

Etude par la Diffraction des Rayons X et des Neutrons du Bis(tétrathiotétracène)–Triiode ($\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$): Description des Sous-Réseaux Ordonnés et Désordonnés des Atomes d'Iode; Evolution Structurale en Fonction de la Température

PAR ALAIN FILHOL

Institut Laue–Langevin, 156X, 38042 Grenoble CEDEX, France

JACQUES GAULTIER ET CHRISTIAN HAUW

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

ET BRUNO HILTI ET CARL W. MAYER

Zentrale Forschungslaboratorien, CIBA–GEIGY AG, CH-4002 Basel, Suisse

(Reçu le 10 septembre 1981, accepté le 15 mars 1982)

Abstract

The samples were single crystals of the title compound $[(\text{C}_{18}\text{H}_8\text{S}_4)_2^+ \cdot \text{I}_{3+\delta}^-]$ with medium disorder and with a maximum electrical conductivity at a temperature of about 40 K. These crystals all show two distinct (*A* and *B*) iodine sublattices, with periodicities of respectively ~ 9.52 and ~ 9.71 Å along the chain axis and are thus both incommensurate with the host TTT lattice and with each other. Two kinds of samples were found in the same batch: *A* and *B* lattices disordered; *A* disordered and *B* quasi-ordered. The structure of the ordered lattice *B* has been solved in the space group *Pm* and shows I_3^- anions parallel to the axis of the chains but, if the refinement is made in space group *P*1, the I_3^- anions then appear to be tilted by $\sim 3^\circ$ from the chain direction. The observed intensity of the diffuse scattering due to both disordered lattices *A* and *B* has been successfully fitted by modelling the *position disorder* of the I_3^- anions. At low temperature the diffuse layers show thin Bragg spots – presumably due to a three-dimensional ordering of iodine chains – which progressively (up to 250 K) turn to large diffuse spots. Limited sets of neutron Bragg intensities of the TTT host lattice (space group *Cmca*) have been measured at 130 and 8 K. [Crystal data: 130 K: $a = 18.253$ (3), $b = 4.933$ (1), $c = 18.326$ (2); 8 K: $a = 18.19$ (2), $b = 4.92$ (2), $c = 18.27$ (2) Å.] The corresponding structures were refined to $R = 0.11$ and $R = 0.065$ for 557 and 608 neutron data respectively. They show that the stacking distance of the TTT cation decreases from 3.315 Å at 300 K, to 3.296 Å at 130 K and 3.262 Å at 8 K while the tilt angle of the TTT to the column axis is nearly independent of the temperature. The longitudinal thermal expansion of

$\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ is small, being $0.27(3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for the present samples. Recently, Lowe-Ma, Williams & Samson [*J. Chem. Phys.* (1981), **74**, 1966–1979] have published a similar study on samples prepared specially for them. Their results are in many ways different from the present results thus emphasizing that the behaviour of $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ is largely sample dependent.

Introduction

Le sel d'anion radical $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}^*$ est l'un des meilleurs conducteurs électriques de type métal-unidimensionnel [$\sigma(300 \text{ K}) \sim 1000$ à $10\,000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Buravov *et al.*, 1976; Isset & Perez-Albuerné, 1977; Hilti & Mayer, 1978)]. Toutefois des différences importantes de comportement de ce matériau, selon les échantillons, ont été notées; elles relèvent de certains aspects de la structure et du transfert de charge partiel. La structure cristallographique (Shibaeva & Kaminskii, 1976; Smith & Luss, 1977; Lowe-Ma, Williams & Samson, 1981) de ce composé consiste en un arrangement orthorhombique d'ions moléculaires de TTT empilés en colonnes parallèles, disposition qui ménage des canaux de même direction dans lesquels se placent des chaînes d'ions I_3^- (Fig. 1).

Selon certains auteurs la concentration en iode déduite de l'examen des spectres de rayons X, varie d'un échantillon à l'autre et la composition serait alors $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ avec $0 < \delta < 0,1$ à $0,12$ (Kaminskii *et al.*, 1977; Isset, 1978). A cette non-stoechiométrie est associée une incommensurabilité du sous-réseau iodé et du réseau hôte des TTT, incommensurabilité d'autant

* $\text{TTT} \equiv \text{naphtacéno}[5,6\text{-}cd:11,12\text{-}c'd']\text{bis}[\text{dithiole-1,2}]$.

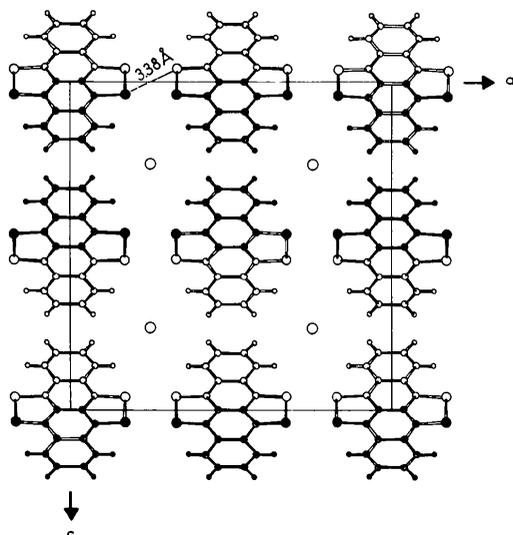


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ sur le plan ac de la maille $Cmca$. Les liaisons des molécules de TTT situées en $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$ ont été dessinées respectivement en clair et en foncé.

plus marquée que l'écart à la stoechiométrie est important.

L'absence d'un ordre tridimensionnel strict des chaînes iodées est un trait caractéristique de ce composé; le degré d'ordre dépend des conditions de préparation. Dans le cas de la synthèse à partir des constituants en solution, le désordre dans les arrangements des chaînes varie selon la concentration de départ en iode (Kaminskii *et al.*, 1977) et de la cristallogénèse (Khanna *et al.*, 1979). Dans le cas de la préparation par cosublimation sous vide, il a été fait état d'un désordre important (Isett & Perez-Albuérne, 1977; Smith & Luss, 1977). Dans tous les cas ce désordre se traduit par l'existence d'une diffusion diffuse des rayons X répartie dans des plans perpendiculaires à la direction des chaînes. L'intensité de cette diffusion n'est pas uniforme, elle est plus ou moins modulée selon l'importance du désordre. L'incommensurabilité des réseaux et le désordre interchaîne qui, selon Kaminskii *et al.* (1977) et Megtert, Pouget, Comès & Fourme (1978), sont liés, ont des conséquences importantes sur les propriétés physiques de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$. En effet un désordre élevé entraîne des valeurs plus faibles pour la température (T_M) du maximum de la conductivité électrique et pour la température de la transition métal-isolant (T_{MI}).

L'étude structurale de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ est rendue délicate par la présence de l'incommensurabilité. Elle nécessite une analyse quantitative de la diffusion diffuse dans le cas de cristaux désordonnés ou une prise en compte du spectre du sous-réseau iodé lorsqu'il présente un ordre tridimensionnel. Une étude limitée aux réflexions de Bragg du réseau principal doit être interprétée avec prudence, en effet divers modèles exprimant la

contribution de l'iode peuvent être proposés qui font converger l'affinement sans pour autant avoir une réelle signification. Il n'est pas exclu, d'autre part, que les résultats concernant les chaînes conductrices soient dépendants du modèle adopté pour décrire les chaînes iodées.

Nous avons donc, tout d'abord repris, à l'aide des rayons X, l'analyse radiocristallographique de certains types d'échantillons de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ à la température ambiante afin de clarifier le comportement structural du réseau iodé. En effet, si les chaînes d'iode ne participent pas directement à la conduction, elles constituent un potentiel extérieur qui interagit avec les ondes de charge portées par les chaînes conductrices et interviennent donc dans la stabilisation de l'état métallique au-dessous de T_M (Coulon, Flandrois, Delhaes, Hauw & Dupuis, 1981). Nous avons ensuite utilisé la diffraction des neutrons pour minimiser la contribution de l'iode aux mesures des intensités de Bragg et suivi l'évolution des colonnes conductrices (TTT) en fonction de la température.

Diffraction des rayons X: réseau hôte organique et sous-réseaux iodés

(i) Les divers cas de désordre

Le lot de produit considéré a été obtenu par cosublimation (Hilti & Mayer, 1977) et présente une valeur moyenne de $T_M \sim 40$ K. Une quinzaine de cristaux, en forme de longues aiguilles aplaties au reflet métallique doré, ont été examinés à l'aide des rayons X.

