

HOMMAGE À FERNAND GALLAIS



Fernand Gallais est mort à Toulouse le 18 février 2002, à l'âge de 93 ans. Docteur en pharmacie (Paris, 1934) et ès sciences physiques (Paris, 1938), maître de conférence (1943), puis professeur (1951) à la faculté des sciences de Toulouse, il fut dès 1950 directeur de l'institut de chimie de Toulouse, créé par Paul Sabatier (prix Nobel de chimie, 1912), institut qui devint en 1953 l'École nationale supérieure de chimie de Toulouse. Il fut élu correspondant (1966), puis membre non résident (1973) de l'Académie des sciences.

Une rapide analyse statistique de la liste de publications de Fernand Gallais permet d'établir qu'environ la moitié de celles-ci (soit 77) parurent dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. C'est dire l'attachement qu'il avait pour ce journal.

Le thème fondamental des recherches de Fernand Gallais est demeuré la chimie de coordination, l'effet Faraday (la mesure du pouvoir rotatoire magnétique) étant la méthode physique qu'il utilisa le plus. À ce double titre, il est intéressant de relever le caractère précurseur de l'une de ses toutes premières publications (la dixième dans l'ordre chronologique) : *Sur le pouvoir rotatoire magnétique et la dispersion des mercuri-tétraiodures alcalins*, C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 129.

Son œuvre maîtresse fut l'établissement d'une systématique de rotation magnétique. Paradoxalement, ce sont les écarts à cette systématique qui l'ont conduit à

montrer que cette technique était un outil de choix (i) pour l'étude des liaisons multiples, les systèmes conjugués et l'aromaticité (on peut citer, entre autres, *Traduction magnéto-optique de la conjugaison en série aliphatique*, C. R. Acad. Sci. Paris 253 (1961) 1935), et (ii) pour la détection et l'étude des liaisons de coordination (par exemple, *Propriétés magnéto-optiques de quelques complexes du groupe des métaux carbonyles*, C. R. Acad. Sci. Paris 264 (1967) 1).

Ces travaux, bien évidemment, peuvent paraître aujourd'hui démodés. En réalité, ils ont posé les fondements d'une réflexion qui mena au développement, que l'on a pu observer par la suite et en particulier dans son laboratoire de chimie de coordination de Toulouse, des applications de cette discipline en chimie fine et catalyse, en matériaux et en bio-inorganique. Un exemple significatif de ce développement et de l'activité scientifique que Fernand Gallais maintint toujours, est le très bel article qu'il rédigea en collaboration avec Jacques Friedel : *Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF[Ni(dmit)₂]₂*, La vie des sciences, C. R. Acad. Sci. Paris, série générale 3 (1986) 181.

Patrick Cassoux

Laboratoire de chimie de coordination, CNRS,
205, route de Narbonne,
31077 Toulouse cedex, France

A TRIBUTE TO FERNAND GALLAIS

Fernand Gallais died in Toulouse (France) on 18 February 2002. He was 93. A PhD in Pharmacy (Paris, 1934) and in Physical Sciences (Paris, 1938), 'Maître de conférences' (1943), then Professor (1951) at the Faculty of Sciences of Toulouse, he was appointed as early as 1950 Director of the Institute of Chemistry of Toulouse, founded by Paul Sabatier (Nobel Prize in Chemistry, 1912), the Institute that in 1953 became the 'École nationale supérieure de chimie de Toulouse'. He was elected Correspondent, then non-resident Member (1973) of the French Academy of Sciences.

A rapid statistic insight into Fernand Gallais' publication list shows that about a half of these (i.e. 77) were published in the *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. This underlines the attachment he felt for this journal.

The fundamental theme of Fernand Gallais' researches remained Coordination Chemistry, the Faraday effect (measurement of the magnetic rotary power) being the physical method he used the most. Thus, it is interesting to note the precursor character of one of his very first articles (the tenth in chronological order): *Sur le pouvoir rotatoire magnétique et la dispersion des mercuri-tétraiodures alcalins*, C. R. Acad. Sci. Paris 202 (1936) 129.

His major work was the establishment of a systematic classification of magnetic rotation. Paradoxically,

discrepancies to this led him to show that this technique was a high-grade tool (i) for studying multiple bounds, conjugated systems and aromaticity (one can cite, among others, *Traduction magnéto-optique de la conjugaison en série aliphatique*, C. R. Acad. Sci. Paris 253 (1961) 1935), and (ii) for the detection and study of the co-ordination bounds (for example, *Propriétés magnéto-optiques de quelques complexes du groupe des métaux carbonyles*, C. R. Acad. Sci. Paris 264 (1967) 1).

These works may, of course, seem old-fashioned today. In fact, they laid the foundations of a thought process that led to the development – which was observable later on, particularly in his 'Laboratoire de chimie de coordination' in Toulouse – of the applications of this field in Fine Chemistry and Catalysis, in Material Sciences and in Bio-Organics. A significant example of this development and of the scientific activity that Fernand Gallais always pursued, is the excellent article he wrote with Jacques Friedel: *Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF[Ni(dmit)₂]₂*, La vie des sciences, C. R. Acad. Sci. Paris, série générale 3 (1986) 181.

Patrick Cassoux

Laboratoire de chimie de coordination, CNRS,
205, route de Narbonne,
31077 Toulouse cedex, France

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Sur le pouvoir rotatoire magnétique et la dispersion des mercuritétraiodures alcalins.* Note (1) de MM. **RENÉ LUCAS** et **FERNAND GALLAIS**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les pouvoirs rotatoires magnétiques de certains composés complexes du mercure (dérivés iodomercuriques) ont attiré l'attention de divers expérimentateurs par leur valeur particulièrement grande (2).

Le pouvoir rotatoire magnétique de beaucoup de composés se présente comme une propriété additive des atomes ou ions constituant les molécules. La question se posait donc de savoir si la valeur particulièrement grande de la constante de Verdet de ces complexes du mercure était une exception absolue aux règles d'additivité, ou bien si cet écart n'était dû qu'au choix particulier des radiations servant aux mesures (spectre visible). Dans la première hypothèse, on pourrait rechercher l'origine de la grande valeur de la constante de Verdet des complexes dans un effet de structure. Dans la seconde hypothèse, l'accroissement de la constante de Verdet serait dû à un effet de dispersion. Nous avons tenté d'élucider cette question.

Les mesures ont été faites avec les radiations de longueur d'onde

$$0^{\mu},6438, \quad 0^{\mu},5780, \quad 0^{\mu},5461, \quad 0^{\mu},4800, \quad 0^{\mu},4358,$$

Nous désignerons par $[\rho]$ le quotient de la constante de Verdet par la masse spécifique du corps étudié. Pour une solution la valeur de $[\rho]$ du corps dissous a été calculée par application d'une relation d'additivité.

1° Nous avons étudié le mercuritétraiodure de potassium pur (3), HgI_3K^2 en solution décimoléculaire dans l'alcool à 20 pour 100. La rotation magnétique très élevée de ce sel présente une grande dispersion

$$[\rho] = 0,0502 \quad \text{pour} \quad 0^{\mu},5461 \quad \text{et} \quad \frac{[\rho]_{0,4358}}{[\rho]_{0,5780}} = 2,85.$$

Une dispersion aussi importante peut être due à la présence d'une bande d'absorption sélective ultraviolette relativement proche du spectre visible. On peut donc

(1) Séance du 23 décembre 1935.

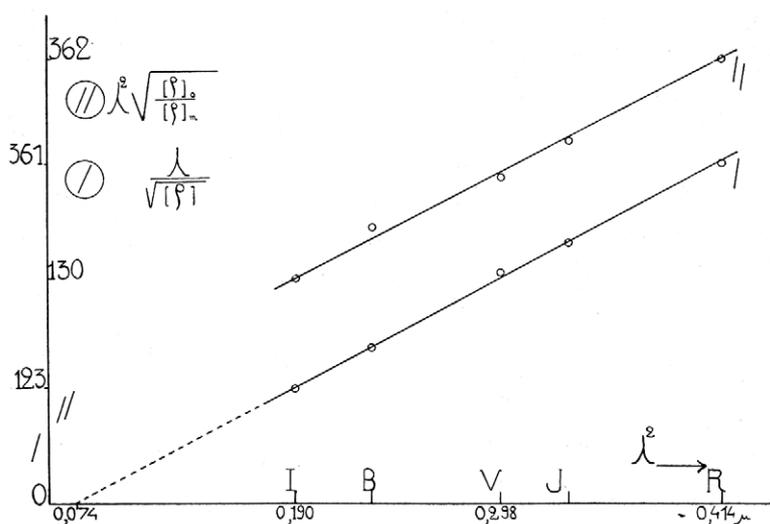
(2) A. CORNU et A. POTIER, *Comptes rendus*, 102, 1886, p. 385; O. SCHÖNROCK, *Z. Ph. Ch.*, 11, 1893, p. 782; L. R. INGERSOLL, *J. Opt. Soc. Am.*, 6, 1922, p. 663; F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 836.

