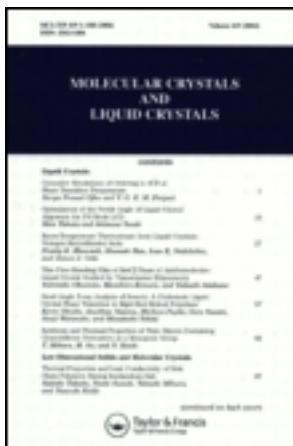


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 06:54
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Propriétés Physiques et Structurales d'un Nouveau Complexe de Transfert de Charge Mixte du TCNQ et de l'iode

A. Cougrand ^a, S. Flandrois ^a, P. Delhaes ^a, P. Dupuis ^b, D. Chasseau ^c, J. Gaultier ^c & J. L. Miane ^d

^a Centre de Recherches Paul Pascal (C.N.R.S.), Domaine Universitaire, 33405, Talence, (France)

^b Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (E.N.S.I.C.), 54000, Nancy, (France)

^c Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, Domaine Universitaire, 33405, Talence, (France)

^d Laboratoire de Physique Expérimentale, Université de Bordeaux I, Domaine Universitaire, 33405, Talence, (France)

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: A. Cougrand , S. Flandrois , P. Delhaes , P. Dupuis , D. Chasseau , J. Gaultier & J. L. Miane (1976): Propriétés Physiques et Structurales d'un Nouveau Complexe de Transfert de Charge Mixte du TCNQ et de l'iode, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 165-170

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083647>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Propriétés Physiques et Structurales d'un Nouveau Complexe de Transfert de Charge Mixte du TCNQ et de l'Iode

A. COUGRAND, S. FLANDROIS et P. DELHAES

Centre de Recherches Paul Pascal (C.N.R.S.), Domaine Universitaire, 33405, Talence (France)

P. DUPUIS

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (E.N.S.I.C.), 54000, Nancy (France)

D. CHASSEAU et J. GAULTIER

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, Domaine Universitaire, 33405, Talence (France)

et

J. L. MIANE

Laboratoire de Physique Expérimentale, Université de Bordeaux I, Domaine Universitaire, 33405, Talence (France).

La synthèse d'un complexe de transfert de charge du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) dopé avec de l'iode a été le point de départ de cette étude. En effet, l'iode peut, soit se mettre sous la forme d'une chaîne atomique donc être un exemple de système unidimensionnel, soit former des complexes de transfert de charge avec anion diamagnétique et cependant bons semi-conducteurs.

I PREPARATION CHIMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La préparation du complexe se fait suivant une méthode déjà décrite:¹ on mélange deux solutions de TMA-I et de TCNQ dans le tétrahydrofurane; le sel formé précipite en petites paillettes de couleur verte; il est ensuite recristallisé dans l'acetonitrile.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

$$I = 32,5\% \quad N = 18,7\% \quad C = 46,8\% \quad H = 3,9\%.$$

L'étude cristallographique met en évidence une maille monoclinique ($a = 20,306 \text{ \AA}$, $b = 6,444 \text{ \AA}$, $c = 13,934 \text{ \AA}$ et $\beta = 116^\circ 38'$) avec quatre entités (TMA-TCNQ, I) (Figure 1). Les TCNQ forment des colonnes régulières avec une distance interplanaire de $3,22 \text{ \AA}$ et un mode de recouvrement classique (identique à celui existant dans NMP-TCNQ ou TTF-TCNQ).

