

Quelques développements récents en électronique moléculaire

Jean-Pierre Launay* professeur

L'électronique moléculaire peut être définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques, ou magnétiques à l'aide de dispositifs constitués de molécules. La motivation essentielle de cette démarche réside dans l'espoir d'exploiter les avantages spécifiques des molécules ou des matériaux moléculaires par rapport à leurs homologues purement minéraux : souplesse de la synthèse moléculaire, facilité de mise en forme des matériaux moléculaires, biocompatibilité, rapidité des processus de polarisation électroniques, ultra-miniaturisation si l'on parvient à réaliser des fonctions électroniques à l'échelle d'une molécule, etc. Ce thème est à la fois très vaste et pluridisciplinaire, et des programmes de recherche coordonnés sont développés dans la plupart des pays industrialisés.

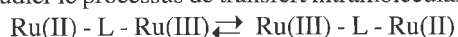
Le but de cet article n'est pas de procéder à une revue exhaustive du sujet, mais simplement d'évoquer quelques résultats récents obtenus au Cemes à Toulouse. Il s'agit donc d'une approche particulière, basée sur les résultats de notre équipe. Pour plus de détails sur les différents aspects du domaine, le lecteur intéressé pourra consulter la rubrique «Pour en savoir plus» à la fin de cet article.

Notre approche de l'électronique moléculaire part de l'étude des transferts d'électrons intramoléculaires, et tout particulièrement ceux mis en jeu dans les composés de coordination. Il existe d'ailleurs une relation privilégiée entre chimie de coordination et électronique moléculaire : en effet l'introduction d'un métal dans une structure purement organique permet d'accéder à une grande variété de composés, et surtout leur confère de nouvelles propriétés : électriques, grâce aux degrés d'oxydation multiples des métaux de transition, optiques par la richesse de la spectroscopie des complexes et, enfin, magnétiques avec la possibilité de stabiliser des entités paramagnétiques et de maîtriser leur arrangement.

* Groupe «Électronique moléculaire», Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES), CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 4347, 31055 Toulouse Cedex.
Tél. : 62.25.78.32. Fax : 62.25.79.99.
Prix 1992 de la division Chimie de coordination de la Société Française de Chimie.

Le transfert à longue distance

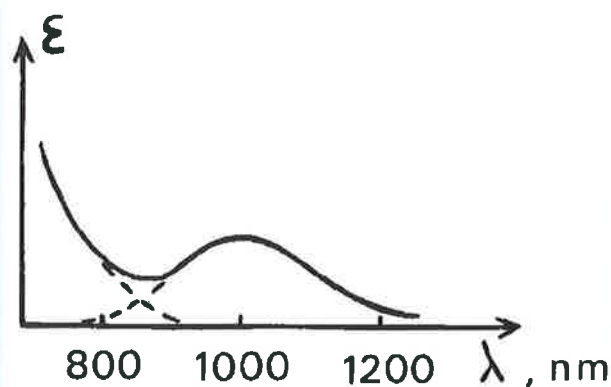
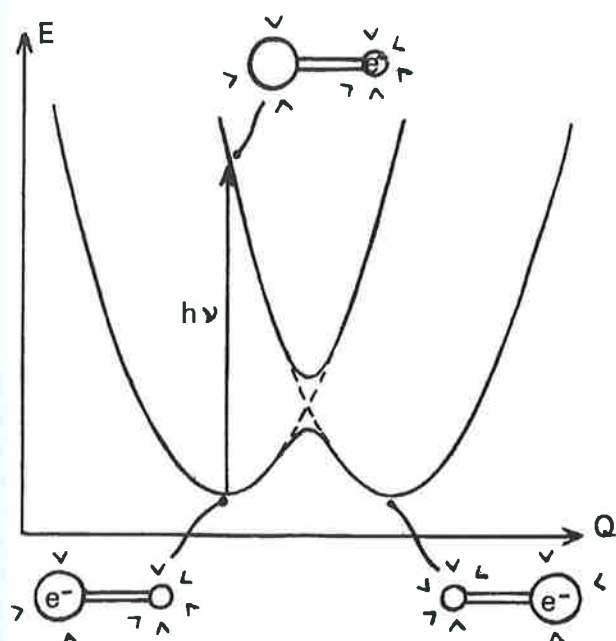
Le phénomène fondamental de transfert électronique intramoléculaire peut être étudié de manière très pure dans les composés à valence mixte, c'est-à-dire les composés qui renferment un même élément dans des états d'oxydation différents. L'exemple le plus populaire est le complexe de Creutz et Taube $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \text{pyz} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (pyz = 1,4-pyrazine) dans lequel on trouve formellement un ruthénium (II) et un ruthénium (III) [1]. Mais ce système n'est pas le plus simple car la délocalisation électronique y est très importante, de sorte que la notion de degré d'oxydation y perd son sens. Comme, par ailleurs, il est nécessaire de mettre en évidence le transfert d'électron sur les plus grandes distances possibles, nous avons procédé à une extension (aux deux sens du terme!) des composés de type Taube. On peut en effet préparer des ligands de formule générale $\text{py} - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{py}$ (py = pyridyle) avec $n = 0, 1, 2, 3, 4$ [1, 2, 3]. Les complexes correspondants avec les groupements ruthénium-pentaammine $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ aux extrémités ont été préparés. Par oxydation ménagée, on peut générer les composés à valence mixte correspondants (plus précisément des mélanges en équilibre avec les dérivés homovalents correspondants, mais des mélanges dont la composition peut être déterminée). Ces composés à valence mixte sont alors de bons systèmes pour étudier le processus de transfert intramoléculaire :



