

Longueurs de Liaison et Transfert de Charge dans les Sels du Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)

PAR S. FLANDROIS

Centre de Recherche P. Pascal, CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

ET D. CHASSEAU

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Reçu le 3 janvier 1977, accepté le 23 février 1977)

An examination of most of the known crystal structures of TCNQ salts is made in connexion with determining the amount of charge transfer. A method based on the bond lengths is shown to provide a sensitive test for determining this important quantity. The charge distribution between different TCNQ molecules of the same compound can also be deduced. The results obtained are used to correlate the degree of charge with the occurrence of a hydrogen bond, the rotation of $C(CN)_2$ groups and the experimental values of dipolar splittings D and E .

Introduction

Le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) (Fig. 1), réactif électrophile, forme avec des molécules donneurs d'électrons des associations dont l'état fondamental peut être ionique ou neutre (Soos, 1974). Jusqu'à ces dernières années, on admettait que l'ionité, quand elle existe, de l'état fondamental est totale, c'est-à-dire que le transfert d'électrons du donneur vers le TCNQ est complet. Ainsi chaque TCNQ d'un sel de stoechiométrie 1:1, dit 'simple', M^+TCNQ^- , porterait une charge négative. Une première question se pose alors dans le cas des sels dits 'complexes' de stoechiométrie 1:2 ou 2:3, $M^+(TCNQ)_2^-$ ou $(M^+)_2(TCNQ)_3^-$: comment la charge est-elle répartie sur les accepteurs? Existe-t-il des ions TCNQ⁻ et des molécules neutres TCNQ⁰, ou bien chaque TCNQ porte-t-il une fraction identique de la charge?

En fait, depuis environ deux ans, l'idée s'est peu à peu imposée de la possibilité d'un transfert de charge incomplet, en particulier dans le cas du composé TTF-TCNQ, où chaque TCNQ porterait environ 0,6 électron. Cette hypothèse permet d'expliquer qualitativement la grande conductivité de ce sel: le nombre de sites étant supérieur au nombre d'électrons

de conduction, il n'est plus nécessaire de supposer l'existence de sites doublement occupés où la répulsion coulombienne serait forte.

Pour déterminer l'importance du transfert de charge, diverses méthodes peuvent être utilisées, et ont été utilisées en particulier dans le cas de TTF-TCNQ. On peut citer la spectroscopie optique (Torrance, Scott & Kaufman, 1975), l'ESCA (Grobman, Pollak, Eastman, Maas & Scott, 1974; Epstein, Lipari, Nielsen & Sandman, 1975), la diffusion des rayons X (Denoyer, Comès, Garito & Heeger, 1975; Kagoshima, Anzai, Kajimura & Ishiguro, 1975), la diffusion des neutrons (Comès, Shapiro, Shirane, Garito & Heeger, 1975), les mesures de pouvoir thermoélectrique (Kwak, Beni & Chaikin, 1976), la RMN (Butler, Wudl & Soos, 1975; Ehrenfreund & Garito, 1976) et les calculs d'énergie de Madelung (Klymenko, Krivnov, Ovchinnikov, Ukrainsky & Shvets, 1975; Torrance & Silverman, 1977). Cependant ces diverses méthodes ne sont toutes ni d'égale valeur, ni applicables à tous les composés.

La diffraction des rayons X permet également d'évaluer le degré de transfert de charge par intégration des amplitudes de diffraction (Coppens, 1975). Cette méthode de mesure directe de la répartition électronique sur les différentes molécules n'est cependant pas d'une utilisation aisée. En outre, elle suppose évidemment une connaissance aussi précise que possible des facteurs de structure (la molécule de TCNQ contient 104 électrons et l'ion TCNQ⁻ 105). Enfin, il existe un problème de choix des rayons de van der Waals des différents atomes pour déterminer le volume sur lequel l'intégration doit être faite.

Une autre possibilité d'utilisation des résultats de diffraction X est la comparaison des longueurs de liaison observées. Les mesures expérimentales aussi

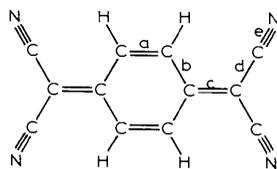


Fig. 1. Structure moléculaire du TCNQ.

bien que les calculs semi-empiriques (Hoekstra, Spoelder & Vos, 1972) montrent en effet qu'en passant de TCNQ⁰ à TCNQ⁻ les liaisons *a* et *c* (Fig. 1) s'allongent tandis que *b* et *d* deviennent plus courtes.* Certains auteurs tentent ainsi de déterminer expérimentalement la charge portée par le TCNQ (voir par exemple: Herbstein, 1971; Hanson, 1968; Sundaresan & Wallwork, 1972*a,b,c,d,e*; Morosin, 1976). Mais ces divers essais restent qualitatifs (André, Bieber & Gautier, 1976).

C'est le propos de ce mémoire de montrer qu'une information quantitative peut être obtenue à partir des distances interatomiques mesurées, information d'autant plus précise bien entendu que facteur de reliabilité et écart-type seront plus faibles. La répartition de la charge sur les différents TCNQ d'un sel complexe peut ainsi être déterminée, contrairement à l'opinion parfois émise (McPhail, Semeniuk & Chesnut, 1971) et nous montrerons que lorsqu'il existe une liaison hydrogène du type N-H...N entre le cation et l'un des TCNQ, la charge est préférentiellement localisée sur le TCNQ engagé dans cette liaison. De même, nous mettrons en évidence une corrélation entre la longueur de la liaison *c* et la rotation des groupements C(CN)₂ autour de cette liaison. Enfin, dans le cas des sels présentant des excitons triplets, une relation sera établie entre les composantes *D* et *E* du tenseur d'interaction dipolaire spin-spin et les paramètres structuraux.

Détermination quantitative de la charge portée par le TCNQ à partir des longueurs de liaison

Les longueurs de liaison de la molécule de TCNQ neutre (*a* = 1,344, *b* = 1,442, *c* = 1,373, *d* = 1,435 et *e* = 1,138 Å; Long, Sparks & Trueblood, 1965)† montrent qu'elle présente un caractère quinonique marqué.‡ Le passage à l'ion TCNQ⁻ se traduit par un allongement des liaisons *a*, *c* et *e* et un raccourcissement des liaisons *b* et *d* (les angles restent pratiquement inchangés), mais le caractère quinonique du cycle n'est jamais totalement perdu (*a* est toujours inférieur à *b*).

* Il ne paraît pas y avoir de relation évidente entre les longueurs de liaison et le mode de recouvrement des TCNQ.

† Il s'agit ici des valeurs moyennes prises en supposant une symétrie *D*_{2h} de la molécule et non corrigées de l'agitation thermique. D'une manière générale, la plupart des auteurs ne publiant pas les valeurs corrigées, nous ne nous intéresserons dans ce qui suit qu'aux valeurs non corrigées. Les résultats que nous obtiendrions avec des longueurs corrigées seraient très proches de ceux que nous présentons.

‡ Ce résultat peut paraître surprenant quand on connaît la valeur de la susceptibilité magnétique du TCNQ neutre (Dupuis, Flandrois & Néel, 1969). On trouve en effet, $\chi_M = (100 \pm 1) \times 10^{-6}$ u.e.m. mol⁻¹, alors que la systématique de Pascal donne $\chi_M = -104 \times 10^{-6}$ u.e.m. dans l'hypothèse d'une délocalisation électronique totale et $\chi_M = 81 \times 10^{-6}$ u.e.m. en prenant en compte toutes les liaisons doubles. En fait, cette valeur (-100×10^{-6} u.e.m.) est cohérente avec les mesures de susceptibilité magnétique de quinones (Pacault, 1976).

C'est la liaison *c* qui varie le plus, atteignant une valeur d'environ 1,420 Å dans le cas de sels simples tels que Rb-TCNQ ou Na-TCNQ.

En fait, l'examen des longueurs de liaison de ces sels simples, qui sont réputés totalement ioniques, montre que les liaisons *b*, *c* et *d* tendent à devenir égales lorsque le TCNQ porte une charge électronique. Il est donc tentant d'écrire que les différences (*b* - *c*) et (*c* - *d*) sont nulles quand la charge est égale à -1 et d'utiliser ces différences pour déterminer le degré de charge. La charge zéro correspond évidemment aux différences obtenues pour la molécule neutre: *b* - *c* = 0,069 et *c* - *d* = -0,062 Å. Il reste à déterminer l'évolution de ces grandeurs entre ces deux limites (0 et -1). Le plus simple est bien sûr de supposer une variation linéaire, et nous avons un moyen de le vérifier.

En effet, les nombreuses mesures récentes du transfert de charge dans le cas de TTF-TCNQ montrent que chaque TCNQ porte 0,55 à 0,60 électron supplémentaire [l'une des meilleures mesures, obtenue par diffusion des neutrons, donne 0,59 (Comès, Shapiro, Shirane, Garito & Heeger, 1975)]. L'étude structurale à température ordinaire (Kistenmacher, Phillips & Cowan, 1974) fournit les valeurs (*b* - *c*) = 0,031 Å et (*c* - *d*) = -0,021 Å, ce qui conduit en supposant une variation linéaire de ces différences avec la charge, à un transfert de charge de 0,55 et 0,67 électron respectivement, valeurs en bon accord compte tenu de l'écart-type annoncé (0,003 Å). Leur moyenne (0,61 électron par TCNQ) est très proche des valeurs obtenues par les autres méthodes et nous autorise à considérer une variation linéaire de (*b* - *c*) et (*c* - *d*) avec le degré de transfert de charge.

Nous avons ainsi évalué l'importance de la charge portée, par chaque TCNQ pour tous les composés dont les structures sont connues. L'essentiel de ces résultats est rassemblé dans le Tableau 1, où les composés sont classés par écart-type croissant. Les structures ont été déterminées à température ordinaire, sauf dans trois cas signalés sur le tableau. Deux TCNQ non équivalents cristallographiquement d'un même composé sont repérés par les lettres (*A*) et (*B*). Nous nous sommes volontairement limités aux structures obtenues avec la meilleure précision. Ainsi n'apparaissent pas dans le Tableau 1 des composés très étudiés par ailleurs tels que quinoléinium (TCNQ)₂ ou acridinium (TCNQ)₂.

L'examen de ce tableau, et particulièrement de la trentaine de composés pour lesquels l'écart-type est inférieur à 0,008 Å appelle les remarques suivantes. En premier lieu, les valeurs déduites de (*b* - *c*) et (*c* - *d*) sont en général très voisines, ce qui justifie *a posteriori* le choix d'une même valeur quand la charge est égale à -1. Par ailleurs deux TCNQ non équivalents cristallographiquement (*A*) et (*B*) peuvent différer fortement par leur charge, qu'il est possible d'évaluer parfois sans ambiguïté. Par exemple, dans le cas du sel de di-(*N*-pyridinium méthyl) benzène, (*A*) porterait 0,79 électron supplémentaire et (*B*) 0,23. La somme est très voisine

Tableau I. Détermination du degré de transfert de charge à partir des longueurs de liaison

Composé	Stoechio- métric	Ecart-type (Å)	Facteur R	Nombre d'électrons par TCNQ déduit de:			Référence
				b-c	c-d	moyenne	
TTF	1:1	0,003	0,044	0,55	0,67	0,61	Kistenmacher <i>et al.</i> (1974)
Diméthyl- <i>N</i> -éthyl-benzimidazolium	1:1	0,003	0,039	1,00	1,00	1,00	Chasseau, Gaultier & Hauw (1977)
Na (forme II, 80°C)	1:1	0,003	0,033	0,92	0,96	0,94	Konno & Saito (1975)
Tétraphénylphosphonium	1:2	0,003	0,043	0,46	0,46	0,46	Goldstein, Seff & Trueblood (1968)
TMPD	1:2	0,003	0,049	0,47	0,53	0,50	Hanson (1968)
<i>N</i> -Éthyl-quinolinium (forme I)	1:2	0,003	0,040	(A) 0,42 (B) 0,50	0,48 0,55	0,45 0,53	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
<i>N</i> -Éthyl-quinolinium (forme II)	1:2	0,003	0,040	(A) 0,47 (B) 0,34	0,50 0,39	0,49 0,37	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
Diéthyl- <i>N</i> -méthyl- cyclohexylammonium	1:1	0,003	0,040	0,95	0,95	0,95	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
Morpholinium	2:3	0,003	0,065	(A) 0,49 (B) 0,94	0,43 1,03	0,46 0,98	Sundaresan & Wallwork (1972a)
Ethylène-1,1' bipyridinium-2,2'	1:2	0,003	0,057	(A) 0,83 (B) 0,87	0,90 1,00	0,87 0,93	Sundaresan & Wallwork (1972d)
Di(<i>N</i> -pyridinium méthyl)-1,4 benzène	1:4	0,003	0,054	(A) 0,78 (B) 0,19	0,81 0,27	0,79 0,23	Ashwell, Wallwork, Baker & Berthier (1975)
Naphtalène	1:1	0,003	0,062	0,13	0,13	0,13	Shaanan, Shmueli & Rabinovich (1976)
<i>p</i> -Terphényl	1:1	0,003	0,042	0,33	0,00	0,16	Lisensky, Johnson & Levy (1976)
Morpholinium	1:1	0,004	0,048	1,25	1,34	1,29	Sundaresan & Wallwork (1972e)
Méthyl- <i>N</i> -méthyl-benzimidazolium	1:1	0,004	0,042	0,87	0,94	0,91	Chasseau, Gaultier & Hauw (1972)
<i>N</i> -Éthyl- <i>o</i> -phénanthrolium	1:2	0,004	0,07	0,62	0,58	0,60	Chasseau, Gaultier & Hauw (1976)
Cs	2:3	0,004	0,039	(A) 0,78 (B) 0	0,90 0,06	0,84 0,03	Fritchie & Arthur (1966)
Méthyl triphényl phosphonium (forme I)	1:2	0,004	0,088	(A) 0,57 (B) 0,35	0,62 0,42	0,60 0,39	McPhail <i>et al.</i> (1971)
Rb (forme I, -160°C)	1:1	0,004	0,066	0,96	1,06	1,01	Hoekstra <i>et al.</i> (1972)
Diéthylcyclohexylammonium (forme I)	1:2	0,005	0,044	(A) 0,31 (B) 0,67	0,37 0,70	0,34 0,68	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
Méthyl- <i>N</i> -éthyl- benzimidazolium	1:2	0,005	0,07	(A) 0,37 (B) 0,47	0,42 0,53	0,40 0,50	Chasseau, Gaultier, Hauw & Jaud (1973a)
Phénazine	1:1	0,005	0,071	0	0	0	Goldberg & Shmueli (1973)
Diméthyl- <i>N</i> -éthyl- benzimidazolium	1:2	0,005	0,05	(A) 0,41 (B) 0,67	0,39 0,70	0,40 0,68	Chasseau, Gaultier, Hauw & Jaud (1973b)
<i>N,N'</i> -Diéthyl-bipyridylum-4,4'	1:4	0,005	0,071	(A) 0,70 (B) 0,30	0,80 0,41	0,75 0,35	Ashwell, Eley, Wallwork & Willis (1975)
Dibenzo- <i>p</i> -dioxine	1:1	0,006	0,043	0	0	0	Goldberg & Shmueli (1973)
Diéthylcyclohexylammonium	1:1	0,006	0,039	(A) 0,89 (B) 0,94	0,89 1,03	0,89 0,99	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
NMP (forme I)	1:1	0,006	0,098	0,34	0,49	0,42	Fritchie (1966)
NMP (forme II)	1:1	0,006	0,067	0,70	0,70	0,70	Morosin (1976)
Diméthyl-dihydrophénazine	1:1	0,006	0,050	0,35	0,25	0,30	Goldberg & Shmueli (1973)
Méthyl triphényl phosphonium (forme II, 53°C)	1:2	0,007	0,051	(A) 0,42 (B) 0,23	0,53 0,27	0,48 0,25	Konno & Saito (1973)
TMA	2:3	0,007	0,098	(A) 0	0	0	Kobayashi, Danno & Saito (1973)
Hexaméthonium	1:4	0,008	0,10	(A) 0,33 (B) 0,49	0,65 0,74	0,48 0,62	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
TMPD	1:1	0,008	0,083	0,89	0,91	0,90	Hanson (1965)
<i>N</i> Méthylphénothiazine	1:1	0,008	0,096	0,0	0,30	0,15	Kobayashi (1973)
Na (forme I)	1:1	0,008	0,046	(A) 0,96 (B) 0,84	1,00 0,82	0,98 0,83	Konno & Saito (1974)
Di-(<i>N</i> -éthyl-pyridinium-4)-1,2 éthylène	1:4	0,008	0,073	(A) 0,54 (B) 0,35	0,48 0,46	0,51 0,41	Ashwell, Eley, Fleming, Wallwork & Willis (1976)
Triméthylbenzimidazolium	1:1	0,008	0,052	0,86	0,91	0,89	Chasseau, Gaultier, Hauw & Schvoerer (1972)
Méthyl- <i>N</i> -éthyl-benzimidazolium	1:1	0,008	0,08	0,96	1,06	1,01	Chasseau <i>et al.</i> (1977)

Tableau 1 (suite)

Composé	Stoechiométrie	Ecart type (Å)	Facteur R	Nombre d'électrons par TCNQ déduit de:			Référence
				b-c	c-d	moyenne	
<i>N</i> -(<i>n</i> -Propyl)-quinoléinium	1:2	0.010	0.08	(A) 0.48 (B) 0.60	0.80 0.74	0.64 0.67	Sundaresan & Wallwork (1972b)
<i>N,N'</i> -Dibenzyl-bipyridylum-4,4'	1:4	0.010	0.080	(A) 0.62 (B) 0.23	0.74 0.08	0.66 0.16	Sundaresan & Wallwork (1972c)
Diéthylcyclohexylammonium (forme II)	1:2	0.013	0.068	(A) 0.01 (B) 0.80	0.05 1.07	0.03 0.94	Chasseau <i>et al.</i> (1977)
TEA	1:2	0.013	0.123	(A) 0.17 (B) 0.65	0.43 1.02	0.30 0.84	Kobayashi, Ohashi, Marumo & Saito (1970)

de 1 (transfert de charge total) comme on s'y attend pour ce sel d'ion-radical.

D'une manière générale, d'ailleurs, le transfert de charge apparaît total, sauf bien entendu dans le cas du TTF et de complexes tels que ceux du naphthalène et du *p*-terphényle. Ces complexes, qui présentent un transfert faible (<0.2 électron) sont à empilement mixte (ADAD); et leur état fondamental est généralement considéré comme non ionique (Soos, 1974). Cependant, si tous les complexes à ionicité faible semblent présenter un empilement mixte, la réciproque n'est pas vraie: le sel simple de TMPD par exemple est totalement ionique.

Le Tableau 1 fait apparaître deux autres cas particuliers que nous allons examiner plus en détail: celui du NMP-TCNQ et des sels de morpholinium.

NMP-TCNQ

Le cation *N*-méthylphénazinium (Fig. 2) forme avec le TCNQ deux types de composés de même stoechiométrie 1-1: l'un est hautement conducteur (I), 'métallique' au-dessus de 200 K, et l'autre semi-conducteur (II) (Coleman, Khanna, Garito, Heeger & Morosin, 1972). Les premiers modèles proposés pour expliquer les propriétés remarquables de la forme I considéraient l'empilement TCNQ⁻ comme totalement ionique (Epstein, Etemad, Garito & Heeger, 1972). Il a été récemment suggéré (Torrance, Scott & Kaufman, 1975) que le transfert de charge pourrait être incomplet, avant que Butler, Wudl & Soos (1975) l'estiment à 0,94 par l'interprétation de mesures de RMN, et Ukrainskii, Klymenko & Ovchinnikov (1977) l'obtiennent inférieur à 0,5 par des calculs d'énergie de

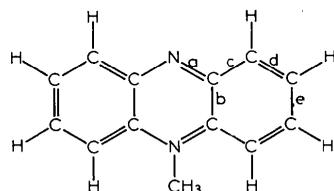


Fig. 2. Structure moléculaire du NMP.

Tableau 2. Comparaison des longueurs de liaison de la phénazine neutre et de l'ion NMP des composés NMP-TCNQ (formes I et II)

Liaison	Phénazine neutre	NMP (I)	NMP (II)
<i>a</i>	1,343	1,361	1,383
<i>b</i>	1,431	1,428	1,393
<i>c</i>	1,421	1,402	1,399
<i>d</i>	1,356	1,362	1,379
<i>e</i>	1,408	1,406	1,378

Madelung. Notre méthode basée sur les longueurs de liaison fournit la valeur de 0,42.

S'il en est bien ainsi, environ un NMP sur deux posséderait un nombre impair d'électrons et l'empilement de cations contribuerait donc de façon non négligeable au paramagnétisme du composé. Il est à noter d'ailleurs que cette contribution pourrait être très différente d'un paramagnétisme de Curie, car l'écartement entre NMP est faible (3,36 Å) et donc une interaction importante entre spins est possible.

En outre, un transfert de charge partiel (comparable à celui de TTF-TCNQ) explique qualitativement la grande conductivité de ce sel, du fait de la réduction des répulsions coulombiennes.

La forme II, qui est à empilement mixte, présenterait un transfert presque double du précédent mais cependant non total (0,70) (Tableau 1). Les propriétés magnétiques de cette forme mériteraient par conséquent d'être étudiées.

L'examen des longueurs de liaison du cation NMP vient renforcer l'hypothèse d'un transfert de charge inférieur dans la forme I. En effet, si l'on examine (Tableau 2) les liaisons *a*, *b*, *c*, *d* et *e* (Fig. 2) de la phénazine qui apparaît non ionique dans le complexe phénazine-TCNQ (Goldberg & Shmueli, 1973), et du *N*-méthyl-phénazinium I (Fritchie, 1966) et II (Morosin, 1976) on voit que les longueurs de liaisons de la forme I sont dans tous les cas intermédiaires entre celles de la forme neutre et de la forme II. Quand la charge augmente, les liaisons *a* et *d* s'allongent tandis que *b*, *c* et *e* deviennent plus courtes. C'est la liaison *a* qui varie le plus (+0,040 Å).

Morpholinium

On connaît plusieurs sels morpholinium–TCNQ de stoechiométrie différente. Les structures du sel 1:1 et du sel 2:3 ont été étudiées (Sundaresan & Wallwork, 1972*a–e*) et l'examen du Tableau 1 montre que l'on aboutit à un transfert de charge de 1,29 e dans le cas du sel simple. Le sel 2:3 est constitué de deux TCNQ (*B*) portant chacun 0,98 e et un TCNQ (*A*) portant 0,46 e, soit un transfert de 1,21 e par morpholinium. Ces chiffres peuvent évidemment être erronés, reflétant l'imperfection de la méthode, mais, si on les admet, ils signifient que, quelle que soit la stoechiométrie, chaque morpholinium cède plus d'un électron (1,25 en moyenne).

Dans le cas du sel simple, cela voudrait dire que, formellement, un TCNQ sur quatre serait un dianion TCNQ^{2-} . Aucune observation de ce genre n'a encore été faite. Cependant, des mesures magnétiques et d'effet Mössbauer semblent montrer (Flandrois & Brunot, 1976) qu'une proportion identique de dianions existe dans le sel $\text{Fe}(\text{TCNQ})_2$.

Par ailleurs, le déficit électronique des ions morpholinium les rendrait paramagnétiques. Cette remarque est peut-être à rapprocher de l'observation par Bailey & Chesnut (1969) d'une raie centrale dans le spectre RPE d'excitons triplets des composés du morpholinium, anormale à la fois par son intensité et son comportement thermique.

Liaison hydrogène et répartition de la charge

Certaines structures font apparaître des liaisons N–H...N courtes (2,9 à 3,0 Å) entre le cation et le TCNQ. Si un composé possède deux TCNQ non équivalents dont l'un seulement contracte une telle liaison, c'est le TCNQ lié qui est le plus chargé. Ainsi les $\text{TCNQ}(\text{B})$ des composés $(\text{TMA})_2(\text{TCNQ})_3$, $(\text{morpholinium})_2(\text{TCNQ})_3$, $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$, (diéthylcyclohexylammonium)(TCNQ) et (diéthylcyclohexylammonium)(TCNQ)₂ (formes I et II) qui sont liés avec le cation, sont les plus chargés (Tableau 1).

Il ne semble pas y avoir de relation évidente entre la force de la liaison et l'excès de charge. Néanmoins l'existence d'une liaison hydrogène entraîne une localisation de la charge, ce qui est préjudiciable à une conductivité élevée. L'un des critères d'obtention de composés très conducteurs pourrait donc être que le cation ne puisse engager de liaison hydrogène avec le TCNQ. Cependant, la réciproque n'est pas vraie: on peut, en l'absence de liaison hydrogène, observer une localisation des charges et donc des propriétés semi-conductrices.

Rotation des groupements $\text{C}(\text{CN})_2$ et importance de la charge

Les études structurales montrent souvent que la molécule de TCNQ n'est pas plane et qu'en particulier les groupements $\text{C}(\text{CN})_2$ présentent une rotation de quelques degrés autour de la liaison *c*. Il est logique de supposer que la rotation est d'autant plus faible que le caractère quinonique est plus marqué, c'est-à-dire que la liaison *c* est plus courte (charge plus faible).

C'est bien ce que l'on observe effectivement. L'examen d'un grand nombre de structures (une vingtaine parmi les plus précises) montre que: en-dessous de $c = 1,410$ Å, la rotation est faible, toujours inférieure à 2° ; au-dessus de $c = 1,410$ Å, la rotation s'accroît avec la longueur de liaison et peut atteindre une valeur de 6° .

Cependant, une liaison *c* longue n'entraîne pas forcément une rotation importante des groupements $\text{C}(\text{CN})_2$.

Paramètres structuraux et composantes du tenseur d'interaction dipolaire spin–spin

Un certain nombre de complexes du TCNQ présentent un spectre de RPE caractéristique d'excitons triplets (structure fine). Les composantes du tenseur d'interaction dipolaire entre deux spins portés par les ions-radicaux R_1 et R_2 peuvent s'écrire (Carrington & McLachlan, 1967) dans un référentiel (*x**y**z*) quelconque:

$$D_{pq} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \sum_{\substack{i \in R_1 \\ j \in R_2}} \rho_i \rho_j (r_{ij}^2 \delta_{pq} - 3 p_{ij} q_{ij}) r_{ij}^{-5}$$

où, *p, q* = *x, y, z*; *g* est le facteur de Landé, β le magnéton de Bohr; ρ_i et ρ_j sont les densités de spins sur les sites *i* et *j* des radicaux R_1 et R_2 respectivement et r_{ij} est la distance séparant les sites *i* et *j*.

Connaissant la structure cristallographique, la répartition des spins entre les différents ions-radicaux (ce que peut donner notre méthode) et la distribution de spins sur les différents atomes d'un même ion-radical (qui peut être obtenue théoriquement), il est donc possible de calculer *a priori* les composantes D_{pq} . Après diagonalisation, les paramètres de structure fine *D* et *E* s'obtiennent à partir des valeurs principales D_1 , D_2 et D_3 par: $D = \frac{1}{2}(D_1 + D_2) - D_3$ et $E = -\frac{1}{2}(D_1 - D_2)$ (la trace du tenseur est nulle).

Malheureusement les densités de spin sont obtenues par des calculs approchés d'orbitales moléculaires et les résultats diffèrent suivant la méthode utilisée. Les valeurs de *D* et *E* calculées varient alors dans de grandes proportions (Silverstein & Soos, 1976; Flandrois & Boissonade, 1977).

Nous nous contenterons par conséquent de mettre en évidence une corrélation entre, d'une part les paramètres *D* et *E* expérimentaux et, d'autre part la quantité de charge (ou de spin) μ portée par deux

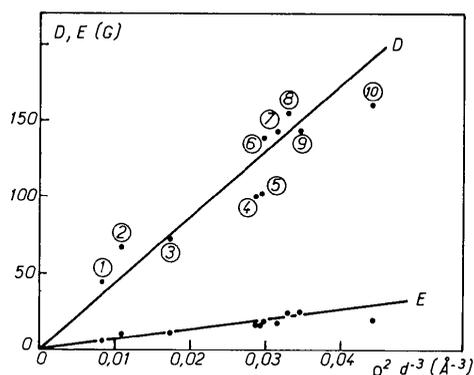


Fig. 3. Corrélation entre les paramètres D et E (en gauss) du tenseur d'interaction dipolaire et la quantité de spin ρ portée par deux TCNQ distants de d (Å). Les chiffres se rapportent aux différents composés étudiés (voir texte).