Les clichés de cristal oscillant (Fig. 2) montrent plus ou moins nettement la présence de deux familles distinctes (*A* et *B*) de strates diffuses parallèles, lesquelles correspondent à des périodicités très voisines; la présence de ces deux sous-réseaux des iodés, incommensurables entre eux et avec le sous-réseau des TTT avait déjà été signalé par Megtert *et al.* (1978) pour des échantillons préparés en solution dans le nitrobenzène. Les échantillons examinés peuvent être regroupés en deux classes:

Type I: Le sous-réseau (*A*) (9,52 Å) est hautement désordonné (HD), le sous-réseau (*B*) (9,71 Å) est moyennement désordonné (MD), c'est-à-dire que des clichés, de cristal oscillant autour de l'axe des chaînes (axe *b* de la maille $Cmca$) et de cristal fixe, montrent, en plus des strates de Bragg du réseau hôte, des strates diffuses caractéristiques d'un ordre unidimensionnel des chaînes d'iode. L'intensité des strates (*A*) est quasi-homogène, celle des strates (*B*) est plus ou moins modulée; distinction particulièrement visible sur les strates d'ordre 6 du cliché de la Fig. 2. Dans ce cas, l'observation des strates diffuses d'ordre élevé est donc nécessaire pour pouvoir distinguer les deux types de périodicités. De ce fait, la strate 3, qui est de loin la plus

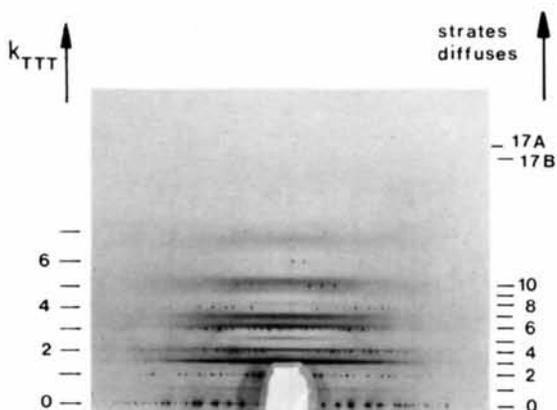


Fig. 2. Cliché de cristal oscillant d'un échantillon de type I. Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ du molybdène sélectionnée par un monochromateur de graphite. L'axe de la chambre fait un angle de 30° avec le faisceau incident. La position des strates de Bragg du réseau hôte organique est indiquée sur la gauche du cliché. La position moyenne des premières strates diffuses des sous-réseaux iodés (A) et (B) est indiquée sur la droite. Sur l'original l'existence de deux périodicités est particulièrement visible pour les strates diffuses d'ordre 6 et 7.

intense, n'apparaît pas dédoublée et la périodicité correspondante est vraisemblablement celle généralement annoncée dans la littérature pour des échantillons de type (MD). Un diagramme de Weissenberg de la strate 3 (Fig. 3) montre des spots diffus distincts caractéristiques d'une corrélation inter-chaîne bidimensionnelle à courte distance. Ces spots diffus s'alignent sur des rangées alternativement fortes et faibles mais également modulées.

Type II: Ces cristaux présentent un sous-réseau (A) de type (HD) et un sous-réseau (B) quasi-ordonné (ND). Autrement dit, le réseau (A) est semblable à celui observé précédemment (ordre unidimensionnel, diffusion diffuse, période $\sim 9,52 \text{ \AA}$) tandis que le sous-réseau (B) de période $\sim 9,71 \text{ \AA}$ présente un ordre tridimensionnel ou partiellement tridimensionnel des atomes d'iode. Un diagramme de Weissenberg de la strate 3 des réseaux (A et B) (Fig. 3) montre à la place des maxima d'intensité des lignes diffuses du réseau (B) (MD), des taches de Bragg finement structurées. La diffusion diffuse due au réseau (A) étant homogène, elle contribue seulement au bruit de fond du cliché.

Il faut cependant noter que certains échantillons présentent un mélange des deux types de désordre, ce qui suggère une nature polycristalline. On observe de plus que les cristaux ont souvent un caractère fibreux marqué.

Kaminskii *et al.* (1977) ont avancé l'hypothèse d'une relation entre degré d'ordre et commensurabilité des réseaux pour les cristaux de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ préparés à Chernogolovka. Cette relation, si elle existe, n'est pas facile à définir, ainsi que le montrent les observations concernant le réseau (B) de nos échantillons et les

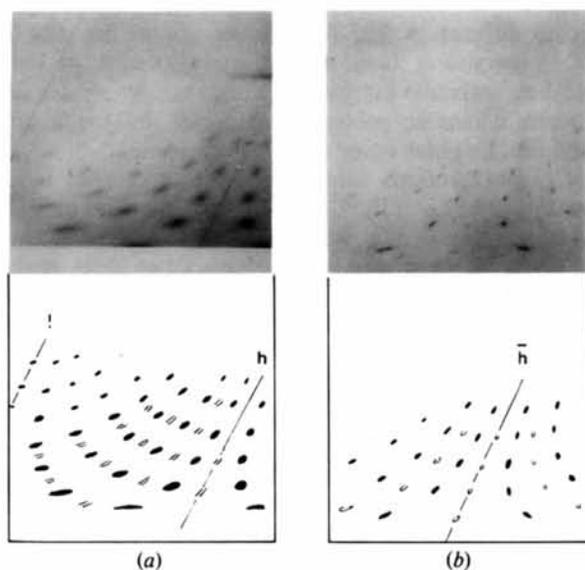


Fig. 3. Clichés de Weissenberg de la strate d'ordre 3 des sous-réseaux (A) et (B) des iodés. (a) Cristal type I à réseau (A) (HD) et (B) (MD). (b) Cristal type II à réseau (B) quasi ordonné (ND). Ces clichés ont été obtenus avec le rayonnement $\text{Cu } K\alpha$ monochromatisé par un monochromateur de graphite. Seules les portions les plus lisibles sont présentées, accompagnées d'un représentation schématique mettant en évidence l'alternance de rangées de taches fortes et faibles.

résultats de Lowe-Ma *et al.* (1981) concernant les cristaux préparés au Jet Propulsion Laboratory (JPL). Il faut encore rappeler que même pour les cristaux dits 'commensurables', Megtert *et al.* (1978) et Lowe-Ma *et al.* (1981) n'ont pas observé des désordres identiques.

Cette diversité des observations concernant l'ordre des réseaux d'iode n'est pas particulière à $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$; elle est générale aux conducteurs organiques, contenant des chaînes d'iodés, qui ont été étudiés jusqu'à présent (Chasseau, Filhol, Gaultier, Hauw & Steiger, 1981).

(ii) Evolution avec la température

Des clichés de pose fixe d'un cristal de type I ont été pris successivement aux températures de 110, 150, 190, 210, 230, 253 et 300 K. Ces observations effectuées avec le rayonnement $\text{Cu } K\alpha$ ne vont pas au-delà des strates d'ordre 4 et ne permettent donc pas de distinguer clairement les réseaux (A) et (B).

Avant la descente initiale en température, les strates diffuses présentent un intensité plus ou moins modulée (particulièrement visible sur la strate 3). A 110 K on observe toujours la présence d'une diffusion diffuse, homogène, d'intensité similaire à celle observée à 300 K mais à laquelle se superpose cette fois des pics de Bragg intenses et aussi bien résolus que ceux du réseau des TTT. Les clichés obtenus au cours de la remontée en température montrent à chaque étape la disparition de nouveaux groupes de pics de Bragg au profit de

tâches diffuses. A 253 K quelques uns de ces pics de Bragg persistent bien résolus mais lorsque la température ambiante est atteinte à nouveau, les strates des réseaux d'iode ne présentent plus que de la diffusion modulée. Le phénomène est donc réversible.

Ces observations sont cohérentes avec celles faites par Megtert *et al.* (1978) à 120 K sur un cristal préparé à Chernogolovka ($T_M \sim 38$ K). Ces auteurs ont montré qu'il y a *intermodulation* des réseaux des iodes et des TTT. Par contre Lowe-Ma *et al.* (1981) n'ont pas observé de mise en ordre tridimensionnel des iodes dans l'intervalle 19–300 K pour des cristaux préparés au JPL.

Ces résultats montrent bien que les différences de comportement structuraux des échantillons de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ d'origines différentes ne se limitent pas à des différences de désordre ou de commensurabilité.

(iii) Structure du sous-réseau (B) ordonné

Les intensités des réflexions de Bragg du seul plan réciproque intense du réseau (B) (strate 3) d'un cristal de type II ainsi que les intensités du plan équatorial (commun aux sous-réseaux des iodes et du TTT) ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Siemens AED (rayonnement $\text{Mo K}\alpha$) du Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline de Bordeaux.

La symétrie $Pm\bar{m}a$ a alors pu être attribuée au réseau (B) (Fig. 4). On note que les intensités des réflexions du plan $(hk3)_B$ sont alternativement fortes ($h = 2n + 1$) et faibles ($h = 2n$) et qu'elles diminuent régulièrement à mesure que l'angle de Bragg augmente (Fig. 3).

Les positions des atomes d'iode n'ont pas été déterminées classiquement par la méthode de Patterson car les facteurs E^2 des réflexions du plan $(hk3)_B$ sont trop faibles comparées à celles du plan équatorial. Une projection 'généralisée' de Patterson, faisant appel au seul plan $(hk3)_B$ a donc été calculée. Elle montre l'existence de maxima sur la droite $(0,0,z)_B$ aux cotes $0, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}$; ces valeurs rendent compte de la présence d'atomes distants de $c_B/3$ empilés dans des colonnes de direction c_B . L'arrangement de ces colonnes, observé en projection sur le plan $a_B b_B$, est évidemment celui observé dans la structure rapportée par Smith & Luss (1977) et obéissant à la symétrie $Cmca$. Les chaînes d'iodes sont donc situées sur les axes binaires $Pm\bar{m}a$.

Dans l'hypothèse d'ions I_3^- empilés de façon compacte dans les chaînes, les positions probables de leurs barycentres, dans la maille $Pm\bar{m}a$, ont été trouvées en tenant compte de l'alternance des réflexions fortes et des réflexions faibles du plan d'ordre 3. Un affinement prenant en compte les 117 réflexions observées et portant sur les paramètres z_B et sur les facteurs de température des atomes d'iode converge avec quelques

oscillations vers un facteur d'accord $R = 0,094$. Les valeurs finales des paramètres sont reportées au Tableau 1.

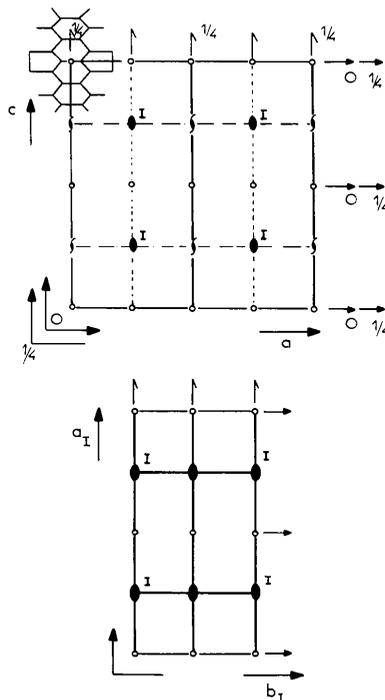


Fig. 4. Relation entre le réseau hôte ($Cmca$) et le sous-réseau (B) des iodes ($Pm\bar{m}a$). Pour l'échantillon considéré les dimensions respectives des réseaux sont: $a_B = 18,43 \text{ \AA} = c_{\text{TTT}}$, $b_B = 9,17 \text{ \AA} = a_{\text{TTT}}/2$, $c_B = 9,71 \text{ \AA} = 1,96 b_{\text{TTT}}$, $V_B = 1641 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{TTT}} = 1677 \text{ \AA}^3$, $Z_B = 4$, $Z_{\text{TTT}} = 4$.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires des atomes d'iode dans le réseau (B) quasi-ordonné et distances interatomiques (\AA)

Les résultats sont ceux des affinements effectués successivement avec les symétries $Pm\bar{m}a$ et $P\bar{1}$. Ces écarts-type sont précisés entre parenthèses.

	x	y	z	B (\AA^2)
Groupe d'espace $Pm\bar{m}a$				
I(1)	$\frac{1}{4}$	0	0,080 (1)	1,8
I(2)	$\frac{1}{4}$	0	0,387 (1)	1,9
I(3)	$\frac{1}{4}$	0	0,694 (2)	2,2
Groupe d'espace $P\bar{1}$				
I(1)	0,256 (1)	-0,014 (2)	0,085 (2)	1,9
I(2)	0,251 (1)	0,000 (2)	0,386 (2)	
I(3)	0,244 (1)	0,019 (2)	0,689 (2)	
Distances (\AA)				
	$Pm\bar{m}a$		$P\bar{1}$	
I(1)–I(2)	2,98 (2)		2,93 (3)	
I(2)–I(3)	2,98 (2)		2,93 (3)	
I(1)···I(3)	3,75 (3)		3,85 (3)	

On observe ainsi que le sous-réseau (*B*) est constitué de chaînes d'ions I_3^- , ceux-ci étant, parallèles à la direction d'empilement, symétriques à la précision de la mesure [$I(1)-I(2) \equiv I(2)-I(3) = 2,98$ (2) Å] et distants de 3,75 Å. Les ions I_3^- ont même cote z_B dans la direction b_B mais sont décalés de $\Delta z_B = 0,226$ (2) (ou 0,774), soit de 2,194 (2) Å, dans la direction a_B (Fig. 5).

Ces valeurs sont tout à fait raisonnables puisque Herbstein, Kaftory, Kapon & Saenger (1981) indiquent que les dimensions caractéristiques des chaînes d'ions I_3^- sont $2,90 < d_{1-1} < 2,95$; $3,79 < d_{1...1} < 3,99$ Å. Cependant cette description du réseau (*B*) de $TTT_2I_{3+\delta}$ n'est peut être pas pleinement satisfaisante puisque les structures de composés comme le bis(benzamide)-hydrogènetriiode (Herbstein *et al.*, 1981), l'isopentyl-TCNQ-iode et le *N*-éthyl-méthylphénazinium- $I_{1,5}$ (Steiger, Hauw, Gaultier, Filhol & Chasseau, 1982) montrent que l'ion I_3^- a tendance à s'incliner d'un petit angle ($\sim 5^\circ$) sur l'axe des chaînes.

Dans ces conditions, pour $TTT_2I_{3+\delta}$, le groupe d'espace *Pmma* attribué au réseau (*B*) et qui place les atomes d'iode sur un axe binaire pourrait être une symétrie moyenne. L'affinement a donc été repris en choisissant arbitrairement le groupe d'espace *P1* et en conservant les paramètres de la maille orthorhombique initiale. Les données sont les 117 réflexions ($\frac{1}{8}$ d'espace réciproque) utilisées précédemment. L'affinement portant sur les coordonnées x, y, z et le facteur de Debye-Waller isotrope des atomes d'iode converge jusque $R = 0,089$.

On observe alors (Tableau 1) que les ions I_3^- restent sensiblement symétriques [longueur $2 \times 2,93$ (2) Å] mais sont cette fois inclinés de $\sim 2,6$ (3) $^\circ$ sur l'axe des chaînes. Une valeur de cet angle légèrement plus élevée ($\sim 4^\circ$) est obtenue si les paramètres U_{ii} sont affinés mais alors l'affinement ne converge pas de façon satisfaisante vue le faible nombre de données. Ce résultat demande donc à être confirmé à partir d'un ensemble de réflexions plus important; il pourrait expliquer, au moins partiellement, les différences rapportées pour la période des réseaux des iodures dans les divers échantillons.

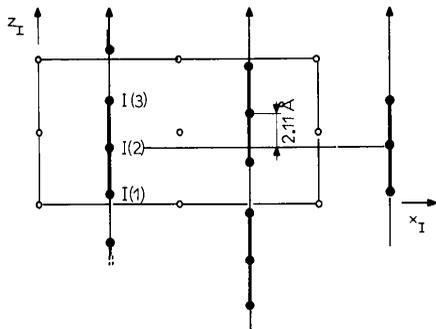


Fig. 5. Structure du sous-réseau (*B*) ordonné (*Pmma*), vue en projection sur le plan $a_B c_B$.

(iv) Sous-réseau (*A*) et (*B*) à ordre quasi-unidimensionnel

La Fig. 2 montre un cliché obtenu pour un cristal de type I oscillant autour de l'axe des chaînes. Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ du molybdène (monochromateur de graphite) et l'axe de la chambre est incliné de 30° sur l'axe du faisceau incident ce qui permet d'accéder aux strates diffuses *A* et *B* jusqu'à l'ordre 17.

La présence des deux sous-réseaux complique l'interprétation de la diffusion car leurs contributions se superposent plus ou moins au sein de strates diffuses élargies ou dédoublées. Nous avons donc utilisé une méthode d'affinement de profil semblable à celle qui est utilisée pour l'affinement de structures à partir des spectres de diffraction de poudre (Cheetham & Taylor, 1977). Dans le cas présent le 'spectre observé' est le résultat d'un relevé densitométrique* sur une bande étroite (0,25 mm) du film, d'axe la normale aux strates et passant entre les pics de Bragg. Les corrections de polarisation et d'absorption ont été effectuées et le bruit de fond a été soustrait. Le 'spectre calculé' est obtenu par la sommation de pics gaussiens, d'intensités égales à celles fournies par un modèle théorique, de positions définies par les périodicités des sous-réseaux et de largeurs à demi-hauteur fonction de leurs positions.

Lowe-Ma *et al.* (1981) ont analysé l'intensité de la diffusion diffuse de cristaux produits au JPL en faisant l'hypothèse d'une substitution d'une faible partie des ions I_3^- par des I_2 et I^- . Ces auteurs justifient leur approche, dans laquelle l'existence de deux sous-réseaux distincts des iodures n'est pas explicitement prise en compte, par le fait qu'ils n'observent pas de mise en ordre tridimensionnel des chaînes d'iode à basse température. Pour nos échantillons, la strate diffuse d'ordre zéro présente une intensité nulle ce qui exclut l'existence d'un tel désordre de substitution des ions I_3^- . L'observation d'une mise en ordre tridimensionnel à basse température suggère par contre l'existence d'un désordre de position. Des modèles de désordre unidimensionnel faisant intervenir un empilement compact des ions I_3^- dans des colonnes parallèles ont donc été envisagés pour les réseaux (*A*) et (*B*) afin de rendre compte de l'intensité diffuse globale observée.

Pour le réseau (*A*) dont les strates présentent une intensité diffuse quasi-homogène, on est vraisemblablement en présence d'un cas de corrélation unidimensionnelle pour lequel le décalage relatif des colonnes d'iode est quelconque. Autrement dit $F_A^2 = F_{local}^2$ de l'ion I_3^- . Ce traitement est similaire à celui proposé par Megtert *et al.* (1978).

Pour le réseau (*B*), l'existence, en plus des corrélations unidimensionnelles, de corrélations interchaînes indique que le décalage relatif des chaînes n'est plus

* Service de Microdensitométrie du CNRS, Bâtiment 510, 91405 Orsay, France.

quelconque et doit être pris en compte. Un modèle simple peut être proposé qui s'inspire des résultats obtenus au paragraphe précédent (longueur de l'ion, position du barycentre) pour le réseau (B) des cristaux de type II. Il retient l'hypothèse d'un décalage longitudinal des chaînes tel que les barycentres des ions I₃⁻ occupent les positions ($z = \zeta \pm \varepsilon$ et $-\zeta \pm \varepsilon$)_B. Ce type d'approche du désordre a déjà été effectué par Endres *et al.* (1976) pour le bis(benzoquinone-1,2 dioximato)-nickel-0,5iode et par Filhol, Rovira, Hauw, Gaultier, Chasseau & Dupuis (1979) pour le complexe triméthylammonium-TCNQ-iode.

L'affinement par moindres carrés a alors porté sur les douze paramètres explicités dans le Tableau 2. La valeur finale du facteur de confiance $R = \{\sum_i [I_i(\text{obs}) - I_i(\text{cal})]^2 / \sum_i I_i^2(\text{obs})\}^{1/2}$, avec I_i l'intensité d'un point du spectre ($i = 1$ à 1100), est $R \sim 0,12$. Les valeurs correspondantes des paramètres sont rapportées au Tableau 2. La répartition des atomes d'iode sur les sites du réseau (B) est représentée sur la Fig. 6. L'accord entre spectre observé et calculé (Fig. 7) obtenu à l'aide de ces modèles simples est satisfaisant. On note cependant que les strates diffuses présentent, en fonction de $\sin \theta/\lambda$, un très fort élargissement qui n'a pas fait l'objet d'une analyse particulière.

On observe ainsi que le sous-réseau (A) de TTT₂I_{3+δ} contribue seulement pour $\sim \frac{1}{3}$ à l'intensité diffusée totale et pour $\sim \frac{1}{3}$ à l'intensité de la strate diffuse d'ordre 3. La

Tableau 2. Structure des sous-réseaux iodés (A) et (B) à ordre quasi-unidimensionnel

Pour les sous-réseaux (A) et (B), de périodes c_A et c_B dans la direction des chaînes, décrits par les modèles présentés dans le texte, les facteurs de structure des strates diffuses correspondantes sont:

$$F^2(A) = f_1^2 (1 + 2 \cos 2\pi l d_A)^2 \exp[-2B (\sin \theta/\lambda)^2]$$

$$F^2(B) = f_1^2 (1 + 2 \cos 2\pi l d_B^2) (1 - \cos 2\pi l \varepsilon_B \cos 2\pi l \zeta_B)^2 \times \exp[-2B (\sin \theta/\lambda)^2]$$

avec f_1 : le facteur de diffusion de l'iode, λ : la longueur d'onde, l : l'ordre de la strate diffuse, B : le facteur de Debye-Waller, d_A et d_B : la longueur de la liaison I-I au sein des ions I₃⁻, ζ_B : la position moyenne du barycentre des ions I₃⁻ des chaînes (B), ε_B : le décalage longitudinal d'une chaîne par rapport à la position moyenne ζ_B .

La relation entre l'intensité diffuse globale observée et les intensités calculées pour les contributions de chaque réseau est:

$$I_{\text{obs}} = k_A (I_{\text{ca}})_A + k_B (I_{\text{ca}})_B$$

L'évolution de la largeur à demi-hauteur (L) des strates en fonction de la distance x à l'origine a été approximée par la fonction $L = L_0 + L_1^2(x - L_2)^2$ où L_0 , L_1 et L_2 sont des paramètres pris en compte par l'affinement.

Pour l'échantillon considéré les valeurs des paramètres sont les suivantes:

$c_A = 9,510 (6) \text{ \AA}$	$c_B = 9,73 (1) \text{ \AA}$
$d_A = 2,972 (6) \text{ \AA}$	$d_B = 2,99 (1) \text{ \AA}$
	$\zeta_B = 0,410 (2)$ soit $3,98 (2) \text{ \AA}$
	$\varepsilon_B = 0,059 (2)$ soit $0,58 (2) \text{ \AA}$
$B_A = 1,32 (8) \text{ \AA}^2$	$B_B = B_A$
$k_A = 0,103 (3)$	$k_B = 0,050 (3)$

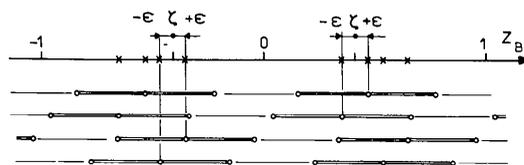


Fig. 6. Distribution des sites atomiques le long des chaînes d'ions I₃⁻ pour le réseau (B) désordonné. Les résultats présentés ici sont ceux obtenus à l'aide du modèle évoqué dans le texte. On montre: (x) les positions des barycentres des ions I₃⁻ et (O) les positions des atomes d'iode pour les chaînes correspondantes.

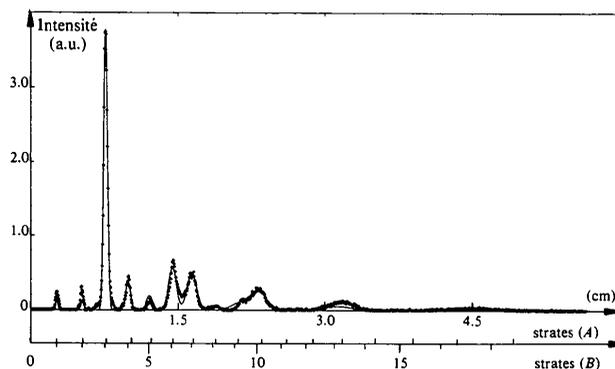


Fig. 7. Diagramme, pour la direction d'allongement des chaînes, de l'intensité des strates diffuses. Les intensités observées (indiquées par des croix) ont été mesurées sur le cliché montré à la Fig. 2. Le relevé densitométrique a été effectué par pas de 0,05 mm avec une optique de 0,05 mm sur une bande de 0,25 mm de large située à ~ 6 mm à gauche de l'axe du cliché. Le bruit de fond a été soustrait. Le spectre calculé (ligne continue) correspond aux paramètres mentionnés dans le Tableau 2. L'axe des abscisses correspond à la normale aux strates diffuses sur le cliché. L'échelle est donnée en cm et les positions des strates, correspondant aux sous-réseaux (A) et (B) sont mentionnées en regard.

longueur de l'ion I₃⁻ est de $2 \times 2,972 (6) \text{ \AA}$ pour le réseau (A). Les paramètres caractéristiques du réseau (B) désordonné sont $d_B = 2,99 (1) \text{ \AA}$, $\zeta_B = 0,410 (2)$, $\varepsilon_B = 0,059 (2)$, valeurs qui rappellent bien celles rapportées au paragraphe précédent pour le réseau (B) ordonné $\{d_B = 2,98 (2)$, $z_B [I(2)] = 0,387 (1)$, $\frac{1}{2} \Delta z_B = 0,113 (2)\}$ dans l'hypothèse de la symétrie *Pmma* (ions I₃⁻ parallèles à l'axe des chaînes).

(v) Le sous-réseau organique

Selon les échantillons de TTT₂I_{3+δ} considérés, les travaux publiés font état non seulement de divers types de réseaux iodés (commensurables/incommensurables; ordonnés/désordonnés), mais aussi d'une dispersion, semble-t-il, significative des dimensions du réseau des chaînes conductrices (Tableau 3). Ce dernier point est important car il suggère que le couplage interchaîne TTT n'est pas identique selon les échantillons.

Bien que la structure du réseau TTT ait déjà été décrite par plusieurs auteurs, il ne nous a donc pas semblé inutile d'examiner un de nos cristaux de type I [$a = 18,342$ (2); $b = 4,961$ (2); $c = 18,428$ (2) Å] à la température ambiante afin de faciliter l'interprétation des résultats, présentés plus loin, de diffraction des neutrons à basse température. En outre, cette nouvelle redétermination structurale a été l'occasion d'une analyse de l'influence du modèle de désordre des iodes, introduit dans l'affinement, sur les résultats obtenus

pour le réseau organique. Les intensités de Bragg utilisées sont celles du seul réseau *Cmca*; elles ont été mesurées dans les conditions expérimentales décrites au Tableau 4.

Dans le système *Cmca*, les atomes d'iode sont distribués sur les axes binaires de direction c et ne contribuent pas aux facteurs de structure des plans (hkl)_{TTT} avec $k = 2n + 1$ puisqu'ils sont situés en $x = \frac{1}{4}$, $z = \frac{1}{4}$. Un premier affinement portant seulement sur les réflexions des plans $h0l$, $h1l$, $h3l$, $h5l$ et ne nécessitant

Tableau 3. Paramètres de maille du réseau organique (*Cmca*) de TTT₂I_{3+δ}

a_{TTT} , b_{TTT} , c_{TTT} : paramètres de maille du réseau *Cmca*; b_i : période, dans la direction b_{TTT} , des sous-réseaux des iodes (ou du réseau moyen); T_M : température du maximum de conductivité électrique longitudinale. Les écarts-type sont précisés entre parenthèses.

Référence	a_{TTT} (Å)	b_{TTT} (Å)	c_{TTT} (Å)	b_i (Å)	b_i/b_{TTT}	T_M (K)	Sous-réseau(x) des iodes
(1)	18,353 (2)	4,962 (1)	18,464 (2)	9,7	1,955	~50	Spots diffus
(2)	18,319 (1)	4,962 (5)	18,394 (12)	9,54	1,92	40 à 80	Spots diffus
(3)	18,323	4,957	18,424	9,44*	1,90*	~100	
(4)	18,377	4,945	18,484	9,64	1,95	~35	
(5)	18,347 (3)	4,962 (1)	18,454 (3)				Très désordonné
	18,299 (2)	4,926 (1)	18,468 (2)	9,851	2		Peu désordonné
(6)	18,342 (2)	4,961 (2)	18,428 (2)	9,52 et 9,72		~40	Type I

Références: (1) Shibaeva & Kaminskii (1976); (2) Smith & Luss (1977); (3) Somaono *et al.* (1978); (4) Hilti & Mayer (1978); (5) Lowe-Ma *et al.* (1981); (6) ce travail.

* Valeurs recalculées à partir de la stoechiométrie annoncée.

Tableau 4. Conditions expérimentales et affinements

Température	Température ambiante	130 ± 1 K	8 ± 1 K*
Diffractomètre	Siemens AED	D8 (ILL)	D15 (ILL)
Rayonnement	Rayons X	Neutrons	Neutrons
Longueur d'onde (Å)	MoK α	0,8963 (4)	1,176
Monochromateur	non	Cu(220) en transmission	Cu(331) en transmission
Flux à l'échantillon		~10 ⁷ n cm ⁻² s ⁻¹	~7,8 × 10 ⁶ n cm ⁻² s ⁻¹
Cryostat	–	Cryoréfrigérateur†	Cryostat à bain d'hélium liquide (plans $h0l$ + $h1l$) Cryoréfrigérateur double étage‡ (plan $h2l$)
Mesure des intensités et réduction des données			
Balayage	$\theta/2\theta$	ω	ω et $\theta/2\theta$
($\sin \theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0,64	0,56	0,735
Correction d'absorption	oui ($\mu = 3,4$ mm ⁻¹)	–	avec $k = 0, 1, 2$ seulement
Nombre de réflexions indépendantes			
Nombre total	944	557	608
$F_o > 3\sigma(F_o)$	698		
Affinement			
$R = [\sum (F_o - F_c)^2 / \sum F_o^2]^{1/2}$	$R = 0,082$ partiel§ $R = 0,082$ total	0,11	0,065

* Les mesures ont été effectuées à 6 K avec le cryostat à hélium liquide, puis, pour des raisons techniques, poursuivies à 10 K avec le cryoréfrigérateur.

† Allibon, Filhol, Lehmann, Mason & Simms (1981).

‡ Filhol, Reynal, Savariault, Simms & Thomas (1980).

§ Plans $h0l$, $h1l$, $h3l$, $h5l$ seulement.

Tableau 5. Coordonnées atomiques fractionnaires x, y, z et paramètres thermiques équivalents B_{eq}

Pour chaque atome, les valeurs sont données successivement pour: (1) la structure rayons X à 300 K, données partielles (cf. texte); (2) la structure rayons X à 300 K, toutes données; (3) la structure neutrons à 130 K; (4) la structure neutrons à 8 K.

Paramètres de la maille $Cmca$ (Å)

300 K: $a = 18,342$ (2); $b = 4,961$ (2); $c = 18,428$ (2) (rayons X)
 130 K: $a = 18,253$ (3); $b = 4,933$ (1); $c = 18,326$ (2) (neutrons)
 8 K: $a = 18,19$ (2); $b = 4,92$ (2); $c = 18,27$ (2) (neutrons)

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Les coordonnées sont $\times 10^4$ sauf celles précédées d'une étoile ($\times 10^3$). Les écarts-type sont précisés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
S	1711 (1)	1521 (8)	389 (2)	3,2
	1710 (1)	1516 (4)	389 (1)	3,2
	1720 (4)	1487 (17)	390 (5)	1,3
	1723 (2)	1573 (27)	389 (3)	1,3
C(1)	391 (7)	0	0	
	390 (5)	0	0	1,9
	388 (2)	0	0	0,7
	391 (1)	0	0	0,8
C(2)	759 (5)	1811 (26)	444 (6)	
	762 (4)	1821 (15)	443 (4)	2,4
	770 (1)	1822 (7)	449 (2)	1,0
	773 (1)	1846 (11)	448 (1)	1,0
C(3)	398 (5)	3685 (27)	891 (5)	
	397 (3)	3670 (15)	891 (4)	2,2
	394 (2)	3684 (8)	890 (2)	0,7
	396 (1)	3709 (10)	896 (1)	0,5
C(4)	759 (6)	5566 (30)	1339 (6)	
	758 (4)	5548 (17)	1340 (4)	2,9
	773 (2)	5569 (7)	1343 (2)	1,0
	770 (1)	5613 (11)	1343 (1)	1,0
C(5)	390 (7)	7338 (30)	1756 (6)	
	389 (5)	7320 (18)	1757 (4)	3,6
	385 (2)	7414 (8)	1768 (2)	1,5
	387 (1)	7458 (12)	1767 (1)	1,1
H(1)	*121 (6)	*551 (30)	*137 (6)	
	*121 (5)	*532 (20)	*139 (5)	4,8
	1369 (4)	5636 (15)	1356 (4)	2,7
	1367 (3)	5617 (25)	1355 (3)	1,8
H(2)	*64 (7)	*917 (35)	*206 (8)	
	*62 (5)	*872 (20)	*205 (5)	4,0
	692 (4)	8808 (21)	2099 (4)	3,2
	690 (3)	8909 (26)	2100 (3)	2,3
I(1)	—	—	—	
	$\frac{1}{4}$	1856 (9)	$\frac{1}{4}$	4,8
	—	—	—	
	—	—	—	
I(2)	—	—	—	
	$\frac{1}{4}$	8082 (8)	$\frac{1}{4}$	4,4
	$\frac{1}{4}$	7777 (64)	$\frac{1}{4}$	10,2
	$\frac{1}{4}$	7874 (51)	$\frac{1}{4}$	8,2
I(3)	—	—	—	
	$\frac{1}{4}$	14209 (17)	$\frac{1}{4}$	9,1
	—	—	—	
	—	—	—	

Note: Selon les modalités de l'affinement de la structure à 8 K soit l'un des atomes d'hydrogène, soit l'atome de soufre, a tendance à prendre une agitation thermique anisotrope non positive. Ceci a probablement pour origine l'absence, dans les données, des réflexions des plans $k > 3$.

donc aucune hypothèse sur le désordre des iodes, a été effectué avec pour paramètres de départ les valeurs données par Smith & Luss (1977). Le facteur R final est 0,082; les coordonnées atomiques et les distances et angles interatomiques correspondants sont reportées dans les Tableaux 5 et 6.*

Une carte de Fourier calculée avec les paramètres ainsi obtenus mais en utilisant l'ensemble des réflexions ($k = 2n + 1$ et $k = 2n$) montre l'existence sur l'axe binaire, non pas d'une colonne de densité électronique continue, mais d'un massif très étalé centré en $y_{TTT} = 0,32$. Ce dernier est correctement rendu par l'introduction dans l'affinement de trois atomes d'iodes aux position $x = \frac{1}{4}$, $y = 0,22; 0,82; 1,42$, $z = \frac{1}{4}$ avec un facteur de population de 0,125 ainsi que l'ont fait Smith & Luss (1977). En effet ces positions sont compatibles avec la géométrie des ions I_3^- et cela revient à dire que les colonnes d'iode présentent un glissement aléatoire des ions de $b_{TTT}/2$. Dans cette hypothèse, l'affinement portant sur l'ensemble des données conduit à la valeur finale $R = 0,082$. Les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau 5, les distances et les angles interatomiques sont reportées dans le Tableau 6.

Les valeurs finales des paramètres du TTT, ainsi obtenues, sont très peu différentes de celles données par l'affinement précédent (plans $k = 2n$ absents si $n \neq 0$). L'ion I_3^- reste sensiblement symétrique et une synthèse

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les structures à 300, 130 et 8 K ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36845: 18 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.

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

	Les écarts-type sont précisés entre parenthèses.			
	(Mo $K\alpha$) 300 K*	(Mo $K\alpha$) 300 K†	Neutrons 130 K	Neutrons 8 K
S—S''	2,081 (6)	2,077 (5)	2,048 (12)	2,087 (12)
S—C(2)	1,754 (10)	1,749 (7)	1,745 (7)	1,735 (9)
C(1)—C(1')	1,435 (16)	1,431 (11)	1,418 (6)	1,422 (4)
C(3)—C(3')	1,460 (17)	1,456 (12)	1,437 (4)	1,441 (4)
C(5)—C(5')	1,431 (23)	1,427 (15)	1,407 (5)	1,408 (5)
C(1)—C(2)	1,390 (13)	1,395 (8)	1,404 (4)	1,408 (4)
C(2)—C(3)	1,408 (16)	1,404 (10)	1,403 (5)	1,411 (4)
C(3)—C(4)	1,412 (17)	1,411 (11)	1,426 (5)	1,412 (5)
C(4)—C(5)	1,349 (19)	1,350 (12)	1,391 (5)	1,383 (5)
C(4)—H(1)	—	0,83 (1)	1,089 (8)	1,086 (8)
C(5)—H(2)	—	1,16 (16)	1,075 (10)	1,083 (9)
C(1')—C(1)—C(2)	119,1 (10)	119,3 (7)	119,7 (2)	119,8 (2)
C(2')—C(1)—C(2)	121,8 (10)	121,4 (7)	120,5 (3)	120,4 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	122,8 (10)	122,2 (7)	120,9 (3)	121,0 (2)
C(1)—C(2)—S	113,3 (9)	113,4 (6)	113,3 (4)	114,0 (3)
C(3)—C(2)—S	123,8 (7)	124,4 (5)	125,8 (4)	125,0 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	123,9 (10)	123,4 (7)	121,6 (3)	121,8 (2)
C(2)—C(3)—C(3')	118,1 (9)	118,5 (6)	119,3 (3)	119,2 (2)
C(4)—C(3)—C(3')	118,0 (9)	118,0 (6)	119,1 (3)	119,0 (2)
C(3)—C(4)—C(5)	121,9 (10)	121,8 (7)	120,3 (3)	120,6 (2)
C(4)—C(5)—C(5')	120,1 (12)	120,1 (8)	120,6 (3)	120,2 (2)
C(2)—S—S''	95,7 (4)	95,8 (3)	96,4 (9)	95,8 (3)

* Affinement portant seulement sur les plans $h0l$, $h1l$, $h3l$, $h5l$.

† Affinement portant sur toutes les données.

de Fourier différence ne montre, sur l'axe des chaînes d'iode, que de très faibles résidus modulés d'amplitude inférieure à $0,6 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. On peut donc conclure que le traitement choisi est acceptable. Toutefois, les valeurs anormalement élevées des termes β_{II} des trois atomes d'iode, le comportement différent de l'atome I(3) [β_{22} de I(3) \sim deux fois β_{22} de I(1) et I(2)], montrent bien que ce modèle, s'il permet à l'affinement de converger ne rend pas compte de la chaîne d'iode réelle. D'autres modèles ont d'ailleurs été proposés: Shibaeva & Kaminskii (1976) et Megtert & Collin (1981) ont introduit pour l'iode, soit quatre, soit deux sites indépendants sur l'axe binaire.

Les résultats ainsi obtenus (Tableaux 5 et 6) sont un peu moins précis (qualité des échantillons?) mais sensiblement identiques à ceux de Smith & Luss (1977) et Lowe-Ma *et al.* (1981). On note par exemple que pour les paramètres moléculaires du TTT les différences entre nos valeurs et celles correspondant aux cristaux très désordonnés préparés au JPL, n'excèdent pas une fois l'écart type. L'écart des atomes au plan moyen ($0,6674Y - 0,7447Z = 0$) est inférieur à $0,007 \text{ \AA}$ sauf pour les atomes C(5) et S [$0,013$ (9) et $-0,029$ (2) \AA respectivement]. Dans les colonnes conductrices, les molécules de TTT sont distantes de $3,312$ (2) \AA et leur direction d'allongement fait avec la direction b_{TTT} de plus grande conductivité, un angle de $41,87$ (3) $^\circ$. La distance S...S, entre molécules homologues par l'axe 2_1 , est de $3,377$ (3) \AA c'est-à-dire très inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes.

Structures neutron à basse température

L'évolution structurale de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+8}$ en fonction de la température est mal connue. On sait, d'une part, (Megtert *et al.*, 1978) que à 120 K les sous-réseaux des TTT et des iodes s'intermodulent en produisant une 'coalescence' des strates diffuses en pics de Bragg bien résolus, coalescence dont nous avons observé l'apparition dès 250 K. On sait, d'autre part, que l'on peut s'attendre à l'existence d'une, voire deux, modifications structurales dans l'intervalle de température 20–60 K comme le suggèrent les anomalies observées pour plusieurs propriétés physiques (Isett, 1978).

L'étude structurale de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+8}$ à basse température s'avère donc complexe et quelques résultats préliminaires de diffraction neutronique sont présentés ici.

(i) Clichés de diffraction des neutrons

Les mesures ont été effectuées sur la chambre de Weissenberg D12A (Hohlwein & Wright, 1981; Wright, Berneron & Heathman, 1981) de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble avec un faisceau de neutrons incident de longueur d'onde $1,44 \text{ \AA}$. L'échan-

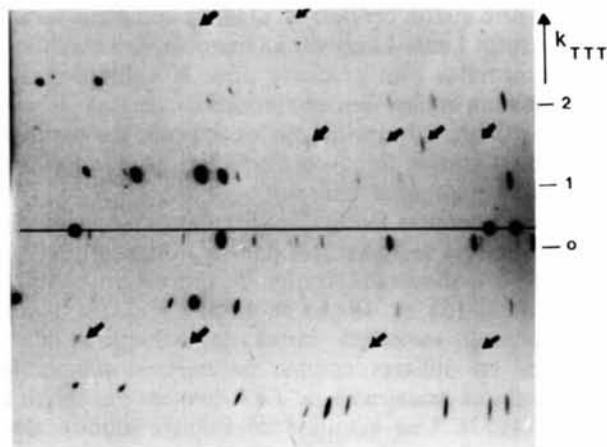


Fig. 8. Cliché de cristal fixe obtenu pour $\text{TTT}_2\text{I}_{3+8}$ à 6 K à l'aide des neutrons. Les flèches indiquent la position des réflexions supplémentaires présentes sur les strates intermédiaires. Seule la partie la plus significative du cliché est montrée ici.

tilon, un monocristal de type I, était placé dans un cryostat à réservoir d'hélium liquide et était orienté avec l'axe b_{TTT} parallèle à l'axe de la chambre.

Des clichés de Laue monochromatique (cristal fixe-film fixe) ont été obtenus à 300, 50 et 6 K. A 300 K, seul le spectre du sous-réseau des TTT est observable tandis que les lignes diffuses dues aux sous-réseaux des iodes n'apparaissent pas, car contrairement aux rayons X, les neutrons sont peu diffusés par l'iode. Les clichés à 50 et 6 K montrent des pics de Bragg supplémentaires très peu intenses sur les strates $k \approx \frac{1}{2}$; $\approx \frac{3}{2}$; $\approx \frac{5}{2}$ (Fig. 8). Compte tenu de la résolution instrumentale, il n'a pas été possible de préciser s'il s'agit là de réflexions de Bragg correspondant à la *mise en ordre tridimensionnel* des sous-réseaux des iodes ou à des satellites associés à la *transition métal-isolant*, c'est-à-dire à une distorsion de Peierls du réseau des TTT.

Des clichés de Weissenberg des plans $h0l$ et $h2l$ ont été obtenus à 6 K à l'aide des neutrons. Ils montrent des réflexions de Bragg toutes compatibles avec la symétrie $Cmca$ observée pour le réseau des TTT à 300 K. Malgré les lacunes de cette étude préliminaire il semble donc raisonnable d'admettre qu'en première approximation le réseau des TTT conserve la symétrie $Cmca$ à 6 K. Il est à noter que, pour leur part, Lowe-Ma *et al.* (1981) n'ont observé aucun écart à cette symétrie lors de mesures de diffraction X effectuées jusqu'à 19 K sur des échantillons du JPL.

(ii) Structure neutron à 130 et 8 K

Seules les intensités de Bragg du sous-réseau organique (symétrie $Cmca$) ont été prises en compte. Les mesures ont été effectuées à 130 et 8 K respectivement sur les diffractomètres à neutrons 'D8'

(géométrie quatre cercles) et 'D15' (à compteur levant) de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. Les conditions expérimentales sont précisées dans le Tableau 4. Les échantillons étaient des monocristaux de type I et de volume 0,7 et 1,2 mm³. Dans les deux cas les intensités recueillies étaient relativement faibles et les profils de raies étaient larges et déformés.

Les paramètres de maille (Fig. 9) ont été calculés pour plusieurs températures dans le domaine 6 K < T < 300 K à partir des angles de diffraction observés pour 7 (D15) et 17 à 30 (D8) réflexions fortes. L'affinement moindres carrés des structures a été effectué en utilisant comme paramètres initiaux les coordonnées des atomes de TTT données par Smith & Luss (1977). Une synthèse de Fourier montre alors l'existence d'une colonne de diffusion continue avec un maximum de densité nucléaire sur l'axe binaire en $y = 0,28$ à 130 K et $y = 0,30$ à 8 K. Plusieurs modèles de désordre faisant intervenir un, deux ou trois atomes d'iode ont été testés et quel que soit le modèle choisi l'affinement converge vers des valeurs pratiquement identiques. Comme précédemment pour la structure rayons X à 300 K, les valeurs obtenues pour l'iode ne sont pas complètement satisfaisantes.

Les coordonnées reportées dans le Tableau 5* sont celles obtenues avec un seul site statistique pour l'iode. Les facteurs de confiance sont alors $R = 0,065$ et $R = 0,11$ pour les structures à 8 et 130 K respectivement. Les longueurs et les angles des liaisons sont rassemblés dans le Tableau 6.

* Voir la note p. 2884

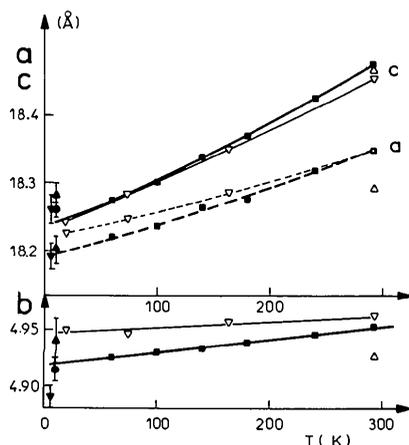


Fig. 9. Paramètres du réseau organique ($Cmca$) de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ en fonction de la température. Cristaux de type I mesurés à l'aide des neutrons: ■ diffractomètre quatre cercles D8. ▲ et ▼ diffractomètre D15 en géométrie 'normal beam' (compteur levant). ● diffractomètre D15 en géométrie quatre cercles. Cristaux préparés au JPL (Lowe-Ma *et al.*, 1981): △ commensurable - faible désordre. ▽ incommensurable - désordre important.

(iii) Discussion

L'existence d'une possible modulation des chaînes de TTT par les chaînes d'iode (Megtert *et al.*, 1978) ou d'un désordre des TTT induit par le désordre des colonnes d'iode et enfin l'existence probable de transitions structurales vers 20–60 K, indiquent que les résultats présentés ici sont vraisemblablement relatifs à des positions atomiques moyennes. Toutefois les valeurs des paramètres thermiques anisotropes des atomes à 130 et 8 K suggèrent que l'amplitude du désordre ou de la distorsion est, en première approximation, assez faible pour être négligée dans ce qui suit.

Les longueurs et les angles des liaisons (Tableau 6) observés pour la molécule de TTT à 8 K et à 130 K ne montrent pas de modifications importantes par rapport aux valeurs observées à 300 K mis à part un allongement peu significatif de $\sim 0,03$ Å pour la liaison C(4)–C(5). Comme à la température ambiante, les atomes C(5) et S présentent des écarts globalement significatifs [respectivement: $-0,018$ (4); $0,018$ (10) à 8 K et $-0,020$ (4); $0,044$ (8) à 130 K] au plan moyen moléculaire (8 K: $0,6632Y - 0,7484Z$; 130 K: $0,6661Y - 0,7458Z = 0$).

L'organisation structurale à 8 K et à 130 K est, dans la limite des approximations faites, similaires à celle à 300 K (Fig. 1). On observe que l'angle de la direction d'allongement des TTT et de l'axe des empilements varie peu avec la température [$41,87$ (3) $^\circ$ à 300 K; $41,77$ (5) $^\circ$ à 130 K; $41,54$ (5) $^\circ$ à 8 K]. La distance d'empilement d_{TTT} * est de $3,286$ (2) Å à 130 K et de $3,263$ (3) Å à 8 K, contre $3,312$ (2) Å à 300 K. La distance intermoléculaire courte S...S entre atomes de TTT adjacents dans la direction [110] est de $3,377$ (3) Å à 300 K; $3,340$ (10) Å à 130 K et de $3,300$ (10) Å à 8 K.

Nos observations comparées à celles faites par Lowe-Ma *et al.* (1981) pour d'autres échantillons de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ montrent (Fig. 10) une fois encore qu'il existe des différences de comportement structural significatives entre composés de diverses provenances. Ceci est particulièrement visible pour la distance d'empilement (d_{TTT}) et l'inclinaison des molécules de TTT bien que nos échantillons et ceux du JPL soient approximativement du même type ($T_M < 50$ K, incommensurables, désordre important). Il est donc probable que les différences sont encore plus accusées entre échantillons de stoechiométrie - et donc de T_M et de commensurabilité - très différentes.

On peut toutefois dégager un comportement d'ensemble de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$. Lorsque la température décroît, d'une part, la distance d'empilement d_{TTT} décroît un

* L'écart type sur d_{TTT} ne tient pas compte de l'incertitude sur le paramètre b . En effet, cette dernière est élevée à 8 K mais on peut noter que la moyenne des valeurs de b observées à 6 et 10 K (diffractomètre 'D15') est en bon accord avec la valeur extrapolée à 8 K à partir des valeurs mesurées sur le diffractomètre 'D8'.

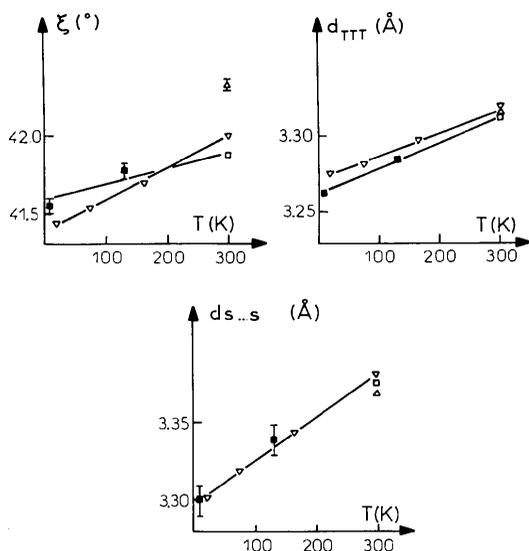


Fig. 10. Evolution des caractéristiques principales des chaînes conductrices en fonction de la température. d_{TTT} : distance d'empilement des molécules de TTT dans les chaînes. ξ : angle de la direction d'allongement des molécules de TTT avec l'axe des chaînes. $d_{S...S}$: distance interchaîne S...S dans la direction [110] du réseau $Cmca$. Les données présentées sont relatives, aux cristaux examinés dans le présent article (\square rayons X, \blacksquare neutrons) et aux cristaux préparés au JPL (Lowe-Ma *et al.*, 1981) (\triangle cristaux commensurables, ∇ cristaux incommensurables très désordonnés). Les lignes sont seulement indicatives. Les valeurs de d_{TTT} et de ξ ont toutes été recalculées avec la même définition du plan moléculaire moyen. Les valeurs caractéristiques des écarts-type estimés à l'aide du formalisme de Waser, Marsh & Cordes (1973) sont, pour toutes les structures excepté celles à 130 et 8 K: $d_{TTT} < 0,002^\circ$, $\xi < 0,02^\circ$, $d_{S...S} < 0,003 \text{ \AA}$.

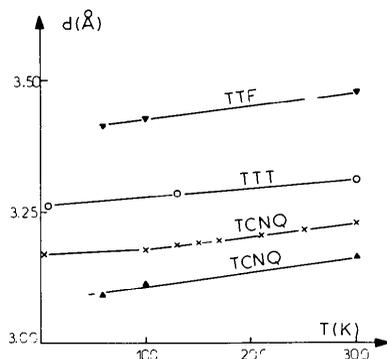


Fig. 11. Evolution, en fonction de la température, de la distance d'empilement (d) des ions pour quelques sels organiques conducteurs. \blacktriangledown and \blacktriangle : tétrathiafulvalénium-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ). Transfert de charge: 0,59 e à 300 K, 0,55 e à 60 K; $\alpha_{||}$ (300 K) = $1,47(8) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Schultz, Stucky, Blessing & Coppens, 1976; Filhol, Bravic, Gaultier, Chasseau & Vettier, 1981). \times : triméthylammonium-tétracyanoquinodiméthane-iode [TMA⁺.(TCNQ)^{2,3-}.(I_3^-)_{1/3}]. Transfert de charge: 0,66 e; $\alpha_{||}$ (300 K) = $1,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Filhol *et al.*, 1979; Filhol & Gaultier, 1980). \circ : TTT₂I_{3+δ}. Transfert de charge par TTT: 0,75 à 0,738 e selon la stoechiométrie (Chaikin, Grüner, Shchegolev & Yagubskii, 1979); $\alpha_{||}$ (300 K) = $0,27(3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour nos échantillons.

peu plus lentement que la distance d'empilement des ions dans d'autres conducteurs organiques unidimensionnels (Fig. 11); d'autre part, l'inclinaison des TTT *augmente* légèrement alors que dans le cas du tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) (Schultz, Stucky, Blessing & Coppens, 1976) l'inclinaison des ions, dans les colonnes de TTF et celles de TCNQ, *décroit* respectivement de $\sim 0,05$ et $0,46^\circ$ de 300 à 100 K. Lowe-Ma *et al.* (1981) ont d'autre part montré que, à température ambiante, l'inclinaison des TTT est plus forte dans le cas d'un cristal commensurable que dans le cas d'un cristal incommensurable [$42,33(4)$ et $41,98(2)^\circ$ respectivement].

Dilatation thermique de TTT₂I_{3+δ}

Pour nos échantillons, les variations des dimensions de la maille $Cmca$ en fonction de la température (Fig. 9) sont pratiquement linéaires au moins jusque 100 K; au-delà, les données sont imprécises. Les coefficients de dilatation thermique [$\alpha_l = (1/l)dl/dT$] à la température ambiante ont été évalués à l'aide d'un paramétrage polynomial de $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$. Ils sont $\alpha_a = 0,34(3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 0,27(3) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 0,54(7) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, et l'anisotropie correspondante est 0,89: 0,70: 1,41.

Les paramètres de maille des cristaux 'désordonnés' du JPL (Lowe-Ma *et al.*, 1981) conduisent aux valeurs suivantes: $\alpha_a = 0,28 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 0,10 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 0,44 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, tandis que les mesures de dilatation thermique effectuées à l'aide d'une technique hyperfréquence en cavité par Miane, Delhaes & Carmona (1982) donnent les valeurs: $\alpha_b \sim 0,2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour des cristaux issus du lot de produit ($T_M \sim 40 \text{ K}$) que nous avons examiné ici; $\alpha_b \sim 0,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour des cristaux provenant d'un lot présentant une valeur de T_M plus élevée.

Le coefficient de dilatation thermique longitudinal (α_b) de TTT₂I_{3+δ} varie donc d'un facteur 5 pour les échantillons examinés à ce jour, lesquels ne couvrent pas tout le domaine de stoechiométrie possible. Une variation aussi importante de α_b peut s'expliquer par une *contribution prépondérante des chaînes d'iode*. Bien que les divers échantillons soient assez mal caractérisés, il semble en effet que α_b augmente lorsque la commensurabilité des réseaux augmente; toutefois ce point, ainsi que le rôle du désordre, restent à clarifier.

En ce qui concerne les chaînes des TTT on constate que la dilatation thermique longitudinale (α_{dTTT}) est semblable pour nos échantillons et les cristaux à fort désordre préparés au JPL ($\alpha_{dTTT} \sim 0,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Ceci est dû à la différence de variation de l'angle d'inclinaison des TTT en fonction de la température, dont l'effet compense le facteur 2,7 qui existe entre les valeurs de α_b de ces deux produits.

Enfin on peut encore noter que la molécule de TTT, vue en projection sur le plan ac , ayant des dimensions à peu près identiques dans ces deux directions, l'inégalité $\alpha_c > \alpha_a$ — encore renforcée si l'on tient compte de la variation de l'angle d'inclinaison des TTT — est cohérente avec la présence d'un contact intermoléculaire S...S dans la direction a .

Conclusion

De nombreux travaux ont fait état de différences notables dans les propriétés physiques des échantillons de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ en fonction de leur stoechiométrie, elle-même fonction des conditions de préparation. Du point de vue structural, ce comportement a été plus ou moins clairement relié à la commensurabilité et au désordre des sous-réseaux des iodes. Les résultats présentés ici apportent des éléments nouveaux concernant notamment, d'une part, la structure des sous-réseaux des iodes et, d'autre part, le comportement en fonction de la température du réseau des chaînes conductrices.

L'examen du sous-réseau iodé (B) ordonné d'un cristal de type I a permis d'accéder à la structure des chaînes d'ions I_3^- et à leurs positions relatives. Pour les échantillons désordonnés, on rend bien compte de la diffusion diffuse observée à l'aide de modèles de désordre de déplacement des ions I_3^- correspondant à des translations longitudinales de chaînes infinies. Lowe-Ma *et al.* (1981), pour leur part, ont considéré un désordre de substitution des ions I_3^- par des unités I_2 et I^- pour décrire les cristaux du JPL. Bien entendu il n'est pas impossible que des modèles plus élaborés puissent conduire à une solution valable pour les deux types de cristaux, mais l'absence, de mise en ordre tridimensionnel, à basse température, des réseaux iodés des cristaux du JPL, marque bien l'importance des différences qui peuvent exister entre échantillons.

Pour $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ toutes les implications structurales de l'écart δ à la stoechiométrie ne sont pas encore comprises. En effet l'existence de deux — au moins — sous-réseaux des iodes responsables de strates diffuses fines indique la coexistence, dans le cristal, de deux types de chaînes d'iode quasi-infinies. Dans l'hypothèse d'un empilement compact d'ions I_3^- d'axes parallèles à l'axe de la chaîne, Herbstein *et al.* (1981) ont établi que les caractéristiques de cette dernière peuvent varier dans les limites suivantes $2,90 < d_{1-1} < 2,95 \text{ \AA}$ et $3,79 < d_{1...1} < 3,99 \text{ \AA}$. Autrement dit les distances de répétition extrêmes envisageables sont 9,59 et 9,89 Å, soit des valeurs semblables à celles observées respectivement pour un sous-réseau d'iode commensurable ($\sim 9,851 \text{ \AA}$ selon Lowe-Ma *et al.*, 1981) et pour le sous-réseau (A) d'un cristal très incommensurable ($\sim 9,52 \text{ \AA}$). La question reste néanmoins posée de savoir si la variation du paramètre de composition δ est

liée à une variation progressive de la distance de répétition des ions I_3^- (associée ou non à l'inclinaison plus ou moins marquée de l'axe des ions I_3^- sur l'axe des chaînes) et/ou à une variation relative des contributions des sous-réseaux (A) et (B). Il est à noter que l'obstacle majeur à une telle étude est l'absence de valeurs précises de δ pour de petits monocristaux considérés individuellement.

La comparaison des résultats présentés ici, concernant l'effet de la température sur les chaînes conductrices, avec ceux de Lowe-Ma *et al.* (1981) a permis de montrer que le réseau hôte organique n'est pas insensible au comportement des chaînes d'iode. Il semble en effet que la commensurabilité des réseaux s'accompagne, sans modification importante de d_{TTT} , d'une légère augmentation de l'angle que fait la direction d'allongement des molécules de TTT avec l'axe des chaînes. Ces paramètres structuraux ainsi que le couplage interchaîne $d_{5...5}$ sont des paramètres fondamentaux des propriétés de transport de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$, propriétés dont on sait qu'elles varient beaucoup selon les échantillons. Là encore une étude plus systématique reste à faire.

Enfin, pour nos échantillons et ceux de Chernogolovka, l'étude de la séquence d'apparition, à basse température, des pics de Bragg sur les strates diffuses et la localisation de ces pics apporterait des informations précieuses sur le comportement des chaînes d'iode. En effet cette mise en ordre tridimensionnel (progressive ou par étape?) modifie certainement profondément la nature du couplage entre les ondes de charge et le potentiel extérieur des chaînes d'iode, couplage dont la contribution peut être déterminante dans le mécanisme de la transition métal-isolant.

Les auteurs sont très reconnaissants à J. Laugier (Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble, France) pour son concours lors de certaines expériences de diffraction des rayons X.

Références

- ALLIBON, J., FILHOL, A., LEHMANN, M. S., MASON, S. A. & SIMMS, P. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 101–103.
- BURAVOV, L. I., ZVEREVA, G. I., KAMINSKI, V. F., ROSENBERG, L. P., KHIKEL, M. L., SHIBAEVA, R. P., SHCHEGOLEV, I. F. & YAGUBSKII, E. B. (1976). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 720–721.
- CHAIKIN, P. M., GRÜNER, G., SHCHEGOLEV, I. F. & YAGUBSKII, E. B. (1979). *Solid State Commun.* **32**, 1211–1214.
- CHASSEAU, D., FILHOL, A., GAULTIER, J., HAUW, C. & STEIGER, W. (1981). Proc. Int. Conf. One-Dimensional Synthetic Metals, Helsingør, Denmark, 10–15 August 1980; *Chem. Scr.* **14**, 97–99.
- CHEETHAM, A. K. & TAYLOR, J. C. (1977). *J. Solid State Chem.* **21**, 253–275.
- COULON, C., FLANDROIS, S., DELHAES, P., HAUW, C. & DUPUIS, P. (1981). *Phys. Rev. B*, **23**, 2850–2859.

- ENDRES, H., KELLER, H. J., MÉGNAMISI-BÉLOMBÉ, M., MORONI, W., PRITZKOW, H., WEISS, J. & COMÈS, R. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 954–957.
- FILHOL, A., BRAVIC, G., GAULTIER, J., CHASSEAU, D. & VETTER, C. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1225–1235.
- FILHOL, A. & GAULTIER, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 592–596.
- FILHOL, A., REYNAL, J. M., SAVARIAULT, J. M., SIMMS, P. & THOMAS, M. (1980). *J. Appl. Cryst.* **13**, 343–345.
- FILHOL, A., ROVIRA, M., HAUW, C., GAULTIER, J., CHASSEAU, D. & DUPUIS, P. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1652–1660.
- HERBSTEIN, F. H., KAFTORY, M., KAPON, M. & SAENGER, W. (1981). *Z. Kristallogr.* **154**, 11–30.
- HILTI, B. & MAYER, C. W. (1977). German patent 2641742 (Cl.CO7D 339/04); Swiss Appl. 12230/75 (19.9.75).
- HILTI, B. & MAYER, C. W. (1978). *Helv. Chim. Acta*, **61**, 501–511.
- HOHLWEIN, D. & WRIGHT, A. F. (1980). *J. Appl. Cryst.* **14**, 82–84.
- ISETT, L. C. (1978). *Phys. Rev. B*, **18**, 439–447.
- ISETT, L. C. & PEREZ-ALBUERNE, E. A. (1977). *Solid State Commun.* **21**, 433–435.
- KAMINSKII, V. F., KHIDEKEL, M. L., LYUBOVSKII, R. B., SHCHEGOLEV, I. F., SHIBAEVA, R. P., YAGUBSKII, E. B., ZVARYKINA, A. V. & ZVEREVA, G. I. (1977). *Phys. Status Solidi*, **44**, 77–82.
- KHANNA, S. K., YEN, S. P. S., SOMOANO, R. B., CHAIKIN, P. M., LOWE-MA, C., WILLIAMS, R. & SAMSON, S. (1979). *Phys. Rev. B*, **19**, 655–663.
- LOWE-MA, C., WILLIAMS, R. & SAMSON, S. (1981). *J. Chem. Phys.* **74**, 1966–1979.
- MEGERT, S. & COLLIN, G. (1981). Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France, Communication personnelle.
- MEGERT, S., POUGET, J. P., COMÈS, R. & FOURME, R. (1978). *Lect. Notes Phys.* **96**, 196–201.
- MIANE, J. L., DELHAES, P. & CARMONA, F. (1982). Poster C-P10 Congrès de la Société Française de Physique, 29 juin–4 juillet 1981, Clermont-Ferrand (France). *Phys. Status Solidi B*, **111**. In the press.
- SCHULTZ, A. J., STUCKY, G. D., BLESSING, R. H. & COPPENS, P. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3194–3201.
- SHIBAEVA, R. P. & KAMINSKII, V. F. (1976). *Kristallografiya*, **23**, 499–505.
- SMITH, D. L. & LUSS, H. R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1744–1749.
- SOMOANO, R. B., YEN, S. P. S., HADEK, V., KHANNA, S. K., NOVOTNY, M., DATTA, T., HERMANN, A. M. & WOOLLAM, J. A. (1978). *Phys. Rev. B*, **17**, 2853–2857.
- STEIGER, W., HAUW, C., GAULTIER, J., FILHOL, A. & CHASSEAU, D. (1982). A paraître.
- WASER, J. W., MARSH, R. E. & CORDES, A. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2703–2708.
- WRIGHT, A. F., BERNERON, M. & HEATHMAN, S. P. (1981). *Nucl. Instrum. Methods*, **180**, 655–658.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 2589–2595

Conformation and Structures of Two Cycloisomeric Hexapeptides: *cyclo(-L-Phe-D-Leu-Gly-L-Phe-L-Leu-Gly-)* Tetrahydrate and *cyclo(-L-Phe-D-Leu-Gly-D-Phe-L-Leu-Gly-)* Dihydrate

BY CHARLES L. BARNES AND DICK VAN DER HELM

Department of Chemistry, The University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019, USA

(Received 4 January 1982; accepted 14 April 1982)

Abstract

The cyclic hexapeptides *cyclo(-L-Phe-D-Leu-Gly-L-Phe-L-Leu-Gly-)* (peptide I) and *cyclo(-L-Phe-D-Leu-Gly-D-Phe-L-Leu-Gly-)* (peptide II) have been crystallized in a thermal-gradient apparatus and their structures have been determined by single-crystal diffractometry. Peptide I (C₃₄H₄₆N₆O₆·4H₂O) crystallizes in the monoclinic space group *P*₂₁, *Z* = 2, with *a* = 7.056 (3), *b* = 36.58 (2), *c* = 7.551 (3) Å and β = 104.12 (3)° at 138 K. Peptide II (C₃₄H₄₆N₆O₆·2H₂O) crystallizes in the triclinic space group *P*1, *Z* = 1, with *a* = 8.3489 (11), *b* = 16.634 (4), *c* = 6.848 (2) Å, and α = 100.997 (15), β = 108.911 (11), γ = 88.03 (2)° at 138 K. The intensity data for peptide I (3595) and peptide II (3626)

were measured at 138 K. The structures were solved by direct methods and refined by least-squares calculations to *R* values of 0.0835 and 0.0459, respectively. Both peptides exhibit the common conformation of two β-turns linked by extended glycol residues, but only one of the two possible transannular hydrogen bonds is present in peptide I, while in peptide II no transannular hydrogen bonds are observed. The conformational features are compared with those of *cyclo(-L-Leu-L-Phe-Gly-D-Leu-D-Phe-Gly-)*.

Introduction

cyclo(-L-Phe-D-Leu-Gly-L-Phe-L-Leu-Gly-) (peptide I) and *cyclo(-L-Phe-D-Leu-Gly-D-Phe-L-Leu-Gly-)* (pep-