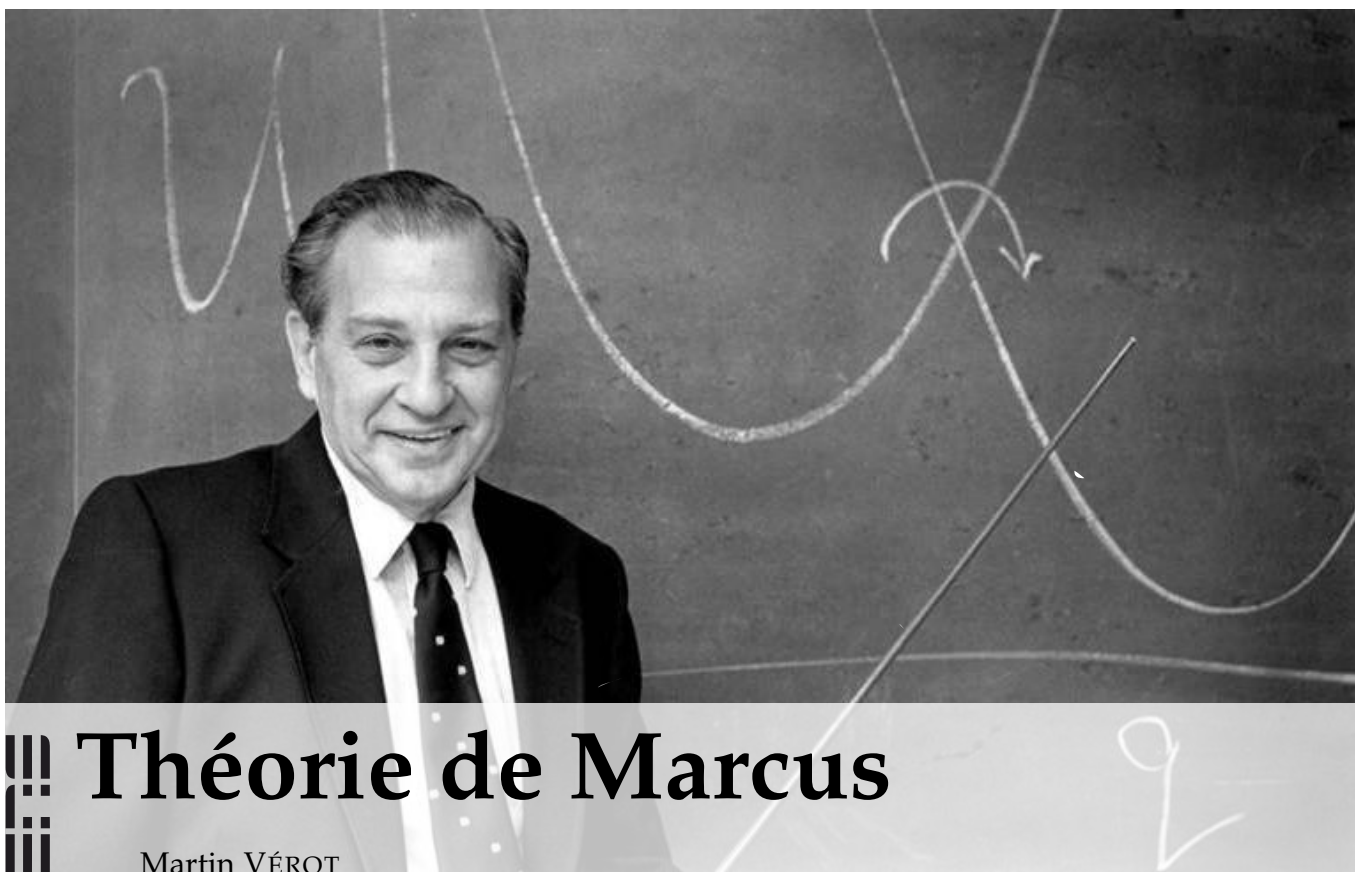




Théorie de Marcus

Martin VÉROT

La théorie de Marcus et son développement remontent déjà à plus d'un demi-siècle. Cependant, l'unification de la théorie initiale et des multiples variantes qui en découlent est encore assez difficile à faire pour le néophyte – dont je fais partie.

Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants du M1 de chimie à l'ENS de Lyon. Cependant, j'espère qu'il aidera toute personne qui cherche à en savoir plus sur le sujet : physico-chimiste, physicien, biologiste, passionné.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposé. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Sphère interne et sphère externe	5
1.2	Importance de la solvation	6
2	Théorie de Marcus	9
2.1	Modèle minimal	9
2.1.1	Influence de $\Delta_r G^\circ$	11
2.1.2	Influence de λ	11
2.2	Région inverse	13
2.2.1	Lien avec la constante de vitesse	13
2.2.2	Problème de la limite diffusionnelle	14
2.2.3	Observation expérimentale de la région inverse	16
2.2.4	Asymétrie de la courbe et niveaux vibrationnels	17
2.2.5	Les différents paramètres, leur extraction et analyse	17
2.3	Calcul de constante de vitesse croisée	19
2.4	Importance du couplage électronique	20
2.5	Classification de Robin et Day	21

Chapitre 1

Introduction

Le transfert d'électron fait assez rapidement penser à l'électrochimie, cependant, les domaines impactés sont bien plus vastes car cela touche aussi la chimie du solide, la biologie (photosynthèse, respiration cellulaire, etc), la microscopie électronique, etc.

Seuls les transferts entre centre métalliques seront traités par la suite, mais il ne s'agit qu'un petit domaine du transfert électronique.

1.1 Sphère interne et sphère externe

Le transfert électronique joue un rôle important car la modification du nombre d'électron a un impact fort :

- À longue distance car les propriétés électrostatiques vont être modifiées avec la variation de la charge – en particulier la solvation ;
- À courte distance car cela modifie directement la structure électronique de la molécule (l'ajout ou le retrait d'un électron ayant le plus généralement des conséquences directes en terme de propriétés physiques et chimiques). Cela peut se traduire par des allongements ou raccourcissements de liaisons.

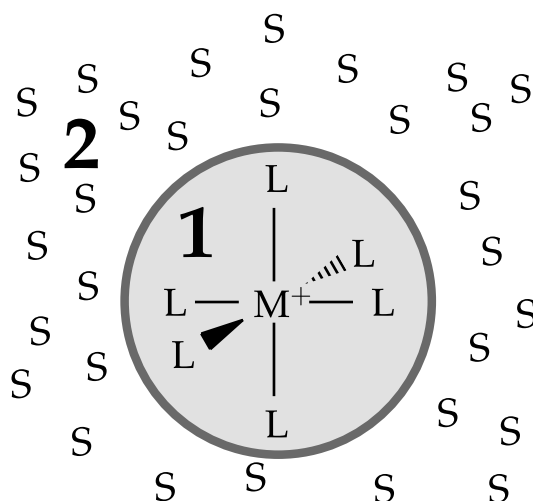


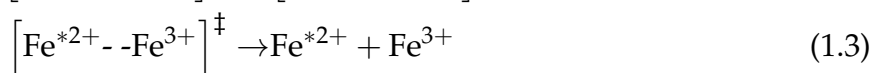
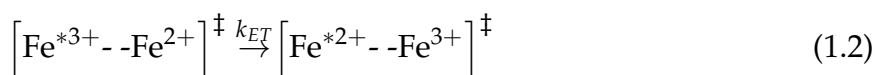
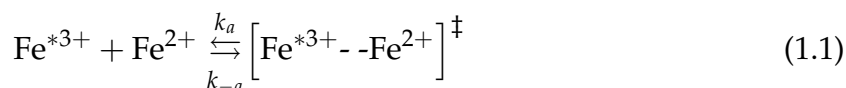
Figure 1.1 – Représentation schématique de la sphère interne et de la sphère externe.