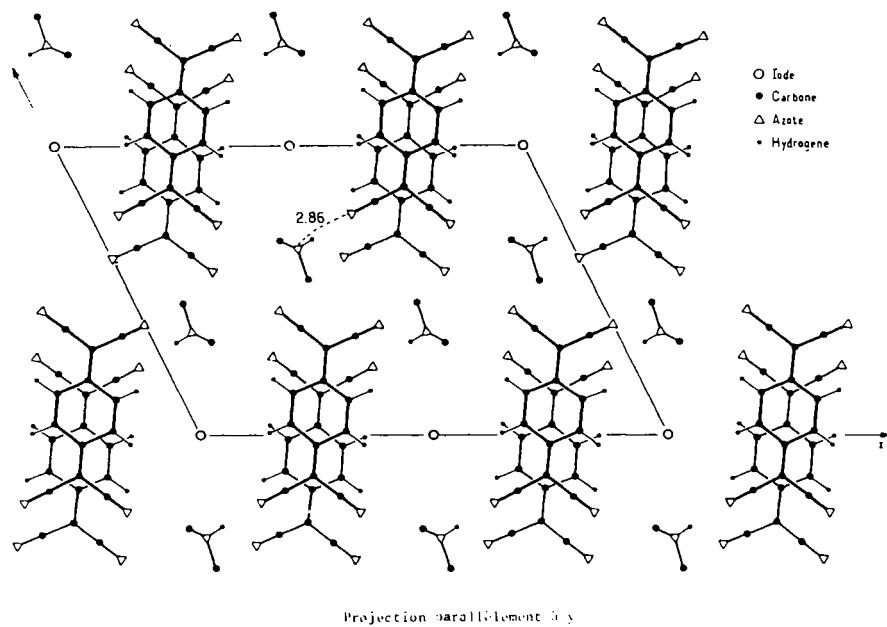


FIGURE 1

Les atomes d'iode se répartissent régulièrement sur l'axe binaire à une distance de $3,22 \text{ \AA}$ également; 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 entre chaque cation TMA et un groupement nitrile de chaque anion TCNQ. Cette structure est assez semblable à celle déjà observée sur un composé organométallique complexe avec de l'iode.² En accord avec le dosage élémentaire, on peut donc proposer la formule brute suivante: (TMA-TCNQ, I).

II PROPRIETES PHYSIQUES

Conductivité électrique

La variation thermique de la résistivité électrique mesurée en courant continu a été étudiée sur poudre compactée et sur monocristal (Figure 2). L'échantillon polycristallin présente un comportement typiquement semi-conducteur avec une bande d'énergie interdite égale à 0.082 eV. La mesure en hyperfréquence ($\nu \simeq 3.6$ GHz) confirme ce résultat et met en évidence une constante diélectrique de l'ordre de quelques unités seulement et par conséquent beaucoup plus faible que dans les sels de TCNQ habituels.³ Sur le monocristal, la mesure accomplie suivant la direction de plus grande conductivité fait apparaître une anomalie vers 150 K qui, bien qu'observée sur plusieurs échantillons, doit être confirmée.

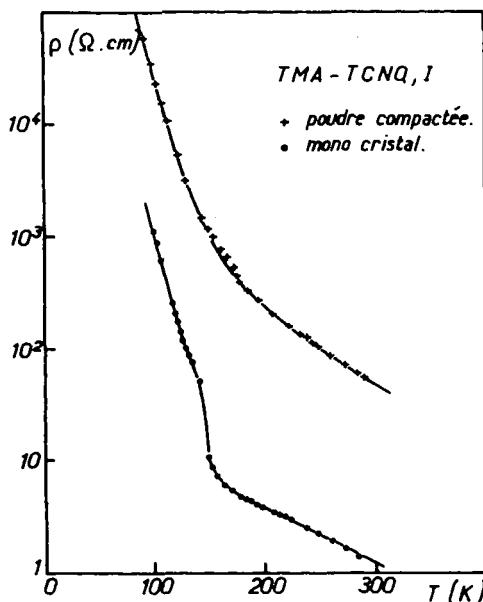


FIGURE 2

Chaleur spécifique

Cette propriété a été mesurée de 1,5 à 35 K sur un échantillon de plusieurs grammes aggloméré sous pression. La variation thermique aux basses températures (Figure 3) met en évidence l'absence de terme d'origine électronique et un changement de pente à 2,6 K correspondant à une variation du spectre de vibration du réseau.