(3) F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 875.

tenter de représenter $[\rho]$ par une formule de dispersion de Voigt réduite à un terme

$$[\rho] = \frac{A\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]^2} \quad \text{ou encore} \quad \frac{\lambda}{\sqrt{[\rho]}} = \frac{1}{\sqrt{A}} (\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

(en négligeant les variations de l'indice de réfraction), λ_0 désignant la longueur d'onde d'absorption dans l'ultraviolet. La seconde formule se prête à une vérification graphique commode car elle est linéaire en fonction de λ^2 et donne commodément λ_0 .



La courbe I relative au complexe HgI^+K^2 est bien une droite et donne pour λ_0 la valeur $0^{\mu}, 271$. Le spectre d'absorption indique d'ailleurs bien une très forte absorption à partir de $0^{\mu}, 2900$.

2° Nous avons repris l'expérience même qui sert à déterminer la constitution des complexes en solution. Dans le cas du mercuritétraiodure de césium ⁽¹⁾ nous avons déterminé pour la solution de « composition maximum » ⁽²⁾ la rotation mesurée $[\rho]_m$, et la rotation $[\rho]_0$ calculée par application de la règle des mélanges, et nous avons essayé d'établir si l'écart $[\rho]_m - [\rho]_0$ était indépendant de la longueur d'onde.

En raisonnant sur les constantes rapportées aux sels secs, on peut adopter la

⁽¹⁾ F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 202, 1935, p. 54.

⁽²⁾ Au sens défini par P. JOB, *Ann. Chim.*, 10^e série, 9, 1928, p. 113.

SÉANCE DU 13 JANVIER 1936.

131

représentation suivante :

$$[\rho]_0 \quad (\text{Hg Cl}_2 + 4 \text{ CsI}), \quad [\rho]_0 = \frac{B_1}{\lambda^2} + \frac{B_2}{\lambda^2} = \frac{B}{\lambda^2}$$

(en admettant que ce mélange est transparent dans le proche ultraviolet), et

$$[\rho]_m \quad (\text{Hg I}^2 \text{ Cs}_2 + 2 \text{ CsCl}), \quad [\rho]_m = \frac{A \lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]^2} + \frac{C}{\lambda^2}$$

Il s'agit d'établir si $[\rho]_0/[\rho]_m$ tend vers l'unité ($[\rho]_m - [\rho]_0$ tendant vers zéro) ou reste inférieur à 1 quand λ augmente suffisamment.

Or

$$\frac{[\rho]_0}{[\rho]_m} = \frac{B(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}{\lambda^4 \left[A + C \left(1 - 2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right) \right]}, \quad \lambda^2 \sqrt{\frac{[\rho]_0}{[\rho]_m}} = \sqrt{\frac{B}{A + C \left(1 - 2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right)}} (\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

à l'infiniment petit près $(\lambda_0/\lambda)^4$. Le premier rapport tend (pour les grandes valeurs de λ) vers la quantité $B/(A + C)$ qui est accessible graphiquement. En effet, la seconde expression représentée en fonction de λ^2 par la courbe II, ne diffère déjà pratiquement pas de la droite asymptote

$$y = \sqrt{\frac{B}{A + C}} (\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

pour les valeurs de λ^2 relatives au spectre visible. Or le carré du coefficient angulaire de cette droite $B/(A + C)$, de valeur 1,08 se trouve être très voisin de l'unité.

En conclusion on peut interpréter les propriétés exceptionnelles des mercuritétraiodures (grandes valeurs de la constante de Verdet et de la dispersion, exception aux lois d'additivité) par l'influence d'une bande d'absorption, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer une autre cause.

RADIOCHIMIE. — *Sur le domaine spectral d'émission des réactions chimiques.*

Note de M. **RENÉ AUDUBERT**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai signalé ⁽¹⁾, avec Van Doormaal, que de nombreuses réactions considérées comme non luminescentes, étaient accompagnées d'une très faible émission de rayonnement ultraviolet qui ne peut être décelé que grâce à l'emploi de compteurs photoélectriques très sensibles. L'ordre de grandeur de cette émission (en général : quelques milliers de photons/cm²/sec) ne

(1) R. AUDUBERT et Van DOORMAAL, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1883.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Traduction magnétooptique de la conjugaison en série aliphatique*. Note (*) de MM. JEAN-FRANÇOIS LABARRE et FERNAND GALLAIS, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir évalué les modules de rotation magnétique des liaisons éthylénique et acétylénique [(¹) à (⁴)], nous avons été à même de montrer que ceux-ci se retrouvent sans altération dans les composés polyfonctionnels *non conjugués* de la série aliphatique (⁴), (⁵).

Nous nous sommes alors proposé de rechercher s'il en va de même dans les composés conjugués, ou si la conjugaison se traduit par un effet magnétooptique particulier. Quatre résultats expérimentaux publiés par Perkin (⁶) et par Foehr et Fenske (⁷) constituaient d'ailleurs un indice permettant de supposer que la seconde hypothèse était la bonne.

Nous avons donc préparé et étudié une trentaine de composés conjugués appartenant aux familles des diènes, des énynes, des diyne, des allènes, des vinylallènes et enfin des polyénynes.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I [les résultats correspondant aux références (⁶) et (⁷) y figurent également, accompagnés d'un astérisque]. Nous avons rapproché dans chaque cas pour $\lambda = 0,578 \mu$ et $t = 20^\circ$, la valeur expérimentale (A) de la rotation magnétique moléculaire de celle (B) qu'on peut calculer *en faisant abstraction de la conjugaison*. Toutes nos valeurs sont exprimées en microradians et rapportées à la constante de Verdet $4,482 \mu\text{rad}$ de l'eau pour $\lambda = 0,546 \mu$ et $t = 20^\circ$.

L'examen du tableau I conduit aux conclusions suivantes :

1° *La présence d'un système conjugué dans une molécule de la série aliphatique se traduit dans tous les cas par une exaltation importante du pouvoir rotatoire magnétique*. Ceci est à rapprocher de ce qu'on observe pour la réfraction (⁸) et l'aimantation moléculaires (⁹); mais le phénomène magnétooptique est particulièrement significatif puisque l'exaltation peut atteindre jusqu'à 30 % de la valeur théorique de la rotation magnétique moléculaire.

2° *Cette exaltation varie peu à l'intérieur d'une même famille, mais son ordre de grandeur dépend directement de la nature du système conjugué envisagé* : par ordre d'exaltation croissante, les composés que nous avons étudiés se classent de la manière suivante : énynes, diyne, diyne-3.5 ène-1, vinylallènes, diènes, diène-1.3 yne-5 et enfin triène-1.3.5.

De manière plus précise, on peut faire les constatations suivantes :

a. Dans le groupe des diènes linéaires (composés n^{os} 1 à 6) et dans celui des composés diyriques (n^{os} 15 à 18), la différence entre les rotations moléculaires mesurées et calculées s'avère presque constante et égale respectivement à $+ 119$ et $+ 77 \mu\text{rad}$.

b. Ce résultat s'étend pratiquement aux diènes ramifiés (n^{os} 7 à 11) [pour lesquels l'influence des ramifications a été évaluée comme dans le

1936

ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLEAU I.

