

Evolution en Fonction de la Température (100 à 300 K) de la Structure du Complexe Mixte de la Triméthylamine avec le Tétracyano-7,7,8,8 *p*-Quinodiméthane et l'Iode: $\text{TMA}^+ \cdot \text{TCNQ}^{2/3-} \cdot (\text{I}_3^-)_{1/3}$

PAR A. FILHOL,* M. ROVIRA, C. HAUW, J. GAULTIER ET D. CHASSEAU

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, LA CNRS n° 144, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

ET P. DUPUIS

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, ERA CNRS n° 23, ENSIC, 1 rue Grandville, 54000 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 4 septembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract

The crystal structures of $\text{TMA}^+ \cdot \text{TCNQ}^{2/3-} \cdot (\text{I}_3^-)_{1/3}$ at 300, 250, 210, 170 and 100 K have been determined from X-ray diffraction measurements on single crystals. The lattice is monoclinic, space group $C2/m$, with $Z = 4$. The cell-dimensions at 300 K are $a = 20.353$ (9), $b = 6.456$ (5), $c = 13.922$ (7) Å, $\beta = 115.20$ (6)°. The iodine atoms are stacked in columns parallel to **b**; the TMA molecule allows a mirror-symmetry plane, and the TCNQ molecule lies in the mirror. Therefore, the stacking of TCNQ molecules is strictly regular with spacing $d = 3.23$ Å at 300 K and $d = 3.18$ Å at 100 K. Strong diffuse scattering has been observed by means of photographic methods and interpreted in terms of one-dimensional disorder in the iodine columns. No evidence of a structural change at 150 K could be found, although, at this temperature, anomalies in several physical properties of this compound have been clearly observed by some authors.

Introduction

Le sel de l'anion radical mixte TCNQ–iode et du cation diamagnétique triméthylammonium (TMA) est le premier élément d'une nouvelle famille de sels du TCNQ dont la plupart ont un comportement métallique (Dupuis, Flandrois, Delhaes & Coulon, 1978). Dans ceux-ci l'halogène, présent sous forme d'ions I_3^- , s'organise en chaînes linéaires. Ce caractère les rapproche d'autres complexes tel le tétrathiotétracène–iode ($\text{TTT}_2\text{-I}_3$) (Smith & Luss, 1977) ou le tétraséno-tétracène–iode ($\text{TSeT}_2\text{-I}_3$) (Hilti, Mayer & Rihs, 1978)

qui manifestent d'exceptionnelles propriétés électriques.

Les propriétés physiques du $\text{TMA}\text{-TCNQ-I}$ ont été étudiées par Delhaes *et al.* (1977) sur des échantillons préparés par ces auteurs.

– La conductivité électrique† mesurée dans le domaine de température 100–300 K est caractéristique d'un comportement semi-conducteur. Elle dépend fortement de la qualité des échantillons et n'excède pas $2,0 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ dans les meilleurs cas. L'énergie d'activation présente une singularité à 150 K; elle est de 0,05 eV au-dessus et de 0,15 eV au-dessous de cette température.

– Le paramagnétisme (susceptibilité statique d'échantillons polycristallins et RPE sur monocristaux) est pratiquement constant entre 350 et 150 K ($\chi_n \approx 5,3 \times 10^{-4} \text{mol}^{-1}$), puis décroît de façon exponentielle jusqu'à 20 K, après quoi la composante de Curie est prépondérante.

– Les mesures de chaleur spécifique, ainsi que les travaux de Miane (1977) sur la permittivité‡ et la conductivité hyperfréquence, confirment l'existence d'une singularité au voisinage de 150 K. Ces dernières mesures montrent que l'environnement diélectrique dans le cristal est unidimensionnel au-dessus de 150 K (à 300 K $\epsilon_{||} = 400$, $\epsilon_{\perp} = 10$) et tridimensionnel au-dessous (à 100 K $\epsilon_{||} = 10$, $\epsilon_{\perp} = 10$).

Il est à noter que, plus récemment, Abokowitz, Epstein, Griffiths, Miller & Slade (1977) ont observé, sur des échantillons de leur fabrication, un comportement de type métallique au-dessus de 240 K. L'anisotropie de conductivité à 300 K est $\sigma_{||}/\sigma_{\perp} \sim 400$. Ces auteurs signalent aussi une anomalie à 160 K du même type que celle décrite par Delhaes *et al.* (1977).

† Les laques d'argent, de platine, de graphite ont été utilisées avec des résultats comparables.

‡ Cette propriété présente d'autres singularités à 245 et 130 K.

* Adresse actuelle: Institut Laue–Langevin (ILL), 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble CEDEX, France.

L'évolution des propriétés structurales de ce matériau de 100 à 300 K fait l'objet de cet article.

Partie expérimentale

Préparation

Le complexe a été préparé selon la méthode classique de Melby, Harder, Hertler, Mahler, Benson & Mochel (1962). La réduction de la molécule de TCNQ par l'iodure de triméthylammonium, tous deux en solution dans le tétrahydrofurane (THF), ne conduit pas au sel de stoechiométrie 1/2 comme il est habituel mais à une association saline où l'iode est présent. Celle-ci, très facilement soluble dans le THF, est recristallisée dans l'acétonitrile sous forme de fines aiguilles de couleur verte. L'analyse élémentaire conduit à lui attribuer la formule brute $(TMA-TCNQ-I)_n$.

Données cristallographiques

Les diagrammes de Weissenberg ont mis en évidence les conditions d'extinction des groupes d'espace $C2$, Cm , $C2/m$ du système monoclinique. La détermination de la structure a conduit à retenir le groupe centrosymétrique $C2/m$.

Les paramètres de maille (Fig. 1, Tableau 1) ont été calculés à partir des positions de réflexions de Bragg repérées au diffractomètre automatique. Les dimensions de la maille sont compatibles avec la présence de quatre groupes TMA-TCNQ-I dans la maille ($Z = 4$) et confirment donc la stoechiométrie proposée au paragraphe précédent.

Les cristaux se présentent sous la forme de prismes allongés selon l'axe cristallographique b . Les axes a et c définissent les plans de section droite (Fig. 2).

Les techniques photographiques ont montré la présence d'une forte diffusion diffuse.