Le processus de transfert intramoléculaire entre les deux sites métalliques à travers le ligand pont se manifeste par une bande d'absorption particulière, la *transition intervalence*, qui apparaît en général dans le proche infrarouge. Curieusement, bien que les sites soient chimiquement équivalents, il faut donc fournir de l'énergie pour assurer le transfert électronique ; ceci s'explique bien quand on tient compte des perturbations qu'apporte la présence d'un électron en surnombre sur un site donné (cf. encadré : *Le paradoxe des transitions intervalence*). En tout cas, l'intensité de la bande intervalence apporte des informations sur le degré de communication électronique entre les deux sites métalliques, c'est-à-dire sur l'aptitude du ligand pont à jouer le rôle de «fil moléculaire».

Une autre catégorie de composés est basée sur l'association de groupements terminaux terpyridyle, avec des groupements phénylène comme espaceurs [4]. Dans les deux cas, on peut montrer que l'affaiblissement de l'interaction électronique avec la distance est particulièrement lent. Un modèle théorique simple permet d'ailleurs d'en rendre compte [5], mais aupa-

Le paradoxe des transitions intervalence



Pourquoi faut-il dépenser de l'énergie pour déplacer un électron dans un composé où les deux sites sont chimiquement symétriques ? Ce paradoxe s'explique par les courbes d'énergie potentielle introduites par R. A. Marcus (prix Nobel 92) et N. S. Hush dans les années 60. Lorsque l'électron est localisé (temporairement) sur un site, il induit des variations des longueurs de liaison métal-ligand. En outre, l'état du solvant n'est pas le même autour des deux degrés d'oxydation. Ainsi les deux sites *ne sont plus* équivalents. Dans le diagramme de Hush-Marcus, on porte l'énergie potentielle du système en fonction d'une coordonnée nucléaire Q décrivant ces phénomènes, et ceci pour les deux états électroniques possibles. On voit qu'il est alors possible d'observer une transition verticale, conformément au principe de Franck-Condon : c'est la transition « intervalence » dans laquelle un électron se déplace effectivement d'un bout à l'autre de la molécule. Cette transition apporte des informations sur l'aptitude du ligand pont à transmettre les électrons (rôle de fil moléculaire).

van il a fallu clarifier la notion d'interaction électronique dans un système où les orbitales métalliques ne se recouvrent pas directement (notion d'hamiltonien effectif [6]). Signalons,

pour terminer ce paragraphe, que les concepts de « valence mixte » et de « transition intervalence » peuvent également s'appliquer à la chimie organique : ainsi, l'oxydation ménagée de polyamines aromatiques dérivées de terphényles montre des phénomènes analogues aux précédents, le transfert électronique s'effectuant entre des sites amines tertiaires et les radicaux cations correspondants [7].