N°	Formule.	É (°C/mm).	d_4^{20} .	n_D^{20} .	(A).	(B).	(A)–(B) (μ rad).
1.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	–	–	–	570 (7)*	453	+117
2.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	43 / ₇₆₁	0,6830	1,4279	632	514	+118
3.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	73,5 / ₇₄₂	0,7144	1,4384	716	599	+117
4.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	81,5 / ₇₄₈	0,7108	1,4384	695	575	+120
5.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	106 / ₇₄₈	0,7325	1,4485	779	660	+119
6.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$	130 / ₇₅₁	0,7471	1,4503	853	733	+120
	MOYENNE.....						+119
7.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	–	–	–	632 (7)*	514	+118
8.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	71 / ₇₅₂	0,7300	1,4376	695	{ 575) (587)	{ (+120) (+108)
9.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	–	–	–	705 (7)*	576	+129
10.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	74 / ₇₆₀	0,7150	1,4473	700	576	+124
11.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	98 / ₇₅₅	0,7189	1,4262	762	637	+125
	MOYENNE GÉNÉRALE (n°s 1 à 11).....						+121
12.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$	69 / ₇₆₀	0,7401	1,4314	633	560	+ 73
13.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{C}_3\text{H}_7$	115 / ₂₀	0,8813	1,4687	919	867	+ 52
14.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	67 / ₁₅	0,7927	1,4489	916	852	+ 64
	MOYENNE.....						~ + 63
15.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	54 / ₁₃₅	0,7821	1,4732	641	566	+ 75
16.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	50 / ₄₇	0,8160	1,4735	791	712	+ 79
17.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	72 / _{0,6}	0,8700	1,4952	898	823	+ 75
18.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COH}(\text{CH}_3)_2$	86 / _{0,6}	0,8973	1,4981	1047	969	+ 78
	MOYENNE.....						+ 77
19.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	104 / ₁₃	0,8244	1,5135	1080	982	+ 98
20.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	85 / ₇₆₀	0,7714	1,5055	786	645	+141
21.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	–	–	–	873 (6)*	662	+211
22.	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	75 / ₇₆₀	0,7162	1,4277	572	560	+ 12
23.	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	103 / ₇₅₅	0,7290	1,4334	643	633	+ 10
24.	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	57 / ₂₂	0,7580	1,4434	791	779	+ 12
25.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	47,5 / ₇₄₈	0,7174	1,4689	664	549	+115
26.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	71 / _{0,9}	0,8918	1,5109	965	844	+121
27.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	69 / _{2,5}	0,8855	1,5504	985	872	+113
28.	$\text{CH}_3-\text{COH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	60 / ₃	0,8825	1,4965	935	806	+129
	MOYENNE.....						+120

cas des alcènes (4)]; une légère incertitude subsiste cependant en ce qui concerne le carbure n° 8 dont la molécule renferme deux méthyles en α , étant donné que déjà l'alcane isologue de celui-ci présente une rotation anormale.

En calculant la rotation moléculaire du n° 8 par la méthode habituelle, on trouve (B) = 575 μ rad, tandis que si nous donnons aux liaisons σ de ce composé la valeur qu'elles présentent dans le diméthyl-2.3 butane, on trouve (B) = 587 μ rad. Nous avons laissé de côté ce carbure au moment de l'évaluation de la moyenne générale de l'exaltation observée, bien que celle-ci ne risque pas de s'en trouver très affectée.

SÉANCE DU 30 OCTOBRE 1961.

1937

Quoi qu'il en soit, on peut adopter pour *l'ensemble* des diènes une valeur de l'exaltation égale en moyenne à $+ 121 \mu\text{rad}$.

c. Le nombre limité des énynes (nos 12 à 14), polyènes (no 21) et polyénynes (nos 19 et 20) étudiés ne permet pas de formuler une conclusion générale. On peut remarquer toutefois que les énynes ont un incrément moyen d'exaltation inférieur à la fois à celui des diènes et des diynes.

d. Dans le cas des allènes (nos 22 à 24), tout se passe comme si la contribution de leurs électrons π pouvait être considérée comme la somme de celles d'un doublet π éthylénique et d'un doublet π acétylénique. En effet, les valeurs théoriques de la rotation moléculaire étant calculées dans cette hypothèse, on voit que les valeurs expérimentales n'en diffèrent que de $+ 10 \mu\text{rad}$ environ.

Dans les composés de la famille du vinylallène (nos 25 à 28), la contribution du groupement allényle a été évaluée de la même manière : dans ces conditions, les effets de la conjugaison entre ce groupement et la double liaison isolée paraissent être du même ordre de grandeur que dans le cas des diènes conjugués.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1890.

(2) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2045.

(3) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2178.

(4) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.

(5) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 675.

(6) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc. Trans.*, 91, 1907, p. 806.

(7) E. G. FOEHR et M. R. FENSKE, *Indust. Engin. Chem.*, 41, 1949, p. 1956.

(8) Y. K. SYRKIN et M. E. DYATKINA, *Structure of molecules and the chemical bond*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1950, p. 202.

(9) J. HOARAU, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 554.

(Laboratoires de Chimie générale et minérale,
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnéto-optiques de quelques complexes du groupe des métaux-carbonyles.* Note (*) de MM. **FERNAND GALLAIS**, Correspondant de l'Académie, et **HAARON HARALDSEN** (1).

Les propriétés magnéto-optiques exceptionnelles de quelques composés de la famille des métaux-carbonyles et de leurs dérivés montrent que l'effet Faraday doit pouvoir être utilisé avec profit pour l'étude des liaisons de coordination multiples du type de celles qui existent dans ces molécules.

L'effet Faraday étant très sensible tant à la présence d'une liaison π qu'à celle d'une liaison donneur-accepteur σ dans une molécule [(2), (3)] il paraissait assez indiqué d'étudier les propriétés magnéto-optiques des métaux-carbonyles et de leurs dérivés, afin de connaître celles de la double liaison de coordination entre métal et élément non métallique que renferment ces composés.

Nous avons examiné à cet égard deux métaux-carbonyles, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$, deux composés du nickel avec des molécules phosphorées, $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ et $\text{Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$ et les trois dérivés mixtes $\text{Ni}(\text{CO})_n[\text{P}(\text{O.CH}_3)_3]_{4-n}$.

Les métaux-carbonyles étaient des produits industriels soigneusement purifiés au laboratoire; les dérivés du phosphite de méthyle avaient été préparés par M. Bigorgne et le dérivé de PCl_3 avait été obtenu par la méthode de Irvine et Wilkinson, mise au point par Smith, mais purifié par cristallisation dans PCl_3 (de préférence au pentane) (4).

A notre connaissance, les propriétés magnéto-optiques de ces composés n'avaient encore fait l'objet d'aucune investigation, sauf dans le cas du nickel-tétracarbonyle (5).

Nos résultats sont groupés dans le tableau I sous forme de rotations spécifiques $[\rho]$ et moléculaires $[\rho]_M$ exprimées en microradians pour la radiation $\lambda = 0,5780 \mu$ au voisinage de 20°C . Pour les composés n^{os} 1, 2, 3 et 7 les mesures ont été effectuées sur les liquides purs tandis que les composés n^{os} 4, 5 et 6 ont été examinés en solution dans l'hexane, le benzène et le trichlorure de phosphore respectivement (concentration en grammes par millilitre, colonne 3).

Il est évident, à l'examen des $[\rho]_M$, que tous ces complexes ont une rotation qui est excessivement élevée même pour des composés qui, comme ceux-ci, ont souvent une dispersion de rotation anormale (colonne 5).

Le cas le plus net à cet égard est celui du tétraphosphite (n° 5) dont la rotation excède de 2 205 μ rd celle de quatre molécules de $P(OCH_3)_3$ isolées. Dans la mesure où l'on peut admettre, au moins en première approximation, que les autres liaisons subissent peu de modifications au moment où le complexe se forme, cela signifie que la liaison Ni.P (liaison σ due aux électrons du phosphore et liaison π due à ceux du nickel) a une rotation de 551 μ rd. Une aussi grande rotation indique que c'est l'effet de la liaison π qui prédomine dans cette liaison multiple, et fait même penser à des électrons π délocalisés (6).

TABLEAU I.

	d_4^20	p (g/ml)	$[\rho]$	$[\rho]_M$	$\frac{\rho_{436}}{\rho_{578}}$
1. Ni(CO) ₄	1,3178 ¹⁸	—	16,21	2 768 (*)	2,4
2. Ni(CO) ₃ [P(OCH ₃) ₃] ₃	1,3310 ²⁰	—	—	3 092	—
3. Ni(CO) ₂ [P(OCH ₃) ₃] ₂	1,3420 ²⁰	—	—	3 438	2,3
4. Ni(CO)[P(OCH ₃) ₃] ₃ (dans l'hexane)...	—	0,1585	8,38 ₂	—	—
	—	0,2004	8,28 ₀	—	—
	—	0,3088	8,28 ₆	—	—
	—	Moyenne	8,31 ₆	3 817	—
5. Ni[P(OCH ₃) ₃] ₄ (dans le benzène).....	—	0,0855	8,36 ₂	—	—
	—	0,1381	8,20 ₀	—	—
	—	0,1586	8,39 ₂	—	—
	—	Moyenne	8,31 ₈	4 617	2,0
6. Ni[PCl ₃] ₄ (dans PCl ₃).....	—	0,1035	11,48	—	—
	—	0,1235	11,68	—	—
	—	0,1800	11,45	—	—
	—	0,2175	11,50	—	—
	—	Moyenne	11,53	7 010	—
7. Fe(CO) ₅	1,4612 ¹⁸	—	9,08 ₃	1 779	—

(*) 2 767 μ rd d'après Verhaege (6).

