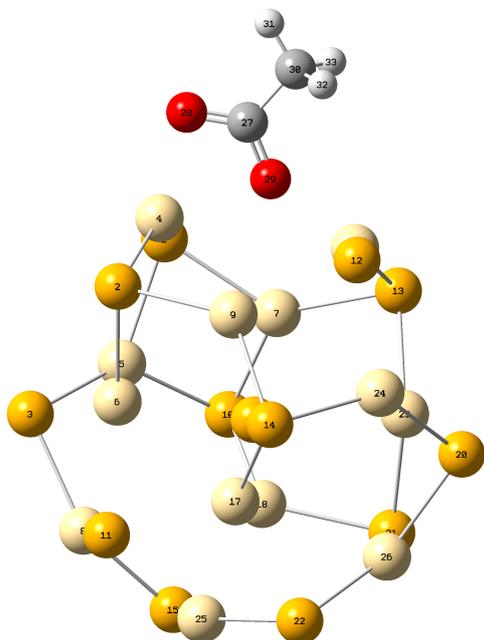


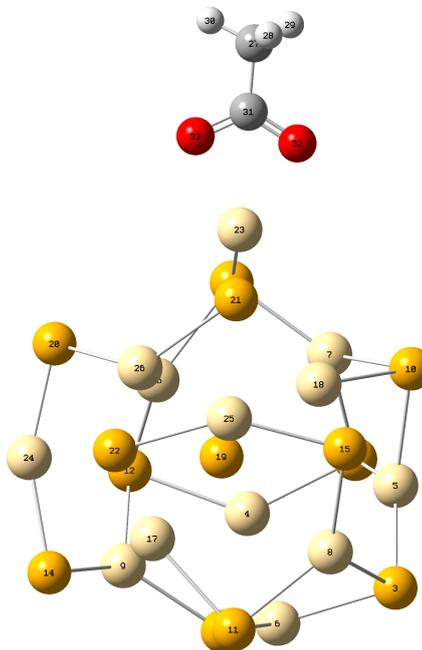
Figure A13. Charge NBO de Cd_2Se_2 , $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$, en phase gazeuse.

Annexe 3. Géométries d'équilibre de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ avec un ligand CH_3COO^-

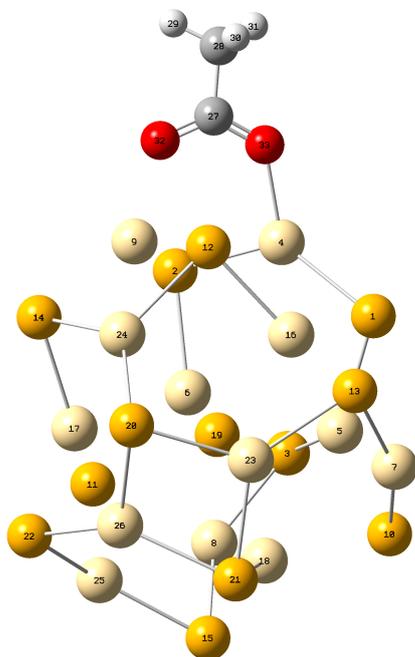
A.



B.



C.



D.

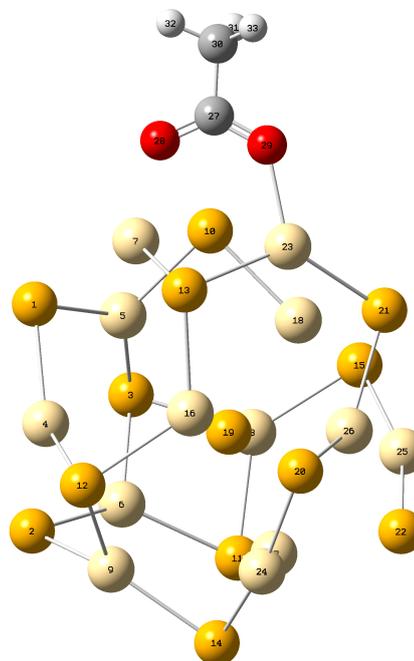
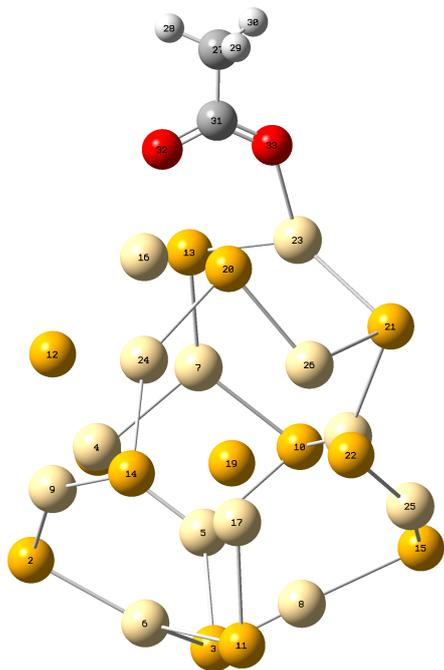
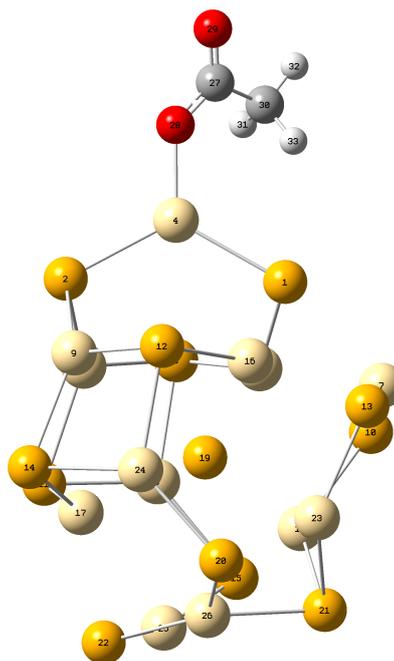


Figure A14 a. Modes d'interaction de A à D entre $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et CH_3COO^- .