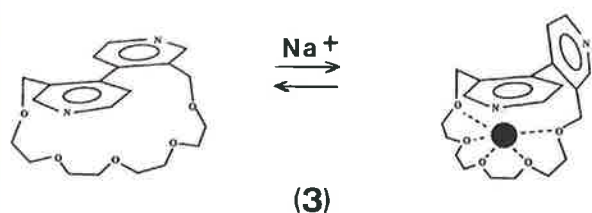
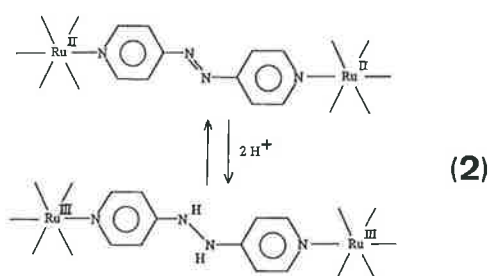
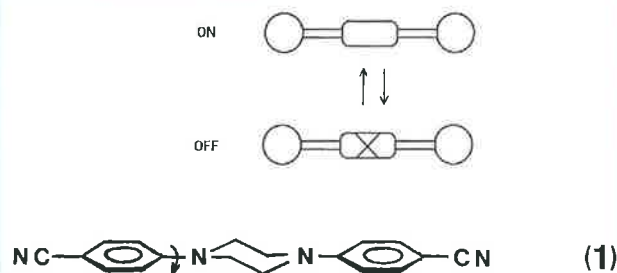
La commutation moléculaire

Un autre grand défi est la réalisation d'un commutateur moléculaire. Par « commutateur », nous entendons un système dans lequel on peut mettre en évidence un transfert électronique intramoléculaire comme précédemment, mais avec la possibilité supplémentaire d'interrompre ou de rétablir ce transfert par une perturbation extérieure (cf. *encadré Vers des commutateurs moléculaires*). Plusieurs groupes y travaillent dans le monde, mais la difficulté des synthèses n'a pas permis jusqu'à présent d'aboutir au commutateur idéal. L'étude théorique préalable des principes à mettre en œuvre constitue en tout cas un guide précieux pour la conception de ces composants [8, 9]. Il en est de même pour certaines notions empruntées au langage de l'électronique, telles que la bistabilité moléculaire [10]. Sur le plan expérimental, nous avons synthétisé et étudié plusieurs types de molécules qui constituent des premières approches ; aucune n'est pleinement satisfaisante, mais leur étude devrait nous permettre de progresser dans la compréhension du phénomène de commutation moléculaire.

Ainsi le composé N,N'-bis(4-cyanophényl) pipérazine (BCPPZ) constitue un ligand pont dont la géométrie peut être perturbée par une excitation photonique [11]. On met ici à profit l'effet TICT (twisted internal charge transfer) dans lequel, après excitation d'une molécule initialement plane, il y a relaxation vers un état tordu. Ceci entraîne une annulation de certains recouvrements orbitaux, et donc en principe l'interruption recherchée. Mais le BCPPZ ne convient pas car il présente dès l'état fondamental un couplage beaucoup trop faible à cause de la présence du groupement pipérazine central non conjugué. Un composé plus prometteur, le N-imidazolyl-4-benzonitrile (IBN) est en cours d'étude [12].

Une autre approche est basée sur une réaction d'oxydoréduction intramoléculaire induite par le pH. Nous avons en effet montré que la protonation du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5 - \text{azpy} - \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ (azpy = 4,4'-azopyridine) conduit au composé $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5 - \text{hydry} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ (hydry = hydrazopyridine). Il s'agit, en fait, non pas d'une réaction acidobasique mais d'une oxydoréduction : en effet, le groupement central azo $\text{N}=\text{N}$ est réduit en groupement hydrazo grâce aux deux protons apportés par l'acidification du milieu et à deux électrons prélevés sur les ruthéniums (II) qui passent à l'état d'oxydation (III). Ceci modifie complètement le couplage électronique car on transforme un ligand conjugué et plan, l'azopyridine, en un système non conjugué et de géométrie gauche, l'hydrazopyridine. En jouant sur les oxydations et réductions ménagées de ces systèmes, nous avons pu montrer que les complexes à valence mixte $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5 - \text{azpy} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5 - \text{hydry} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ présentent effectivement une grande différence de couplage [13].