Le cas du composé n° 6 est encore plus remarquable, ($\Delta[\rho]_M = 3 860 \mu$ rd), mais comme celui-ci est légèrement jaune et commence à absorber avant 0,400 μ , on peut difficilement le comparer au précédent. Par ailleurs, la rotation des carbonyles purs (n°s 1 et 7) dépasse celle des molécules CO qu'ils renferment d'environ 2 450 et 1380 μ rd respectivement et s'il est impossible d'envisager une évaluation de la rotation de la liaison métal-carbone en raison de la modification profonde que subit l'oxyde de carbone au moment de la coordination, cette observation n'en est pas moins frappante.

Les composés mixtes (n°s 2, 3, 4) présentent également des rotations très considérables. Dans leur cas on a en outre la preuve que ni la liaison Ni.P ni la liaison Ni.C n'ont une rotation constante; les rotations moléculaires étant toujours plus basses qu'on ne pourrait le prévoir en partant des composés purs (n°s 1 et 5), il est évident que ces deux liaisons doivent évoluer simultanément d'un terme à l'autre de cette série.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264 (4 janvier 1967).

Série C — 3

L'ensemble de ces résultats paraît donc bien montrer que la liaison de coordination à électrons π , telle qu'elle existe dans les complexes étudiés, a des propriétés magnéto-optiques si exceptionnelles que l'effet Faraday devrait pouvoir aider à la déceler et peut-être même à en analyser la nature.

(*) Séance du 19 décembre 1966.

(¹) Recherches effectuées dans le cadre de la R.C.P. n° 47 du C.N.R.S.

(²) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2157.

(³) Cf., par exemple, F. GALLAIS et J. P. LAURENT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1636 et 259, 1964, p. 1111.

(⁴) *Inorganic Syntheses*, VI, p. 201, Mac Graw Hill, 1960.

(⁵) J. VERHÆGE, *Bull. Sc. Acad. Roy. Belg.*, 18, 1932, p. 532.

(⁶) Cf., par exemple, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.

(Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences,
38, rue des 36-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)



Présentation de Notes aux Comptes rendus

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

Jacques FRIEDEL et Fernand GALLAIS

Membres de l'Académie

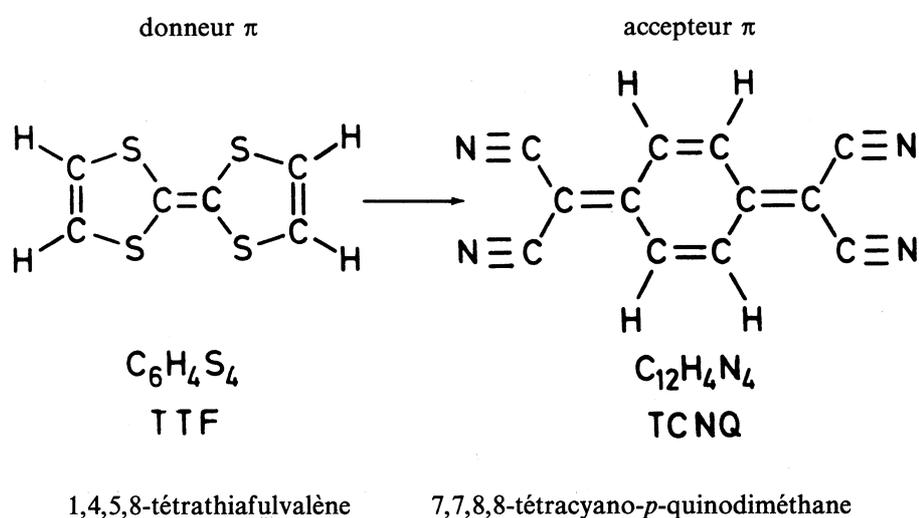
Cet article présente le contenu de la Note de Luc Brossart, Michel Ribault, Lydie Valade, Michèle Bousseau et Patrick Cassoux, publiée sous le même titre dans les Comptes rendus, 302, série II 1986, p. 205. Une présentation orale en a été faite le 3 février 1986 pour souligner l'activité des équipes françaises dans un domaine relativement récent et important, celui des conducteurs moléculaires supraconducteurs. Cet exemple d'une collaboration essentielle entre chimistes et physiciens est l'occasion de faire le point sur un domaine en mutation.

Des « métaux organiques » aux molécules supraconductrices

Les recherches dont cette *Note* rapporte les résultats trouvent leur place dans une suite de travaux entrepris dans le monde entier depuis 1966. En cette année, en effet, l'attention fut attirée pour la première fois sur l'aspect lustré et sur les propriétés électriques exceptionnelles que présentent les dérivés de certains complexes du platine (II) — connus d'ailleurs depuis 125 ans — tels que ceux du tétracyanoplatinate de potassium $K_2 [Pt(CN)_4]$ par exemple (*cf.* Zeller, 1973).

En fixant du brome sur l'anion complexe, on obtient, sous forme hydratée, un sel, $K_2Pt(CN)_4Br_{0,30} \cdot 2H_2O$, dans lequel le nombre d'oxydation du platine est statistiquement fractionnaire. Ces composés, dits, pour cette raison, « à valence mixte », se comportent souvent à l'état cristallin comme des conducteurs métalliques dans une direction privilégiée bien déterminée. Et ces propriétés semblent pouvoir s'interpréter en fonction de la structure cristalline qui fait apparaître un empilement régulier et compact de molécules planes entraînant l'accumulation des atomes Pt au voisinage immédiat les uns des autres le long de cette direction. Il en résulte un très important recouvrement des orbitales d_{z^2} de ces atomes et des régions dans lesquelles les électrons correspondants ont une très grande probabilité de présence. On peut imaginer que, dans la sorte de gaine ainsi formée, les électrons se trouvent quasiment délocalisés.

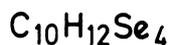
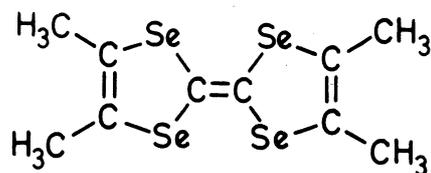
En 1973, des propriétés analogues ont été mises en évidence sur un solide purement organique. C'est un composé d'addition – par transfert d'électrons π – entre une molécule donneur, celle du TTF (dont un dérivé chloré avait attiré l'attention par sa haute conductivité), et une molécule accepteur, celle du TCNQ (Coleman *et al.*, 1973).



Ce « métal organique » a été l'ancêtre d'une nombreuse famille. Par ailleurs, d'autres composés moléculaires (minéraux ou organiques) ou macromoléculaires ont fourni des exemples comparables. Mais, jusqu'en 1980, aucun, sauf le monosulfure d'azote polymérique et fibreux, n'avait permis de réaliser l'espoir que ce type de recherche avait fait naître, c'est-à-dire l'espoir d'obtenir des matériaux moléculaires possédant les propriétés supraconductrices de métaux, d'alliages ou de certaines phases solides comme les phases découvertes par Chevrel et Sergent dans des sulfures ou séléniures de molybdène et de métaux des terres rares du groupe de l'ytterbium (voir M. Sergent, 1986, *La Vie des Sciences*, 3, n° 3, p. 195).

En 1980, par contre, une véritable supraconductivité fut découverte sous pression à Orsay, sur de nouveaux dérivés du fulvalène préparés par le chimiste danois Bechgaard ($T_c = 0,9\text{K}$). Ce sont des sels, perchlorate ou hexafluorophosphate de TMTSF.

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

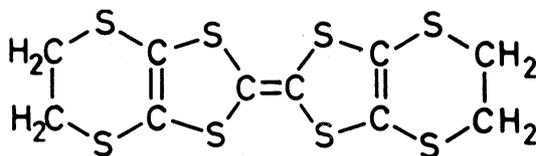


TMTSF

2,3,6,7-tétraméthyl – 1,4,5,8-tétrasélénafulvalène

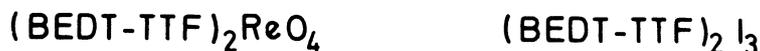


Peu après 1983, une seconde famille, d'origine américaine et russe, a été préparée, formée de certains sels de BEDT-TTF, perrhéate et triiodure en particulier (Parkin *et al.*, 1983; Laukhin *et al.*, 1985).