TCNQ voisins et la distance d qui les sépare dans le cristal. En première approximation, D et E doivent être proportionnels à $(\rho^2 d^{-3})$.

Nous avons examiné tous les composés présentant un spectre RPE d'excitons triplets dont la structure cristalline a été étudiée. Il en existe dix qui sont (la référence se rapporte à la détermination expérimentale de D et E): (1) TEA(TCNQ)₂ (Flandrois, Amiell, Carmona & Delhaes, 1975), (2) méthyl triphényl phosphonium(TCNQ)₂(forme I) (Chesnut & Phillips, 1961), (3) di-(*N*-pyridinium méthyl)benzène(TCNQ)₄ (Silverstein & Soos, 1976), (4) Cs₂(TCNQ)₃ (Chesnut & Arthur, 1962), (5)(morpholinium)₂(TCNQ)₃ (Bailey & Chesnut, 1969), (6) (diéthyl-*N*-méthyl-cyclohexylammonium)(TCNQ) (Flandrois, Delhaes, Choukroun & Amiell, 1977), (7) Rb(TCNQ) (forme I) (Hibma, Dupuis & Kommandeur, 1972), (8) triméthylbenzimidazolium(TCNQ) (Hibma *et al.*, 1972), (9) méthyl-*N*-méthyl-benzimidazolium(TCNQ) (Hibma *et al.*, 1972), (10) morpholinium(TCNQ) (Bailey & Chesnut, 1969).

Pour chaque composé, nous avons considéré les deux TCNQ les plus chargés* (Tableau 1) et la distance d qui les sépare dans le cristal. La Fig. 3 montre qu'en première approximation les valeurs expérimentales de D et E sont bien proportionnelles à $(\rho^2 d^{-3})$.

Conclusion

Nous pensons avoir montré clairement que la quantité du transfert de charge peut être appréciée à partir de longueurs de liaisons mesurées. Une telle étude ne pouvait être menée à bien avant qu'un grand nombre de structures cristallines soient déterminées avec une

* Dans le cas de TEA(TCNQ)₂, au lieu de la valeur de ρ du Tableau 1, nous avons pris $\rho = 0,55$, valeur résultant de mesures structurales récentes plus précises (Filhol, 1976).

bonne précision. Fort heureusement, depuis quelques années, plusieurs équipes de cristallographes travaillent efficacement pour obtenir des données structurales sans lesquelles l'interprétation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique ou la susceptibilité magnétique est hasardeuse.

La détermination de l'importance du transfert de charge et de la répartition de cette charge sur les différentes molécules de TCNQ est maintenant possible d'une manière simple et rapide. Il reste à définir comment se répartissent charge et spin sur les différents sites moléculaires du TCNQ, répartition que les études structurales seules ne peuvent fournir. C'est un problème que nous aborderons dans une publication ultérieure (Flandrois & Boissonade, 1977).

Références

- ANDRÉ, J. J., BIEBER, A. & GAUTIER, F. (1976). *Ann. Phys.* **1**, 145–256.
- ASHWELL, G. J., ELEY, D. D., FLEMING, R. J., WALLWORK, S. C. & WILLIS, M. R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2948–2952.
- ASHWELL, G. J., ELEY, D. D., WALLWORK, S. C. & WILLIS, M. R. (1975). *Proc. Roy. Soc.* **A343**, 461–475.
- ASHWELL, G. J., WALLWORK, S. C., BAKER, S. R. & BERTHIER, P. I. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1174–1178.
- BAILEY, J. C. & CHESNUT, D. B. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 5118–5128.
- BUTLER, M. A., WUDEL, F. & SOOS, Z. G. (1975). *Phys. Rev. (B)*, **12**, 4708–4719.
- CARRINGTON, A. & McLACHLAN, A. D. (1967). *Introduction to Magnetic Resonance*. New York: Harper and Row.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAuw, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1434–1437.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAuw, C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3262–3266.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAuw, C. (1977). A paraître.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAuw, C. & JAUD, J. (1973a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 661–664.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAuw, C. & JAUD, J. (1973b). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 751–753.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAuw, C. & SCHVOERER, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 1491–1493.
- CHESNUT, D. B. & ARTHUR, P. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 2969–2975.
- CHESNUT, D. B. & PHILLIPS, W. D. (1961). *J. Chem. Phys.* **35**, 1002–1012.
- COLEMAN, L. B., KHANNA, S. K., GARITO, A. F., HEEGER, A. J. & MOROSIN, B. (1972). *Phys. Lett. (A)*, **42**, 15–16.
- COMÈS, R., SHAPIRO, S. M., SHIRANE, G., GARITO, A. F. & HEEGER, A. J. (1975). *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1518–1521.
- COPPENS, P. (1975). *Phys. Rev. Lett.* **35**, 98–100.
- DENOYER, F., COMÈS, R., GARITO, A. F. & HEEGER, A. J. (1975). *Phys. Rev. Lett.* **35**, 445–447.
- DUPUIS, P., FLANDROIS, S. & NÉEL, J. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **269**, 1091–1094.
- EIHRENFREUND, E. & GARITO, A. F. (1976). *Solid State Commun.* **19**, 815–816.

- EPSTEIN, A. J., ETEMAD, S., GARITO, A. F. & HEEGER, A. J. (1972). *Phys. Rev. (B)*, **5**, 952-977.
- EPSTEIN, A. J., LIPARI, N. O., NIELSEN, P. & SANDMAN, D. J. (1975). *Phys. Rev. Lett.* **34**, 914-917.
- FILHOL, A. (1976). Communication privée.
- FLANDROIS, S., AMIELL, J., CARMONA, F. & DELHAES, P. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 287-290.
- FLANDROIS, S. & BOISSONADE, J. (1977). A paraître.
- FLANDROIS, S. & BRUNOT, B. (1976). Résultats non publiés.
- FLANDROIS, S., DELHAES, P., CHOUKROUN, M. L. & AMIELL, J. (1977). A paraître.
- FRITCHIE, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 892-898.
- FRITCHIE, C. J. & ARTHUR, P. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 139-145.
- GOLDBERG, I. & SHMUELI, U. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 139-145.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778-791.
- GROBMAN, W. D., POLLAK, R. A., EASTMAN, D. E., MAAS, E. T. & SCOTT, B. A. (1974). *Phys. Rev. Lett.* **32**, 534-537.
- HANSON, A. W. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 610-613.
- HANSON, A. W. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 768-778.
- HERBSTEIN, F. H. (1971). *Perspectives in Structural Chemistry*, édité par J. D. DUNITZ & J. A. IBERS, Vol. 4, pp. 166-395. New York: John Wiley.
- HIBMA, T., DUPUIS, P. & KOMMANDEUR, J. (1972). *Chem. Phys. Lett.* **15**, 17-20.
- HOEKSTRA, A., SPOELDER, T. & VOS, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 14-25.
- KAGOSHIMA, S., ANZAI, H., KAJIMURA, K. & ISHIGURO, T. (1975). *J. Phys. Soc. Japan*, **39**, 1143-1144.
- KISTENMACHER, T. J., PHILLIPS, T. E. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763-768.
- KLYMENKO, V. E., KRIVNOV, V. Y., OVCHINNIKOV, A. A., UKRAINSKY, I. I. & SHVETS, A. F. (1975). *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **69**, 240-249.
- KOBAYASHI, H. (1973). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2945-2949.
- KOBAYASHI, H., DANNO, T. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2693-2699.
- KOBAYASHI, H., OHASHI, Y., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 459-467.
- KONNO, M. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2815-2824.
- KONNO, M. & SAITO, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1294-1299.
- KONNO, M. & SAITO, Y. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2007-2012.
- KWAK, J. F., BENI, G. & CHAIKIN, P. M. (1976). *Phys. Rev. (B)*, **13**, 641-646.
- LISENSKY, G. C., JOHNSON, C. K. & LEVY, H. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2188-2197.
- LONG, R. E., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 932-939.
- MCPHAIL, A. T., SEMENIUK, G. M. & CHESNUT, D. B. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2174-2179.
- MOROSIN, B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1176-1180.
- PACAUT, A. (1976). Communication privée.
- SHAANAN, B., SHMUELI, U. & RABINOVICH, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2574-2580.
- SILVERSTEIN, A. J. & SOOS, Z. G. (1976). *Chem. Phys. Lett.* **39**, 525-530.
- SOOS, Z. G. (1974). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25**, 121-153.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972a). *Acta Cryst.* **B28**, 491-497.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 1163-1169.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972c). *Acta Cryst.* **B28**, 2474-2480.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972d). *Acta Cryst.* **B28**, 3065-3074.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972e). *Acta Cryst.* **B28**, 3507-3511.
- TORRANCE, J. B., SCOTT, B. A. & KAUFMAN, F. B. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 1369-1373.
- TORRANCE, J. B. & SILVERMAN, B. D. (1977). *Phys. Rev. (B)*, **15**, 788-801.
- UKRAINSKI, I. I., KLYMENKO, V. E. & OVCHINNIKOV, A. A. (1977). A paraître.