Cette simple dualité complexifie énormément le problème car cela implique de traiter simultanément deux échelles totalement différentes. Pour cela, on différencie en découpant l'espace en deux zones distinctes (figure 1.1) :

1. La **sphère interne** (*inner sphere*) qui comprend généralement le centre impliqué dans le transfert d'électron ainsi que les ligands qui y sont directement liés.
2. La **sphère externe** (*outer sphere*) qui prend tout le reste en compte, en particulier les molécules de solvant.

La séparation entre les deux est forcément plus ou moins arbitraire/difficile, mais le vocabulaire reste très usité et reviendra par la suite.

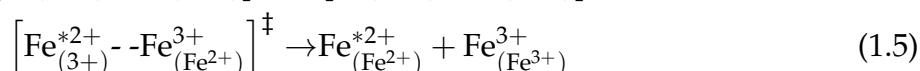
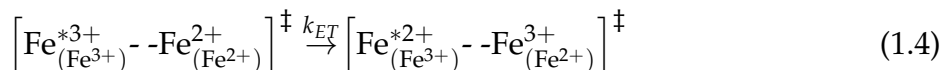
Historiquement, le développement de l'étude du transfert d'électron s'est fait après la seconde guerre mondiale car il était alors possible d'étudier le transfert d'électron d'un atome vers son isotope. Classiquement, c'est le transfert d'un ion fer(II) vers un ion fer(III) qui est considéré pour illustrer les concepts. Les deux atomes sont différenciés par une étoile qui historiquement correspondait à deux isotopes différents et qui dans le contexte actuel permet juste de différencier les deux atomes. Il est possible de décomposer le processus du transfert d'électron en différentes étapes mécanistiques sur le plan conceptuel (équations (1.1) à 1.3).



Sur le plan microscopique, il doit y avoir approche des réactifs avant de pouvoir faire le transfert électronique.

1.2 Importance de la solvation

Comme dans le cas de la spectroscopie électronique, il y a conceptuellement transfert d'un électron d'une orbitale à une autre. Sauf qu'ici, la différence vient du fait que l'électron part d'un centre qui n'est pas celui dont il est parti. De manière analogue, il est donc possible de supposer que le transfert électronique se fait à géométrie constante – ce qui correspond à l'hypothèse de Franck-Condon. Cependant, il y a alors un problème en terme énergétique. En effet, la notation synthétique des équations (1.1) à 1.3 met complètement de côté le solvant. C'est en particulier sur l'étape (1.2) que la notation minimale adoptée ne suffit pas. *En effet, il faut prendre en compte l'environnement.* Une manière plus « complète » d'écrire les choses serait :



où les indice $_{(\text{Fe}^{n+})}$ indiquent une sphère de solvation adaptée à l'ion correspondant.

Comme l'énergie du système total dépend de la solvation, il est possible de représenter l'énergie totale du système soit si l'électron est à gauche, soit s'il est à droite (figure 1.2).

Il est possible d'envisager deux chemins pour effectuer le transfert électronique.

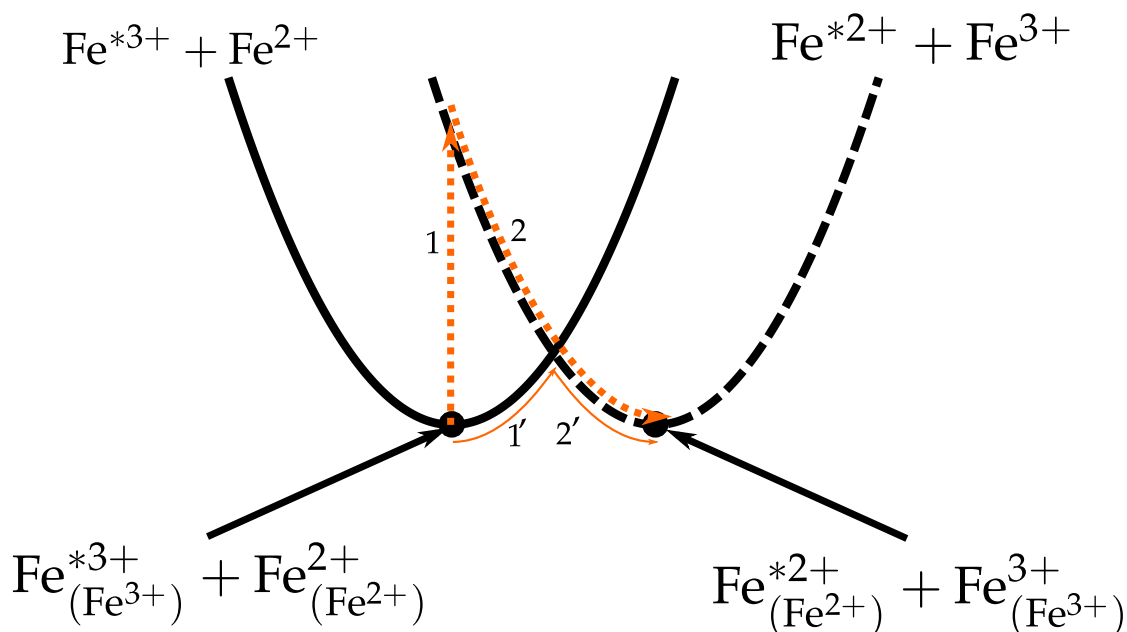


Figure 1.2 – Courbes énergétiques schématiques pour des systèmes avec l'électron localisé soit à droite (courbe en trait plein), soit à gauche (courbe pointillée).

1. **1-2** ou chemin « optique ». L'électron est transféré depuis le minimum de la courbe et le système doit ensuite se réorganiser pour adapter la sphère de solvation. Ce processus requiert de l'énergie de la part du système pour pouvoir passer d'une courbe à l'autre.
2. **1'-2'** ou chemin « thermique » Les sphères de solvation s'adaptent de manière à avoir une énergie égale pour que le transfert électronique se fasse sans apport externe d'énergie au point où les deux courbes se croisent.

D'où vient l'énergie pour arriver à ce point ? En effet, le chemin **1'-2'** fait tout de même apparaître une barrière énergétique. Comment la franchir si ce n'est pas grâce à l'énergie d'un photon ? Il est déjà possible de répondre simplement à cette question : la température. En effet, le système a de l'énergie sous forme thermique. Il peut donc évoluer librement de manière à atteindre le point intermédiaire qui permet d'égaliser simultanément coordonnées et énergie.