BEDT-TTF

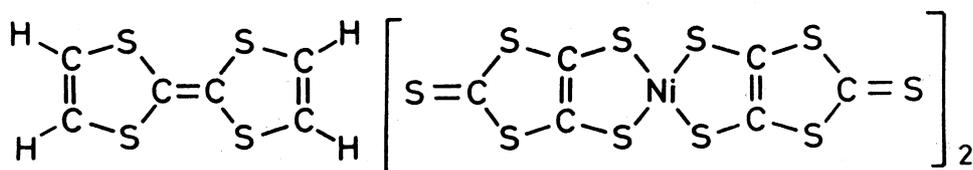
2,3,6,7 bis-(éthylènedithia) – 1,4,5,8-tétrathiafulvalène



Les propriétés du TTF [Ni (dmit)₂]₂

Le composé qui vient d'être synthétisé à Toulouse est d'un type nouveau, en ce sens que, s'il utilise des ligands organiques et fait intervenir, lui aussi, le tétrathiafulvalène, c'est, pour la première fois, un composé de coordination.

Il s'agit d'un complexe du nickel, le TTF [Ni (dmit)₂]₂



TTF · [Ni(dmit)₂]₂

1,4,5,8-tétrathiafulvalène-bis-[bis-(1,3-dithia-2-thione-4,5-dithiolato)-nickel]

dans lequel le groupement métallique complexe joue le rôle d'accepteur vis-à-vis du TTF (Bousseau *et al.*, 1984 au laboratoire de Toulouse).

J. Friedel et F. Gallais¹

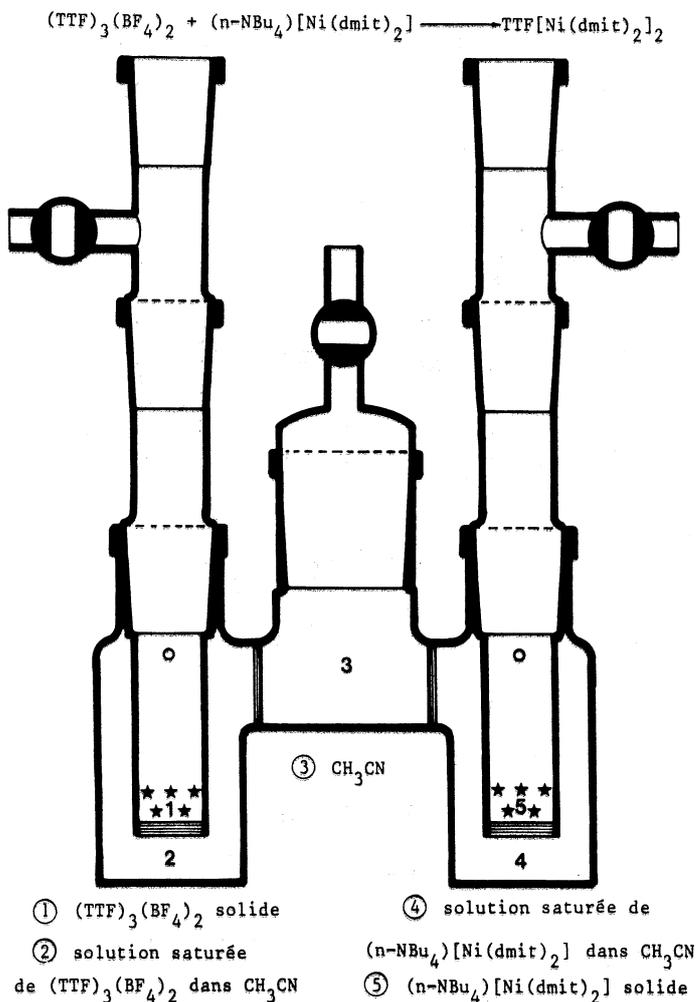


Fig. 1. — Appareil de préparation du $TTF[Ni(dmit)_2]_2$. Quatre diaphragmes de porosité variée assurent dans les compartiments 2 et 4 la formation de solutions saturées des deux réactifs utilisés; le complexe désiré prend naissance petit à petit dans le compartiment 3.

Le $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ se prépare par interdiffusion lente (quelques semaines) à $40^\circ C$ de solutions dans l'acétonitrile de tétrafluoroborate de TTF et du sel de tétrabutylammonium de $[Ni(dmit)_2]$, l'appareil utilisé correspondant au schéma de la figure 1. Il apparaît sous la forme de fines aiguilles noires brillantes.

Ce composé de coordination est constitué de deux types de molécules non saturées planes, qui forment des espèces de tôles ondulées dont une projection est donnée sur la figure 2⁽¹⁾. Un transfert de charge se produit du TTF vers le $Ni(dmit)_2$, entre des états π fortement délocalisés sur ces molécules. Leur proximité réciproque permet aux charges ainsi créées de sauter rapidement d'une molécule à une autre; et la perspective cavalière de la figure 3 montre que le courant électrique peut ainsi se propager non seulement dans le plan des tôles mais aussi dans la direction perpendiculaire.

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

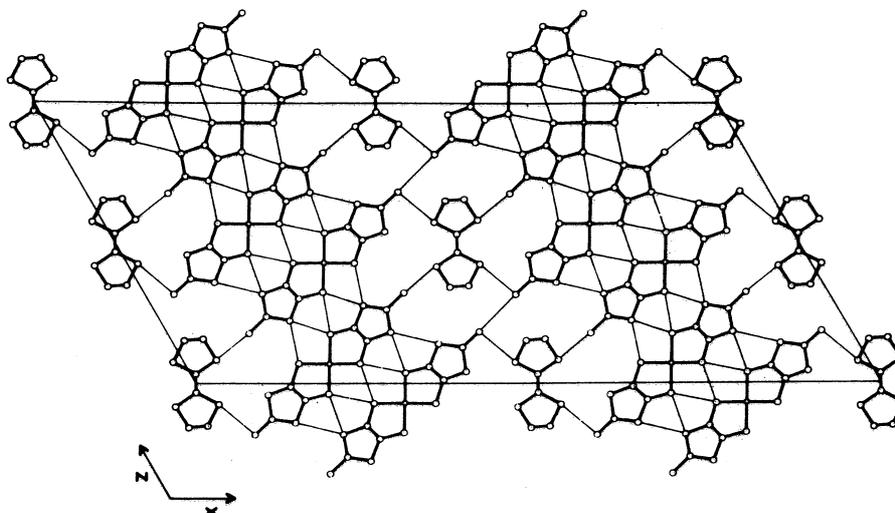


Fig. 2. — Structure cristalline de TTF [Ni (dmit)₂]₂. Maille élémentaire monoclinique centrée : groupe d'espace C2/c; $a=46,22 \text{ \AA}$, $b=3,732 \text{ \AA}$, $c=22,86 \text{ \AA}$, β . La structure cristalline consiste en des empilements en colonnes distinctes suivant l'axe Y, perpendiculaire au plan de figure, de molécules planes TTF d'une part et de complexes plans Ni(dmit)₂ d'autre part. Ces colonnes forment, parallèlement au plan (Y, Z), des feuillets alternés de TTF et de Ni(dmit)₂. Les traits fins figurent des distances entre atomes de soufre inférieures à la distance de Van der Waals.

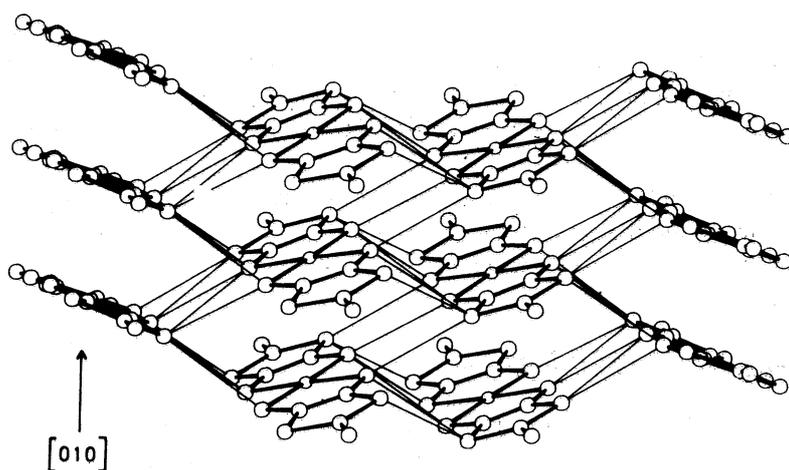


Fig. 3. — Perspective cavalière de la structure cristalline de TTF [Ni (dmit)₂]₂. Les traits fins figurent les distances soufre-soufre inférieures à la distance de Van der Waals : le matériau est potentiellement un conducteur électrique tridimensionnel.