Vers des commutateurs moléculaires



Il serait très intéressant de disposer d'un système dans lequel l'interaction électronique entre deux sites puisse être commandée par une action extérieure, le système présentant alors deux états possibles : ON (passant) et OFF (non passant). Aucun système parfait n'a encore été réalisé à ce jour, mais la *figure* montre quelques approches dans ce sens. En **1**, on met à profit l'effet «TICT» (twisted internal charge transfer) dans lequel une excitation photophysique induit le passage d'une conformation plane à une conformation perpendiculaire, ce qui entraîne une variation importante des recouvrements. En **2**, une réaction de protonation déclenche une oxydoréduction intramoléculaire induite par le pH, avec transformation d'un groupement azo en groupement hydrazo beaucoup moins favorable au transfert électronique. En **3**, la complexation réversible d'un cation alcalin sur la partie éther-couronne entraîne une variation d'angle entre les deux cycles pyridine liés à des atomes de ruthénium.

Enfin il est possible d'intégrer ce ligand dans une structure étendue construite à partir de porphyrines de ruthénium [14], un premier pas vers la maîtrise des transferts d'électrons par étapes sur de longues distances.

Une dernière possibilité est fournie par les composés du type «bipy-éther couronne». Il s'agit de ligands dérivant formellement de la 4,4'-bipyridine mais dans lesquels les deux

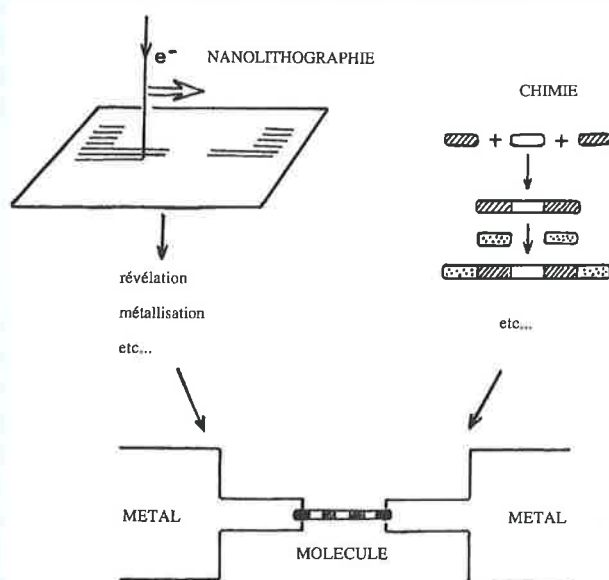
cycles sont reliés par une chaîne éther couronne. La complexation réversible par un cation alcalin peut alors modifier suffisamment la géométrie de la chaîne pour entraîner indirectement une variation de l'angle dièdre entre les deux cycles, et donc une modification du couplage [15] (*figure de l'encadré Vers des commutateurs moléculaires*). Une famille de molécules de ce type est actuellement en cours de synthèse au Cemes, ainsi que plusieurs composés basés sur la chimie de coordination du fer [16].

L'adressage moléculaire

Une fois obtenus des fils et commutateurs moléculaires, se pose le difficile problème de l'adressage moléculaire. En effet la formidable réduction en taille de ces «composants» par rapport à leurs homologues actuels n'est exploitable que si on est capable de les adresser, c'est à dire de réaliser une expérience mettant en jeu une molécule unique, et toujours la même. Il n'y a pas d'obstacle de principe à une telle expérience comme le montrent l'imagerie et la spectroscopie par microscopie à effet tunnel de molécules isolées [17], ou la détection de signaux de fluorescence de molécules individuelles [18]. Pour notre part, nous avons choisi une voie basée sur la combinaison de la chimie de surface avec la nanolithographie. L'idée est de réaliser des fils métalliques ultraminces en or, déposés sur un substrat isolant (SiO_2). Ces fils doivent présenter une coupure sur laquelle on déposera la molécule à étudier (cf. *encadré : Les problèmes de la connexion moléculaire*). Pour réaliser de telles nanostructures, on a recours à la lithographie par faisceaux d'électrons, technique bien connue mais que nous avons poussée aux limites sur le masqueur électronique du Laboratoire d'Analyse et d'Automatique des Systèmes (LAAS) à Toulouse. Ainsi, actuellement notre équipe est capable de fabriquer des fils de 300 Å de large, présentant des coupures de 300 Å (reproductibles) ou même 100 Å (occasionnelles) [19]. La limite ultime se situe aux environs de 100 Å [20].

