

# MASTER DE CHIMIE M1

## TRANSFERT ELECTRONIQUE

Université

de Strasbourg

Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

*Avertissement* : ce cours présente une introduction au problème du transfert d'électron à partir de quelques éléments de mécanique quantique.

Références bibliographiques utiles :

- R. A. Marcus J. Chem. Phys. **1956**, 24, 966 : *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer.*
- R. A. Marcus Rev. Mod. Phys. **1993**, 65, 599 : *Electron Transfer Reactions in Chemistry. Theory and Experiment.*
- S. B. Piepho; E. R. Krausz; P. N. Schatz J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 2996 : *Vibronic Coupling Model for Calculation of Mixed-Valence Absorption Profiles.*
- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics.*

*Introduction* : en 1956, R. A. Marcus propose une théorie visant à décrire la cinétique du transfert d'électron à partir d'un modèle semi-classique. C'est une étape importante dans la compréhension de nombreux processus présents en chimie (systèmes rédox) et en biologie (transfert d'informations). L'approche utilise une description de type Eyring (ou Arrhénius) pour définir la cinétique. Les grandeurs thermodynamiques définissant l'enthalpie libre d'activation  $\Delta G^\ddagger$  (ou l'énergie d'activation  $E_a$ ) sont issues d'une description quantique. Cette spéculation a pu être mise en évidence plus tard (1984) par différentes expériences. Le succès de cette théorie et de ses démonstrations expérimentales a valu plusieurs récompenses. Nous verrons comment le problème se transpose au cas des composés à valence mixte dans le cadre de la théorie PKS (1978, Piepho, Krausz et Schatz)

## 1. Quelques rappels sur la théorie du complexe activé

### (a) Position du problème

Pour commencer, reprenons brièvement la théorie des collisions. Soit la réaction type sur laquelle nous travaillerons dans la suite :



La cinétique de cette réaction dite "bimoléculaire" est réglée par une constante cinétique  $k$  que nous cherchons à déterminer. Singularisons une particule  $A$  et évaluons le nombre de chocs réalisés sur des particules de type  $B$  entre  $t$  et  $t + dt$ .

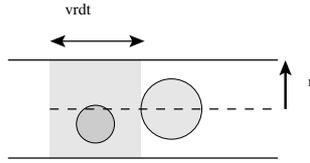
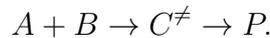


FIG. 1: Entre  $t$  et  $t + dt$ , une molécule de type  $B$  animée d'une vitesse relative  $v_r$  entre en collision avec une molécule de type  $A$  à condition qu'elle soit contenue dans le volume grisé.

Fixant  $A$ , les particules  $B$  possèdent une vitesse relative dont le module est noté  $v_r$ . Ce nombre est proportionnel au nombre de particules contenu dans un cylindre de section  $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$  et de hauteur  $v_r dt$  (voir Figure 1). Le nombre de chocs bimoléculaires par unité de temps et par unité de volume est donc proportionnel aux concentrations  $[A]$  et  $[B]$  et la constante de proportionnalité  $k$  s'écrit  $k = v_r \sigma$ , avec  $v_r \sim \sqrt{T}$  (voir théorie cinétique des gaz). Or la relation d'Arrhénius nous affirme que  $k$  suit une loi exponentielle. Cette description est par conséquent bien incomplète pour rendre compte de la cinétique des réactions chimiques.

Cette théorie des collisions peut être affinée en introduisant l'importante notion d'énergie d'activation  $E_a$ . Nous n'en dirons pas plus cependant.

- (b) Une alternative à la théorie des collisions : théorie du complexe activé  
 Eyring (1957) a quant à lui proposé une autre façon d'appréhender la cinétique chimique en imaginant que les réactifs  $A$  et  $B$  étaient en équilibre avec un complexe activé  $C^\ddagger$  :



C'est la théorie du complexe activé. La vitesse de décomposition de  $C^\ddagger$  s'écrit alors  $v = k^\ddagger [C^\ddagger]$ , où  $k^\ddagger$  désigne la fréquence de décomposition du complexe activé (exprimée en  $s^{-1}$ ).

*Remarque* : en général, un paramètre supplémentaire  $\kappa$ , appelé *coefficient de transmission*, complète cette description. Nous n'en parlerons pas dans la suite afin de simplifier la présentation de la théorie de Eyring.

L'idée est d'associer à la décomposition du complexe activé une fréquence de vibration  $\nu^\ddagger$  définissant implicitement la *coordonnée de réaction*. Dans une réaction de type  $S_N2$ , la coordonnée de réaction correspond à l'approche simultanée en *anti* du nucléophile et au départ du nucléophile.