J. Friedel et F. Gallais

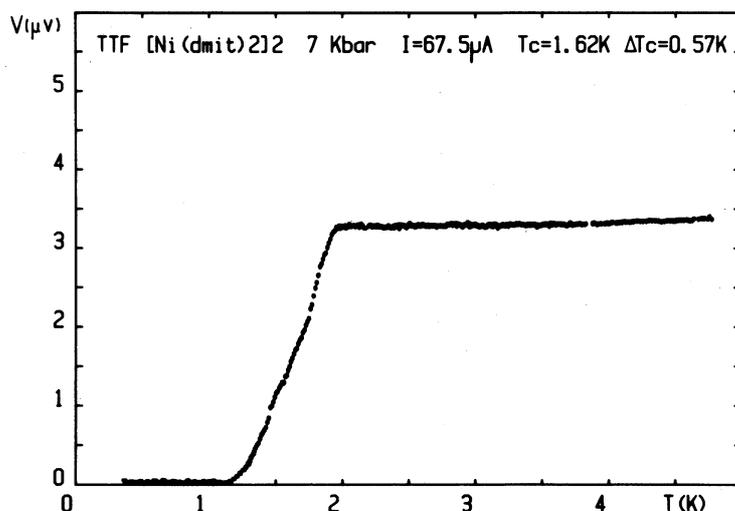


Fig. 4. — Mise en évidence de la supraconduction du TTF [Ni(dmit)₂]₂ sous une pression de 7 kbar; mesure à courant électrique I constant, V (μV) est la tension électrique proportionnelle à la résistance électrique R. On suit sa variation en fonction de la température.

Le TTF [Ni(dmit)₂]₂ a effectivement la conductivité d'un mauvais métal à la température ordinaire. Si on le refroidit, son comportement à froid est métallique, avec une résistivité qui décroît avec la température. Si on applique une pression suffisante, de 7 kbar, sa résistivité devient soudain quasi nulle, peu au-dessous de 2 K : il devient supraconducteur (fig. 4). Comme d'habitude, l'application d'un champ magnétique suffisant détruit cette supraconduction, et la figure 5 montre que la transition est un peu irrégulière. Cela pourrait être dû aux imperfections du très petit cristal mesuré, dont certaines régions transiteraient avant d'autres. Néanmoins, les fortes intensités critiques nécessaires pour supprimer la supraconduction à froid suggèrent plutôt que l'on a affaire à une bonne supraconduction de volume, et non à une simple supraconduction filamenteuse qui aurait affecté des régions très limitées du cristal, comme c'est parfois le cas.

Voilà ce que contient cette Note; et si l'observation avait porté sur un supraconducteur inorganique métallique où le phénomène est connu depuis le début du siècle et est assez banal, il n'aurait pas justifié une Note aux *Comptes rendus* ni *a fortiori* une présentation à l'Académie.

Les supraconducteurs moléculaires

La découverte et le développement récents des conducteurs organiques ont été dominés par la recherche de supraconducteurs à haute température critique.

On sait depuis les travaux de Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957) dans les années 50 que la supraconduction observée dans les solides métalliques est due à un couplage des électrons par l'intermédiaire des phonons. *Grosso modo*, on peut dire que, par suite des couplages électrostatiques, un électron perturbe sur son sillage la position des ions voisins, ce qui facilite le passage d'un second électron (fig. 6 a).

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

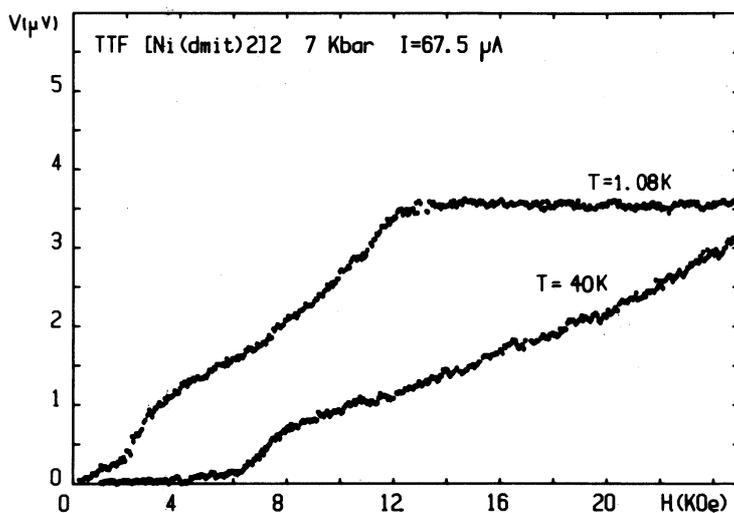


Fig. 5. — Disparition sous champ magnétique de la supraconduction du TTF [Ni(dmit)₂]₂. Les mesures sont faites à deux températures différentes, T=1,08 K et T=0,4 K. V (μV) est la tension électrique proportionnelle à la résistance électrique. On étudie sa variation en fonction du champ magnétique appliqué. A 0,4 K, même dans un champ magnétique de 25 kOe, la supraconduction n'a pas entièrement disparu; à 1,08 K, la supraconduction est totalement supprimée par un champ magnétique de 12 kOe.

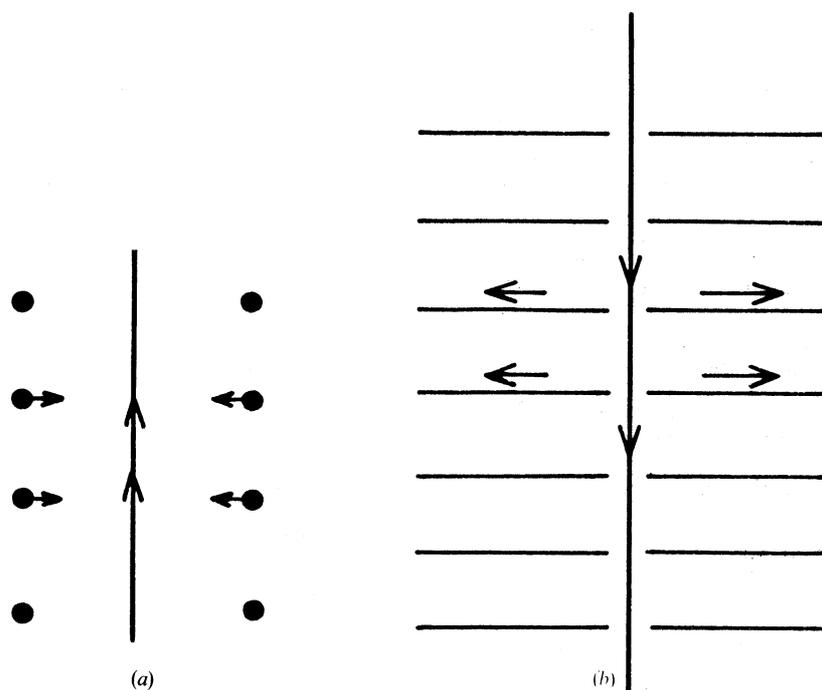


Fig. 6. — Deux types de supraconduction : (a) BCS; (b) Little. (a) Les points noirs figurent les ions; c'est leur déplacement (→) qui permet le couplage entre les deux électrons (→→). (b) La polarisation des rameaux branchés (→) permet le couplage entre les deux électrons (→→).

J. Friedel et F. Gallais

Ce couplage forme des « paires de Cooper » dont la condensation à basse température produit la supraconduction. La température maximale T_c de cette supraconduction est reliée à l'énergie de vibration caractéristique des ions, donc à la température de Debye T_D du cristal. On a approximativement (Ziman, 1972) :

$$(1) \quad T_c \cong T_D \exp - \left(\frac{E_F}{U} \right)^2$$

et le facteur correctif exponentiel traduit en particulier le fait que seuls les quelques électrons les plus facilement excitables, donc, d'après le principe de Pauli, les « électrons de Fermi », d'énergie cinétique E_F maximale, peuvent ressentir l'effet du petit couplage U . L'exponentielle est donc beaucoup plus petite que l'unité; et T_c bien inférieure à T_D , qui est typiquement de l'ordre de 100 K.

Les théoriciens ont depuis longtemps cherché à tourner cette difficulté, en cherchant à remplacer ce couplage par les ions par un couplage par des électrons dont la fréquence caractéristique pourrait être beaucoup plus élevée.

En particulier l'Américain Little (1964) a proposé il y a vingt ans de construire des molécules organiques non saturées en chaîne, dont les électrons transporteraient le courant électrique et se coupleraient par une polarisation électronique de radicaux latéraux (fig. 6b). Cette suggestion eut, en son temps, un grand retentissement et suscita une recherche très active de conducteurs organiques en chaîne, dont le premier succès marquant fut la découverte par Cowan et par Heeger il y a quinze ans du TTFTCNQ, composé dont la conductivité, très anisotrope, est maximale dans la direction des chaînes (Coleman *et al.*, 1973).

