



Pr. Jean-Pierre LAUNAY

CEMES et Université Paul Sabatier, Toulouse

Transfert et transport d'électron à travers des molécules. De l'électrochimie à la microscopie tunnel.

Le transfert d'électron à travers une molécule peut être testé par la préparation de complexes à valence mixte, où une molécule-ligand sert de pont entre deux atomes métalliques dans des degrés d'oxydation différents. Ceci correspond à la structure du célèbre composé de Creutz et Taube Ru(II) – pyrazine - Ru(III), et on montrera comment des variations à partir de cette structure permettent de tester le transfert électronique intramoléculaire, avec notamment le problème de l'atténuation de l'interaction électronique avec la distance et le problème de la commutation par le ligand pont.

La description habituelle du transfert électronique fait appel aux courbes de Marcus – Hush (deux paraboles perturbées par une interaction), mais lorsque la délocalisation est importante sur le ligand pont, celui-ci peut intervenir directement en permettant une localisation transitoire sur le pont de l'électron transféré. On montrera comment un modèle à trois centres permet de prendre en compte ce degré de liberté supplémentaire et de décrire les deux mécanismes alternatifs : transfert direct par superéchange, ou transfert séquentiel.

Enfin, il existe maintenant plusieurs expériences basées sur la microscopie à effet tunnel permettant d'adresser une molécule unique adsorbée sur une surface. Lorsque la tension pointe-surface est importante, on est tenté de faire le lien avec l'électrochimie, mais avec une difficulté conceptuelle de taille : lorsque les conducteurs sont si proches, lequel peut être considéré comme électrode de travail et lequel comme contre-électrode ? On essaiera de répondre à cette question en présentant à cette occasion les expériences conduisant à l'imagerie des Orbitales Moléculaires.

Mardi 4 octobre 2011 à 11h00

Bâtiment Lavoisier, salle 774

15, rue Jean-Antoine de Baïf, 75013 Paris

Contact : Marc Robert

Université Paris Diderot, UFR de Chimie

Tél: 33 0 (1) 57 27 87 90 – Fax: 33 0 (1) 57 27 72 63 - robert@univ-paris-diderot.fr