C'est ici l'expérience qui permet de trancher entre les deux mécanismes possibles : il s'agit du deuxième (**1'-2'**). Car le transfert électronique peut avoir lieu sans apport d'énergie sous forme de lumière.

Ces observations soulèvent alors de nombreuses questions/problèmes :

- La figure 1.2 trace des courbes mais aucune abscisse n'est précisée ! Ainsi, comment décrire le système en particulier, comment unifier les coordonnées de la sphère interne et celles de la sphère externe.
- Le problème du transfert d'électron devient alors un problème hors équilibre : il faut trouver un chemin de réaction pour pouvoir trouver cette fameuse intersection et donc l'énergie d'activation du processus. Et comme dit plus haut, le problème dépend des coordonnées de l'ensemble du système.
- Ici, l'effet tunnel n'est pas négligeable. En effet, l'électron a une probabilité non négligeable de franchir une barrière de potentiel vu sa faible masse.

Ces trois points forment des spécificités du transfert d'électron dans la problématique plus générale qu'est la réactivité chimique.

Chapitre 2

Théorie de Marcus

La force de la théorie de Marcus est de répondre spécifiquement aux deux premières problématiques évoquées à la partie précédente : définir une « coordonnée de réaction » alors que normalement le problème est à $3N$ dimensions avec N très grand puisqu'il inclue le solvant.

L'énergie nécessaire pour arriver au point auquel il y a transfert d'électron est ainsi notée λ . Cette énergie peut être arbitrairement découpée en deux parties sous la forme :

$$\lambda = \lambda_{\text{in}} + \lambda_{\text{out}} \quad (2.1)$$

2.1 Modèle minimal

L'idée de base consiste à faire un développement limité de l'enthalpie libre au voisinage des réactifs et des produits en fonction de la coordonnée de réaction qui sera notée « q ». Pour plus de simplicité, la courbure des deux énergies est supposée identique.^a C'est strictement le cas pour l'échange entre deux ions de même nature comme le transfert $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Cela permet de compléter la figure 1.2 avec certaines grandeurs physiques (figure 2.1).

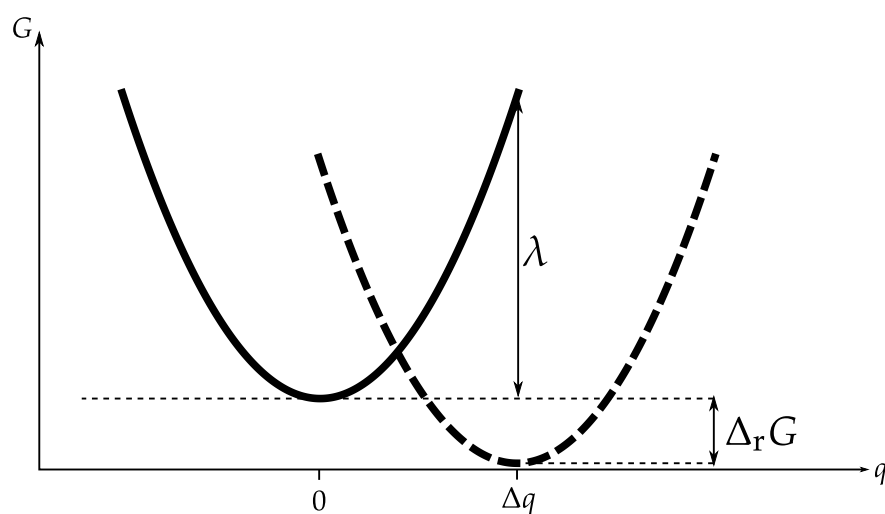


Figure 2.1 – Schématisation énergétique des grandeurs intervenant dans la théorie de Marcus.

a. Dans la théorie complète, cela n'est pas nécessaire.

En choisissant la coordonnée q tel que $q = 0$ pour le système avant réaction, l'équation des deux courbes de la figure 2.1 peut s'écrire :

$$G_1(q) = \frac{1}{2}kq^2 \quad (2.2)$$

$$G_2(q) = \frac{1}{2}k(q - \Delta q)^2 + \Delta_r G^\circ \quad (2.3)$$

et la grandeur λ est alors égale à :

$$\lambda = \frac{1}{2}k\Delta q^2 \quad (2.4)$$

ce qui permet de faire le lien entre la courbure de la courbe et la grandeur λ .

Pour trouver l'enthalpie libre correspondant à l'intersection et donc l'enthalpie libre d'activation, il faut chercher la valeur $q^\ddagger$ qui égalise les deux courbes :

$$G_1(q^\ddagger) = G_2(q^\ddagger) \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{2}k(q^\ddagger)^2 = \frac{1}{2}k(q^\ddagger - \Delta q)^2 + \Delta_r G^\circ \quad (2.6)$$

$$\cancel{\frac{1}{2}k(q^\ddagger)^2} = \cancel{\frac{1}{2}k(q^\ddagger)^2} + \frac{1}{2}k(\Delta q)^2 - kq^\ddagger\Delta q + \Delta_r G^\circ \quad (2.7)$$

$$q^\ddagger = \frac{\Delta_r G^\circ + \frac{1}{2}k(\Delta q)^2}{k\Delta q} \quad (2.8)$$

$$\Delta G^\ddagger = G_1(q^\ddagger) = \frac{1}{2}k \left(\frac{\Delta_r G^\circ + \frac{1}{2}k(\Delta q)^2}{k\Delta q} \right)^2 \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{2}k \left(\frac{1}{2}\Delta q + \frac{\Delta_r G^\circ}{k\Delta q} \right)^2 = \frac{1}{8}k\Delta q^2 \left(1 + \frac{2\Delta_r G^\circ}{k(\Delta q)^2} \right)^2 \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{4}\lambda \left(1 + \frac{\Delta_r G^\circ}{\lambda} \right)^2 = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + \Delta_r G^\circ)^2 \quad (2.11)$$

Si $\Delta_r G^\circ = 0$ c'est à dire pour de l'auto-échange alors :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \quad (2.12)$$

Comme la transition optique correspond pour sa part à une énergie λ , alors la mesure de la transition optique permet de remonter simplement à la valeur de $\Delta G^\ddagger$.

Il est aussi possible de voir comment les deux paramètres $\Delta_r G^\circ$ et λ influent sur la valeur de $\Delta G^\ddagger$.