C'est cependant il y a cinq ans seulement que, par une *Note aux Comptes rendus* (1980), Jérôme et un des cosignataires de la présente *Note*, Ribault, annonçaient l'observation de la supraconduction dans un composé organique analogue, le $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Ce dernier, synthétisé par Bechgaard, était constitué de molécules organiques non saturées plates empilées suivant des chaînes, et faisant un composé à transfert de charge avec des ions latéraux (fig. 7). Un certain nombre d'autres composés un peu similaires ont été synthétisés depuis, le « champion » étant le $\beta(\text{BEDT TTF})_2\text{I}_3$, où T_c atteint 8 K (fig. 8) (Creuzet *et al.*, 1985).

Si les progrès dans cette voie des supraconducteurs organiques ont été rapides mais restent modestes, c'est sans doute par suite de deux difficultés inhérentes à la géométrie en chaîne qui a été suivie depuis Little.

Tout d'abord, la géométrie unidimensionnelle favorise les *fluctuations thermiques*. Ainsi, au-dessous de T_c telle que donnée par l'équation (1), ce n'est pas un ordre supraconductif tridimensionnel qui s'établit, mais de simples fluctuations supraconductrices : l'ordre local supraconducteur qui s'établit le long de chaque chaîne est fréquemment rompu et déphasé, ce qui augmente l'entropie de désordre plus vite que l'énergie interne de coupure; cette dernière est réduite, du fait qu'il suffit de rompre l'ordre à travers la chaîne, et non tout le long d'une surface fermée comme à trois dimensions. Les faibles T_c observées sont alors seulement la conséquence des petits couplages supraconducteurs interchaînes. Les valeurs quand même notables de ces T_c , et les fluctuations supraconductrices observées au-dessus de T_c , suggèrent alors que les couplages sont potentiellement forts, donc qu'on a affaire à un couplage par l'intermédiaire des électrons. Les théoriciens pensent que

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

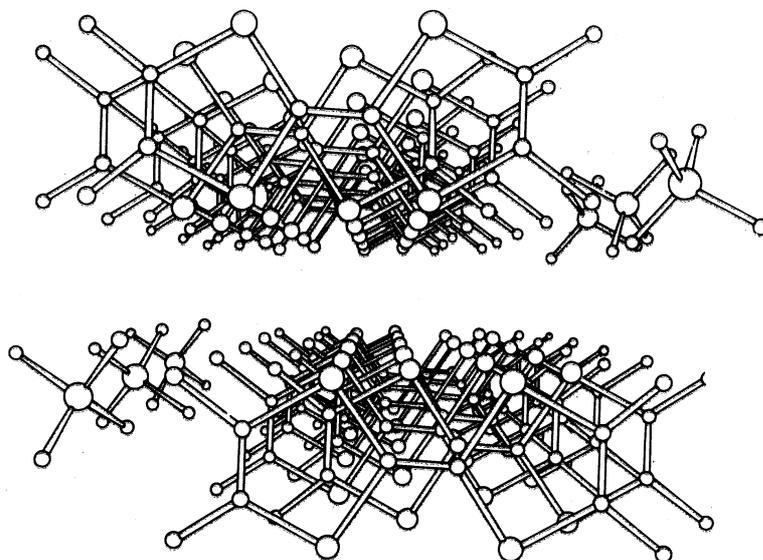


Fig. 7. — Structure du composé de Bechgaard (TMTSF)₂ClO₄. Vue perspective suivant l'axe d'empilement des molécules TMTSF.

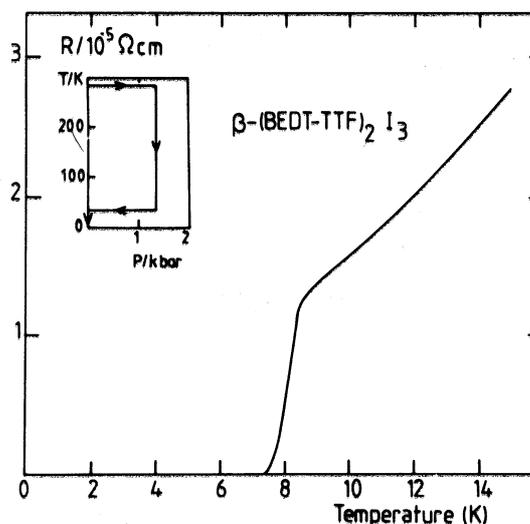


Fig. 8. — Supraconduction du β (BEDT-TTF)₂I₃ sous 1 bar.

l'origine exacte de ce couplage, s'il existe, n'est pas nécessairement le mécanisme de Little, mais qu'il est lié au caractère unidimensionnel du composé (Jérôme *et al.*, 1982).

Une autre difficulté rencontrée dans ces composés suggère aussi un couplage par les électrons. On peut montrer en effet que l'unidimensionnalité déstabilise à froid l'état

J. Friedel et F. Gallais

métallique normal par rapport à l'état supraconducteur, mais qu'il rend à peu près également probables d'autres réarrangements des électrons de Fermi (Jérôme *et al.*, 1982).

C'est effectivement ce qui s'observe dans le $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, où à pression nulle la phase supraconductrice est remplacée par une phase antiferromagnétique : un couplage entre eux des électrons de Fermi crée un moment magnétique qui oscille dans l'espace avec une longueur d'onde reliée à celle des électrons de Fermi. L'apparition de cette *modulation de spin* statique stabilise les électrons de Fermi et les rend moins conducteurs; ce n'est que sous pression que l'état supraconducteur est observé (fig. 9); et le fait que l'on passe directement de l'état magnétique stabilisé par de fortes répulsions entre électrons à l'état supraconducteur est un argument en faveur de couplages supraconducteurs par les électrons.

On peut encore remarquer que, si le champ magnétique transverse aux chaînes tue l'état supraconducteur, il favorise l'établissement (Ribault *et al.*, 1983; Pesty *et al.*, 1985) d'une succession de phases à modulation de spin (fig. 10).

Chacune correspond au peuplement d'un nombre entier différent de niveaux de Landau des petites poches de porteurs créés au niveau de Fermi quand on tient compte des (faibles) couplages interchaînes préférentiels dans des phases (Gorkov *et al.*, 1984). Ce phénomène quantique extrême est analogue à celui de l'effet Hall quantique qui a donné lieu au dernier prix Nobel de physique (Héritier *et al.*, 1984).

On peut aussi s'attendre, à basses dimensions, à un autre type d'instabilité à froid : les électrons de Fermi se couplent avec le réseau pour produire une petite *modulation du réseau cristallin*, de nouveau avec une longueur d'onde liée à celle des électrons de Fermi

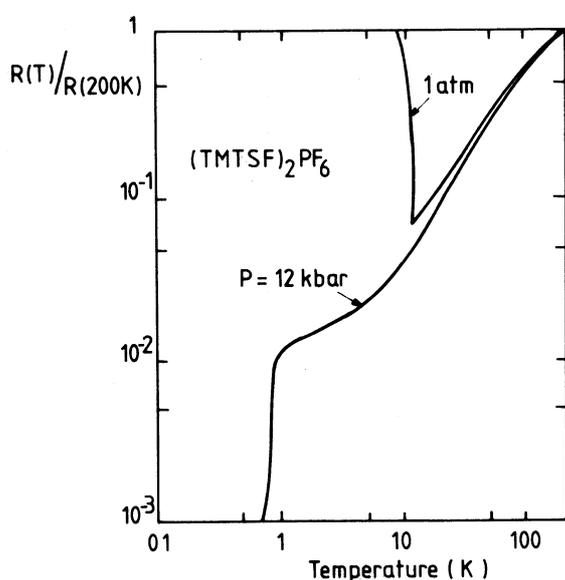


Fig. 9. — Variation de la résistance électrique du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ en fonction de la température à deux pressions différentes. Sous 1 bar, le matériau devient isolant à 12 K, sous 12 kbar supraconducteur à 0,9 K.

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

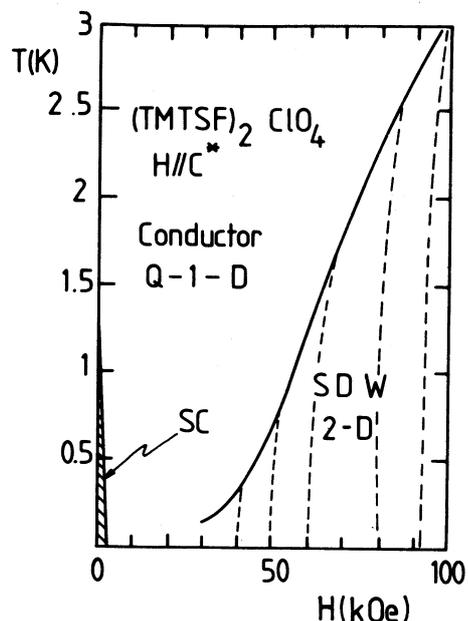


Fig. 10. — Diagramme de phase du (TMTSF)₂ClO₄ à basse température; sous champ magnétique faible, le matériau est supraconducteur (SC). En champ magnétique fort, à basse température apparaissent diverses phases, délimitées par des lignes en tirés. Ces phases représentent des modulations de spin ultraquantiques (SDW).