Clichés de cristal tournant (rayons X, de 100 à 300 K). On observe la présence de strates diffuses intenses, distantes exactement de $\frac{2}{3}$ de b^* ; aucun écart à la commensurabilité n'est décelable. Neuf strates ont été

enregistrées sous incidence oblique (40°). Sur chacune d'elle l'intensité varie de façon monotone. Les intensités sont différentes d'une strate à l'autre, en particulier celle de la strate équatoriale est nulle. Elles restent dans le même rapport de 100 à 300 K.

Clichés de Laue monochromatique (rayons X, 300 K). Les strates diffuses n'ont plus une intensité uniforme mais modulée. Les strates situées en $3n(\frac{2}{3}b^*)$

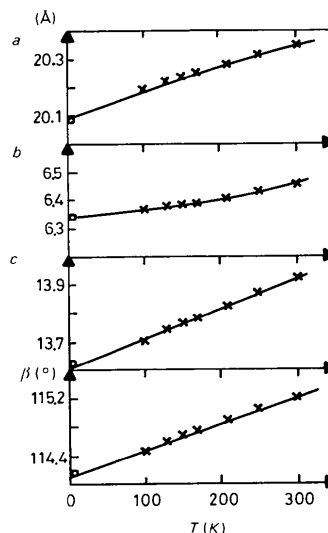


Fig. 1. Evolution en fonction de la température des paramètres de maille. [Valeurs mesurées par diffraction des rayons X sur poudre (\square), sur monocristaux (\times).]

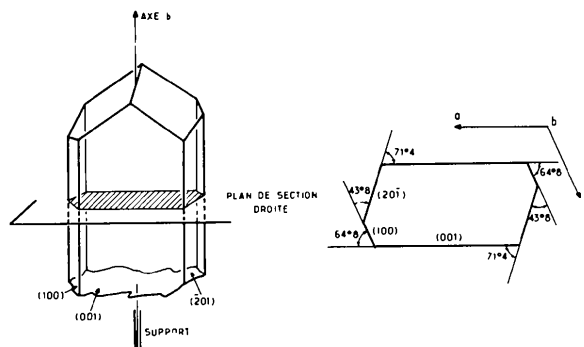


Fig. 2. Faciès cristallin.

Tableau 1. Evolution des paramètres cristallographiques

Les écarts types sont de 0,009; 0,005; et 0,007 Å respectivement pour a , b et c , $0,06^\circ$ pour β .

	300 K	250 K	210 K	170 K	150 K	130 K	100 K	4 K (Rayons X, poudre)
a (Å)	20,353	20,317	20,282	20,253	20,240	20,214	20,196	20,094
b (Å)	6,456	6,431	6,408	6,390	6,382	6,375	6,365	6,340
c (Å)	13,922	13,870	13,824	13,784	13,764	13,739	13,703	13,625
β (°)	115,20	115,06	114,90	114,75	114,68	114,59	114,46	114,13
V (Å ³)	1655,2	1641,6	1629,7	1620,0	1615,5	1609,9	1603,4	1584,1
ρ_c (Mg m ⁻³)	1,570	1,583	1,594	1,604	1,608	1,614	1,620	1,640

sont d'aspect plus diffus que celles situées en $(3n + 1)(\frac{2}{3}b^*)$ et les positions relatives des maxima d'intensité sur ces deux familles de strates présentent un décalage proportionnel à a^* (Fig. 3a).

Clichés de Laue monochromatique (neutrons, instrument D12, ILL, 300 K). Des monocristaux et des assemblages de cristaux orientés de TMA-TCNQ-I non deutérié ont été utilisés. Malgré des temps de pose de plus de 48 h, aucune strate diffuse n'a pu être mise en évidence. La diffusion incohérente des neutrons par l'hydrogène interdit des temps de pose plus longs.

Tableau 2. *Facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c) des strates diffuses*

$n(nb^*)$	F_o	F_c
0	0	0
$\frac{2}{3}$	13,7	17,0
$\frac{4}{3}$	21,9	22,4
2	17,4	18,6
$\frac{8}{3}$	42,8	44,6
$\frac{10}{3}$	29,9	28,9
4	19,6	19,0
$\frac{14}{3}$	51,2	51,7
$\frac{16}{3}$	21,5	21,8
6	27,4	27,8

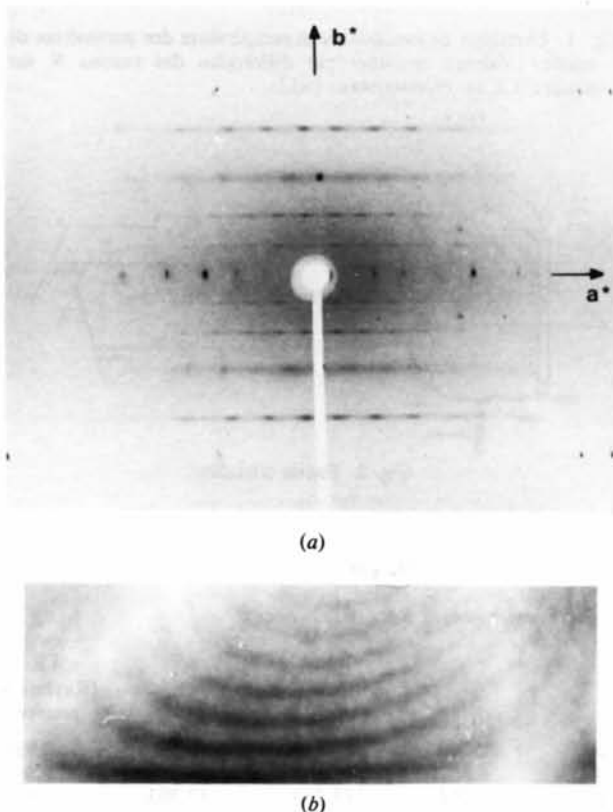


Fig. 3. Diffusion diffuse. (a) Diagramme de Laue monochromatique à 300 K. Le faisceau incident est parallèle à c^* . (b) Diagramme de Weissenberg, strate $\frac{2}{3}b^*$ (300 K).

Clichés de Weissenberg (rayons X, 300 K). L'analyse de la strate diffuse la plus intense ($\frac{2}{3}b^*$) montre que la modulation des strates n'est fonction que de a^* . En effet on observe des lignes diffuses, de même intensité, parallèles à c^* et espacées de $2a^*$ (Fig. 3b).

Les valeurs relatives des intensités des strates diffuses ont été mesurées par comparaison visuelle des densités de noircissement à l'aide d'une échelle étalon. Les corrections de polarisation, de Lorentz et d'absorption ($\mu = 15,5 \text{ mm}^{-1}$) ont été effectuées pour obtenir les facteurs de structure correspondants (Tableau 2). Ce relevé du profil des strates dans la direction b^* a été fait sur un microdensitomètre Joyce.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées aux rayons X, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, sur un diffractomètre semi-automatique Stoe équipé d'un dispositif cryogénique (Renaud & Fourme, 1967) à jet d'azote gazeux. Le balayage sur les pics de Bragg a été effectué par rotation ω du cristal avec des temps de comptage identiques sur le bruit de fond et sur le pic. Deux cristaux de dimensions approximativement $0,1 \times 0,1 \times 1 \text{ mm}$ ont été utilisés pour mesurer les structures à 300, 250, 210, 170 et 100 K. Une correction d'absorption expérimentale a été effectuée.

Des mesures de diffusion élastique des neutrons ($\lambda = 1,0219 \text{ \AA}$) ont été effectuées, à 300 K, sur le diffractomètre automatique quatre-cercles D8 de l'Institut Laue-Langevin, à partir d'un monocristal de TMA-TCNQ-I hydrogéné, de dimensions $0,1 \times 0,4 \times 4 \text{ mm}$. Les intensités ont été enregistrées par balayage pas à pas de l'angle ω . Malgré des conditions de flux et de résolution satisfaisantes, la collecte n'a pas été poursuivie au-delà de $\sin \theta/\lambda = 0,41 \text{ \AA}^{-1}$. Ces mesures ont cependant permis de confirmer les règles d'extinction systématique déduites des observations faites aux rayons X et d'obtenir les intensités de 388 réflexions indépendantes non nulles.

Pour l'ensemble de ce travail, les facteurs de diffusion des atomes de carbone, d'azote et d'iode sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les facteurs de diffusion des atomes d'hydrogène sont ceux donnés par Stewart, Davidson & Simpson (1965). La diffusion anormale de l'iode a été prise en considération lors des affinements des données de la diffraction des rayons X. Les longueurs de Fermi (10^{-11} mm) sont C 0,665; N 0,938; I 0,52; H -0,378.

Structure cristalline à 300 K

Structure statistique

Décrite pour la première fois de façon succincte par Cougrand (1976) et Cougrand *et al.* (1976), elle a été déduite de l'analyse de la fonction de Patterson, ponctualisée par l'utilisation des carrés des facteurs de structure normalisés E^2 . Les atomes d'iode sont

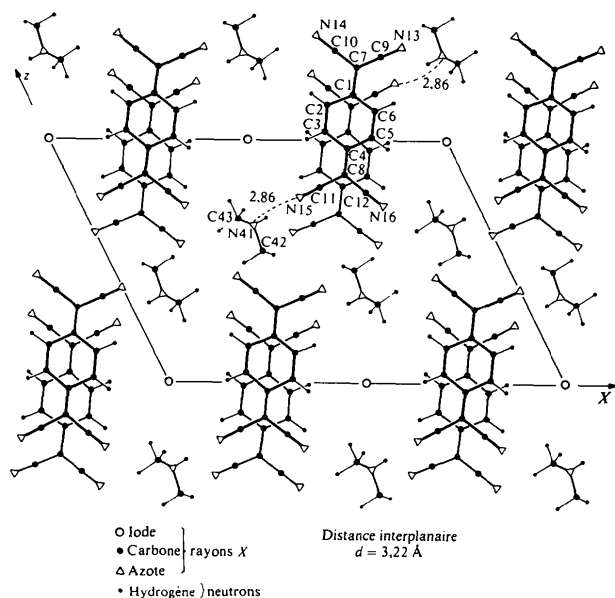


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à b .

répartis en colonnes régulières parallèles à l'axe b et espacées de $a/2$ selon x et de c selon z . Ils sont distants de $b/2$ et sont sensiblement en cote $y = \frac{1}{4}$. Les autres atomes ont été localisés sans ambiguïté, les maxima de la fonction de Patterson donnant directement l'image de la structure.

Tous les atomes des molécules de TCNQ sont dans les plans xOz et $x\frac{1}{2}z$; les molécules de TMA sont symétriques par rapport à ces plans. La répartition des valeurs E indiquant l'existence d'un centre de symétrie, le groupe d'espace $C2/m$ a été retenu. (Les groupes Cm ou $C2$ pourraient être choisis, cela exigerait la présence soit de deux TCNQ indépendants, soit de deux atomes d'iode indépendants. Ce point sera discuté ultérieurement.)

L'affinement de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrés en minimisant $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ avec $w^{1/2} = 1$ si $F_o < P_1$ et $w^{1/2} = P_1/F_o$ si $F_o > P_1$; $P_1 \approx F_o(\text{max.})/3$. Le facteur de confiance final est $R = 0,053$.

Les longueurs de liaisons et les angles de valence sont rassemblés dans la première colonne des Tableaux 5 et 6. La projection de la structure selon y est donnée à la Fig. 4.

Les TCNQ, situés sur les miroirs, sont homologues par les axes 2_1 ; ils forment des colonnes régulières avec une distance interplanaire de 3,23 Å et un mode de recouvrement classique.

Les atomes d'iode se répartissent régulièrement sur les axes binaires, également à une distance de 3,23 Å; ils présentent une agitation thermique très importante dans cette direction ($U_{22} = 0,144 \text{ Å}^2$). Ces colonnes d'iode alternent avec celles de TCNQ suivant la direction x , sans interagir fortement avec elles.

De plus, il existe une liaison hydrogène ($d = 2,86 \text{ Å}$) entre chaque cation TMA et un groupement nitrile de chaque anion TCNQ. Il est à noter à ce propos que la deutériation de cette seule liaison fait passer la température de l'anomalie de chaleur spécifique de 150 à 159 K (Flandrois, Coulon, Delhaes & Dupuis, 1979).

Ces coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes ont, ensuite, été affinés à partir des intensités de diffusion élastique des neutrons. A ce stade ($R = 0,26$) les atomes d'hydrogène du TCNQ puis ceux du TMA ont été aisément localisés à l'aide de synthèses de Fourier-différence. Etant donné la faible nombre de données disponibles (388 réflexions pour 29 atomes) seuls les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène du TMA ont été affinés de façon anisotrope. Le facteur de confiance final est $R = 0,08$. A ce niveau de précision, ce calcul n'apporte d'informations nouvelles que pour les atomes d'hydrogène (Fig. 4 et Tableau 4b).

Analyse du désordre

La structure est le siège d'un désordre linéaire de direction b ; sa projection, parallèlement à cette direction, n'est pas affectée. Ceci est établi par la présence de plans de diffusion normaux à b^* .

Ce désordre est lié, essentiellement, à la répartition des atomes d'iode. En effet les diagrammes réalisés à l'aide des neutrons sont exempts de diffusion; d'autre part l'analyse radiocristallographique précédente a attribué au seul atome d'iode un facteur d'agitation thermique U_{22} anormalement élevé. Il existe une corrélation entre quelques chaînes d'iode dans la direction a comme le montre la modulation des intensités de diffusion diffuse. Il n'y a pas de corrélation dans la direction c . La longueur de cohérence des chaînes dans la direction b est de 100 Å environ.

L'interprétation des intensités des strates diffuses a été conduite en s'inspirant des travaux de Endres, Keller, Mégnamisi-Bélombé, Moroni, Pritzkow, Weiss & Comès (1976). Elle ne cherche pas à rendre compte de la différence d'aspect des strates.

Le modèle de désordre choisi fait appel à des chaînes constituées d'ions I_3^- , ions dont la présence a été

Tableau 3. Indices résiduels et nombre de réflexions observées en fonction de la température

Température	R	Nombre de réflexions
300 K (iode statistique)	0,053	1049
300	0,053	
250	0,061	872
210	0,053	1053
170	0,041	1041
100	0,060	1049

Tableau 4. *Coordonnées des atomes*

(a) Coordonnées des atomes en fraction de maille ($\times 10^4$) et écarts types. Pour chaque atome les valeurs à 300, 250, 210, 170 et 100 K sont données dans l'ordre.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C(1)	3225 (4)	0	1899 (5)	C(9)	4415 (5)	0	3472 (6)	N(16)	2614 (5)	0	-2711 (6)
	3240 (5)	0	1930 (8)		4410 (6)	0	3477 (8)		2622 (6)	0	-2724 (8)
	3229 (5)	0	1926 (7)		4416 (5)	0	3478 (7)		2617 (5)	0	-2725 (7)
	3232 (4)	0	1929 (5)		4421 (4)	0	3490 (5)		2607 (4)	0	-2742 (5)
	3235 (4)	0	1931 (7)		4418 (5)	0	3489 (7)		2611 (5)	0	-2757 (6)
C(2)	2451 (4)	0	1451 (6)	C(10)	3308 (5)	0	3727 (6)	N(41)	957 (4)	0	3525 (6)
	2456 (6)	0	1468 (8)		3313 (6)	0	3738 (8)		952 (6)	0	3542 (8)
	2457 (5)	0	1469 (7)		3324 (5)	0	3762 (7)		951 (4)	0	3533 (6)
	2456 (4)	0	1470 (5)		3321 (4)	0	3783 (6)		962 (4)	0	3533 (5)
	2454 (5)	0	1509 (7)		3336 (5)	0	3802 (7)		964 (4)	0	3529 (6)
C(3)	2047 (4)	0	368 (6)	C(11)	1226 (4)	0	-1944 (6)	C(42)	1085 (9)	0	4669 (8)
	2055 (5)	0	381 (8)		1230 (6)	0	-1932 (8)		1097 (11)	0	4679 (13)
	2053 (4)	0	394 (6)		1221 (5)	0	-1923 (7)		1100 (9)	0	4689 (10)
	2055 (4)	0	405 (5)		1221 (4)	0	-1932 (5)		1081 (6)	0	4671 (7)
	2051 (5)	0	408 (7)		1228 (5)	0	-1932 (6)		1077 (7)	0	4367 (8)
C(4)	2402 (4)	0	-331 (5)	C(12)	2346 (5)	0	-2150 (6)	C(43)	1256 (6)	1920 (16)	3263 (9)
	2410 (5)	0	-324 (7)		2342 (6)	0	-2137 (8)		1261 (8)	1933 (19)	3257 (12)
	2406 (4)	0	-327 (6)		2337 (5)	0	-2165 (7)		1269 (6)	1930 (17)	3270 (9)
	2399 (3)	0	-322 (5)		2349 (4)	0	-2143 (5)		1275 (4)	1927 (14)	3262 (6)
	2397 (5)	0	-325 (8)		2340 (5)	0	-2159 (7)		1274 (5)	1954 (14)	3260 (7)
C(5)	3185 (4)	0	138 (5)		5034 (5)	0	3823 (6)	I(50)	0	2514 (4)	0
	3180 (5)	0	122 (8)		5036 (6)	0	3838 (9)		0	2506 (5)	0
	3181 (4)	0	133 (7)	N(13)	5035 (5)	0	3836 (7)		0	2498 (5)	0
	3181 (4)	0	137 (6)		5037 (4)	0	3833 (6)		0	2505 (3)	0
	3187 (5)	0	134 (7)		5055 (5)	0	3868 (7)		0	2509 (3)	0
C(6)	3581 (4)	0	1206 (6)		3039 (5)	0	4298 (6)	I(51)	0	7026 (4)	0
	3582 (6)	0	1206 (8)		3045 (6)	0	4332 (8)		0	7048 (4)	0
	3569 (5)	0	1191 (7)	N(14)	3033 (5)	0	4342 (6)		0	7068 (4)	0
	3579 (3)	0	1208 (5)		3048 (4)	0	4366 (5)		0	7083 (3)	0
	3580 (5)	0	1221 (7)		3049 (5)	0	4389 (6)		0	7115 (3)	0
C(7)	3639 (4)	0	3013 (5)		611 (4)	0	-2368 (6)	I(52)	0	-2011 (4)	0
	3638 (6)	0	3009 (8)		605 (5)	0	-2362 (8)		0	-2034 (5)	0
	3636 (5)	0	3009 (6)	N(15)	598 (4)	0	-2366 (6)		0	-2059 (4)	0
	3640 (4)	0	3037 (5)		602 (3)	0	-2352 (5)		0	-2072 (3)	0
	3643 (5)	0	3050 (7)		599 (4)	0	-2350 (7)		0	-2096 (4)	0
C(8)	2008 (4)	0	-1424 (6)								
	2000 (5)	0	-1449 (9)								
	2003 (5)	0	-1432 (7)								
	2007 (4)	0	-1423 (5)								
	2007 (5)	0	-1405 (7)								

Tableau 4 (suite)

(b) Coordonnées des atomes d'hydrogène ($\times 10^4$) à 300 K (données neutrons)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(17)	2161 (12)	0	1973 (17)
H(18)	1463 (13)	0	29 (16)
H(19)	3474 (11)	0	-380 (17)
H(20)	4158 (12)	0	1522 (14)
H(44)	435 (12)	0	3110 (19)
H(45)	1702 (23)	0	5097 (30)
H(46)	865 (21)	1348 (50)	4787 (23)
H(47)	1128 (19)	1882 (74)	2451 (25)
H(48)	1834 (11)	1887 (65)	3693 (21)
H(49)	1006 (18)	3107 (80)	3453 (28)

Evolution structurale en fonction de la température

montrée par spectrométrie Raman (Abokowitz *et al.*, 1977). Le long d'une chaîne, les atomes d'iode sont repérés, par rapport aux positions statistiques précédemment définies, à l'aide de deux paramètres qui rendent compte, l'un (d_1) de la formation, l'autre (d_2) du glissement des ions.

Les facteurs de structure relatifs aux diverses strates diffuses ont été calculés, compte tenu des contributions des structures locale et statistique. Un affinement des valeurs d_1 et d_2 a été conduit, contrôlé par le calcul du facteur $R = \frac{\sum |F_D| - |F_0|}{\sum |F_0|}$, F_0 et F_D étant les facteurs de structure observés et calculés des strates diffuses. Les valeurs $d_1 = 0,23 \text{ \AA}$ et $d_2 = 0,08 \text{ \AA}$ ont été obtenues pour $R = 0,04$.

Le modèle choisi est donc satisfaisant et la formule du sel est $\text{TMA}^+ \cdot \text{TCNQ}^{2/3-} \cdot (\text{I}_3^-)_{1/3}$.

Les intensités de Bragg du $\text{TMA}^+ \cdot \text{TCNQ}^{2/3-} \cdot (\text{I}_3^-)_{1/3}$ ont été mesurées, aux rayons X, pour quatre températures (300, 250, 210, 170 K) au-dessus, et une température (100 K) au-dessous de la singularité mise en évidence à 150 K.

Affinement

Les affinements de ces cinq structures ont été conduits en prenant en compte l'existence d'ions I_3^- par l'introduction de trois atomes d'iode de paramètres de population $\frac{1}{3}$ et situés respectivement en cote y : $-\frac{1}{4} + d$,

$\frac{1}{4}, \frac{3}{4} - d$. Ce terme d rend compte du regroupement des atomes d'iode en ions I_3^- le long des chaînes et est donc assimilable au paramètre d_1 utilisé lors de l'analyse de la diffusion diffuse. La contribution du terme d_2 (petit devant d_1) au désordre est pris en compte, dans

Tableau 5. *Distances interatomiques* (Å)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	300 K (I statistique)	300 K	250 K	210 K	170 K	100 K
C(1)—C(2)	1,418 (11)	1,425 (12)	1,444 (16)	1,419 (14)	1,428 (11)	1,438 (15)
C(2)—C(3)	1,378 (9)	1,377 (11)	1,377 (16)	1,361 (12)	1,348 (9)	1,386 (12)
C(3)—C(4)	1,431 (10)	1,438 (11)	1,440 (16)	1,450 (12)	1,441 (10)	1,444 (14)
C(4)—C(5)	1,438 (10)	1,442 (11)	1,418 (17)	1,426 (13)	1,438 (11)	1,452 (15)
C(5)—C(6)	1,362 (9)	1,357 (10)	1,374 (15)	1,337 (12)	1,354 (10)	1,367 (12)
C(6)—C(1)	1,429 (10)	1,432 (10)	1,444 (16)	1,448 (14)	1,437 (11)	1,412 (13)
C(1)—C(7)	1,416 (9)	1,415 (10)	1,367 (15)	1,371 (12)	1,400 (9)	1,409 (12)
C(4)—C(8)	1,399 (9)	1,386 (10)	1,424 (15)	1,395 (12)	1,388 (9)	1,358 (13)
C(7)—C(9)	1,435 (12)	1,430 (13)	1,420 (16)	1,435 (14)	1,436 (11)	1,426 (15)
C(7)—C(10)	1,417 (11)	1,418 (12)	1,422 (15)	1,426 (14)	1,426 (11)	1,405 (14)
C(8)—C(11)	1,439 (12)	1,442 (13)	1,416 (16)	1,438 (15)	1,446 (12)	1,434 (15)
C(8)—C(12)	1,439 (11)	1,444 (12)	1,399 (16)	1,436 (14)	1,428 (11)	1,448 (14)
C(9)—C(13)	1,139 (13)	1,140 (14)	1,152 (19)	1,140 (15)	1,135 (12)	1,171 (15)
C(10)—C(14)	1,139 (12)	1,141 (13)	1,165 (17)	1,179 (14)	1,150 (11)	1,169 (14)
C(11)—N(15)	1,130 (11)	1,133 (13)	1,153 (17)	1,150 (14)	1,139 (11)	1,156 (14)
C(12)—N(16)	1,128 (12)	1,128 (13)	1,175 (17)	1,136 (14)	1,147 (11)	1,158 (13)
N(41)—C(42)	1,485 (13)	1,500 (14)	1,477 (20)	1,495 (15)	1,484 (12)	1,479 (13)
N(41)—C(43)	1,504 (11)	1,493 (9)	1,518 (15)	1,509 (9)	1,502 (7)	1,505 (10)
I(50)—N(41)	4,734 (6)	4,729 (7)	4,737 (10)	4,704 (8)	4,704 (6)	4,683 (7)
I(50)—C(42)	6,116 (10)	6,126 (10)	6,120 (16)	6,104 (12)	6,084 (9)	6,055 (10)
I(50)—C(43)	4,166 (10)	4,174 (11)	4,161 (15)	4,163 (12)	4,159 (8)	4,146 (8)
I(50)—C(1)	6,155 (7)	6,158 (8)	6,178 (11)	6,152 (11)	6,157 (8)	6,158 (9)
I(50)—I(51)		2,913 (3)	2,920 (4)	2,929 (3)	2,925 (3)	2,932 (3)
I(50)—I(52)		2,922 (4)	2,920 (4)	2,922 (3)	2,926 (3)	2,931 (3)
I(51)—I(52)		5,835 (4)	5,840 (4)	5,851 (4)	5,851 (3)	5,963 (3)

Tableau 6. *Angles de valence* (°)

Les écarts types sont données entre parenthèses.

	300 K (I statistique)	300 K	250 K	210 K	170 K	100 K
C(6)—C(1)—C(2)	118,9 (3)	119,2 (3)	117,1 (5)	116,7 (4)	117,4 (3)	119,6 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	121,2 (3)	120,8 (4)	121,0 (5)	121,9 (4)	122,1 (3)	119,3 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	119,9 (3)	120,1 (4)	120,6 (5)	120,3 (4)	120,7 (3)	121,4 (4)
C(3)—C(4)—C(5)	118,5 (3)	118,0 (3)	118,6 (5)	117,5 (4)	117,2 (3)	117,3 (4)
C(4)—C(5)—C(6)	121,0 (3)	121,4 (3)	120,9 (5)	121,3 (4)	121,6 (3)	120,7 (4)
C(5)—C(6)—C(1)	120,4 (3)	120,1 (4)	121,4 (5)	122,0 (4)	120,8 (3)	121,4 (4)
C(2)—C(1)—C(7)	121,1 (3)	120,6 (3)	121,1 (5)	121,9 (4)	121,3 (3)	119,1 (4)
C(6)—C(1)—C(7)	119,9 (3)	120,1 (3)	121,6 (5)	121,3 (4)	121,2 (3)	121,1 (4)
C(1)—C(7)—C(9)	121,1 (3)	121,2 (4)	121,8 (5)	122,3 (4)	120,8 (3)	120,2 (4)
C(1)—C(7)—C(10)	121,8 (3)	121,9 (4)	122,6 (5)	123,2 (4)	123,2 (3)	124,1 (4)
C(7)—C(9)—N(13)	179,0 (5)	178,8 (5)	178,7 (6)	179,0 (5)	178,9 (4)	180,0 (5)
C(7)—C(10)—N(14)	180,0 (4)	179,6 (5)	179,8 (6)	176,6 (5)	178,4 (4)	176,8 (5)
C(9)—C(7)—C(10)	117,0 (4)	116,7 (4)	115,4 (5)	114,4 (4)	115,8 (3)	115,5 (4)
C(3)—C(4)—C(8)	121,1 (3)	121,3 (4)	121,0 (5)	121,4 (4)	122,6 (3)	121,9 (5)
C(5)—C(4)—C(8)	120,3 (3)	120,5 (4)	120,2 (5)	121,0 (4)	120,1 (3)	120,6 (5)
C(4)—C(8)—C(11)	122,7 (3)	123,3 (4)	122,3 (5)	122,4 (4)	122,7 (3)	124,7 (5)
C(4)—C(8)—C(12)	122,2 (3)	122,9 (4)	121,2 (5)	122,6 (4)	122,5 (3)	123,0 (5)
C(11)—C(8)—C(12)	114,9 (3)	113,7 (4)	116,4 (5)	114,8 (4)	114,7 (3)	112,1 (4)
C(8)—C(11)—N(15)	177,7 (4)	178,9 (5)	177,4 (6)	176,4 (5)	178,7 (4)	179,5 (5)
C(8)—C(12)—N(16)	179,5 (4)	179,5 (5)	179,2 (6)	178,3 (5)	178,2 (4)	179,5 (5)
C(42)—N(41)—C(43)	110,9 (5)	110,7 (4)	111,1 (7)	110,0 (5)	111,3 (4)	111,0 (5)
C(43)—N(41)—C(43)	113,2 (5)	112,2 (5)	109,9 (7)	110,1 (5)	110,1 (4)	111,4 (5)

l'affinement, par les coefficients d'agitation thermique des atomes d'iode.

Les valeurs des facteurs de confiance R en fin d'affinement ainsi que le nombre de réflexions indépendantes qui ont été introduites dans le calcul sont reportées au Tableau 3. On remarquera que l'affinement de la structure à 300 K effectué en considérant soit l'iode statistique, soit l'ion I_3^- conduit au même R final ($R = 0,053$).

Les positions des atomes de carbone, d'azote et d'iode sont rassemblées au Tableau 4(a). La Fig. 5 montre les tracés ORTEP (Johnson, 1965) relatifs aux structures à 300 et 100 K.

Les distances interatomiques (Tableau 5) ont été calculées sans tenir compte des mouvements de libration moléculaire. Les angles de valence sont précisés dans le Tableau 6.*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes à 100, 170, 210, 250 et 300 K ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34325: 48 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

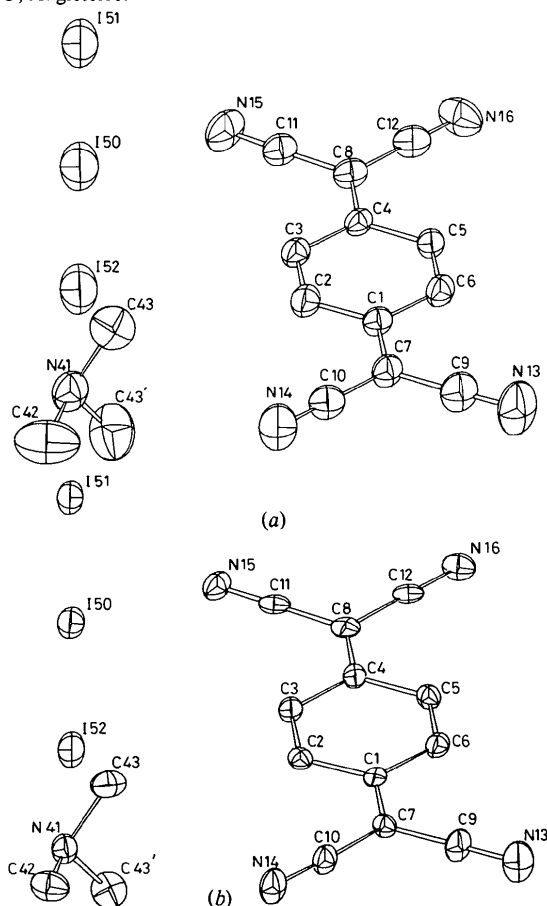


Fig. 5. Ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope (probabilité 50%) (projection selon c^* tournée de 40° autour de a) (a) à 300 K, (b) à 100 K.

Discussion

(i) Le diffractomètre Stoe utilise une stratégie de mesure de l'intensité intégrée qui ne permet pas d'éliminer la cause d'erreur systématique que représente la diffusion diffuse. Il en résulte une imprécision et une dispersion certaines des résultats qui limitent l'analyse de la structure moléculaire. (Cette difficulté est réduite par utilisation des neutrons; la structure correspondante à 80 K sera publiée ultérieurement.) On retient surtout que celle-ci à l'exception des liaisons nitriles qui semblent présenter un allongement significatif, n'est pas affectée par la variation de température. Ce résultat s'accorde avec les observations de Schultz, Stucky, Blessing & Coppens (1976) relatives à TTF-TCNQ et celles de Chasseau, Castagne, Gaultier, Hauw, Dupuis, Neel & Filhol (1976) relatives au méthyl-1 éthyl-3 benzimidazolium (TCNQ)₂. De la même façon la distance I-I de l'ion I_3^- reste sensiblement constante.

(ii) Le déplacement moyen de l'iode par rapport à la position statistique est $\bar{d} = 0,31 \text{ \AA}$ à 300 K. Cette valeur est en assez bon accord avec celle déduite de l'intensité des plans diffus ($d_1 = 0,23 \text{ \AA}$). La variation de \bar{d} en fonction de la température (Tableau 7) est pratiquement celle du paramètre de maille b puisque la longueur de l'ion I_3^- n'est pas affectée.

La distance entre plans TCNQ est égale à $b/2$, soit $3,228 \text{ \AA}$ à 300 K. La variation de cette distance en fonction de la température est faible et du même ordre de grandeur que pour TTF-TCNQ; elle n'est pas tout à fait linéaire.

La qualité du recouvrement de deux molécules de TCNQ peut être estimée en considérant la distance d'empilement d et le déplacement relatif des centres de masse de ces molécules dans le plan perpendiculaire à la direction d'empilement. Les valeurs de d et δ observées (Tableau 8) sont comparables à celles qui ont été obtenues pour d'autres sels de TCNQ conducteurs métalliques (Andre, Bieber & Gautier, 1976).

La disposition des molécules dans une colonne de TCNQ est telle que seule l'une des extrémités cyanométhylènes participe au recouvrement et échange une liaison hydrogène avec le cation. Les atomes correspondants présentent des ellipsoïdes d'agitation thermique notablement aplatis dans la direction b .

(iii) Le tenseur D^T de dilatation thermique du cristal à la température T , dans le référentiel des axes

Tableau 7. Déplacement moyen (\bar{d}) de l'atome d'iode par rapport à la position statistique

Température	\bar{d} (Å)
300 K	0,310
250	0,294
210	0,279
170	0,269
100	0,251

Tableau 8. *Caractéristiques du recouvrement des molécules de TCNQ pour TMA-TCNQ-I et quelques autres conducteurs métalliques*

d : distance entre plans; δ_y et δ_z : déplacements relatifs des barycentres (z direction d'allongement, y direction transverse).

Composé	d (Å)	δ_y (Å)	δ_z (Å)
TMA ⁺ .TCNQ ^{2/3-} .(I ₃ ⁻) _{1/3}			
300 K	3,23	0,11	2,02
250 K	3,22	0,12	2,02
210 K	3,20	0,11	2,02
170 K	3,19	0,09	2,05
100 K	3,18	0,08	2,06
Tétrathiafulvalène-TCNQ ^(a)	3,17	0,06	2,15
Quinolénium-TCNQ ^(b)	3,22	0	2,15
Acridinium-TCNQ ^(c)	3,25	0,09	2,08
<i>N</i> -Méthyl-phénazinium-TCNQ ^(d)	3,26	0	2,02

Références: (a) Kistenmacher, Phillips & Cowan (1974); (b) Kobayashi, Marumo & Saito (1971); (c) Kobayashi (1974); (d) Fritchie (1966).

crystallographiques, a été calculé à partir des dimensions et angles de la maille (a_i, ξ_i) et de leurs dérivés (a'_i, ξ'_i) à la température T .

$$D_{ii}^T = a_i a'_i$$

$$D_{ij} = \frac{1}{2}[(a_i a'_j + a_j a'_i) \cos \xi_k - a_i a_j \xi'_k \sin \xi_k]$$

avec $i \neq j$; $j = i + 1$; $k = i + 2$; i, j, k : modulo 3.

Les amplitudes et directions des dilatations principales $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ du TMA⁺.TCNQ^{2/3-}.(I₃⁻)_{1/3} sont reportées Fig. 6. Elles montrent qu'à la direction α_3 correspond une dilatation faible au-dessus de 130 K et une contraction faible au-dessous. Cette direction est approximativement celle de la liaison hydrogène entre molécules TMA et TCNQ. D'autre part seule la dilatation α_1 , parallèle à la direction des chaînes de TCNQ et d'iode, varie notablement avec la température.

Les mouvements de translation et de libration de la molécule de TCNQ considérée comme un corps rigide ont été étudiés par la méthode TLS de Schomaker & Trueblood (1968). Bien que les tests de rigidité de

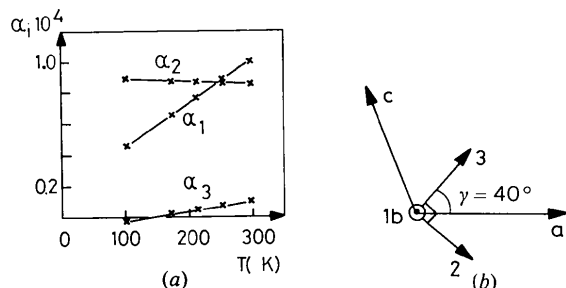


Fig. 6. Dilatation thermique. (a) Evolution en fonction de la température des dilatations thermiques principales α_i . (b) Direction des dilatations principales à 300 K.

Tableau 9. *Amplitudes, selon les axes d'inertie, des mouvements de translation et de libration de la molécule de TCNQ supposée rigide*

x est perpendiculaire au plan moyen de la molécule; z est la direction d'allongement de la molécule.

Température	Translations (Å)			Librations (°)		
	T_x	T_y	T_z	L_x	L_y	L_z
300 K	0,14	0,16	0,17	2,3	2,3	5,5
250	0,12	0,16	0,17	2,0	2,2	5,3
210	0,12	0,14	0,15	1,8	2,1	4,9
170	0,11	0,14	0,14	1,6	2,0	4,1
100	0,09	0,13	0,14	1,2	1,5	4,4

Burns, Ferrier & McMullan (1968) ne soient pas pleinement satisfaits, nous avons retenu l'hypothèse de la rigidité de la molécule. Les axes principaux d'inertie de la molécule isolée sont sensiblement les axes principaux des mouvements de translation et de libration de la molécule dans le cristal. Les amplitudes des mouvements aux différentes températures sont reportées dans le Tableau 9.

Conclusion

L'analyse des cinq ensembles de données de diffraction, entre 100 et 300 K, a montré l'existence dans les cristaux de colonnes régulières de TCNQ, caractérisées par un seul mode de recouvrement et une seule distance interplanaire. Ces deux facteurs évoluent continuellement dans tout l'intervalle de température. Les observations structurales ne rendent donc pas compte du comportement semi-conducteur des échantillons; on sait en effet que l'empilement strictement régulier caractérise les bons conducteurs métalliques: c'est le cas, par exemple, du *N*-méthyl-phénazinium-TCNQ (Fritchie, 1966) qui présente la même superposition et sensiblement la même distance interplanaire (3,26 Å). Elles ne rendent pas compte non plus de la singularité de plusieurs propriétés physiques à 150 K que l'on pourrait croire liée à un changement de phase cristallographique. Un certain nombre de raisons peuvent être invoquées pour expliquer le comportement de ce sel.

(a) Réalité du groupe spatial $C2/m$. Les groupes $C2$ et Cm auraient pu être retenus au vu des extinctions systématiques. Les deux molécules, homologues par l'axe hélicoïdal dans le premier cas, indépendantes dans le second, n'auraient plus leurs plans ou leurs liaisons strictement parallèles. Le choix du groupe $C2/m$ pourrait donc avoir masqué ces irrégularités qui, de toute façon, seraient très faibles puisque les ellipsoïdes d'agitation thermique ont les dimensions attendues.

(b) Empilement en 'zigzag' des TCNQ. Ce type d'organisation n'est pas classique; toutefois il ne peut

être mis en cause puisqu'il est présent dans la structure du complexe mixte du tétraméthyl hexaméthylène diammonium avec le TCNQ et l'iode (Chasseau, Hauw & Gaultier, 1979) qui s'est révélé être un bon conducteur métallique.

(c) Transition de Peierls. L'existence d'une telle transition a déjà été évoquée par Cougrand *et al.* (1976) pour rendre compte de l'anomalie des propriétés à 150 K. L'analyse cristallographique présentée ici ne permet pas de confirmer cette proposition, la surstructure correspondante pouvant être masquée par la très forte diffusion de l'iode.

(d) Désordre linéaire affectant les atomes de TCNQ. Un modèle de désordre, rappelant celui présenté par l'iode, par regroupement des TCNQ en diades ou triades peut être envisagé. Aucune preuve n'a pu être fournie à l'appui d'une telle hypothèse. Remarquons toutefois qu'un autre modèle de désordre basé sur l'occupation statistique des sites est en cours d'étude; il serait susceptible de rendre compte de la différence d'aspect des strates diffuses.

Les difficultés d'interprétation des propriétés physiques (comportement électrique et anomalies) des échantillons utilisés pour ce travail, à partir des résultats de l'étude cristallographique, attirent l'attention sur les travaux de Abokowitz *et al.* (1977). Ces auteurs ont, en effet, observé une grande dispersion des valeurs de la conductivité électrique de leurs échantillons dont certains seulement, ont un comportement métallique, comportement métallique plus aisément mis en évidence sur d'autres homologues de $\text{TMA}^+ \cdot \text{TCNQ}^{2/3-}$. $(\text{I}_3^-)_{1/3}$ (Dupuis *et al.*, 1978). Il est donc probable que le phénomène de la conductivité, lié à la seule organisation des TCNQ, soit masqué par la superposition d'une résistivité extrinsèque supplémentaire, fonction de la qualité cristalline.

Les auteurs remercient J. Laugier (CENG-Grenoble) pour son aide lors des expériences de diffusion des rayons X.

Références

ABOKOWITZ, A., EPSTEIN, A. J., GRIFFITHS, C. H., MILLER, J. S. & SLADE, M. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5304–5308.
 ANDRE, J. J., BIEBER, A. & GAUTIER, F. (1976). *Ann. Phys. (Leipzig)*, **1**, 145–256.

BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 734–737.
 CHASSEAU, D., CASTAGNE, J., GAULTIER, J., HAUW, C., DUPUIS, P., NEEL, J. & FILHOL, A. (1976). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **32**, 187–191.
 CHASSEAU, D., HAUW, C. & GAULTIER, J. (1979). *Acta Cryst.* A paraître.
 COUGRAND, A. (1976). Thèse de 3ème cycle. Univ. de Bordeaux I, 33405 Talence, France.
 COUGRAND, A., FLANDROIS, S., DELHAES, P., DUPUIS, P., CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & MIANE, J. L. (1976). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **32**, 165–170.
 DELHAES, P., COUGRAND, A., FLANDROIS, S., CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & DUPUIS, P. (1977). *Lecture Notes in Physics*. Tome 65, pp. 494–498. Berlin: Springer.
 DUPUIS, P., FLANDROIS, S., DELHAES, P. & COULON, C. (1978). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 337–338.
 ENDRES, H., KELLER, H. J., MÉGNAMIS-BÉLOMBÉ, M., MORONI, W., PRITZKOW, H., WEISS, J. & COMÈS, R. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 954–957.
 FLANDROIS, S., COULON, C., DELHAES, P. & DUPUIS, P. (1979). *Mol. Met.* **1**. A paraître.
 FRITCHIE, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 27–36.
 HILTI, B., MAYER, C. W. & RIHS, G. (1978). *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1462–1465.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KISTENMACHER, T., PHILLIPS, T. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763–768.
 KOBAYASHI, H. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **47**, 1346–1352.
 KOBAYASHI, H., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 373–378.
 MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, N. R., MAHLER, W., BENSON, R. & MOCHEL, W. E. (1962). *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3374–3378.
 MIANE, J. L. (1977). Colloque Optique Hertzienne et Diélectrique, Marseille, et thèse Univ. de Bordeaux I, 33405 Talence, France.
 RENAUD, F. & FOURME, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 695–698.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 SCHULTZ, A. J., STUCKY, G. D., BLESSING, R. H. & COPPENS, P. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **26**, 3194–3201.
 SMITH, L. & LUSS, H. R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1744–1745.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.