Nous supposons que réactifs et complexe activé sont gazeux. La constante d'équilibre thermodynamique  $K$  s'exprime simplement en fonction de pressions partielles  $P_i$  :

$$K_p = \frac{P_{C^\ddagger} P^\circ}{P_A P_B},$$

où  $P^\circ$  désigne la pression standard,  $P^\circ = 1$  bar. D'autre part la thermodynamique nous indique que  $K_P$  s'exprime à partir des fonctions de partition. Celle

relative au complexe activé peut être factorisée en isolant la fréquence associée à la décomposition de celui-ci. On parle du *mouvement spécial* et :

$$q_{C^\ddagger} = q_{\nu^\ddagger} \bar{q}.$$

En thermodynamique statistique, la fonction de partition vibrationnelle d'un vibrateur de fréquence  $\nu$  prend la forme suivante (sommation infinie des termes d'une suite géométrique) :

$$q_\nu = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v h \nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu}}, \text{ avec } \beta = 1/k_B T.$$

*Attention* : l'origine des énergies est prise au niveau fondamental. Tous les niveaux  $\epsilon_v = (v + 1/2)h\nu$  de l'oscillateur harmonique sont par conséquent décalés de  $-1/2h\nu$ .

Pour le mouvement spécial (fréquence *molle*), un développement à l'ordre 1 en  $\beta h \nu^\ddagger$  conduit à :

$$q_{\nu^\ddagger} \approx \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger}.$$

Revenant à l'expression de la constante d'équilibre thermodynamique, nous voyons immédiatement que celle-ci peut se ré-écrire sous la forme :

$$K_P = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{K}_P.$$

Par conséquent, la concentration en complexe activé est déterminée à partir de la relation liant les concentrations aux pressions partielles  $[i] = P_i/RT$ ,

$$[C^\ddagger] = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \frac{P^\circ}{RT} \bar{K}_P [A][B].$$

La constante cinétique s'écrit finalement :

$$k = \nu^\ddagger \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \frac{RT}{P^\circ} \bar{K}_P = \frac{k_B T}{h} \left[ \frac{RT}{P^\circ} \bar{K}_P \right],$$

et la remarquable simplification de  $\nu^\ddagger$  dans cette expression signale que la connaissance de sa valeur n'est pas requise.

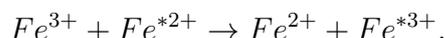
*Remarque* : le facteur  $\frac{k_B T}{h}$  est de l'ordre de  $6.10^{11} \text{ s}^{-1}$  à température ambiante. Il est systématiquement présent dans les études cinétiques et rend compte du caractère quantique du processus examiné.

C'est guidés par cette théorie que nous appréhenderons la réaction de transfert d'électron. Nous verrons en particulier que la valeur du facteur de transmission  $\kappa$  réglera le cadre d'application de la théorie semi-classique de R. A. Marcus.

## 2. Positionnement du problème : exemples et enjeux

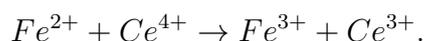
### (a) Exemples expérimentaux

Revenons sur les réflexions qui historiquement ont conduit R. A. Marcus a proposé une théorie pour ce problème délicat. Les premières études cinétiques ont porté sur les réactions *rédox* d'auto-échange ("*self-exchange*") en solution impliquant un radio-isotope :



Dans cette réaction, l'astérisque signale l'isotope. Ce type de réaction est particulièrement utile d'un point de vue étude fondamentale puisque la nature chimique des réactifs et des produits ne change pas, et aucune liaison chimique n'est réellement affectée. Remarquons que les sphères de coordination des deux isotopes sont modifiées puisque leurs degrés d'oxydation évoluent, mais thermodynamiquement aucun changement n'est observé. La cinétique d'une telle réaction est donc probablement élevée.

D'un point de vue expérimental, l'acquisition de données a connu un formidable essor avec l'avènement des techniques *stop flow* proposées par N. Sutin. La rapidité des réactions de transfert d'électron interdit les mises en oeuvre des techniques standard. Par exemple, les réactions dites *croisées* ("*cross section*") du type :



ont pu être suivies sur le plan cinétique. Tout le monde de l'électrochimie, expérimentale et théorique, a connu alors un bouleversement dans l'appréhension des phénomènes de transfert électronique.

### (b) Enjeux théoriques - Rôle du solvant

Revenons sur les réactions de transfert qui semblent avoir déclenché au début des 50 tout un ensemble de discussions au sein de la communauté physico-chimique de l'époque. Les réactions d'échange impliquant des petits cations (*e.g.*  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) sont relativement lentes alors que celles mettant en jeu des ions plus gros (*e.g.*  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ) sont plus rapides. Une première rationalisation basée sur le principe de Franck-Condon (*i.e.* transition verticale) fut alors proposée par B. Libby. La grande différence avec une réaction chimique est l'absence de formation ou de destruction de liaisons chimiques au cours d'un processus de transfert d'électron. On voit disparaître l'idée d'une trajectoire définie par les coordonnées de réaction, conduisant de la vallée des réactifs à celle des produits. Le solvant devient alors primordial dans la recherche d'un scénario. En effet, juste après le transfert d'électron les molécules de solvant n'ont pas eu le temps de se réorganiser spatialement autour des nouvelles espèces formées. Ce désaccord sera d'autant plus marqué que les ions sont petits. On comprend que la modulation du champ électrostatique est diminuée lorsque la charge de l'ion est diluée sur une structure complexe.

Ainsi, la réaction d'auto-échange  $Fe^{*3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{*2+} + Fe^{3+}$  implique une énergie de réorganisation plus importante que celle de la réaction  $Fe(CN)_6^{*3-} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{*4-} + Fe(CN)_6^{3-}$ .

Un problème se pose pourtant à cette vision. En effet, les ions alors formés se trouvent dans un environnement haut en énergie. La non-conservation de l'énergie s'accompagne nécessairement d'une absorption lumineuse (*transition verticale* ou principe de Franck-Condon). *Comment alors une réaction chimique peut-elle poursuivre son déroulement dans l'obscurité totale ?* Telle est la question apparemment simple mais fondamentale qui a conduit R. A. Marcus à développer une théorie du transfert d'électron.

La difficulté conceptuelle est de satisfaire simultanément la conservation de l'énergie et la transition verticale pour un système évoluant dans l'obscurité.

*Remarque :* le paradoxe disparaît sitôt que le système est sorti de l'obscurité puisqu'alors il peut prélever de l'énergie au milieu environnant.

### 3. Théorie de Marcus

Les fluctuations des différentes coordonnées nucléaires jouent un rôle déterminant, autorisant réactifs et produits et les différentes molécules de solvant à satisfaire la conservation de l'énergie et la transition verticale. Examinons cela en partant des courbes de potentiels décrivant l'énergie potentielle des réactifs R et des produits P en fonction des coordonnées nucléaires.

(a) Présentation : courbes de potentiel  $E_R$  et  $E_P$

L'énergie potentielle du système global  $E_R$ , réactifs et solvant, est une fonction d'un grand nombre de paramètres, en particulier les positions et les orientations des molécules de solvant environnantes ainsi que les vibrations des sphères de coordination des ions solvatés (voir Figure 2). On voit immédiatement que le problème s'est grandement complexifié par rapport à la description d'une cinétique traditionnelle type  $A + B \rightarrow P$ .

Après le transfert d'électron, l'énergie potentielle du système devient  $E_P$  et ces deux courbes se croisent (voir Figure 2) en négligeant dans un premier temps le couplage électronique (nous reviendrons ultérieurement sur ce point important, en définissant la notion de transferts *adiabatique* et *non adiabatique*). Plus généralement, l'intersection correspond à une surface de dimension  $N - 1$  si le nombre de coordonnées est  $N$ . La représentation se trouve alors plus complexe, mais n'apporte rien à la description de la théorie. Aussi adopterons-nous le schéma de la Figure 2.

*Remarque :* signalons que cette représentation couramment utilisée est abusive. En effet, elle associe sur un même axe d'énergie des grandeurs microscopiques (énergie de réorganisation) et macroscopiques (enthalpie libre). Il faudra être attentif à manipuler les grandeurs proprement dimensionnées à l'échelle du système.

Le transfert s'effectue pour une position donnée des atomes, respectant ainsi le

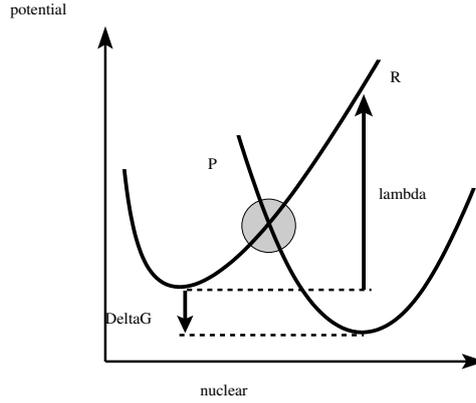


FIG. 2: Courbe d'énergie potentielle des réactifs R, et des produits P. A l'intersection des courbes (zone grisée) se produit le transfert d'électron.  $\Delta G^\circ$  conditionne la thermodynamique d'équilibre entre les réactifs R et les produits P, alors que  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation.

principe de Franck-Condon, tandis que  $E_R = E_P$  à l'intersection assurant la conservation de l'énergie. Supposons pour simplifier que l'approximation harmonique reste valable, et que d'autre part les courbures de ces surfaces sont égales. On appelle  $x$  la coordonnée de réaction. Nous pouvons écrire :

$$E_R(x) = \frac{1}{2}kx^2 - \Delta G^\circ \text{ et } E_P(x) = \frac{1}{2}k(x - \Delta x)^2,$$

$\Delta x$  signalant la modification géométrique du système lorsque l'on passe des réactifs aux produits.

(b) Energie de réorganisation : régions normale et inverse

Dans la théorie de R. A. Marcus, l'énergie de réorganisation notée  $\lambda$  joue un rôle primordial (voir Figure 2). Elle est égale à la différence d'énergie  $E_R(\Delta x) - E_P(\Delta x)$  et physiquement correspond au coût associé à la réorganisation des réactifs en l'absence de transfert électronique. Avec les notations proposées, nous pouvons écrire :

$$\lambda = E_R(\Delta x) - E_P(\Delta x) = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 - \Delta G^\circ.$$

La détermination du point d'intersection  $x_{TE}$  des deux courbes ne pose aucune difficulté et on trouve alors :

$$x_{TE} = \frac{\Delta x}{2} + \frac{\Delta G^\circ}{k\Delta x},$$

et l'enthalpie d'activation  $\Delta G^\ddagger$  s'exprime finalement comme :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2}k \left[ \frac{\Delta x}{2} + \frac{\Delta G^\circ}{k\Delta x} \right]^2.$$

Comme l'énergie de réorganisation  $\lambda$  peut également s'écrire :

$$\lambda = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 - \Delta G^\circ,$$

nous pouvons ré-écrire  $\Delta G^\ddagger$  sous la forme suivante :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda + \Delta G^\circ/2}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda + \Delta G^\circ/2} \right]^2.$$

L'énergie de réorganisation dominant en général les contributions réglant la thermodynamique, on admet traditionnellement que  $\lambda \gg \Delta G^\circ$  et l'enthalpie d'activation prend la forme fréquemment évoquée :

$$\Delta G^\ddagger \approx \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda} \right]^2.$$

Finalement, la constante cinétique  $k_{TE}$  du transfert d'électron peut s'exprimer à partir de la théorie de Eyring en incorporant directement cette grandeur enthalpie d'activation dans la constante d'équilibre entre les réactifs et le complexe activé,  $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K$ , et donc :

$$k_{TE} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right)$$

*Remarque très importante* : précédemment, nous avons évoqué le coefficient de transmission  $\kappa$ . Celui-ci tient compte de la probabilité de passer de la courbe des réactifs à la courbe des produits au niveau du croisement. La théorie de R. A. Marcus suppose que  $\kappa \ll 1$ . C'est une théorie classique (par opposition à quantique), où la température joue un rôle avec l'apparition de phénomènes radiatifs (*i.e.* vibrations des sphères de coordination, des molécules de solvant). Nous comprenons que  $\kappa$  au sens de Eyring est lié à une autre grandeur évoquée plus haut, le couplage électronique susceptible de lever la dégénérescence au croisement. On parle alors de *croisement évité*.

La cinétique, dans cette description classique, est par conséquent essentiellement contrôlée par les deux grandeurs  $\Delta G^\circ$  et  $\lambda$ . Cependant, partant de la situation  $\Delta G^\circ = -\lambda$ , deux comportements sont rencontrés lorsque l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  est modulée :

- si  $\Delta G^\circ > -\lambda$ , alors la cinétique suit les variations de  $\Delta G^\circ$ . On parle de *région normale*. Ainsi, une diminution de  $\Delta G^\circ$  entraîne une accélération du transfert d'électron.
- si  $\Delta G^\circ < -\lambda$ , alors une diminution de  $\Delta G^\circ$  entraîne un ralentissement de la cinétique de transfert. On parle de *région inverse*.

*Remarque* : le comportement normal est celui que l'on identifie en électrochimie à travers le tracé des droites de Tafel.