(Jérôme *et al.*, 1982). C'est ce qui se passe dans le TTF TCNQ, composé fait de deux types de chaînes conductrices empilées parallèlement les unes aux autres (Comès *et al.*, 1978). De nouveau, cette modulation stabilise les électrons de Fermi en diminuant fortement leur conductibilité. Mais, contrairement au cas précédent, un champ électrique peut créer un courant électrique supplémentaire en déplaçant dans le cristal la phase de cette modulation. Il faut pour cela des champs électriques assez forts pour arracher la modulation aux défauts cristallins qui la bloquent. Le courant électrique correspondant est donc fortement non linéaire. Ce « courant de Froehlich », prédit depuis longtemps (Froehlich, 1954), a été observé pour la première fois à Grenoble sur un composé linéaire inorganique fabriqué à Nantes, le NbSe₃ (Monceau *et al.*, 1976). Mais il a aussi été récemment observé à Orsay (Lacoe *et al.*, 1985) sur le TTF TCNQ (fig. 11). Une composante fluctuative de la conductibilité le long des chaînes a aussi été étudiée au-dessus de la température T_c d'apparition de la modulation de réseau statique (Andrieux *et al.*, 1979). Tant au-dessous qu'au-dessus de T_c, la conductibilité de Froehlich disparaît, comme on s'y attend, si, par pression, on amène la longueur d'onde de la modulation à être dans un rapport simple avec la période cristalline le long des chaînes.

Un nouveau domaine de conducteurs

Si nous revenons à la Note présentée aujourd'hui, trois remarques peuvent être faites.

1. C'est le premier composé moléculaire supraconducteur non seulement observé mais aussi fabriqué en France. Toutes les études dans ce domaine, y compris ce travail, résultent d'une collaboration internationale; et il est certes essentiel de maintenir cette activité florissante. Mais il est sans doute souhaitable que, dans ce domaine de nouveaux

J. Friedel et F. Gallais

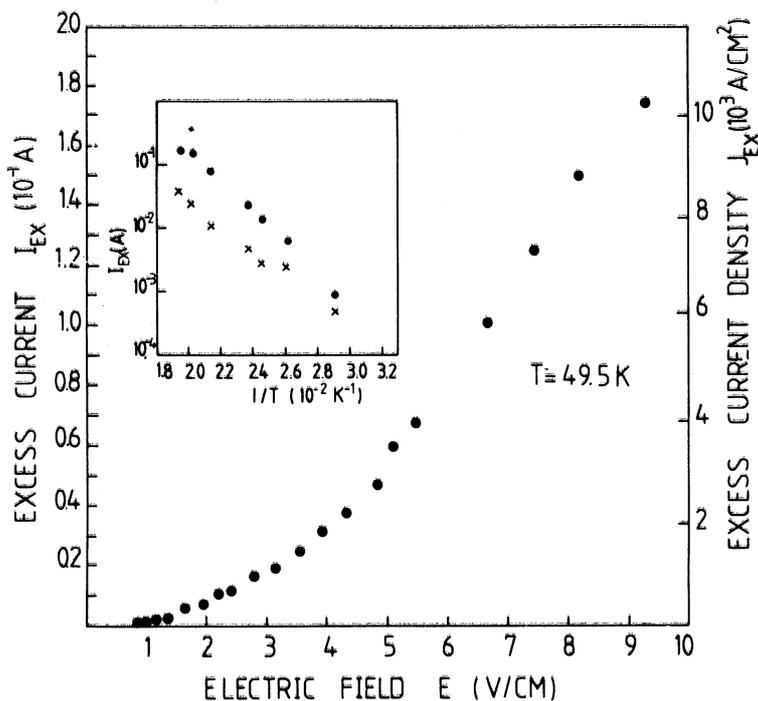


Fig. 11. — Écart à la relation de linéarité entre courant électrique et champ électrique appliqué, dans TTF-TCNQ, en fonction du champ électrique appliqué, à la température de 49,5 K. Cet écart apparaît dans la gamme de température où le réseau cristallin du TTF-TCNQ est modulé.

matériaux comme dans d'autres, notre pays montre sa capacité à tenir tous les maillons de la chaîne des opérations.

2. Ce composé abandonne complètement la géométrie en chaîne suggérée par Little. Il montre en tout cas qu'une telle géométrie n'est pas essentielle pour l'apparition de la supraconductivité organique, ce que l'on savait déjà partiellement du fait du caractère bidimensionnel non négligeable des composés de Bechgaard. Des études plus poussées montreront si on abandonne du même coup la possibilité de forts T_c par couplages par les électrons. Les molécules utilisées sont fortement polarisables, et le mécanisme de Little peut peut-être jouer.

3. De toute façon, cette recherche des hautes températures critiques a amené à la découverte, tout à fait inattendue, de tout un nouveau domaine de conducteurs moléculaires. Leurs propriétés sont assez voisines de celles de leurs cousins purement inorganiques, mais avec une flexibilité, une sensibilité aux perturbations bien supérieures, qui les rendent potentiellement intéressants pour des applications en électronique, et — qui sait? — peut-être en biologie. Toutes proportions gardées, on peut dire que le mirage des supraconducteurs à hautes températures critiques a conduit à découvrir ce domaine nouveau des conducteurs moléculaires comme l'or de Cipango a conduit à la découverte de l'Amérique...

Un nouveau type de supraconducteur moléculaire, TTF [Ni (dmit)₂]₂

NOTE

(¹) Cette structure a été déterminée, en collaboration, par le Laboratoire de la General Electric (Schenectady) et le Laboratoire de Toulouse.

RÉFÉRENCES

- Andrieux A., Schulz H. J., Jérôme D. et Bechgaard K., 1979, *J. Phys. Lett.*, **40**, L 385.
Bardeen J., Cooper L. N. et Schrieffer J. R., 1957, *Phys. Rev.*, **106**, 162.
Bechgaard K., Carnero K., Olsen M., Rasmussen F. et Jacobsen C. S., 1981, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 852.
Bousseau M., Valade L., Bruniquel M. F., Cassoux P., Garbauskas M., Interrante L. et Kasper J., 1984, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 3.
Coleman L. B., Cohen M. J., Sandmann M. J., Yamagishi, Garito A. F. et Heeger A. J., 1973, *Sol. State Comm.*, **12**, 1125.
Comès R. et Shirane G., 1978, *Highly Conductive one Dimensional Solids*, Devreese J. T. ed., Plenum Press, New York.
Creuzet F., Creuzet G., Jérôme D., Schweitzer D. et Keller H. J., 1985, *J. Phys. Lett.*, **46**, L 1079.
Froehlich H., 1954, *Proc. Roy. Soc.*, A 223, 296.
Gorkov L. P. et Lebel, 1984, *J. Phys. Lett.*, **45**, L 433.
Héritier M., Montambaux G. et Lederer P., 1984, *J. Phys. Lett.*, **45**, 943.
Jérôme D., Mazaud A. Ribault M. et Bechgaard K., 1980, *Comptes rendus*, 290, série B, 27.
Jérôme D. et Schulz H. J., 1982, *Adv. Phys.*, **31**, 299.
Lacoe R. C., Schulz H. J., Jérôme D., Bechgaard K. et Johansson I., 1985, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2351.
Laukhin V. N., Kostyuchenko E. E., Sushko Y., Shchegolev I. F. et Yagubskii E. A., 1985, *Soviet Physics JETP Lett.*, **41**, 81.
Little W. A., 1964, *Phys. Rev.*, **134**, 1416.
Monceau P., Ong N. P., Portis A. M., Murschaut et Rouxel J., 1976, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 602.
Parkin S. S. P., Engler E. M., Schumaker R. R., Lagier R., Lee V. Y., Scott J. C. et Greene R. L., 1983, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 270.
Pesty F., Garoche P. et Bechgaard K., 1985, *Proc. Int. Conf. Magn.*, sous presse.
Ribault M., Jérôme D., Tuchendler J., Weyl C. et Bechgaard K., 1983, *J. Phys Lett.*, **44**, L 953.
Zeller H. R., 1973, *Adv. Sol. St. Phys.*, **13**, 31.
Ziman J. M., 1972, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge.