

Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et les nanotechnologies

Jean-Pierre Launay* professeur

New molecules for molecular electronics and nanotechnologies

In order to design molecules for Molecular Electronics, electron transfer is studied in mixed valence complexes. Long range intramolecular electron transfer is observed up to 24 Å, with a minimum decay of the electronic interaction with distance. Then molecular addressing is tackled, either through tunneling microscopy experiments, or through the realization of a metal-molecule-metal nanojunction. Finally we describe approaches of « molecular switches », i.e. molecules able to evolve from an « ON » to an « OFF » state under the influence of an external perturbation.

Électronique moléculaire, valence mixte, transfert d'électron, microscopie tunnel.

Molecular electronics, mixed valence, electron transfer, tunneling microscopy.

L'électronique moléculaire peut être définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques, ou magnétiques à l'aide de dispositifs constitués de molécules [1]. La motivation essentielle de cette démarche réside dans l'espoir d'exploiter les avantages spécifiques des molécules ou des matériaux moléculaires par rapport aux constituants purement minéraux, et notamment de mettre en oeuvre la formidable puissance de la synthèse moléculaire sous ses différents aspects (chimie organique, organométallique, et chimie de coordination).

Dans cet article, on montrera comment la chimie de coordination permet tout d'abord l'étude des réactions de transfert d'électron intramoléculaire dans les composés à valence mixte. Ceci permettra de dégager des lois du transfert à longue distance à travers une structure conjuguée. Puis, dans l'optique de la réalisation d'un véritable dispositif unimoléculaire, on abordera le problème de l'adressage moléculaire (comment parler à une molécule unique, et toujours la même ?). On verra qu'il est possible de caractériser électriquement une molécule unique (ici un C₆₀) immobilisée sous la pointe d'un microscope à effet tunnel, et par ailleurs que l'on peut espérer dans un proche avenir réaliser une nanojonction métal-molécule-métal.

Enfin, des approches de commutateurs moléculaires seront évoquées.

La brisure de symétrie dans les composés à valence mixte

Le 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 (ou plus généralement un groupement) dans des états d'oxydation différents [2]. Un exemple récent, emprunté à la chimie organique, nous a permis de préciser les phénomènes fondamentaux qui régissent ce transfert lorsque les sites entre lesquels il s'effectue sont chimiquement équivalents. Il est possible de préparer des composés du type bis-TTF (figure 1) qui par oxydation électrochimique conduisent à des monocations [TTF - TTF]⁺. Or, bien que les sites soient chimiquement équivalents, l'étude expérimentale de ces monocations montre que leur structure électronique est dissymétrique, soit TTF⁰ - TTF⁺, et non TTF^{0.5+} - TTF^{0.5+}. Il y a donc eu *brisure de symétrie* [3]. La relative simplicité de ces composés (constitués uniquement d'atomes légers) et leur rigidité ont permis une étude théorique détaillée au niveau *ab initio* avec optimisation de géométrie.

Lorsqu'on prélève un électron dans la HOMO de [TTF - TTF], on crée initialement une charge délocalisée sur l'ensemble de la molécule puisque la HOMO présente, symétrie oblige, des contributions égales des deux unités TTF. Mais la situation change si lors du calcul on laisse relaxer les longueurs de liaison, car il existe une différence entre la géométrie de TTF et celle de TTF⁺. Elle porte essentiellement sur la longueur de la double liaison centrale, qui vaut 1.351 Å

* Équipe électronique moléculaire
Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, CNRS,
UPR 8011, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex.
Tél. : 05.62.25.78.32. Fax : 05.62.25.79.99. E-mail : launay@cemes.fr

pour la molécule neutre contre 1,426 Å pour le cation. C'est très précisément ce que l'on obtient dans [TTF - TTF]⁺ après relaxation de géométrie (figure 1). L'examen de la répartition de charges et de la densité de spin montre alors que l'on a bien au point de vue électronique une entité TTF et une entité TTF⁺, chacune dans une géométrie adaptée à son degré d'oxydation. Ce résultat est d'ailleurs également obtenu au niveau semi-empirique AM1 [3].

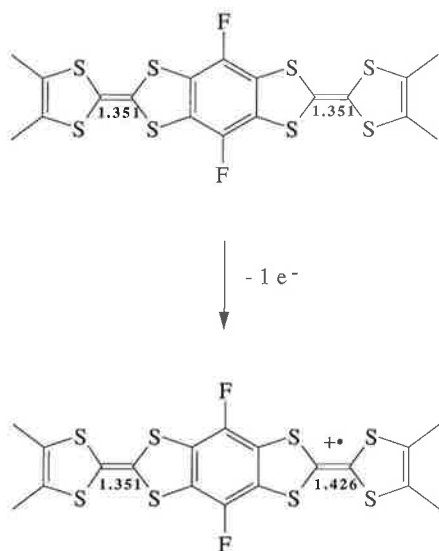


Figure 1 - Brisure de symétrie lors de l'oxydation d'un bis-TTF à l'état de monocation, d'après les calculs ab initio.