Il faut donc maintenant fabriquer des molécules suffisamment longues pour jouer le rôle de pont. Ces molécules devront, en outre, être de longueur définie et rigides (pour éviter les problèmes de répartition statistique de longueur et de conformation), conjuguées (pour assurer un transfert électronique efficace) et solubles (pour que l'on puisse les manipuler et les purifier aisément). Ces différentes propriétés sont difficilement conciliables, mais il existe des précédents dans la littérature montrant que l'on doit pouvoir atteindre 80 Å et probablement plus [21]. Nous développons de notre côté une famille de molécules basée sur des enchainements linéaires d'hétérocycles fusionnés [22]. Lorsque la jonction entre la chimie de synthèse et la nanolithographie aura été réalisée (probablement vers 100 Å), il restera cependant trois problèmes à résoudre : (i) reconnaître la molécule déposée; (ii) assurer son positionnement «en pont» sur la coupure; et (iii) assurer l'arrivée de courant aux extrémités des «nanofils» sans que les effets de nanojonction (constriction, blocage coulombien) ne deviennent rhédictoires. Cette aventure nécessitera la maîtrise des phénomènes à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire l'entrée dans le domaine des nanosciences.

Les problèmes de la connexion moléculaire



Peut-on brancher deux fils électriques sur une molécule ? Les progrès récents en matière de synthèse chimique, de fabrication de petits dispositifs, et de mesure de courants faibles laissent penser que cet objectif pourra bientôt être atteint. Il faut, d'une part, fabriquer des fils aussi petits que possibles ménageant une minuscule coupure. Actuellement, des coupures de 400 Å sont couramment obtenues, descendant occasionnellement à 200 Å. Simultanément, il faut synthétiser de nouvelles molécules à la fois très longues, stables, rigides, conjuguées, et solubles (!). De telles molécules sont actuellement en cours de synthèse. C'est probablement vers 100 Å que s'effectuera la jonction entre la taille des plus grosses molécules réalisables et celle des plus petites coupures. Il faudra enfin contrôler le positionnement en pont sur la coupure et résoudre les problèmes liés au transport du courant dans ces subnanostructures.

Remerciements

C'est un lieu commun de dire que la recherche moderne est un travail d'équipe. Pourtant l'expression s'applique particulièrement bien à ce domaine pluridisciplinaire de l'électronique moléculaire qui requiert des compétences et des équipements très variés. Ainsi :

- la synthèse chimique a été réalisée successivement à l'université Pierre et Marie Curie (Paris), puis au Cemes par A. Gourdon, S. Woitellier, V. Marvaud, Ph. Lainé, A.-C. Ribou, A. Hatzidimitriou. Une collaboration est en cours avec C. W. Spangler (Northern Illinois University), ainsi qu'avec J.-P. Sauvage et J.-P. Collin à l'université Louis Pasteur (Strasbourg),
- la photophysique a été étudiée par E. Amouyal à Orsay, F. Heisel et J. Miehé au Centre de Recherches Nucléaires (Strasbourg),
- la théorie est le domaine de C. Joachim qui développe par ailleurs les nanosciences, à peine évoquées dans cet article, mais dont l'importance et le caractère stratégique s'imposent de plus en plus,
- la nanolithographie a été mise au point dans la centrale technologique du LAAS à Toulouse par S. Itoua et C. Joachim, avec l'aide de B. Rousset et N. Fabre,

Il faut enfin souligner l'aide matérielle du CNRS (en particulier par le programme Ultimatech), de la DRED, de l'université Paul Sabatier, de la région Midi-Pyrénées, et d'Alcatel-Alsthom Recherche.