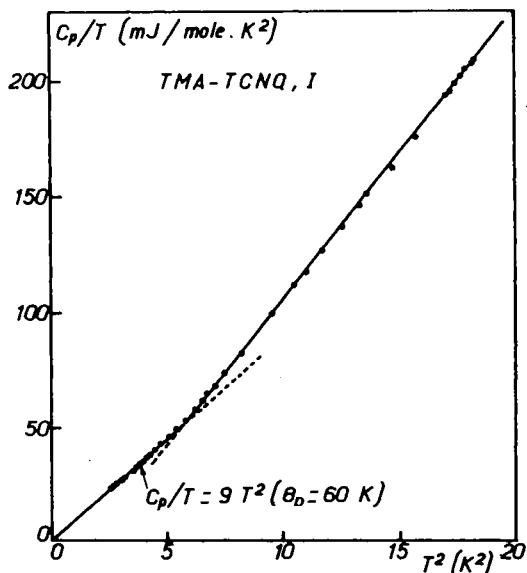


FIGURE 3

Magnétisme

La variation thermique du paramagnétisme, déterminé par méthode statique donc après correction du terme diamagnétique, est présentée sur la Figure 3. On observe une différence de comportement entre l'échantillon initial bien cristallisé, qui présente une variation de comportement vers 150 K, et l'échantillon étudié après avoir été compressé pour réaliser la mesure de chaleur spécifique; cependant dans les deux cas la composante de Curie prépondérante à basse température (voir encart de la Figure 4) est identique. L'étude R.P.E. sur monocristal confirme ce résultat et met en évidence une raie de résonance inhomogène vers 150 K également.

III ANALYSE DES RESULTATS

Ce nouveau composé est formé de chaînes parallèles et régulières de TCNQ et d'iode et présente une conductivité électrique appréciable de type semi-conducteur. Le transport des charges électriques est essentiellement assuré par les colonnes de TCNQ car la distance entre atomes d'iode apparaît trop grande pour conduire à une liaison de type métallique. Les sels de TCNQ à empilement régulier présentent toujours un maximum de conductivité qui n'est pas observé ici. Du fait des liaisons hydrogènes particulières les entités

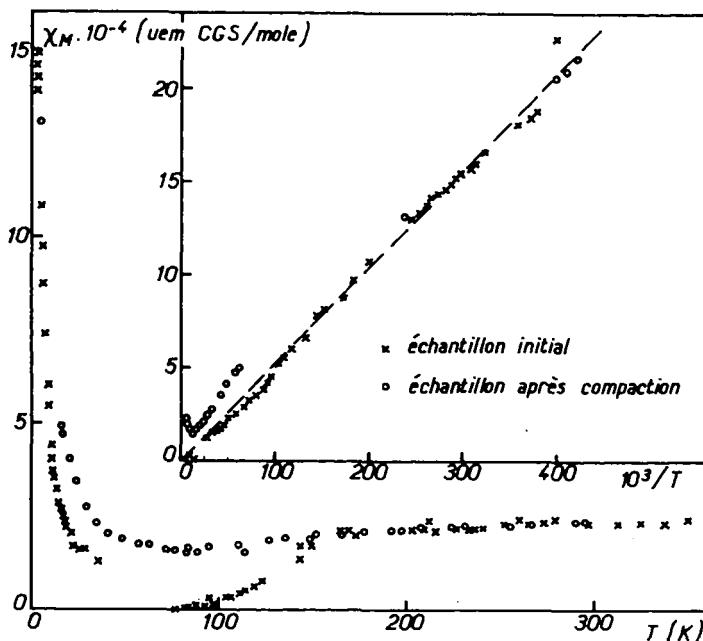


FIGURE 4

TCNQ ne peuvent pas être considérées comme des sites électroniques équivalents ce qui expliquerait le comportement semi-conducteur; de plus, ce phénomène provoquerait une modification de réseau vers 150 K visible par l'intermédiaire des propriétés observées.

Par ailleurs, pour rendre compte du comportement anormal de la chaleur spécifique, deux hypothèses peuvent être avancées:

—C'est un effet lié à la destruction partielle des monocristaux sous l'influence de la pression avec départ possible d'iode. En effet, sur l'échantillon comprimé, on n'observe plus d'anomalie ni en résistivité électrique, ni en magnétisme; l'effet du désordre devient prépondérant par rapport aux effets d'interaction typiquement unidimensionnels.⁴

—C'est un effet intrinsèque; un comportement analogue a déjà été observé sur des alliages de Niobium et interprété comme la conséquence d'une anomalie de Kohn existant à plus haute température.⁵ Dans ce cas, le comportement observé sur monocrystal vers 150 K pourrait dépendre de cet effet.

Des études de la chaleur spécifique et de la diffraction des rayons X, en fonction de la température, sont en cours pour vérifier ou infirmer cette hypothèse.

Bibliographie

1. P. Dupuis, Thèse, Nancy, 1971.
2. H. J. Keller, *Low Dimensional Cooperative Phenomena*, p. 315, Nato advanced study institutes series, Plenum Press, 1975.
3. I. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **12**, 9 (1972).
4. H. R. Zeller, *Festkörperprobleme*, **XIII**, 31 (1973).
5. M. A. Moore et D. I. Paul, *Solid. St. Comm.*, **9**, 1303 (1971).