2.1.1 Influence de $\Delta_r G^\circ$

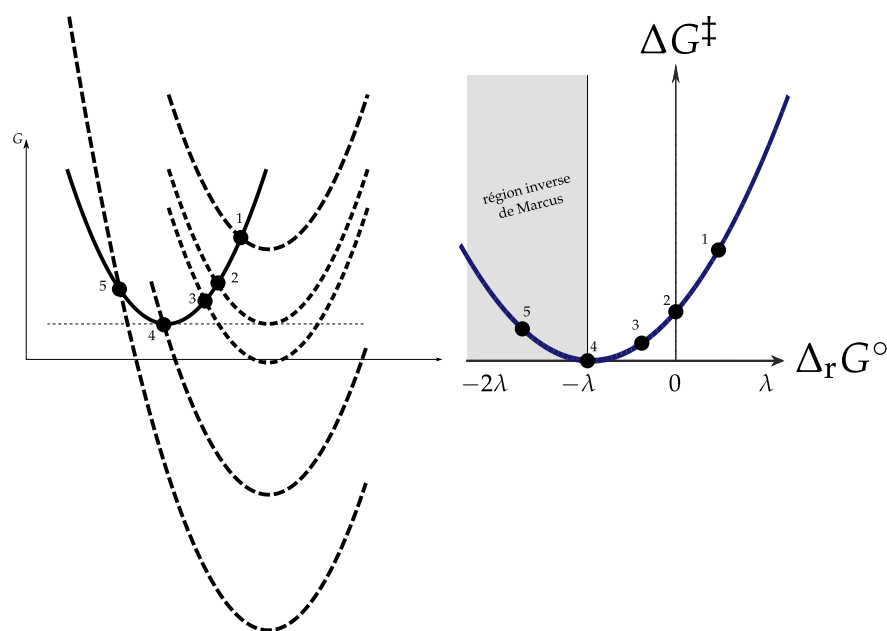


Figure 2.2 – À gauche, évolution des courbes énergétiques au fur et à mesure de la diminution de $\Delta_r G^\circ$. À droite, évolution de l'enthalpie libre d'activation en fonction de la valeur de $\Delta_r G^\circ$ par rapport à λ

Si $\Delta_r G^\circ$ diminue, l'intersection évolue et il se passe une évolution contre intuitive (figure 2.2).

Pour une valeur de $\Delta_r G^\circ > -\lambda$ plus l'enthalpie libre de réaction est petite, plus l'énergie d'activation l'est également. Cela veut dire que les aspect thermodynamiques et cinétiques vont dans le même sens : plus la réaction est favorisée sur le plan thermodynamique, plus elle est rapide.

Cependant, il existe une valeur de $\Delta_r G^\circ$ qui annule l'enthalpie libre d'activation et au-delà, l'enthalpie libre d'activation augmente lorsque $\Delta_r G^\circ$ diminue. Cela veut dire que les aspects cinétiques et thermodynamiques vont dans des sens contraires : plus la réaction est favorisée sur le plan thermodynamique, plus elle est lente. Cette zone est appelée **région inverse**.

Ce comportement totalement contre intuitif a longtemps rendu méfiants les scientifiques vis à vis de cette théorie. C'est son observation expérimentale qui a consacré la théorie ... 28 ans après qu'elle ait été énoncée. La région inverse et sa « découverte » seront expliqués plus en détail à la partie 2.2.

2.1.2 Influence de λ

L'évolution de l'enthalpie libre d'activation est un peu plus complexe avec λ . Cependant le comportement asymptotique est simple :

— $\lambda \gg \Delta_r G^\circ$ alors $\frac{\Delta_r G^\circ}{\lambda} \ll 1$ donc :

$$\Delta G^\ddagger \approx \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta_r G^\circ}{2} \quad (2.13)$$

— $\lambda \ll \Delta_r G^\circ$ alors $\frac{\Delta_r G^\circ}{\lambda} \gg 1$ donc :

$$\Delta G^\ddagger \approx \frac{\Delta_r G^{\circ 2}}{4\lambda} \quad (2.14)$$

Ces différents comportements sont représentés figure 2.3.

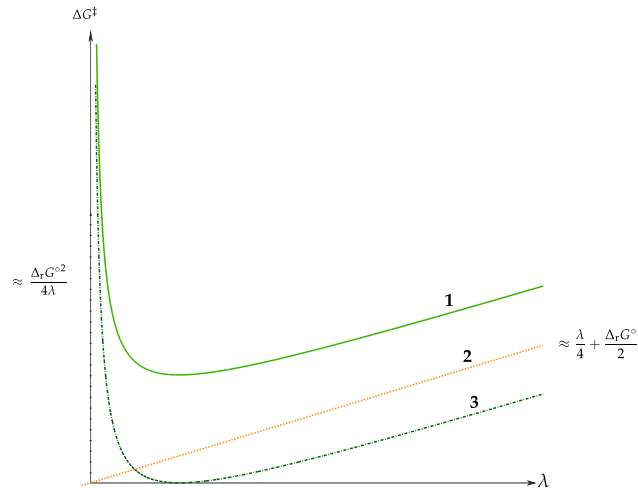


Figure 2.3 – Évolution de l'enthalpie libre d'activation dans 3 cas : **1** : $\Delta_r G^\circ > 0$, il n'y pas de région inverse possible ; **2** : $\Delta_r G^\circ = 0$ le comportement est linéaire en λ ; **3** : $\Delta_r G^\circ < 0$ il existe une région inverse de Marcus et la position du minimum est égale à $-\Delta_r G^\circ$.

Il existe donc généralement deux valeurs de λ correspondant à la même valeur de $\Delta G^\ddagger$.

2.2 Région inverse

2.2.1 Lien avec la constante de vitesse

Pour l'instant, nous nous sommes limités à un modèle théorique qui permet de faire le lien entre différentes grandeurs : $\Delta G^\ddagger$, $\Delta_r G^\circ$ et λ . Mais expérimentalement, la seule chose accessible facilement est la mesure de la constante de vitesse k_{ET} . Il faut donc faire le lien entre $\Delta G^\ddagger$ et k_{ET} . C'est ici la théorie des collisions qui assure le passage de l'un à l'autre :

$$k_{ET} = A_{ET} \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad (2.15)$$

En effet, ici, le transfert électronique correspond au saut d'un électron par effet tunnel. La théorie de l'état de transition n'est donc pas applicable directement même si la relation finale obtenue est analogue.

Dans la relation ci-dessus :

- $A_{ET} = Z\kappa$ où Z est le nombre de fois où l'électron rentre en contact avec la barrière de potentiel et $\kappa = \kappa_0 \exp(-\beta R)$ correspond à la probabilité qu'a l'électron de franchir la barrière. Pour un couplage fort, la valeur de κ est proche de 1.
 - $\Delta G^\ddagger$ est l'enthalpie libre d'activation déterminée précédemment ;
 - R et T sont respectivement la constante des gaz parfait et la température.
- Il est alors possible de tracer l'évolution de k_{ET} en fonction de $\Delta_r G^\circ$ (figure 2.4).

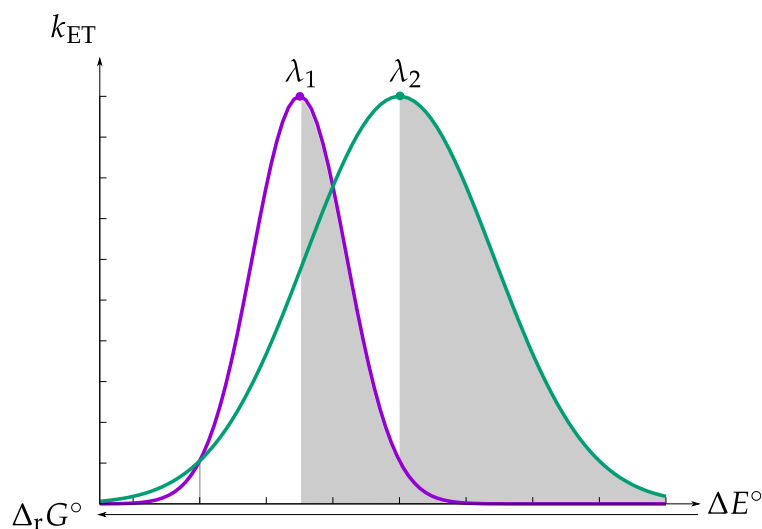


Figure 2.4 – Évolution de k en fonction de ΔE° pour deux valeurs de λ avec $\lambda_2 > \lambda_1$.