Si l'on recherche ensuite, en utilisant l'Interaction de Configuration, quels sont les états excités (en « gelant » la position des noyaux pour satisfaire au principe de Franck-Condon) on trouve un état dans lequel la charge a été transférée d'une sous-unité sur l'autre. On a donc un TTF dans une géométrie de TTF⁺ et vice-versa, ce qui correspond bien à un état excité, mais d'énergie assez faible (ca 0,5 eV). La transition correspondante est un *transfert intervalence*, et apparaît expérimentalement dans le proche infra-rouge [3].

Ces phénomènes de transfert d'électron sont rationalisés depuis les années 60 par les courbes d'énergie potentielle de Marcus-Hush [4]. Dans ces diagrammes, l'énergie potentielle de la molécule complète est portée en fonction d'une coordonnée de réaction pour les deux états électroniques possibles de la molécule (ici TTF⁰ - TTF⁺ et TTF⁺ - TTF⁰, mais plus généralement Red-Ox et Ox-Red, Red et Ox désignant deux états d'un même groupement ne différant que par la présence d'un seul électron) (voir figure 2). Dans la partie centrale du diagramme, l'interaction électronique V_{ab} entre les deux sous-unités, interaction que l'on supposera faible mais non nulle, conduit à un croisement évité. On voit qu'il existe deux possibilités pour réaliser un transfert électronique intramoléculaire : la voie optique (transfert intervalence), et la voie thermique (passage d'un minimum à l'autre en passant par dessus la bosse centrale). La situation à deux minimums décrite par la figure 2 correspond à des systèmes à valence mixte faiblement couplés (classe II dans la systématique de Robin et Day [2]).

Curieusement, il n'existe que très peu d'exemples de mesure de la vitesse du processus thermique dans les complexes de coordination bimétalliques, aussi là encore, nous

prendrons un exemple en chimie organique : il s'agit des biradicaux perchlorés, qui conduisent, par réduction électrochimique partielle, à des monoanions comportant un site radicalaire et un site carbanionique (ce dernier silencieux en RPE) [5] (figure 3). On a ainsi pu observer sur le même système le transfert optique révélé par la bande intervalence, et le transfert thermique (cf. figure 2) caractérisé ici par RPE en fonction de la température. En effet le couplage hyperfin avec certains atomes d'hydrogènes (marqués d'une étoile figure 3) renseigne sur la vitesse du transfert électronique : selon que l'électron célibataire s'échange lentement ou rapidement dans l'échelle de temps de la RPE (ca 10⁻⁸ sec), la structure hyperfine du signal présente 2 ou 3 raies (couplages avec 1 ou 2 protons respectivement). L'étude détaillée avec simulation des spectres a permis d'accéder à la vitesse du transfert en fonction de la température [5].

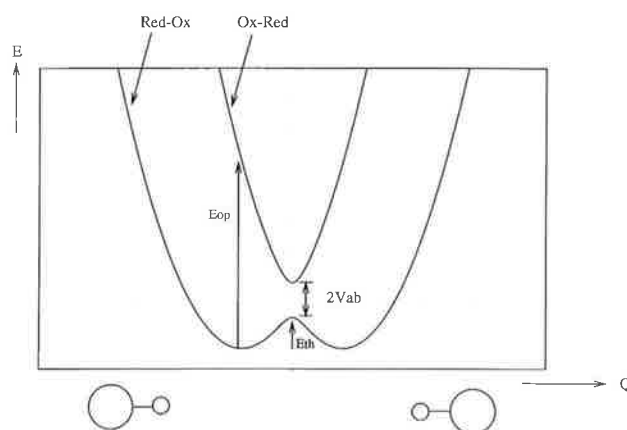


Figure 2 - Courbes d'énergie potentielle dans un complexe à valence mixte, en fonction d'une coordonnée de déformation (Q), pour les deux états électroniques possibles. Le dessin correspond au cas des complexes de coordination pour lesquels le passage de la forme Ox à la forme Red entraîne une dilatation générale de la sphère de coordination. La transition intervalence correspond à l'excitation notée E_{op} , tandis que E_{th} est l'énergie d'activation du processus thermique. V_{ab} est l'interaction électronique responsable du croisement évité.

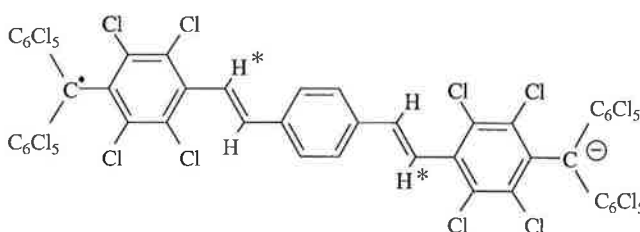


Figure 3 - Composé à valence mixte obtenu par réduction partielle d'un biradical perchloré (coll. J. Veciana). Le couplage hyperfin se produit avec les atomes d'hydrogène marqués d'une étoile.

Les transitions intervalences et le couplage électronique

Dans la suite, nous considérerons des systèmes à valence mixte issus de la chimie de coordination ou organométallique, c'est à dire que les sites susceptibles d'être oxydés ou réduits seront métalliques. L'étude des transitions intervalence renseigne sur le degré de couplage électronique entre ces sites (« communication électronique »). Mais pour cela, il faut obtenir le spectre du composé à valence mixte pur. Or pour les

composés qui nous intéressent, la distance entre les extrémités est grande et l'interaction électronique est faible, de sorte que les deux sites s'oxydent ou se réduisent au même potentiel ou à des potentiels très voisins. En d'autres termes, quelle que soit la méthode de préparation choisie à partir d'un dérivé homovalent (oxydation/réduction chimique ou électrochimique), il est impossible d'éviter l'apparition d'un équilibre de dismutation/médiamutation qui s'écrit par exemple :



$$K_c = \frac{|\text{Red-Ox}|^2}{|\text{Red-Red}||\text{Ox-Ox}|}$$

où Red et Ox désignent respectivement l'état réduit ou oxydé de chaque site.

Compte tenu de l'existence des deux équilibres



la constante K_c (cette notation venant du mot anglais « proportionation » [2]) s'écrit en fonction de l'écart entre les deux potentiels redox :

$$K_c = \exp(\Delta E^{\circ} F / RT) \quad \text{avec } \Delta E^{\circ} = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2$$

Par ailleurs, pour une solution dont la stoechiométrie correspond à celle du composé à valence mixte, (solution mi-oxydée si l'on est parti de Red-Red par exemple), la proportion de la forme Red-Ox est donnée par :

$$P = \frac{\sqrt[3]{K_c}}{2 + \sqrt[3]{K_c}}$$

A titre d'exemple, pour les composés décrits par la suite, la constante K_c est de l'ordre de 8 à 16, et la proportion P est donc de l'ordre de 60 %. Ceci permet de corriger aisément le spectre expérimental en retranchant les contributions des composés homovalents. La constante K_c peut être déterminée de deux manières : (i) soit par un titrage redox où l'on porte la densité optique dans la région de la bande intervalence en fonction du taux de réduction/oxydation [6]. Une simulation informatique avec affinement par moindres carrés permet de déterminer K_c ; (ii) soit par une détermination électrochimique de l'écart ΔE° , en utilisant par exemple la voltamétrie différentielle pulsée. Signalons à ce sujet que la plupart du temps on n'observe qu'une seule vague en voltamétrie cyclique, l'écart ΔE° étant de l'ordre de 60 mV. Néanmoins cette vague correspond bien à deux processus monoélectroniques et non à un transfert biélectronique direct, et une analyse fine de son profil permet de voir la différence. Pour s'en convaincre, il suffit d'imaginer le passage à la limite pour un composé très long dans lequel les deux sites se comportent indépendamment. Un raisonnement simple montre que l'on a alors $K_c = 4$ et $P = 50$ %. Pour l'instant, on n'a pas observé de valeurs inférieures à ces limites statistiques, du moins pour les longues molécules. Ainsi pour un système comportant deux sites redox, la simple observation qualitative d'une vague unique en voltamétrie cyclique ne signifie pas que l'état de valence mixte n'existe pas.

Comme on l'a vu plus haut, le processus de transfert intramoléculaire entre les deux sites métalliques à travers le pont se manifeste par une bande d'absorption particulière, la *transition intervalence*, qui apparaît en général dans le proche infrarouge. Celle-ci va maintenant apporter des informations sur la

façon dont les deux sites sont « conjugués » (c'est à dire que leurs fonctions d'ondes peuvent se mélanger) à travers le ligand pont. Pour cela on exploite l'intensité de la transition. Le traitement théorique, dû à Hush [7] est en fait une adaptation de la théorie du transfert de charge de Mulliken. On réduit la molécule aux deux sites terminaux A et B (la délocalisation partielle sur le ligand n'est donc pas introduite explicitement, ce qui constitue une approximation assez grossière). Les fonctions d'onde décrivant l'état fondamental, $|\Psi_F\rangle$ et l'état excité $|\Psi_E\rangle$ sont ainsi écrites :

$$|\Psi_F\rangle = |\Psi_A\rangle + \alpha |\Psi_B\rangle$$

$$|\Psi_E\rangle = |\Psi_B\rangle - \alpha |\Psi_A\rangle$$

où $|\Psi_A\rangle$ et $|\Psi_B\rangle$ sont les fonctions d'ondes localisées sur les sites A et B, et α est un coefficient de mélange, qui est très inférieur à 1. En théorie de perturbation au premier ordre, le coefficient de mélange α est donné par :

$$\alpha = V_{ab}/E_{op}$$

où V_{ab} est l'élément de matrice qui couple les deux états électroniques localisés, et E_{op} est l'énergie de la transition intervalence. Ainsi en première approximation, l'état fondamental est localisé sur A et l'état excité est localisé sur B. On calcule ensuite le moment de transition

$$M = \langle \Psi_F | e r | \Psi_E \rangle$$

que l'on trouve égal à

$$M = e \alpha R$$

où R est la distance entre les sites A et B. Le carré de la norme de M détermine l'intensité de la transition, et on aboutit finalement à l'équation de Hush [7] :

$$V_{ab} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2} \sqrt{\epsilon_{\max} \bar{\nu}_{\max} \Delta \bar{\nu}_{1/2}}}{R}$$

Ainsi V_{ab} (en cm^{-1}) est obtenu à partir des paramètres (position $\bar{\nu}_{\max}$, coefficient d'extinction maximum ϵ_{\max} , largeur à mi-hauteur $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$) qui décrivent la transition intervalence. Cette dernière pouvant être partiellement recouverte par des queues de bandes provenant de transitions de transfert de charge métal-ligand ou ligand-métal, une déconvolution du spectre du composé à valence mixte peut s'avérer nécessaire.

Le transfert électronique à longue distance

En utilisant les principes développés plus haut, nous avons étudié une première série constituée par les complexes bis(pentaammineruthénium) des bipyridylpolyènes [6], puis la série des bis(ferrocényl)polyènes $\text{Fc} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{Fc}$ (figure 4) qui offre la possibilité unique de caractériser précisément le transfert d'électrons pour n variant de 1 à 6 [8]. La décroissance de l'interaction électronique avec la distance est en première approximation une exponentielle selon la loi

$$V_{ab} = V_{ab}^{\circ} \exp(-0.08 R)$$

où R est la distance entre les sites métalliques en Å. Un examen plus détaillé montre cependant des déviations significatives par rapport à cette loi (figure 4). En effet, lorsque le transfert électronique a lieu à travers un ligand et non plus à travers l'espace vide, la théorie prévoit que des comportements non exponentiels peuvent être observés [9, 10].

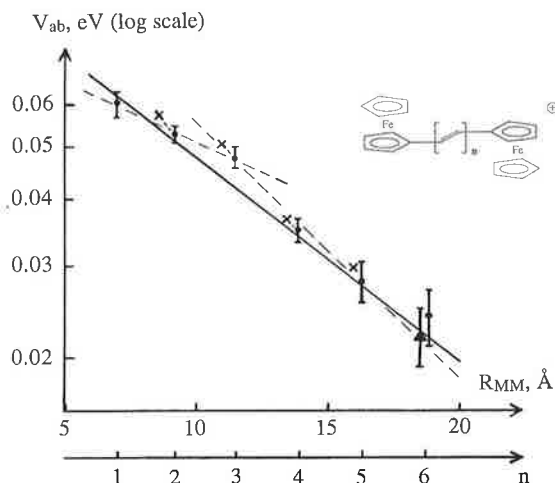


Figure 4 - Loi de décroissance de l'interaction électronique (V_{ab} , portée en échelle logarithmique) en fonction de la distance dans la série des bis-ferrocenylpolymères (coll. C. W. Spangler, H. Schottenberger, P. Jaitner, B. Bildstein).

En tout cas, cette loi de décroissance est une des plus faibles connues (V_{ab} diminue d'un facteur 2 seulement tous les 8.6 Å) et elle est beaucoup plus lente que pour un couplage direct à travers l'espace, ce qui justifie l'intérêt de ces structures pour assurer le guidage préférentiel d'un électron d'un point à un autre.

Une autre série intéressante est celle des dérivés « bis(cyclométallés) » découverte par J.-P. Collin et J.-P. Sauvage [11] (figure 5). Leur structure générale est constituée par des unités du type Ru(terpy)₂ (terpy = terpyridine) avec des espaceurs du type polyparaphénylène (figure 5). En outre, l'un des atomes d'azote du groupement terpy peut être remplacé par un carbone, ce qui conduit à la formation d'une liaison ruthénium-carbone. C'est dans la disposition où l'atome de carbone est sur le cycle central, c'est à dire sur l'axe binaire de la molécule, (disposition représentée figure 5) que le couplage électronique est maximal. Cette série, comparée à la série analogue des bis(terpyridyl), a permis de montrer que le remplacement de N par C renforce nettement le couplage (au prix cependant d'une décroissance plus rapide en fonction de la distance), de sorte que la transition intervalence est encore observable pour trois groupements phénylène espaceurs, soit une distance métal-métal de 24 Å [11].

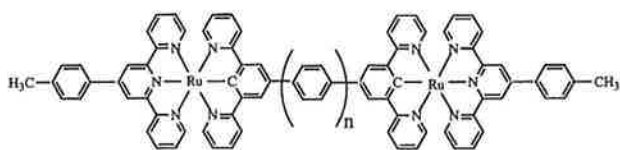


Figure 5 - Structure des dérivés du type « bis(cyclométallés) » (coll. J.-P. Sauvage, J.-P. Collin).

Pour comprendre les raisons de cette forte interaction, nous avons effectué des calculs par la méthode de Hückel étendue. Le principe consiste à déterminer les orbitales moléculaires du système bimétallique dans sa configuration symétrique correspondant au milieu du diagramme de Hush-Marcus. On observe alors un éclatement des niveaux par rapport au cas des sous-unités monométalliques. On trouve en général dans le diagramme d'orbitales moléculaires final deux orbitales à

caractère métallique prédominant et de symétries opposées (voir figure 6), dont l'une est simplement occupée. La différence d'énergie entre ces deux orbitales correspond à $2 V_{ab}$. Dans le cas des composés bis(cyclométallés) et bis(terpyridyls), les résultats expérimentaux sont correctement reproduits par la méthode de Hückel étendue. Celle ci montre que lorsqu'on remplace N par C⁻ (passage d'un complexe du type terpyridyl à un dérivé cyclométallé), il y a élévation générale des orbitales du ligand, ce qui renforce le mélange entre les orbitales d du métal et les orbitales occupées du pont, et donc finalement le couplage V_{ab} [11].

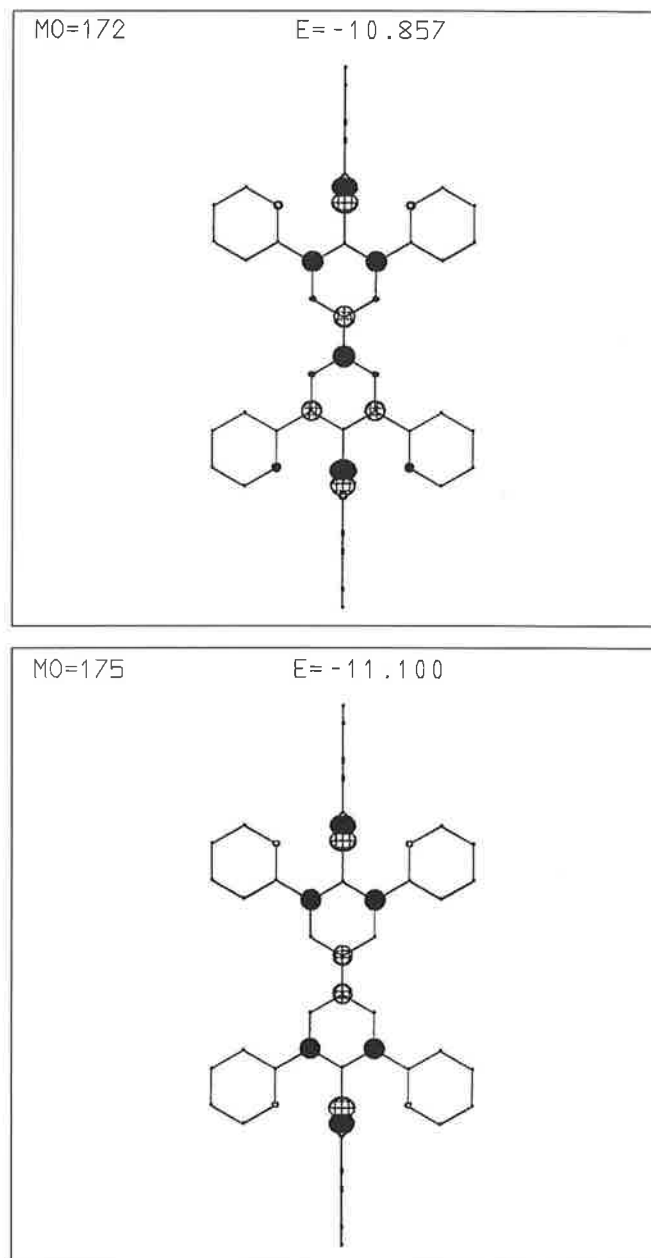


Figure 6 - Orbitales définissant le couplage électronique V_{ab} dans la série des dérivés du type « bis(cyclométallés) ».

La connexion et l'adressage moléculaire

Pour exploiter pleinement les possibilités des molécules en Electronique Moléculaire, il est nécessaire de savoir les adres-

ser individuellement. Le moyen technique le plus praticable actuellement pour connecter électriquement une seule molécule à deux électrodes est d'utiliser un microscope à effet tunnel (STM). Dans une expérience récente impliquant une collaboration entre notre groupe et le laboratoire IBM de Zürich [12], nous avons pu étudier les caractéristiques électriques d'une molécule unique de C_{60} adsorbée sur Au(110). L'altitude de contact électrique entre la pointe du STM et le haut du C_{60} a pu être définie. Ceci a permis de déterminer la caractéristique courant-tension de la jonction pointe- C_{60} -surface avant et après le contact. Cette caractéristique est linéaire pour les faibles tensions, c'est à dire inférieures au gap HOMO-LUMO de la molécule. Ainsi, au moment du contact, le courant est voisin de 4 nA pour une tension de polarisation de 200 mV, ce qui correspond à une résistance équivalente de l'ordre de 50 M Ω [13]. On voit qu'il est techniquement possible (et d'ailleurs aussi de prévoir théoriquement [12]) le courant traversant une molécule unique.

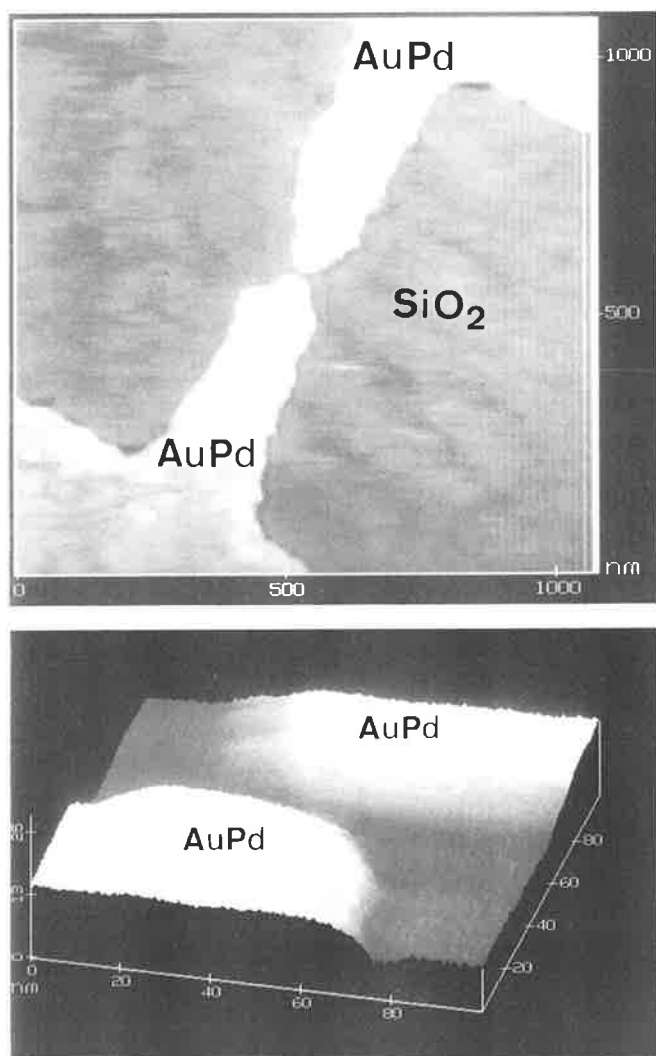


Figure 7 - Exemple de nanojonction constituée par des fils d'alliage or-palladium enterrés dans de la silice (détail en bas). La coupure est ici de l'ordre de 80 Å.

Cependant une méthode plus générale est nécessaire pour s'affranchir de l'appareillage complexe du STM et de la nécessité du contrôle permanent de la distance pointe-surface. On pénètre ici dans le domaine des *Nanotechnologies*, qui combinent des techniques de structuration de la matière issues de la

physique et de la chimie. L'idée est de chimisorber la molécule en pont entre les deux électrodes d'une nano-jonction métal-isolant-métal, la distance inter-électrode devant être inférieure à 10 nm. Nous sommes parvenus, en collaboration avec le LAAS (Toulouse), à fabriquer par des techniques de gravure par faisceaux d'électrons des nanojonctions constituées par des fils d'or-palladium enterrés dans SiO_2 jouant le rôle d'isolant. La distance entre les deux électrodes peut descendre jusqu'à 8 nm (figure 7) [14]. Du côté de la chimie, le défi est maintenant de synthétiser les molécules-ponts qui devront répondre à un cahier des charges très contraignant. Elles devront en effet être : (i) très longues (80 à 100 Å), (ii) de longueur définie (pas de mélange d'oligomères), (iii) conjuguées (pour présenter de bonnes propriétés de transport d'électron), (iv) rigides (pour éviter l'aléa des conformations multiples), et enfin (v) solubles (pour permettre leur purification et leur mise en oeuvre par des procédés à température ambiante). Nous avons ainsi entrepris la synthèse de molécules « en échelle » du type polyquinoxalines [15] (figure 8). Lorsque ces molécules possèdent des groupes orthophénantroline aux extrémités, il est possible de les complexer par un groupement $Ru(bipy)_2$ et de construire le ligand en échelle en utilisant les réactions de ligands précoordinés. Ceci permet de préparer des complexes de ligands peu ou pas solubles, les groupes $Ru(bipy)_2$ volumineux et chargés conférant de la solubilité. Cependant d'autres approches paraissent également prometteuses, notamment la cyclisation de longues molécules conduisant à des polybenzoanthracènes [15].

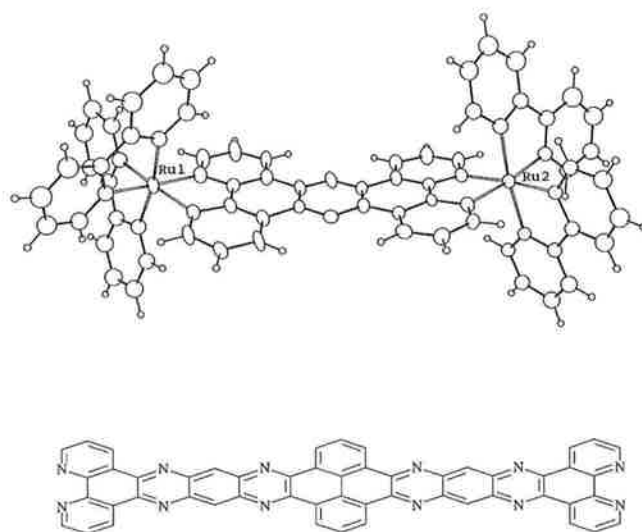


Figure 8 - Exemples de systèmes en échelle du type polyquinoxalines. En haut : complexe bimétallique avec des unités $Ru(bipy)_2$; en bas : ligand atteignant 30 Å.

Par ailleurs, la conception de ces molécules destinées à ponter les deux électrodes métalliques peut être aidée par des calculs théoriques préalables qui permettent de prévoir quel sera le courant qui traversera le dispositif pour une tension donnée, et quelle catégorie de molécules conduira, comme pour les transitions intervalence, à la plus faible atténuation avec la distance [16].

La commutation moléculaire

Dans la perspective où il sera bientôt possible de se connecter à une molécule unique, il est intéressant de réfléchir dès maintenant à la manière dont on pourra contrôler le courant en agissant au niveau moléculaire.

La réalisation d'un « commutateur moléculaire » est un des grands défis du domaine. Plusieurs groupes y travaillent, en France [17] et dans le monde. Pour notre part, l'objectif est de construire une molécule présentant les deux caractéristiques suivantes : (i) la possibilité de mettre en évidence clairement un transfert électronique intramoléculaire complet entre deux sites ; (ii) la possibilité d'interrompre ou de rétablir ce transfert par une perturbation extérieure (excitation photochimique, réaction chimique, complexation, etc...).

Une première approche consiste à utiliser des molécules dont la géométrie peut être modifiée rapidement par une perturbation photochimique. On peut citer les molécules à effet TICT (Twisted Internal Charge Transfer) renfermant deux parties reliées par une liaison simple susceptible de se tordre dans l'état excité. Ceci conduit à un découplage orbital et donc théoriquement à une interruption de la communication électronique entre les deux parties. Dans cette optique nous avons préparé le nouveau ligand CPI [1-(4-cyanophényl)imidazole] et ses complexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \text{cpi} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$. Ce système a permis de mettre en évidence d'une part un effet TICT sur le ligand libre, d'autre part un couplage électronique notable au niveau du complexe à valence mixte [18]. Mais la difficulté majeure vient du caractère nécessairement transitoire de l'état TICT, c'est à dire que l'on a affaire au mieux à un commutateur monostable.

L'utilisation de réactions de photoisomérisation réversibles devrait permettre la réalisation d'un véritable commutateur à deux positions stables : ON et OFF. Afin de pouvoir coupler cet effet à l'étude de transitions intervalence, nous avons préparé le ligand dicyanonornbornadiène (dcnor) et son complexe bimétallique $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \text{dcnor} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ sous ses différents états d'oxydation ($n = 4, 5, 6$). La forme à valence mixte (5+) présente un couplage mesurable ($V_{\text{ab}} = 0.023 \text{ eV}$). Par ailleurs, le complexe de ruthénium(II) peut être quantitativement isomérisé en complexe de dicyanoquadracyclane par irradiation dans l'UV et même dans le visible [19] (figure 9). Ce dernier ne présente alors plus de bande intervalence lorsqu'il est oxydé en complexe à valence mixte. Bien que ce système soit loin d'être idéal (en particulier le retour n'est pas possible) il montre la possibilité d'interrompre un transfert intramoléculaire par photoisomérisation du ligand pont.

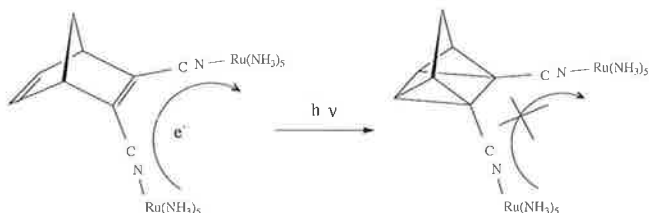


Figure 9 - Complexes de ruthénium du dicyanonornbornadiène et du dicyanoquadracyclane.

Un autre type de commutation fait appel à une réaction chimique réversible, par exemple une réaction de Diels Alder

qui doit modifier l'état électronique d'un substrat. Dans cette perspective, nous avons synthétisé le composé Fc - An - Fc (Fc = ferrocène, An = anthracène) et étudié d'une part le transfert électronique intervalence entre les groupements ferrocènes, d'autre part la réaction avec le tétracyanoéthylène (figure 10) [20]. Cependant la différence de couplage entre les ferrocènes varie peu lorsque l'on passe de Fc - An - Fc à l'adduit. Ceci pourrait provenir de phénomènes d'hyperconjugaison qui maintiendraient une certaine « communication électronique » dans l'adduit.

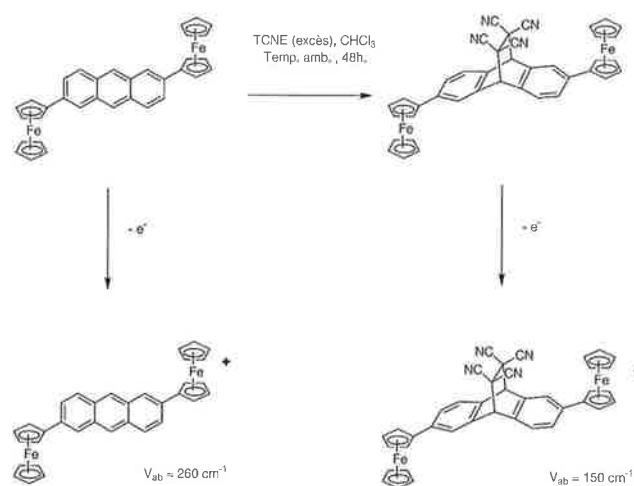


Figure 10 - Réaction de Diels Alder entre Fc - An - Fc et le tétracyanoéthylène.

D'autres possibilités de commutation existent, notamment basées sur le phénomène « d'interférence quantique ». Il s'agit alors de combiner de façon destructive deux contributions au transfert électronique provenant de couplages avec des orbitales de symétrie opposées du ligand pontant [21].

Conclusion

La Chimie de Coordination a un rôle important à jouer dans le domaine de l'Electronique Moléculaire et des Nanotechnologies, car elle est par essence située au carrefour de plusieurs domaines, empruntant à la chimie organique, l'électrochimie, la photochimie, la science des surfaces.... Dans les exemples mentionnés plus haut, la partie organique constituant le ligand pont permet une grande variété de propriétés, ajustables de façon fine, tandis que le site métallique introduit une gamme de propriétés redox ou photochimiques que n'apporterait pas la chimie organique seule. En outre la notion de transfert de charge, omniprésente en chimie de coordination, trouve ici sa pleine utilité. Enfin l'interaction entre molécule organique et surface métallique, si importante en catalyse, sera également mise à profit lors de la construction prochaine des nanoassemblages associant des molécules et des conducteurs métalliques ultraminces.

Remerciements

Les travaux évoqués dans cet article ont été effectués au CEMES grâce aux contributions de C. Joachim, A. Gourdon, J. Bonvoisin, C. Coudret, A.-C. Ribou, C. Patoux, E. Ishow,

P. Lainé, V. Marvaud, V. Rousset, A. Hatzidimitriou et V. Gonzalo. Il faut également remercier P. Cassoux (LCC Toulouse), A. Moradpour (Orsay), G. Dive (Liège), J. Veciana et C. Rovira (Barcelone), C. W. Spangler (De Kalb, Illinois), H. Schottenberger, P. Jaitner et B. Bildstein (Innsbruck), J.-P. Sauvage, J.-P. Collin et S. Chodorowski (Strasbourg), J. Gimzewski (IBM Zurich), B. Rousset, N. Fabre et V. Conedera (équipe TEAM du LAAS, Toulouse), E. Amouyal (Orsay) et enfin C.-A. Bignozzi (Ferrara) pour leur collaboration. Le financement a été renforcé par le programme Ultimach, les GDR 1009 « Electronique Moléculaire » et 1145 « Manipulations et Interactions Pointe-Surface au Nanomètre », et le contrat Capital et Humain et Mobilité « Electron and Energy Transfer in Model Systems » N° CHRX-CT94-0538 de la Communauté Européenne.

Bibliographie :

- [1] *L'Électronique Moléculaire*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n° 7, Masson, Paris, **1988** ; *Molecular Electronics Science and Technology*, A. Aviram, éd. American Institute of Physics, New York, **1992** ; *New J. Chem.*, « Molecular Electronics », vol. 15 (février, mars) **1991**.
- [2] Robin M. B., Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1966**, *10*, p. 247 ; Creutz C. *Progr. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, p. 1 ; Crutchley R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, p. 273.
- [3] Lahlil K., Moradpour A., Bowlas C., Menou F., Cassoux P., Bonvoisin J., Launay J.-P., Dive G., Dehareng D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 9995
- [4] Sarrazin J., Verdaguer M. *L'Oxydoréduction*, Ellipses, **1991**, p. 168.
- [5] Bonvoisin J., Launay J.-P., Rovira C., Veciana J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 2106.
- [6] Ribou A.-C., Launay J.-P., Takahashi K., Nihira T., Tarutani S., Spangler C. W., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, p. 1325.
- [7] Hush N. S. *Progr. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, p. 391 ; Hush N. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *64*, p. 135.
- [8] Ribou A.-C., Launay J.-P., Sachtleben M. L., Li H., Spangler C. W. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 3735.
- [9] Joachim C., *Chem. Phys.*, **1987**, *116*, p. 339.
- [10] Reimers J. R., Hush N. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, p. 3686.
- [11] Beley M., Chodorowski-Kimmes S., Collin J.-P., Lainé P., Launay J.-P., Sauvage J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 1775 ; Patoux C., Launay J.-P., Beley M., Chodorowski-Kimmes S., Collin J.-P., James S., Sauvage J.-P., soumis pour publication.
- [12] Joachim C., Gimzewski J. K., *Europhys. Lett.*, **1995**, *30*, p. 409.
- [13] Joachim C., Gimzewski J. K., Schlittler R., Chavy C., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*, p. 2102 .
- [14] Rousset V., Joachim C., Itoua S., Rousset B., Fabre N., *J. Phys. III Fr.*, **1995**, *5*, p. 1983.
- [15] Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.-P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, p. 1799 ; Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.-P., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 2937 ; Gourdon A. dans *Atomic and Molecular Wires*, C. Joachim et S. Roth eds, **1997** (Nato ARW Les Houches, Mai 1996), à paraître.
- [16] Joachim C., Vinuesa J., *Europhys. Lett.*, **1996**, *33*, p. 635.
- [17] Gilat S. L., Kawai S. H., Lehn J.-M., *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 275 ; Kawai S. H., Gilat S. L., Ponsinet R., Lehn J.-M. *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 285.
- [18] Hatzidimitriou A., Gourdon A., Devillers J., Launay J.-P., Mena E., Amouyal E. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 2212.
- [19] Lainé P., Marvaud V., Gourdon A., Launay J.-P., Argazzi R., Bignozzi C.-A., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, p. 711.
- [20] Gonzalo V., Coudret C., Patoux C., Launay J.-P., en préparation.
- [21] Marvaud V., Launay J.-P., Joachim C. *Chem. Phys.*, **1993**, *177*, p. 23 ; Patoux C., Coudret C., Launay J.-P., Joachim C., Gourdon A., soumis pour publication.