Références

[1] Creutz C., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 3988.

- [2] Woitellier S., Launay J.-P., Spangler C. W., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 758.
- [3] Ribou A.-C., Launay J.-P., Takahashi K., Nihira T. Tarutani S. Spangler C. W., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 1325.
- [4] Collin J.-P., Lainé P., Launay J.-P., Sauvage J.-P., Sour A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, p. 434.
- [5] Joachim C., Launay J.-P., Woitellier S., *Chem. Phys.*, **1990**, *147*, p. 131.
- [6] Joachim C., Launay J.-P., *Chem. Phys.*, **1986**, *109*, p. 93.
- [7] Bonvoisin, J. Launay J.-P., Van der Auweraer M., de Schryver F. C., *J. Phys. Chem.*, **1944**, *98*, p. 5052.
- [8] Woitellier S., Launay J.-P., Joachim C., *Chem. Phys.*, **1989**, *131*, p. 481.
- [9] Joachim C., Launay J.-P., *J. Molec. Electronics*, **1990**, *6*, 37.
- [10] Kahn O., Launay J.-P., *Chemtronics*, **1988**, *3*, p. 140.
- [11] Launay J.-P., Sowinska M., Leydier L., Gourdon A., Amouyal E., Boillot M.-L., Heisel F., Miehé J. A., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *160*, p. 89.
- Gourdon A., Launay J.-P., Bujoli-Doeuff M., Heisel F., Miehé J. A., Amouyal E., Boillot M.-L., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1993**, *71*, p. 13.
- [12] Hatzidimitriou A., Launay J.-P., Gourdon A., Amouyal E., Deilliers J., *soumis*.
- [13] Launay J.-P., Tourrel-Pagis M., Lipskier J.-F., Marvaud V., Joachim C., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, p. 1033.
- [14] Marvaud V., Launay J.-P., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 1376.
- [15] Gourdon A., *New J. Chem.*, **1992**, *16*, p. 953.
- [16] Lainé P., thèse, Université Paul Sabatier, **1993**.
- [17] Smith D. P. E., Kirk M. D., Quate C. F., *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, p. 6034.
- Lyo I.-W., Avouris Ph., *Science*, **1989**, *245*, p. 1369.
- Frommer J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, p. 1298.
- [18] Orrit M., Bernard J., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, p. 2716.
- [19] Itoua S., Joachim C., Rousset B., Fabre N., *Nanotechnology*, **1992**, *3*, p. 10.
- Itoua S., Joachim C., Rousset B., Fabre N., *J. Phys. III France*, **1994**, *4*, p. 929.
- [20] Broers A. N., Pan X., Allee D. R., Umbach C. P., *Molecular Electronics-Science and Technology*, éd. par A. Aviram, American Institute of Physics, **1992**, p. 151.
- [21] Dietz T. M., Stallman B. J., Kwan W. S. V., Penneau J.-F., Miller L. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1990**, p. 367.
- [22] Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.-P. en préparation.

Pour en savoir plus

Sur les transferts d'électrons

- Robin M. B., Day P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1966**, *10*, 247
- Day P., *La Recherche*, **1981**, *12*, 304.
- Progr. Inorg. Chem.* **1983**, Vol. 30 «An Appreciation of Henry Taube».

Mikkelsen K. V., Ratner M., *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 113.

Sur l'électronique moléculaire et l'optoélectronique moléculaire

- L'électronique moléculaire*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n°7, Masson, **1988**.
- Optoélectronique moléculaire*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n°13, Masson, **1993**.
- Molecular Electronics-Science and Technology*, éd. par A. Aviram, United Engineering Trustees, New York, **1989**.
- Molecular Electronics-Science and Technology*, éd. par A. Aviram, American Institute of Physics, New York, **1992**.
- New Journal of Chemistry*, n° spécial «Molecular Electronics» février-mars **1991**.

Sur les nanosciences

- Nanotechnologies et micromachines*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n°12, Masson, **1992**.