Attention, sur la figure 2.4, l'axe des abscisses est en ΔE° et non pas en $\Delta_r G^\circ$ – c'est cette convention qui est généralement adoptée dans les publications scientifiques. Les deux grandeurs vont dans des sens opposés et sont directement proportionnelles puisque :

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (2.16)$$

si le nombre d'électrons échangés par les deux couples redox est identique.

La figure 2.4 permet de retrouver certains résultats donnés précédemment :

- La constante de vitesse présente un maximum au fur et à mesure que $\Delta_r G^\circ$ décroît puis diminue (« régions inverses de Marcus » grisées sur la figure 2.4) alors que la force motrice de la réaction ($\Delta_r G^\circ$ ou ΔE°) continue de croître.

- De manière contre-intuitive, en fonction de la gamme de $\Delta_r G^\circ$, ce n'est pas systématiquement le système avec la plus grande courbure (le λ le plus grand) qui a la constante de vitesse la plus faible : il existe des valeurs de $\Delta_r G^\circ$ pour lesquelles la courbe verte est au-dessus de la courbe violette.
- La largeur à mi-hauteur de k_{ET} dépend de λ . En fait, il est possible de montrer qu'elle est proportionnelle à $\sqrt{\lambda}$.

Un des problèmes plus ou moins visible est que la courbe de k_{ET} est très piquée autour d'une valeur et qu'il est généralement difficile d'obtenir des points proches du maximum. C'est donc souvent la courbe de $\ln(k_{ET}) = f(\Delta E^\circ)$ qui est tracée. Ce genre de courbe permet d'utiliser des points plus éloignés du maximum. Cependant, la transformation étant non linéaire, l'incertitude relative est généralement d'autant plus grande que la constante de vitesse est petite (figure 2.5).

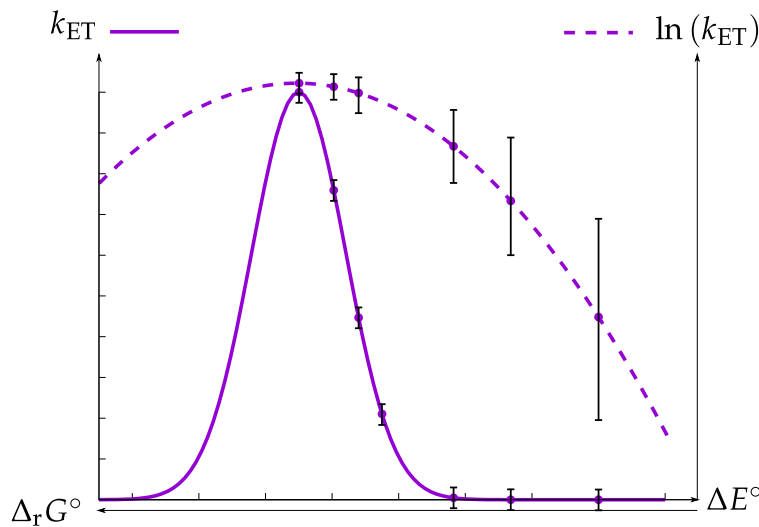
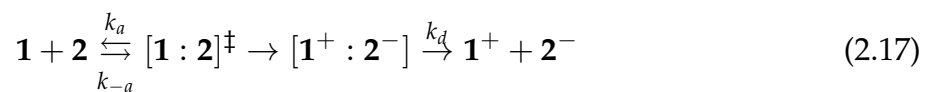


Figure 2.5 – Comparaison de la courbe directe et de la courbe logarithmique. Généralement, l'incertitude est du même ordre de grandeur sur toute la courbe pour k_{ET} . La transformation logarithmique est alors certainement bien plus étalée mais l'incertitude sur les points éloignés du maximum est très importante.

2.2.2 Problème de la limite diffusionnelle

Les courbes des figures 2.5 et 2.4 laissent alors penser qu'il est relativement simple de mesurer k_{ET} et d'observer la région inverse. Il a pourtant fallu attendre pas moins de 28 ans pour l'observer. La difficulté vient de la mesure expérimentale qui ne correspond pas à la mesure de la constante de vitesse du seul acte de transfert électronique mais du processus global décrit des équations 1.1 à 1.3.

Le processus cinétique est ainsi le suivant :



Où **1** et **2** sont les deux espèces échangeant les électrons (**1** étant le donneur, **2** l'accepteur).

Avec les hypothèses suivantes :

- Le transfert électronique est l'étape cinétiquement déterminante ;
- Il est possible d'appliquer l'AEQS à $[1 : 2]^\ddagger$.

Alors :

$$v = k_{ET}[1 : 2]^\ddagger \quad (2.18)$$

$$k_a [1] [2] - k_{-a}[1 : 2]^\ddagger - k_{ET}[1 : 2]^\ddagger = 0 \quad (2.19)$$

$$[1 : 2]^\ddagger = \frac{k_a [1] [2]}{k_{-a} + k_{ET}} \quad (2.20)$$

$$v = \underbrace{\frac{k_a k_{ET}}{k_{-a} + k_{ET}}}_{k_{app}} [1] [2] = \frac{k_a}{\frac{k_{-a}}{k_{ET}} + 1} \quad (2.21)$$

Il y a alors deux cas possible :

- Si $k_{ET} \ll k_{-a}$

$$k_{app} \approx k_{ET} \frac{k_a}{k_{-a}} = K_d k_{ET} \quad (2.22)$$

Il faut alors que la valeur de $K_d = \frac{k_a}{k_{-a}}$ soit suffisamment grande pour que la valeur de k_{ET} soit mesurable.

- Si $k_{ET} \gg k_{-a}$:

$$k_{app} \approx k_a \quad (2.23)$$

Concrètement, cela se traduit par un écrêtement progressif du pic (figure 2.6).

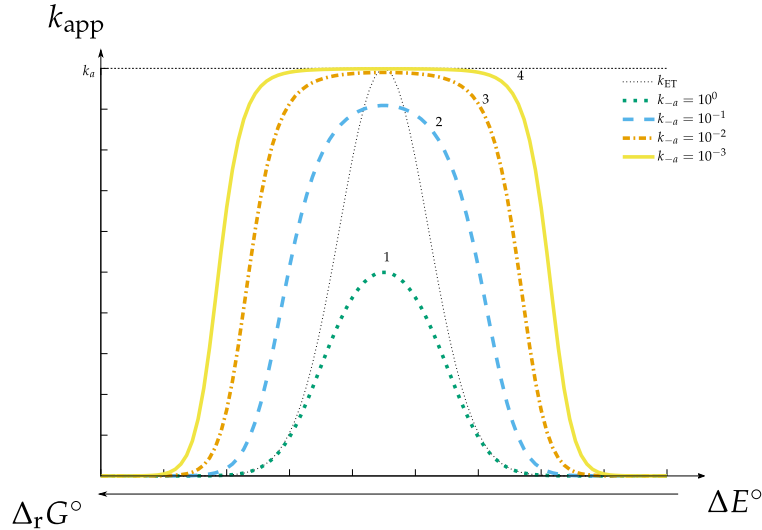


Figure 2.6 – Allure de la constante de vitesse pour différentes valeurs de k_{-a} . Plus k_{-a} est petit, plus la courbe présente un plateau large qui « masque » l'effet du transfert électronique. Seuls les ordres de grandeur sont donnés (sans les unités) pour k_{-a} .

La figure 2.6 permet alors de voir l'effet très important de k_{-a} sur la valeur de k_{app} .

- Plus k_{-a} est petit, plus les courbes présentent un plateau qui correspond à la valeur de k_a .
- De plus, la constante de vitesse apparente présente un plateau de plus en plus large de part et d'autre du maximum de k_{ET} . Par conséquent, plus k_{-a} est petit, plus la région inverse est repoussée « loin à droite » et est donc difficilement observable.

2.2.3 Observation expérimentale de la région inverse

En 1984 Closs et Miller ont cherché à repousser cette limitation en utilisant un espaceur rigide entre le donneur et l'accepteur. [3] Ils ont ainsi étudié un transfert *intra*-moléculaire afin de ne pas être gênés par la diffusion (k_a et k_{-a}). Cela a ainsi permis d'observer pour la première fois la région inverse (figure 2.7). En effet, en changeant la nature du donneur et de l'accepteur, ils ont ainsi modifié la valeur de ΔE° et obtenu une courbe analogue à celle de la figure 2.5.

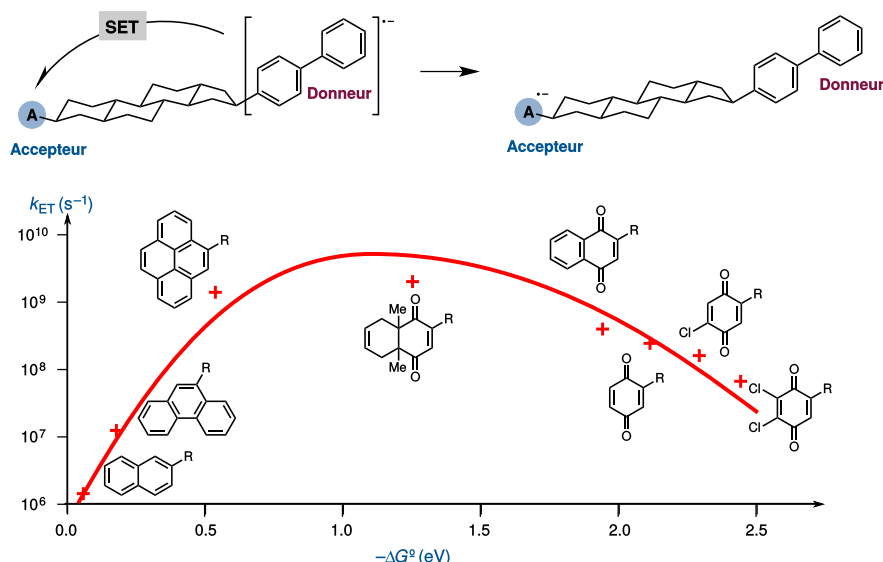


Figure 2.7 – Observation de la région inverse pour la première fois grâce à un espaceur rigide afin de ne pas être limité par la diffusion.

Il a ensuite fallu attendre 1992 pour observer la région inverse sur une réaction bimoléculaire. [2] Un exemple légèrement plus tardif (1996) est donné figure 2.8. Dans ce cas, pour observer la région inverse, les auteurs ont utilisés différentes astuces :

- Limiter l'énergie de réorganisation des deux molécules (λ) afin de diminuer globalement l'enthalpie libre d'activation.
- Réduire les limites diffusionnelles des deux composés afin de ne pas être limités par le plateau diffusionnel.
- Une optimisation des potentiel rédox qui permette de se placer proche du maximum de manière précise.

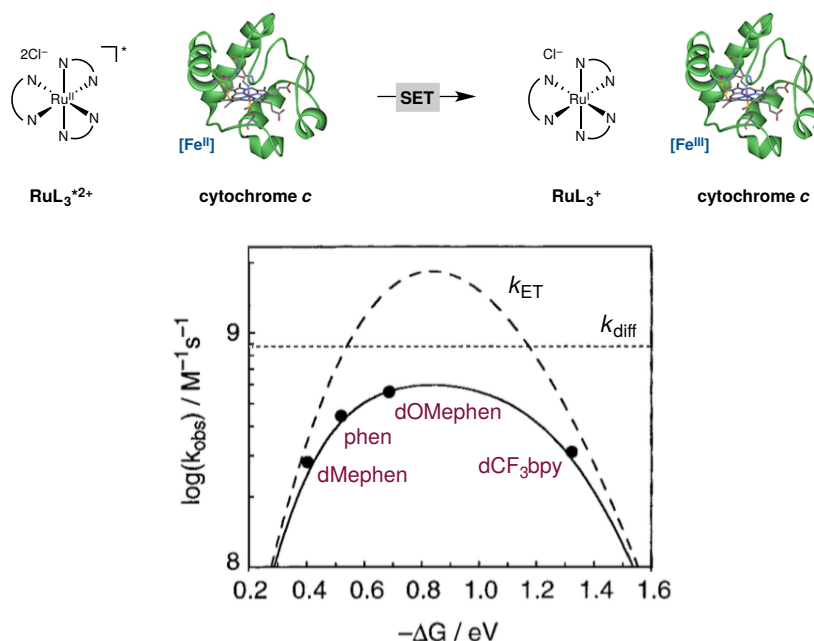


Figure 2.8 – Exemple de système bimoléculaire pour lequel la région inverse est observable. Il implique des molécules de cytochrome C et des complexes de ruthénium.

2.2.4 Asymétrie de la courbe et niveaux vibrationnels

Les figures 2.7 et 2.8 présentent toutes les deux une asymétrie de part et d'autre du maximum. Cette asymétrie est liée à la particularité de la région inverse. En effet, dans cette zone, l'énergie d'activation augmente donc toute réaction avec une enthalpie libre d'activation plus petite est alors observable.

Il peut alors y avoir une contribution des niveaux vibrationnels excités qui ont une enthalpie libre d'activation plus petite. Il faut alors considérer l'aspect additif des différentes réactions possibles. Comme chaque courbe présente à son tour un maximum décalé vers la droite, cela contribue encore une fois à aplatir le sommet de la courbe et donc décaler la région inverse vers la droite (figure 2.9). Sur la figure, il est possible de voir que si la courbe du fondamental est dans la région inverse, il est possible qu'une courbe correspondant à un état vibrationnel excité soit elle encore dans la région normale et corresponde à un $\Delta G^\ddagger$ plus faible et donc une constante plus élevée. Comme on observe le processus global, la contribution de l'état excité est alors visible.

2.2.5 Les différents paramètres, leur extraction et analyse

À partir de la courbe, il est généralement possible d'extraire les trois paramètres que sont A_{ET} , λ et K_d .

- A_{ET} est lié à la probabilité d'avoir un effet tunnel important ;
- K_d permet de mesurer les effets de la diffusion ;
- λ (énergie de réorganisation) a une interprétation plus complexe. En pratique, il est possible de découper artificiellement λ en la contribution de deux termes pour mieux comprendre son sens physique.

L'énergie de réorganisation est ainsi généralement séparée en deux contributions :

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (2.24)$$

où

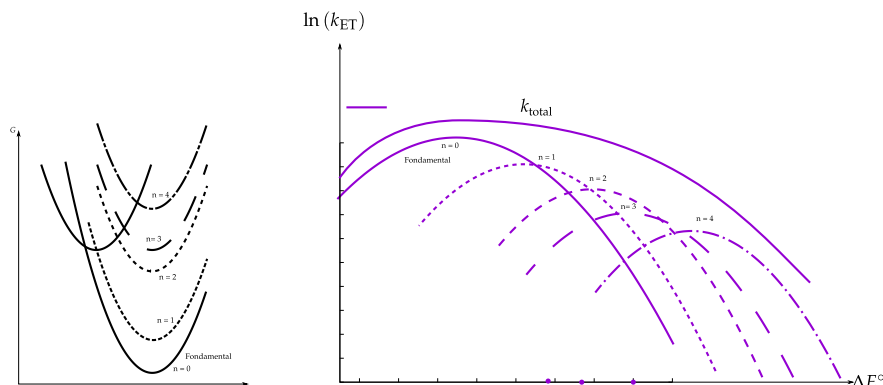


Figure 2.9 – Représentation schématique simplifiée de la contribution des états vibrationnels sur la constante k_{ET} . À gauche, les courbes d'enthalpie libre des différents états. À droite, leur contribution à la constante de vitesse totale. La courbe finale est plus étalée sur la droite à cause de la contribution des états excités.

- λ_{in} est l'énergie de réorganisation de la sphère interne. Cela caractérise l'énergie de réorganisation des liaisons (raccourcissement ou élongation dus aux changements de charge et état de spin). Normalement, λ_{in} est élevé si le transfert s'accompagne d'un changement d'état de spin (haut spin vers bas spin ou vice-versa) ou qu'il y a peuplement d'orbitales liantes ou antiliantes (peuplement des orbitales e_g). Cette grandeur est donc en général liée aux contributions vibrationnelles des différentes liaisons

$$\lambda_{in} \propto \sum_i \frac{1}{2} k_i \Delta x_i \quad (2.25)$$

- avec k_i la force de liaison entre le centre métallique et le ligand et x_i la distance ;
- λ_{out} celle de réorganisation de la sphère externe. Cette grandeur est reliée à la repolarisation de la sphère externe pour s'accommoder du transfert électronique. Le nuage électronique du solvant s'adapte au transfert de charge (transition verticale, polarisation) puis dans un deuxième temps il y a réorientation des molécules du solvant pour prendre en compte le transfert électronique. Une expression couramment utilisée pour le calcul est la suivante :

$$\lambda_{in} = \Delta e^2 \left(\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{D_\infty} - \frac{1}{D_0} \right) \quad (2.26)$$

où :

- Δe est la charge transférée ;
- R_D, R_A sont le rayon du centre donneur ou accepteur ;
- R est la distance entre les deux centres lors du transfert ;
- D_∞ est la constante diélectrique à fréquence infinie et est directement liée à l'indice optique du milieu ;
- D_0 est la constante diélectrique à fréquence nulle.

La deuxième parenthèse sert à introduire les deux phénomènes, le D_∞ traduit la repolarisation (très rapide d'où la fréquence infinie) et le D_0 traduit l'effet de réorganisation du solvant (beaucoup plus lent et lié à des effets statiques).

L'équation 2.26 permet de voir que plus la distance entre les deux centre est faible, plus λ est grand et donc la constante de vitesse doit diminuer (comportement de la partie croissante de la courbe 2.3).

Il est possible de montrer expérimentalement cette dépendance de λ_{out} en changeant la valeur de R . En effet, il est possible de regarder un transfert intra-moléculaire où la longueur du bras espaceur est contrôlée. Il faut juste s'assurer que le bras espaceur ne change pas significativement les potentiels pour que le ΔE° soit constant. Récemment, Kuss-Petermann et Wenger ont pu ainsi démontrer expérimentalement l'influence de la distance. [1] Ils ont ainsi pu montrer le résultat attendu mais surtout l'existence d'un maximum pour la constante de transfert (figure 2.10) qui correspond à l'existence d'un minimum sur la courbe de la figure 2.3.

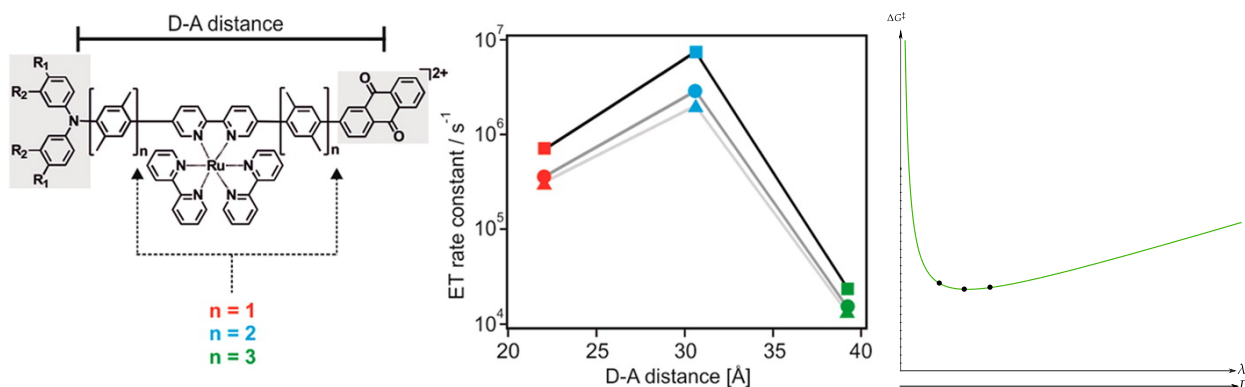


Figure 2.10 – Évolution de la constante de vitesse avec la distance entre le donneur et l'accepteur. À droite, rappel de la figure 2.3.

2.3 Calcul de constante de vitesse croisée

Avoir accès expérimentalement aux différentes constantes de vitesse est un travail de longue haleine et une nouvelle question se pose naturellement : est-il possible de prédire la vitesse de transfert électronique ? En particulier entre deux espèces différentes si la constante de transfert pour l'auto-échange est connue.

Le fait que ce soit possible n'a rien d'évident. En effet, pour de l'auto-échange, la coordonnée de réaction est bien plus simple vu la symétrie du problème. Dans le cas d'une réaction croisée, le problème est au minimum bi-dimensionnel : il y a les deux coordonnées q_1 et q_2 associées à chaque couple. Il faut alors trouver l'intersection entre deux paraboloïdes et trouver le minimum énergétique de l'intersection (figure 2.11).

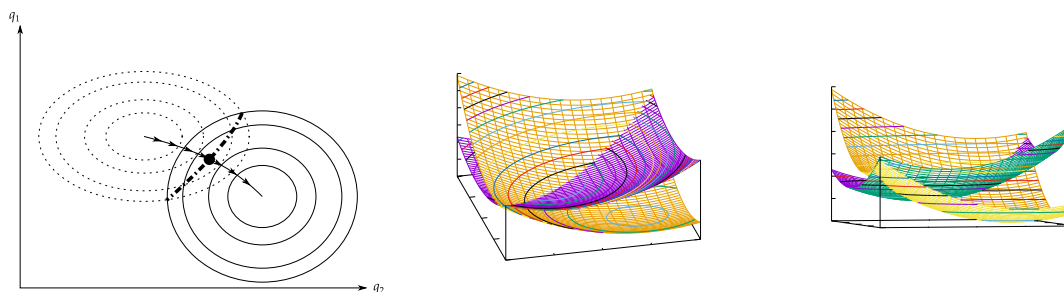


Figure 2.11 – Schémas pour trouver l'intersection conique.

La théorie de Marcus a permis de donner l'équation reliant l'intersection à différents paramètres :

$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f} \quad (2.27)$$

où :

- K_{12} est la constante d'équilibre entre le donneur et l'accepteur ;
- k_{11} et k_{22} sont les constantes de transfert pour les deux groupements ;
- f est un facteur généralement proche de 1 car généralement, les courbures sont assez proches avec :

$$\log(f) = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log \left(\frac{k_{11}k_{22}}{Z^2} \right)} \quad (2.28)$$

avec Z un facteur de collision.

Cette relation relativement simple permet de retrouver des constantes de vitesse sur plusieurs ordres de grandeur (figure 2.12).

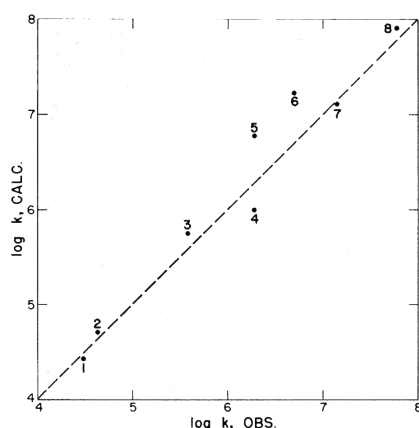


Figure 1. Logarithms of observed versus calculated rate constants. (1) $\text{Mo}(\text{CN})_5^{3-} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (2) $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-} \cdot \text{W}(\text{CN})_6^{3-}$, (3) $\text{IrCl}_6^{2-} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (4) $\text{IrCl}_6^{2-} \cdot \text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$, (5) $\text{Ce}(\text{IV}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (6) $\text{Mo}(\text{CN})_5^{3-} \cdot \text{W}(\text{CN})_6^{3-}$, (7) $\text{Ce}(\text{IV}) \cdot \text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$, (8) $\text{IrCl}_6^{2-} \cdot \text{W}(\text{CN})_6^{3-}$.

Figure 2.12 – Corrélation entre la valeur calculée à l'aide de l'équation (2.27) [4]

2.4 Importance du couplage électronique

Jusqu'à présent, le couplage électronique était considéré comme faible, cependant, il est possible que celui-ci soit non négligeable.

Pour que le transfert soit plus efficace, cela correspond généralement au fait qu'il y ait un moyen microscopique d'augmenter le couplage. Généralement, cela correspond au fait d'avoir un transfert qui passe par la sphère interne : un ligand est pontant entre les deux centres métalliques et augmente le couplage électronique puisqu'il permet de délocaliser les orbitales moléculaires sur l'ensemble des deux centres. Les travaux de Taube – prouvant l'existence de tels intermédiaires où un ligand est pontant – ont ainsi été récompensés d'un prix Nobel en 1983 (alors que Marcus a dû attendre 1992!) (figure 2.13).

Dans ce cas là, les deux surfaces d'énergie potentielle ne se croisent pas (croisement évité) et le transfert a lieu en passant par le col. La physique du transfert électronique est alors étroitement liée à la force du couplage H_{ab} puisque la levée de dégénérescence est proportionnelle à $2 H_{ab}$ si le recouvrement entre les fonctions d'onde des réactifs et des produits est négligeable $S_{ab} \ll 1$.

Il est alors possible de mesurer le spectre d'absorbance des différentes espèces impliquées à différents degrés d'oxydation pour en déduire des propriétés importantes pour

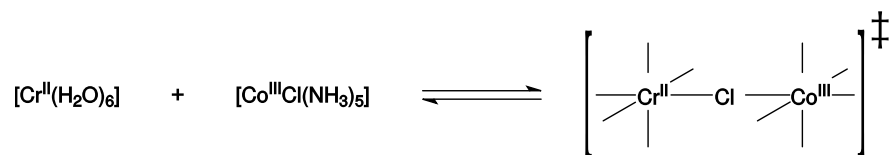


Figure 2.13 – Exemple de réaction où le transfert électronique a lieu par mécanisme par sphère interne

le transfert électronique (relation de Marcus-Hush). En effet, il y a alors un lien fort entre spectre optique et transfert électronique. Pour une réaction impliquant du ruthénium (II) et du ruthénium (III), il faut alors mesurer le spectre de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}]$, $[\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}}]$ puis $[\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}]$. La bande correspondant au transfert d'électron dans le composé mixte $[\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}]$ (appelée bande d'intervalence) permet alors de remonter à la constante de vitesse alors même que la vitesse d'échange et de formation des complexes activés peut être extrêmement élevée.

2.5 Classification de Robin et Day

Cela sera vu en TD.

Bibliographie

- [1] Martin Kuss-Petermann and Oliver S. Wenger. Electron Transfer Rate Maxima at Large Donor–Acceptor Distances. *Journal of the American Chemical Society*, 138(4) :1349–1358, February 2016.
- [2] T. Mark McCleskey, Jay R. Winkler, and Harry B. Gray. Driving-force effects on the rates of bimolecular electron-transfer reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 114(17) :6935–6937, August 1992.
- [3] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, and G. L. Closs. Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates. *Journal of the American Chemical Society*, 106(10) :3047–3049, May 1984.
- [4] T. W. Newton. The kinetics of oxidation-reduction reactions : An alternate derivation of Marcus’ cross relation. *Journal of Chemical Education*, 45(9) :571, September 1968.
- [5] Todd P. Silverstein. Marcus Theory : Thermodynamics CAN Control the Kinetics of Electron Transfer Reactions. *Journal of Chemical Education*, 89(9) :1159–1167, August 2012.

Ce document s’est appuyé lourdement sur :

- la référence [5];
- [les notes de cours](#) de Vincent Robert (université de Strasbourg);
- [les notes de Valerie Shurtleff](#) (McMillan group 2016);
- Les notes de cours de B. Albela (ENS Lyon).