E.



F.



G.

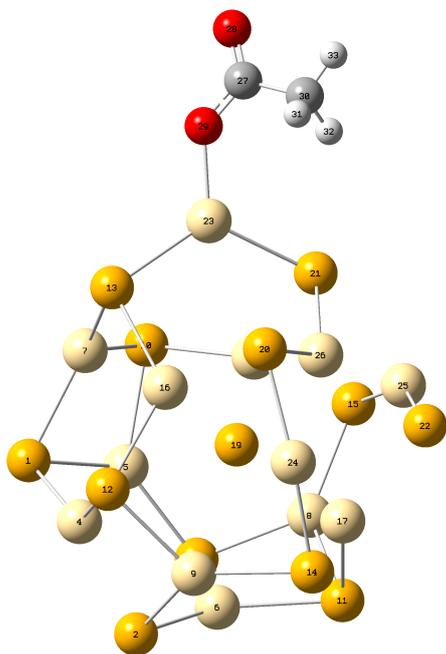


Figure A14 b. Modes d'interaction de E à G entre Cd₁₃Se₁₃ et CH₃COO⁻.

Annexe 4. Géométries d'équilibre de $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ avec un ligand $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$

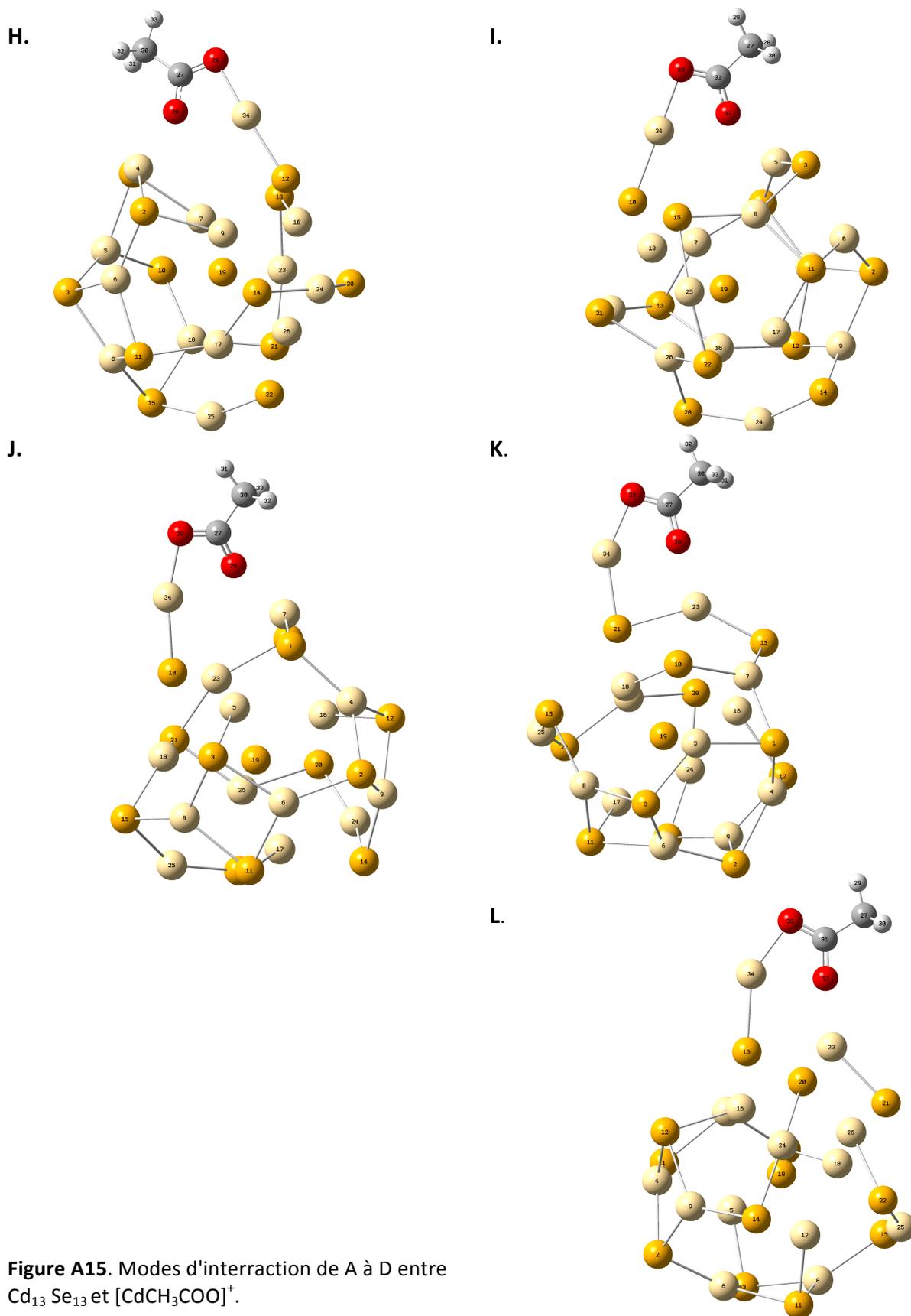


Figure A15. Modes d'interaction de A à D entre $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$ et $[\text{CdCH}_3\text{COO}]^+$.