

**Etude par la Diffraction des Neutrons de la Structure à 80 K du Complexe Mixte de la Triméthylamine avec le Tétracyano-7,7,8,8 *p*-Quinodiméthane et l'Iode:  
TMA<sup>+</sup>.TCNQ<sup>2/3-</sup>.(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>1/3</sub>**

PAR ALAIN FILHOL\* ET JACQUES GAULTIER

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, LA 144, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France*

(Reçu le 23 avril 1979, accepté le 1 octobre 1979)

### Abstract

The crystal structure of TMA<sup>+</sup>.TCNQ<sup>2/3-</sup>.(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>1/3</sub> at 80 K has been determined from neutron diffraction measurements on single crystals. The lattice is monoclinic, space group *C2/m*, with *Z* = 4, *a* = 20.177 (3), *b* = 6.359 (3), *c* = 13.679 (5) Å, β = 114.37 (3)°, *V* = 1599 Å<sup>3</sup>, *d<sub>x</sub>* = 1.626 Mg m<sup>-3</sup>. The structure at 80 K (*R* = 0.043) is very similar to the structures at higher temperatures while several physical properties of this compound show anomalies at 150 and 89 K. The charge transfer calculated from bond-length considerations is 0.75 (10) e.

### Introduction

La préparation, les propriétés structurales et physiques du sel de l'anion radical mixte tétracyano-*p*-quinodiméthane-iode et du cation diamagnétique triméthylammonium (TMA-TCNQ-I) ont été rapportées pour la première fois par Cougrand *et al.* (1976). Abkowitz, Epstein, Griffiths, Miller & Slade (1977) ont montré que la conductivité électrique, qui est de type métallique unidimensionnel au-dessus de 240 K pour certains échantillons, présente une singularité à 150 K. Les autres propriétés physiques caractéristiques de ce composé, notamment le paramagnétisme, la chaleur spécifique (Delhaes *et al.*, 1977), la permittivité et la conductivité hyperfréquence (Miane, 1977), présentent aussi une singularité à cette température. Plus récemment, Abkowitz *et al.* (1978) ont mis en évidence une singularité supplémentaire à 89 K à l'aide de mesures du module d'Young.

Filhol, Rovira, Hauw, Gaultier, Chasseau & Dupuis (1979) ont étudié l'évolution en fonction de la température (100 à 300 K) de la structure du TMA-TCNQ-I. Cependant cette étude faite à l'aide des rayons X n'est pas entièrement satisfaisante. D'une part, elle n'a pas permis de corrélérer l'anomalie des

propriétés à 150 K à une quelconque observation sur la structure cristallographique. D'autre part, l'existence d'un désordre linéaire dans la distribution des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> se traduit, dans l'espace réciproque, par une intense diffusion diffuse; celle-ci a limité la qualité des résultats et a pu masquer certaines observations relatives à l'évolution des propriétés à basse température.

Pour ce type de structure où sont présentes des chaînes d'iode désordonnées, la diffraction des neutrons est un bon moyen d'analyse des chaînes conductrices. Le travail présenté ici a pour but de compléter et de préciser les résultats obtenus précédemment.

### Partie expérimentale

#### (i) Données cristallographiques

Toutes les données cristallographiques ont été obtenues avec le diffractomètre automatique quatre cercles pour monocristaux 'D8' installé à la sortie du canal H11 de neutrons thermiques du réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble.

Cet appareil dispose d'un flux de neutrons particulièrement élevé ( $\varphi \approx 5.4 \times 10^5$  n mm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) pour la longueur d'onde choisie [ $\lambda = 1,266$  Å, monochromateur Cu(200) en transmission]. Dans ces conditions, la contamination des intensités mesurées par l'harmonique  $\lambda/2$ , reste relativement faible:  $F_{hkl}^2(\lambda/2)/F_{hkl}^2(\lambda) = 0,0028$  (5).

Le dispositif cryogénique utilise un cryoréfrigérateur Displex 1003C Air Products placé au centre du berceau d'Euler du diffractomètre. Les parois, de forme cylindrique, sont l'une en aluminium, l'autre en vanadium; leur pouvoir de transmission total  $I/I_0$  est de 0,965 (3) pour la longueur d'onde utilisée. La température était régulée à mieux que ±0,2 K pendant la durée de l'expérience. Les paramètres de la maille cristalline à 80 K ont été obtenus par affinement selon une méthode de moindres carrés traitant les valeurs observées des angles d'Euler de 15 réflexions fortes. Le groupe d'espace est *C2/m* avec *Z* = 4.

\* Adresse actuelle: Institut Laue-Langevin, 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble CEDEX, France.

La collecte des intensités a été effectuée à partir de deux monocristaux hydrogénés de très petites dimensions ( $0,48 \times 4 \times 0,12$  et  $0,26 \times 3,1 \times 0,17$  mm) préparés par P. Dupuis à l'Université de Nancy. Ces échantillons présentent le même type de réseau cristallin que celui décrit par Filhol *et al.* (1979) et doivent donc être distingués de ceux étudiés par Chaikin *et al.* (1979). Le balayage était de type pas à pas avec les angles  $\omega$  et  $2\theta$  couplés. Pour chaque réflexion, le rapport de couplage 'x' entre ces angles et la largeur angulaire ' $\Delta\theta$ ' du domaine de balayage ont été déduits des courbes expérimentales  $x = f(\theta)$  et  $\Delta\theta = f(\theta)$ .

965 réflexions ont été mesurées à partir du premier cristal avec un comptage atteignant 300 coups  $s^{-1}$  au sommet du pic et un rapport signal sur bruit de 40 environ pour les réflexions de Bragg les plus fortes. Ce cristal s'étant brisé à la suite d'un choc thermique accidentel, 397 réflexions supplémentaires ont été mesurées avec le 2ème cristal. La valeur maximal de  $\sin \theta/\lambda$  est  $0,605 \text{ \AA}^{-1}$ .

Compte tenu de la faible intensité des réflexions, une procédure semi-automatique a été adoptée pour la réduction des données. Les profils ont été visualisés, un par un, sur écran graphique et les bornes d'intégration proposées par l'algorithme ont été rectifiées chaque fois que cela semblait nécessaire. Les corrections du facteur de Lorentz et du temps mort de la chaîne de comptage (7  $\mu s$ ) ont été effectuées point par point lors de l'intégration.

Les carrés des facteurs de structure ( $F_o^2$ ) ainsi obtenus ont été corrigés de l'absorption par les parois du cryostat à l'aide de la formule (Albertsson, Oskarsson & Stahl, 1978)  $F_o^2$  (corrigé) =  $F_o^2/t$ , avec  $\log(t) = \log(t_0) \times (1 - \sin^2 \theta \sin^2 \chi)^{-1/2}$ , où  $\theta$  et  $\chi$  sont les angles du diffractomètre,  $t$  le pouvoir de transmission des parois du cryostat pour la réflexion considérée,  $t_0$  le pouvoir de transmission lorsque  $\chi = 0$ . Pour nos mesures  $\theta_{\max} = 50^\circ$ ,  $\chi_{\max} = 90^\circ$ ,  $t_0 = 0,965$  (3) et  $t_{\min}$  observé = 0,951.

L'absorption par le cristal lui-même ( $\mu$  calculé =  $0,14 \text{ mm}^{-1}$ ), quoique très faible vu la petite taille des échantillons, a été corrigée; la contamination  $\lambda/2$  n'a pas été prise en considération. Après les corrections précédentes, les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées (facteur d'accord: 0,013). Il reste alors 1158 réflexions indépendantes.

Signalons que la diffusion diffuse intense observée par Abkowitz *et al.* (1977) à 300 K et par Filhol *et al.* (1979) dans le domaine de température 100 K, 300 K lors de l'utilisation des rayons X, n'a pu être décelée dans les conditions expérimentales adoptées (diffraction des neutrons, échantillons hydrogénés de faible volume, temps de comptage relativement faibles).

#### (ii) Détermination de la structure

L'affinement des paramètres structuraux a été effectué à l'aide du système de programme XRAY

(Stewart, 1974) (version de Rutherford Laboratory, Harwell, Angleterre) sur l'ordinateur DEC-system-10 de l'ILL. Il a été conduit en utilisant comme valeurs initiales les valeurs à 100 K obtenues par Filhol *et al.* (1979) à l'exception de l'atome d'iode qui est placé en position statistique. Les longueurs de Fermi ( $10^{-14}$  m) utilisées sont:  $b_C = 0,663$ ,  $b_N = 0,938$ ,  $b_I = 0,52$ ,  $b_H = -0,372$ .

L'affinement porte sur les  $F_o^2$  des 1158 réflexions mesurées, les termes nuls ou négatifs ayant été introduits dans l'affinement ainsi que le conseillent Hirshfeld & Rabinovich (1973). L'affinement, contrôlé par le facteur de confiance  $R = |\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2|^{1/2}$ , converge en quatre cycles sur la valeur  $R = 0,11$  avec une pondération unité ( $w = 1$ ) et des facteurs d'agitation thermique atomique isotrope. Il est ramené à  $R = 0,046$  par l'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope et à  $R = 0,042$  par l'utilisation d'un schéma de pondération basé sur la statistique de comptage. Une synthèse de Fourier différence faite à ce stade ne montre pas de pic résiduel significatif.

Dans la procédure adoptée où l'iode occupe une position moyenne statistique, l'agitation thermique est

Tableau 1. Coordonnées des atomes en fractions de maille ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température équivalents ( $B_{\text{eq}}$ )

Les écarts types sont précisés entre parenthèses.

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
C(1)	3236 (1)	0	1943 (2)	0,60
C(2)	2454 (1)	0	1495 (2)	0,69
C(3)	2055 (1)	0	411 (2)	0,67
C(4)	2404 (1)	0	-313 (2)	0,57
C(5)	3182 (1)	0	132 (2)	0,66
C(6)	3584 (1)	0	1215 (2)	0,70
C(7)	3655 (1)	0	3067 (2)	0,87
C(8)	1999 (1)	0	-1430 (2)	0,66
C(9)	4422 (1)	0	3498 (2)	1,31
C(10)	3323 (1)	0	3800 (2)	1,02
C(11)	1226 (1)	0	-1918 (2)	0,84
C(12)	2338 (1)	0	-2157 (2)	0,83
N(13)	5054 (1)	0	3845 (1)	2,44
N(14)	3051 (1)	0	4400 (1)	1,72
N(15)	596 (1)	0	-2350 (1)	1,37
N(16)	2611 (1)	0	-2755 (1)	1,37
H(17)	2181 (3)	0	2039 (3)	2,01
H(18)	1456 (2)	0	89 (4)	1,96
H(19)	3463 (2)	0	-404 (4)	1,91
H(20)	4177 (2)	0	1533 (3)	1,88
N(41)	963 (1)	0	3530 (1)	1,31
C(42)	1074 (2)	0	4675 (2)	1,88
C(43)	1271 (1)	1925 (3)	3262 (2)	1,94
H(44)	405 (3)	0	3074 (5)	3,46
H(45)	1656 (4)	0	5171 (5)	4,23
H(46)	827 (3)	1392 (6)	4824 (3)	4,24
H(47)	1147 (2)	1917 (7)	2413 (3)	4,20
H(48)	1848 (3)	1943 (6)	3722 (3)	3,98
H(49)	1020 (3)	3278 (6)	3453 (4)	5,16
I(50)	0	2544 (62)	0	1,2
I(51)	0	7137 (40)	0	1,7
I(52)	0	-2084 (29)	0	1,4

trouvée particulièrement élevée dans la direction **b** ( $U_{22} = 0,066 \text{ \AA}^2$ ). Ce résultat est conforme à ceux obtenus par diffraction X entre 100 et 300 K (Filhol *et al.*, 1979) et rend compte de l'existence de chaînes d'iode  $I_3^-$  désordonnées. Comme ces auteurs nous avons donc introduit dans l'affinement trois atomes de paramètre de population  $\frac{1}{3}$  et de cote  $y = -\frac{1}{4} + d$ ,  $-\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4} + d$ . En fin d'affinement  $d (\text{\AA}) = 0,25 (2)$ ,  $R(F_o) = 0,043$ ,  $R_w(F_o) = 0,028$ ,  $R(F^2) = 0,043$ . Les positions atomiques sont rassemblées au Tableau 1.\* Les longueurs des liaisons et les angles de valence correspondants sont précisés sur la Fig. 1. La Fig. 2 est le tracé ORTEP (Johnson, 1970) de la structure.

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt des archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34858: 10 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.

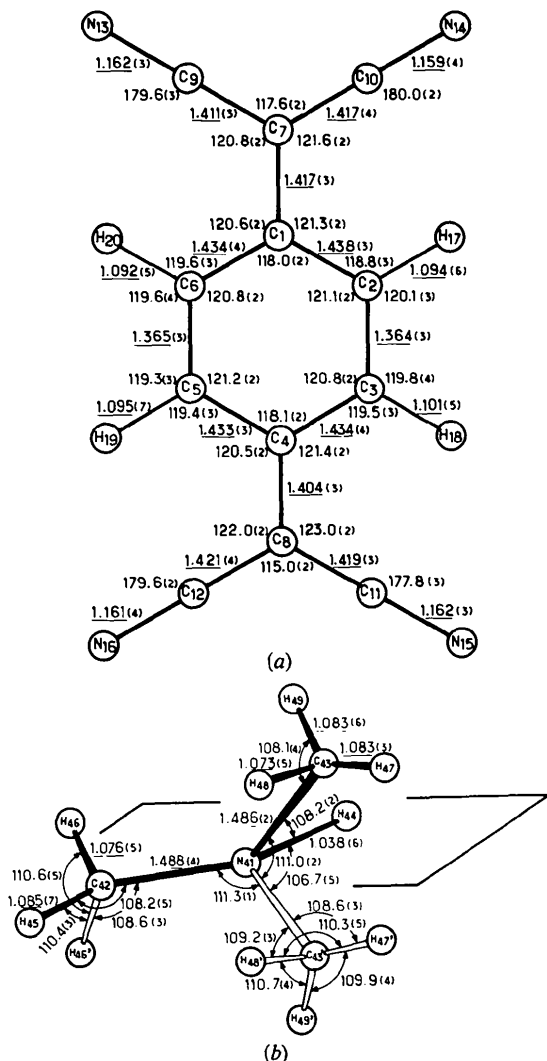


Fig. 1. Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles de valence ( $^\circ$ ). Les écarts types sont donnés entre parenthèses. (a) TCNQ, (b) TMA.

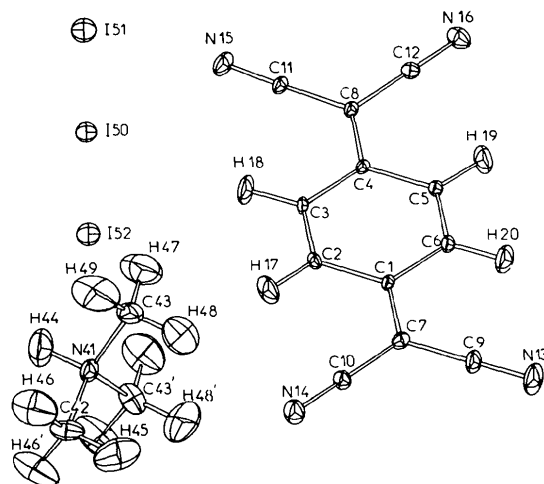


Fig. 2. Ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope à 80 K (probabilité 50%). Projection selon  $c^*$  tournée de  $40^\circ$  autour de  $a$ .

## Discussion

### (i) Arrangement moléculaire

Il est semblable à celui observé à plus haute température (*cf.* Fig. 4 de Filhol *et al.*, 1979). Les ions moléculaires TCNQ sont dans les miroirs cristallographiques. Ceux homologues par les axes  $2_1$  forment des colonnes strictement régulières parallèles à l'axe  $b$ ; dans celles-ci l'empilement est de type 'zigzag' avec une seule distance interplanaire égale à  $b/2$  soit  $3,179 (2) \text{ \AA}$ . Le recouvrement des molécules est de type 'cycle-liaison adjacente'; les déplacements relatifs des centres de masse sont de  $2,06$  et de  $0,08 \text{ \AA}$  respectivement dans la direction d'allongement de la molécule TCNQ et dans la direction transverse.

L'iode est présent dans le cristal sous forme de colonnes d'ions  $I_3^-$  parallèles à l'axe  $b$  et espacées de  $a/2$  selon  $x$  et de  $c$  selon  $z$ .

Les contre-ions TMA sont symétriques par rapport au miroir cristallographique et échangent une liaison  $N-H \cdots N$  avec les molécules de TCNQ. Cette liaison hydrogène est l'une des plus courtes observée dans les sels d'ammonium du TCNQ (Tableau 2).

### (ii) Structure moléculaire

La précision des résultats est nettement supérieure à celle des structures de ce sel obtenues à partir de la diffraction des rayons X. On note en effet, tant pour le TCNQ que pour le TMA, une faible dispersion des longueurs des liaisons chimiquement équivalentes, ainsi que des écarts types de plus faible valeur. Un examen plus approfondi de la structure moléculaire est donc possible dans ce cas de mesure.

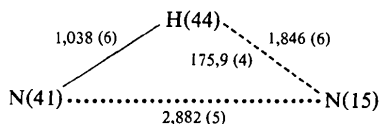
Tableau 2. Liaisons hydrogène cation-anion dans les sels d'ammonium du TCNQ

Les angles N-H...N sont relatifs soit à la position du nuage électronique (RX) soit à la position du noyau (H) de l'hydrogène (neutrons).

	Rayonnement	T (K)	$d_{N-N}$ (Å)	$\angle N-H...N$ (°)	
TMA <sup>+</sup> .TCNQ <sup>2/3-</sup> . (I <sub>7</sub> ) <sub>1/3</sub> <sup>(a)</sup>	RX	300	2,90 (2)		
	RX	250	2,88 (2)		
	RX	250	2,86 (2)		
	RX	170	2,89 (2)		
TMA <sup>+</sup> .TCNQ <sup>2/3-</sup> . (I <sub>7</sub> ) <sub>1/3</sub> <sup>(b)*</sup>	N	80	2,882 (5)	175,9 (4)	
	N	40	2,985 (4)	153	
Triéthylammonium-(TCNQ) <sub>2</sub> [TEA <sup>+</sup> .(TCNQ) <sub>2</sub> ] <sup>(c)</sup>			3,003 (4)	166	
Diéthylcyclohexylammonium-TCNQ <sup>(d)</sup>	RX	300	2,921 (6)	162 (3)	
Diéthylcyclohexylammonium-(TCNQ) <sub>2</sub> <sup>(d)</sup>					
	Forme (I)	RX	300	2,976 (4)	157 (2)
	Forme (II)	RX	300	3,02 (3)	170 (9)
Morpholinium-TCNQ <sup>(e)</sup>	RX	300	3,042 (4)		
			3,105 (4)		
			2,920 (4)		
			3,071 (4)		
Tétraméthylhexaméthylènediammonium-TCNQ [TMHDA <sup>2+</sup> .(TCNQ) <sub>2</sub> ] <sup>(f)</sup> . (I <sub>7</sub> ) <sub>2/3</sub> <sup>(f)</sup>	RX	300	2,94 (4)		

Références: (a) Filhol *et al.* (1979); (b) ce travail; (c) Filhol, Zeyen, Chenavas, Gaultier & Delhaes (1980); (d) Hiraboure (1976); (e) Sundaresan & Wallwork (1972); (f) Chasseau, Filhol, Gaultier & Hauw (1980).

\* Géométrie:



TCNQ. D'une manière générale, les valeurs des longueurs et angles de liaisons à 80 K sont comparables à celles observées dans d'autres sels ou complexes de TCNQ à 300 K. En effet la diminution de la température ne modifie pas de façon significative la longueur des liaisons C-C; par contre, conformément à la suggestion de Filhol *et al.* (1979), elle s'accompagne d'un allongement des liaisons nitriles. En effet l'allongement observé ( $\delta = 0,025$  Å) est nettement supérieur à ce que l'on peut attendre pour le déplacement du centroïde des charges par rapport à la position du noyau (0,008 Å; Little, Pautler & Coppens, 1971). De plus cette observation est commune aux sels d'ammonium bien caractérisés mais n'est pas valable pour les complexes conducteurs à deux chaînes radicalaires (Tableau 3). Ceci ne permet pas de retenir l'effet de la libration (fonction de la température) sur la longueur de la liaison pour expliquer cet allongement.

Les observations précédentes concernant la précision des résultats et le comportement des liaisons C-C, autorisent le calcul du degré de transfert de charge selon la méthode de Flandrois & Chasseau (1977). La valeur trouvée [0,75 (10) e] est du même ordre de grandeur que celle obtenue (0,66) par Abkowitz *et al.* (1977) par diffusion Raman.

On remarque que les longueurs et angles homologues répartis autour des atomes C(7) et C(8) montrent

Tableau 3. Influence de la température sur la longueur moyenne ( $\bar{d}$ ) des liaisons -C≡N de la molécule de TCNQ

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	Rayonnement utilisé	T (K)	$\bar{d}_{C=N}$ (Å)	$\delta_{C=N} = \bar{d}_{300K} - \bar{d}_T$ (Å)
TMA <sup>+</sup> .TCNQ <sup>2/3-</sup> . (I <sub>7</sub> ) <sub>1/3</sub> <sup>(a)</sup>	RX	300	1,136 (7)	
	RX	100	1,164 (7)	0,028
TMA <sup>+</sup> .TCNQ <sup>2/3-</sup> . (I <sub>7</sub> ) <sub>1/3</sub> <sup>(b)</sup>	N	80	1,161 (2)	0,025
	RX	300	1,144 (3)	
TEA <sup>+</sup> .(TCNQ) <sub>2</sub> <sup>(c)</sup>	N	40	1,167 (3)	0,023
Méthyl-1 N-éthylbenzimidazolium-(TCNQ) <sub>2</sub> <sup>(d)</sup>	RX	300	1,144 (2)	
Méthyl-1 N-éthylbenzimidazolium-(TCNQ) <sub>2</sub> <sup>(f)</sup>	RX	100	1,153 (2)	0,009
Tétrathiafulvalène-TCNQ (TTF-TCNQ) <sup>(g)</sup>	RX	300	1,149 (4)	
TTF-TCNQ <sup>(h)</sup>	RX	100	1,149 (2)	0,000
TTF-TCNQ <sup>(i)</sup>	RX	60	1,142 (4)	-0,007
	RX	53	1,147 (5)	-0,002
	RX	45	1,153 (2)	0,006
Diéthyl-2,5 tétrathiafulvalène-TCNQ <sup>(j)</sup>	RX	300	1,145 (3)	
Diéthyl-2,5 tétrathiafulvalène-TCNQ <sup>(k)</sup>	RX	120	1,144 (3)	-0,001
	RX	81	1,147 (3)	+0,002

Références: (a) Filhol *et al.* (1979); (b) ce travail; (c) Jaud, Chasseau, Gaultier & Hauw (1974) [les longueurs des liaisons publiées sont légèrement erronées suite à une erreur sur le paramètre de maille  $\gamma = 74,30^\circ$  au lieu de  $\gamma = 72,76^\circ$ ]. La valeur utilisée est la valeur rectifiée; (d) Filhol *et al.* (1980); (e) Chasseau, Gaultier, Hauw & Jaud (1973); (f) Castagné (1975); (g) Kistenmacher, Phillips & Cowan (1974); (h) Blessing & Coppens (1974); (i) Schultz, Stucky, Blessing & Coppens (1976); (j) Schultz, Stucky, Craven, Schaffman & Salamon (1976); (k) Schultz & Stucky (1977).

certaines différences. Cette dissymétrie – si elle n'est pas le fait de l'imprécision expérimentale – est à rapprocher de celle constatée pour la forme et l'orientation des ellipsoïdes d'agitation thermique atomique. Elle pourrait être liée aux interactions coulombiennes propres au mode de recouvrement.

L'analyse des mouvements de la molécule de TCNQ supposée rigide a été effectuée par la méthode TLS de Schomaker & Trueblood (1968). Les axes principaux des mouvements de translation (T) et de libration (L) de la molécule dans le cristal sont pratiquement confondus avec les axes d'inertie de la molécule isolée. On trouve  $T_x = 0,06$  Å,  $T_y = 0,07$  Å,  $T_z = 0,10$  Å,  $R_x = 1,4^\circ$ ,  $R_y = 1,3^\circ$ ,  $R_z = 3,6^\circ$ ;  $x$  étant la direction perpendiculaire au plan de la molécule et  $y$  la direction d'allongement de celle-ci. Les valeurs trouvées sont cohérentes avec celles obtenues par diffraction des rayons X à 100 K.

TMA. La molécule de TMA, dans l'hypothèse du groupe d'espace  $C2/m$ , accepte le miroir cristallographique comme élément de symétrie interne mais les valeurs des longueurs des liaisons et des angles de valence observées respectent la symétrie ternaire intrinsèque de la molécule. Les positions occupées par les atomes d'hydrogène ne sont pas différentes de celles avancées à 300 K à partir d'une analyse préliminaire en diffraction des neutrons.

La longueur moyenne de la liaison  $d(\text{N}-\text{CH}_3)$  observée pour le TMA à 80 K [1,487 (4) Å] est à rapprocher des valeurs obtenues à 300 K, par exemple, par Thomas & Renne (1975) pour le hydrogéné-oxalate de triméthylammonium [1,496 (8) Å] et par Kobayashi (1973) pour  $(\text{TMA})_2(\text{TCNQ})_3$  [1,46 (2) Å].

Les valeurs des paramètres de l'agitation thermique anisotrope et notamment ceux des atomes d'hydrogène (Fig. 2) n'appellent pas de remarque particulière. Ces observations ne semblent pas confirmer la proposition d'une rotation des groupements méthyle avancée par Abkowitz *et al.* (1978) pour rendre compte de l'anomalie à 89 K affectant le module d'Young. Elles constituent un argument en faveur du groupe d'espace  $C2/m$ .

Les résultats de ce travail confirment et précisent donc ceux obtenus à l'aide des rayons X mais, comme ces derniers, ils n'apportent pas d'informations sur la nature structurale des anomalies observées à 150 et 89 K pour diverses propriétés physiques du TMA-TCNQ-I.

Il faut cependant remarquer que l'éventuelle apparition de surstructures à ces températures pourrait fort bien avoir échappé aux observations, soit parce que les raies ou satellites correspondants sont très faibles et masqués par la diffusion de l'iode dans le cas des rayons X (anomalie à 150 K), soit parce que l'exploration systématique de l'espace réciproque n'a pu être effectuée (anomalie à 89 K). C'est pourquoi l'obtention, à l'aide des neutrons, de clichés de cristal fixe et tournant du TMA-TCNQ-I deutérié à très basse température sera tentée prochainement.

#### Références

- ABKOWITZ, M. A., BRILL, J. W., CHAIKIN, P. M., EPSTEIN, A. J., FROIX, M. F., GRIFFITHS, C. H., GUNNING, W., HEEGER, A. J., LITTLE, W. A., MILLER, J. S., NOVATNY, M., TANNER, D. B. & SLADE, M. L. (1978). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **313**, 459-466.
- ABKOWITZ, M. A., EPSTEIN, A. J., GRIFFITHS, C. H., MILLER, J. S. & SLADE, M. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5304-5308.
- ALBERTSSON, J., OSKARSSON, A. & STAHL, K. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S343.
- BLESSING, R. H. & COPPENS, P. (1974). *Solid State Commun.* **15**, 215-221.
- CASTAGNÉ, D. (1975). Thèse, Univ. de Bordeaux I, 33405 Talence, France.
- CHAIKIN, P. M., COPPENS, P., DEIS, J. E., EPSTEIN, A. J., MILLER, J. S., TANNER, D. B. & VAN TILBORG, P. R. (1979). *Lect. Notes Phys.* **96**, 335-339.
- CHASSEAU, D., FILHOL, A., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1980). A paraître.
- CHASSEAU, D., GAULTIER, J., HAUW, C. & JAUD, J. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 661-664.
- 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). *Lect. Notes Phys.* **65**, 494-498.
- FILHOL, A., ROVIRA, M., HAUW, C., GAULTIER, J., CHASSEAU, D. & DUPUIS, P. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1652-1660.
- FILHOL, A., ZEYEN, C., CHENAVAS, P., GAULTIER, J. & DELHAES, P. (1980). A paraître.
- FLANDROIS, S. & CHASSEAU, D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2744-2750.
- HIRABOURE, M. T. (1976). Thèse, Univ. de Bordeaux I, 33405 Talence, France.
- HIRSHFELD, F. L. & RABINOVICH, D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 510-513.
- JAUD, J., CHASSEAU, D., GAULTIER, J. & HAUW, C. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **278**, 769-771.
- JOHNSON, C. K. (1970). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KISTENMACHER, T., PHILLIPS, T. & COWAN, D. O. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 763-768.
- KOBAYASHI, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2693-2699.
- LITTLE, R. G., PAUTLER, D. & COPPENS, P. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1493-1499.
- MIANE, J. L. (1977). Colloque Optique Hertzienne et Diélectrique, et thèse, Univ. de Bordeaux I, 33405 Talence, France.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.
- SCHULTZ, A. J. & STUCKY, G. D. (1977). *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 269-273.
- SCHULTZ, A. J., STUCKY, G. D., BLESSING, R. H. & COPPENS, P. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3194-3201.
- SCHULTZ, A. J., STUCKY, G. D., CRAVEN, R., SCHAFFMAN, M. J. & SALAMON, M. B. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5191-5197.
- STEWART, J. M. (1974). The XRAY system. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- SUNDARESAN, T. & WALLWORK, S. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3507-3511.
- THOMAS, J. O. & RENNE, N. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2161-2163.