Revenons sur l'énergie de réorganisation. Comme nous l'avons vu, celle-ci implique une contribution *interne* autour de chacune des espèces mais également une contribution du solvant,  $\lambda = \lambda_i + \lambda_S$  :

- $\lambda_i$  correspond aux termes élastiques associés aux modifications de structures des réactifs. Avec les notations précédentes,  $\lambda_i = \frac{1}{2}k_i(\Delta x)^2$ . Bien évidemment, la rigidité des liaisons métal-ligand ( $k_i$ ) conditionne grandement la réorganisation interne.
- $\lambda_S$  implique d'une part la repolarisation du nuage électronique des molécules de solvant (effet dit "optique") mais aussi l'orientation des moments dipolaires liée aux déplacements nucléaires. R. A. Marcus a dérivé une expression pour  $\lambda_S$  dans le cadre d'un modèle électrostatique :

$$\lambda_S = \frac{\Delta e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R} \right] \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right]$$

$\Delta e$  est la quantité de charge transférée,  $R_A$ ,  $R_D$  et  $R$  les rayons du donneur, de l'accepteur et la distance entre les deux espèces lors du transfert.  $n$  est l'indice de réfraction (constante diélectrique optique) et  $\epsilon_s$  est la constante diélectrique du solvant. Evidemment le solvant joue un rôle déterminant lorsque les espèces sont chargées en atténuant en particulier les répulsions électrostatiques. Mais celui-ci, en exhaltant l'énergie d'activation, rend le transfert électronique plus lent qu'en phase gazeuse lorsque des espèces neutres sont impliquées.

### (c) Couplage électronique

Lors de l'étape de transfert électronique, les effets quantiques doivent être pris en compte. Ils sont caractérisés par une intégrale de transfert qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$H_{PR} = \langle \Psi_P | \mathcal{H} | \Psi_R \rangle,$$

$\Psi_{R,P}$  signalant les fonctions d'onde des réactifs et des produits.

En première approximation, cette intégrale peut être approchée en considérant un processus purement monoélectronique, impliquant deux orbitales  $\Phi_D$  et  $\Phi_A$  localisées sur un site que nous qualifierons de *donneur* et sur un site désigné *accepteur* :

$$H_{PR} \approx t = \langle \Phi_A | h | \Phi_D \rangle,$$

*Remarque* : insistons sur le fait que  $h$  est un hamiltonien monoélectronique.

Différentes situations peuvent être rencontrées en fonction de l'intensité du couplage mesurée par  $t$  par rapport aux degrés de liberté vibrationnels:

- Couplage non-adiabatique  
Cette situation est rencontrée lorsque  $\hbar\omega \gg |t|$ ,  $\hbar\omega$  représentant le quantum vibrationnel. C'est le cadre de la théorie classique de R. A. Marcus

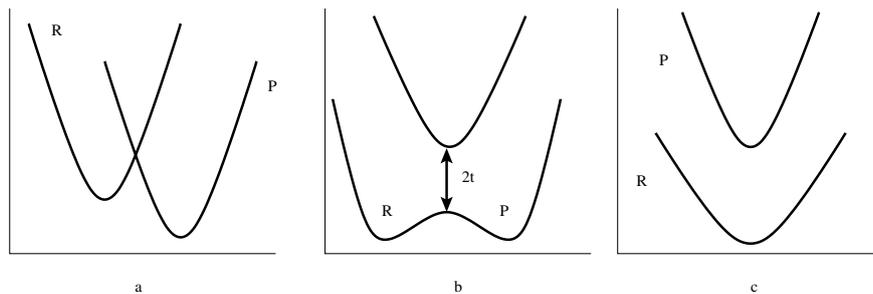


FIG. 3: Trois scénarios possibles en fonction de l'intensité du couplage électronique  $t$ . (a)  $\kappa \ll 1$ , couplage non adiabatique; (b) couplage faiblement adiabatique (*croisement évité*); (c)  $\kappa \gg 1$ , couplage fortement adiabatique.

(Figure 3(a)). Le système évolue fréquemment d'une courbe de potentiel à l'autre, phénomène révélé par un coefficient de transmission négligeable. La transition verticale (position des noyaux fixés) et la conservation de l'énergie sont bien évidemment respectées.

- Couplage faiblement adiabatique

Dans ce cas,  $|t| \gg \hbar\omega$  et le système suit la courbe de potentiel en évoluant progressivement des réactifs  $R$  aux produits  $P$  (Figure 3(b)). On parle de *croisement évité*. En pratique, il faut résoudre un problème  $2 \times 2$  pour quantifier l'éclatement au niveau du croisement des deux courbes en écrivant la matrice d'interaction dans la base  $\{\Psi_R, \Psi_P\}$  :

$$\begin{pmatrix} E_R(x) & t \\ t & E_P(x) \end{pmatrix}$$

Ce problème se résout sans difficulté puisque  $E_R(x) = E_P(x)$  au croisement et l'éclatement est égal à  $2|t|$ . C'est une mesure de la barrière de potentiel que le système doit franchir. A ce stade, la théorie de R. A. Marcus est bien évidemment discutable. Dans un traitement purement quantique, le recouvrement des orbitales électronique et nucléaire des réactifs et des produits contrôle le transfert d'électron. La transition est traitée de manière non-radiative et la cinétique suit la règle d'or de Fermi avec  $k \propto |t|^2$ . Signalons que la température est absente d'un tel traitement purement quantique et la *région inverse* de R. A. Marcus se trouve donc réduite (pas de barrière d'activation).

- Couplage fortement adiabatique

La barrière de potentiel est progressivement abaissée et finit par disparaître pour  $|t| > \frac{\lambda}{4}$  (Figure 3(c)). A l'équilibre, le système peut être vu comme un composé à valence mixte avec une complète délocalisation de l'électron entre "le donneur"  $D$  et "l'accepteur"  $A$ ,  $\{D^+ - A^- \leftrightarrow D^- - A^+\}$ .

#### 4. Différents modes de transfert : sphère externe/ sphère interne

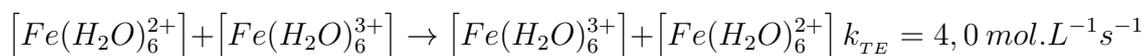
Les réactions de transfert d'électron sont limitées par un certain nombre de facteurs :

- rencontre du donneur et de l'accepteur,
- activation thermique vers l'état de transition,
- nature chimique des espèces (existence pont entre les réactifs, tailles des ions, états de spin).
- *forme du transfert électronique* (présence de liaison chimique, nature  $\sigma$  ou  $\pi$  de ces liaisons).

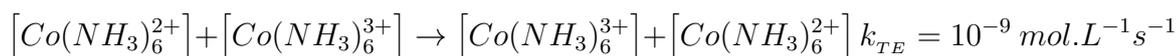
C'est en particulier de ces deux derniers points dont nous aimerions débattre à présent.

##### (a) Quelques exemples et ordres de grandeur

Considérons deux réactions de transfert d'électron très similaires impliquant les ions fer et les ions cobalt :



et

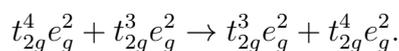


Pouvons-nous comprendre une telle variation alors que les réactions semblent en apparence très semblables ? On voit en particulier que la structure électronique des ions engagés a un impact sur la cinétique du transfert d'électron. Le remplissage des orbitales  $3d$ , l'état de spin résultant, conditionne nécessairement ce mécanisme.

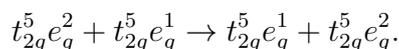
##### (b) Transfert d'électron par sphère externe

Dans ce cas, le transfert est contrôlé par la valeur de  $t$ , et donc le recouvrement orbitalaire entre  $\Phi_D$  et  $\Phi_A$ . C'est le cadre de la théorie de R. A. Marcus.

Dans le cas du fer, les deux ions à l'état haut spin ( $S = 2$  pour le  $Fe^{2+}$  et  $S = 5/2$  pour le  $Fe^{3+}$ ) échange un électron via les orbitales  $t_{2g}$ , essentiellement non liantes. Ainsi le transfert peut-il schématiquement se résumer ainsi :



Les liaisons sont peu affectées et l'énergie réorganisation  $\lambda$  est donc modeste. La cinétique est conditionnée par ces orbitales dont le positionnement peut être modifié par l'implication de ligands à caractère  $\pi$ . Les orbitales  $e_g$ , de type  $\sigma$ , sont quant à elles moins "capitonnées" puisqu'en recouvrement fort avec les ligands. Dans le cas du cobalt, le bilan est différent :



Le transfert implique dans ce cas de orbitales de type  $\sigma$ . Les distances métal-ligand sont davantage affectées et on s'attend à une énergie de réorganisation plus importante que dans le cas du fer.

Sur cet exemple, nous voyons comment la théorie de R. A. Marcus apporte un éclairage sur le transfert d'électron par sphère externe.

(c) Transfert d'électron par sphère interne

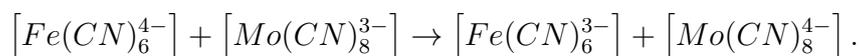
Ce mode de transfert implique directement un ligand pontant, avec parfois l'échange de ce dernier entre les deux sites en interaction. Dans ce cas, l'étape limitante est en général le transfert d'électron.

*Remarque importante* : le ligand joue non seulement un rôle cinétique en favorisant le transfert mais aussi thermodynamique, les modifications structurales étant *a priori* moindres dans ce cas. Différents mécanismes sont envisagés :

- le transfert peut s'effectuer par sauts successifs, du donneur vers le ligand, puis du ligand vers l'accepteur. Il existe alors un temps de séjour sur le ligand pontant. La description détaillée est alors particulièrement complexe puisque les modes de vibration du ligand doivent être considérés. Cette situation est rencontrée dans le cas des ligands délocalisés, dont l'affinité électronique est suffisamment élevée.
- un mécanisme dit de *super-échange* couplant les états localisés  $\Phi_A$  et  $\Phi_D$  peut également être actif. Ce mécanisme est nécessairement opérant puisqu'il correspond à une description quantique d'un phénomène.

(d) Cas des réactions croisées

Une dernière situation est fréquemment rencontrée, associant un donneur et un accepteur de nature différente. L'idée est alors d'introduire la constante d'équilibre thermodynamique  $K_{12}$  de la réaction croisée, et les constantes cinétique de transfert d'électron des deux réactions d'auto-échange  $k_{TE}^1$  et  $k_{TE}^2$  :



On peut alors écrire :

$$k_{TE} = \sqrt{k_{TE}^1 k_{TE}^2 K_{12}}.$$

Nous n'en dirons pas plus à ce niveau.

## 5. Une situation similaire: les systèmes à valence mixte

Le cas des composés à valence mixte est intéressant dans le sens où il existe une grande similitude avec les situation exposées jusqu'à présent. Les notions de donneur et d'accepteur disparaissent cependant, les deux sites jouant un rôle très similaire. Ainsi partant d'un système modèle *symétrique*  $M - M$ , la réduction (*i.e.* l'ajout d'un

FIG. 4: Complexe à valence mixte de Creutz-Taube impliquant formellement deux ions ruthénium au degré III et un électron excédentaire.

électron) de celui-ci s'accompagne-t-elle d'une déformation suffisamment ample pour piéger l'électron excédentaire. Le prototype célèbre d'un tel composé est le complexe de Creutz-Taube (voir Figure 4).

(a) Le modèle PKS (1978, Piepho, Krausz, Schatz)

Partons d'un système bicentrique symétrique (par exemple deux ions ferriques  $Fe^{3+}$  que nous désignerons  $A$  et  $B$ ) sur lequel on place un électron excédentaire. Le système peut être vu sous la forme  $[Fe^{III} - Fe^{III}]^{\circ}$ . Tout comme dans l'article originel, notons les états d'oxydation  $M$  et  $N$ . Concrètement, l'état  $M$  correspond par exemple à un ion  $Fe^{2+}$ , alors que l'état  $N$  est associé à l'ion  $Fe^{3+}$ . Les deux sites  $A$  et  $B$  peuvent être soit dans l'état  $M$ , soit dans l'état  $N$ . On comprend immédiatement qu'en fonction du degré d'oxydation, les sphères de coordination des sites métalliques sont modulées. Le modèle PKS propose de se limiter à la déformation totalement symétrique (*respiration*) autour de chaque site. Raisonnons sur le site  $A$  (la situation pour le site  $B$  est évidemment identique, par symétrie !). Pour l'état  $M$ , la fonction d'onde est notée  $\Psi_M^A$  alors que l'énergie associée est :

$$W_M^A = W_M^0 + lQ_A + \frac{1}{2}kQ_A^2.$$

La fonction d'onde de l'état  $N$  est notée  $\Psi_N^A$  dont l'énergie associée est :

$$W_N^A = W_N^0 + \frac{1}{2}kQ_A^2.$$

*Remarque* : tout comme dans la théorie de R. A. Marcus, nous avons supposé que les courbures mesurées par les constantes de force  $k$  sont identiques dans les deux états d'oxydation.

En procédant à l'identique pour le site  $B$ , deux états correspondant aux situations *limites* "électron sur  $A$ " et "électron sur  $B$ " sont décrits par les fonctions d'onde  $\Psi_a = \Psi_M^A \Psi_N^B$  et  $\Psi_b = \Psi_N^A \Psi_M^B$ . A une constante additive prêt ( $W_M^0 + W_N^0$ ) sans importance, les énergies associées se déduisent simplement des expressions précédentes :

$$W_a = lQ_A + \frac{1}{2}kQ_A^2 + \frac{1}{2}kQ_B^2,$$

$$W_b = lQ_B + \frac{1}{2}kQ_B^2 + \frac{1}{2}kQ_A^2.$$

Introduisons alors le changement de variables

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_A \pm Q_B)$$

afin de ré-écrire les énergies  $W_a$  et  $W_b$ . En pratique, on profite de la symétrie du problème. Physiquement, on comprend que si les deux sphères respirent identiquement, alors le complexe reste symétrique et l'électron ne peut être piégé sur l'un ou l'autre des deux sites. Il vient :

$$\begin{aligned} W_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_- + \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2, \\ W_b &= -\frac{1}{\sqrt{2}}lQ_- + \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2. \end{aligned}$$

Remarquons que la contribution n'impliquant que  $Q_+$ ,  $f(Q_+) = \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2$  apparait dans les deux expressions. C'est une constante d'énergie qui n'affecte en rien le positionnement relatif des deux formes limites. Comme attendu, seule  $Q_-$  est opérante pour le piégeage électronique. Posons alors

$$x = \frac{k}{\sqrt{2}l}Q_- \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{l^2}{k}.$$

*Remarque* : une analyse dimensionnelle montre que  $x$  es sans unité alors que  $\lambda$  s'exprime en Joules (J). D'autre part, la notation  $\lambda$  n'est pas hasardeuse. En effet,  $\lambda$  dépend directement (i) du décalage de la courbe représentant l'énergie de l'état  $M$  par rapport à celle relative à l'état  $N$ , et (ii) de la courbure commune de ces deux courbes. C'est l'énergie de réorganisation.

Si un transfert d'électron est possible, alors les deux formes limites sont couplées par un élément  $V_{ab} = \langle \Psi_a | \mathcal{H} | \Psi_b \rangle$  et la matrice, dite matrice *d'interaction vibronique* s'écrit dans la base  $\{\Psi_a, \Psi_b\}$  :

$$\begin{pmatrix} \lambda \left(x + \frac{1}{2}\right)^2 & V_{ab} \\ V_{ab} & \lambda \left(x - \frac{1}{2}\right)^2 \end{pmatrix}$$

Les deux valeurs propres se déterminent sans difficulté :

$$W_{\pm} = \lambda x^2 + \frac{\lambda}{4} \pm \sqrt{V_{ab}^2 + \lambda^2 x^2}.$$

Tout comme dans la théorie de R. A. Marcus,  $V_{ab} = \lambda/4$  est une valeur critique et trois situations sont rencontrées, analogues à celle de la Figure 3 :

- si  $V_{ab} = 0$ , alors les deux états ne sont pas couplés et la description non-adiabatique reste valable (Figure 3(a)).
- si  $V_{ab} < \lambda/4$ , alors la courbe inférieure  $W_- = f(Q_-)$  présente deux minima (Figure 3(b)). L'électron est alors piégé sur l'un des deux sites. C'est l'effet Jahn-Teller. En fonction de la hauteur de la barrière, on distingue l'effet *statique* (pour simplifier, barrière plus haute que  $k_B T$ ) de l'effet *dynamique*.
- enfin, lorsque  $V_{ab} > \lambda/4$ , la courbe inférieure ne présente qu'un seul minimum. L'électron est totalement délocalisé entre le deux sites. Dans notre exemple, la valence formelle des deux sites est 2,5.

Ce modèle met en lumière la compétition, au sein d'un complexe, entre le couplage électronique qui tend à la délocalisation et l'énergie de réorganisation (terme élastique) qui pousse à la localisation.

(b) Classification de Robin et Day

Les trois situations évoquées précédemment ont donné naissance à une classification des composés à valence mixte.

Les composés de la classe *I* sont ceux pour lesquels les environnements des deux ions sont très différents. Le couplage  $V_{ab}$  est faible devant le terme élastique et on parle de *valence piégée*. Lorsque l'intensité du couplage augmente progressivement, on passe aux classes *II* (couplage faiblement adiabatique), puis *III* (couplage fortement adiabatique). Pour les composés de la classe *II*, la théorie de R. A. Marcus s'applique. La transition verticale est accessible expérimentalement et porte le nom de *bande d'intervalance*.

Tous ces composés jouent un rôle fondamental dans le milieu biologique en particulier où les processus de transfert d'électron permettent d'assurer la transmission d'informations au sein d'architectures complexes. Le milieu naturel profite du solvant pour minimiser la barrière d'activation en couplant ces phénomènes à des transferts de protons. Le fonctionnement de nombreuses protéines est basé sur ce couplage de transferts.