

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:50

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 Structurales et Electriques de Complexes de l'ion Radical TCNQ⁻. Influence de la Température

D. Chasseau^a, D. Castagne^a, J. Gaultier^a, C. Hauw^a, P. Dupuis^b, J. Neel^b & A. Filhol^c

^a Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, 33405, Talence

^b E.N.S.I.C., Université de Nancy, 54000, Nancy

^c Institut Van Laue Langevin, 38000, Grenoble

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: D. Chasseau, D. Castagne, J. Gaultier, C. Hauw, P. Dupuis, J. Neel & A. Filhol (1976): Propriétés Structurales et Electriques de Complexes de l'ion Radical TCNQ⁻. Influence de la Température, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 132:1, 187-191

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083651>

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 Structurales et Electriques de Complexes de l'Ion Radical TCNQ⁻. Influence de la Température

D. CHASSEAU, D. CASTAGNE, J. GAULTIER et C. HAUW

Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux I, 33405 Talence

et

P. DUPUIS et J. NEEL

E.N.S.I.C., Université de Nancy, 54000 Nancy

et

A. FILHOL

Institut Van Laue Langevin, 38000 Grenoble

Un certain nombre de corrélations entre propriétés électriques et propriétés structurales des sels semi-conducteurs du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) ont déjà été établies.¹ L'examen comparé de nouveaux complexes ainsi qu'une étude en variation de température permettent de préciser ces corrélations.

ORGANISATIONS CRISTALLINES ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

i) L'organisation en *colonnes régulières* des ions TCNQ n'implique pas obligatoirement comportement métallique et conductivité élevée. Les propriétés électriques dépendent également des interactions que le cation peut contracter avec les ions TCNQ.

C'est ce que montre la structure du complexe TriMéthyl Ammonium—TCNQ (semiconducteur, $\sigma \simeq 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) où les colonnes sont identiques à celles observées dans les sels métalliques (acridinium, phénazinium, quinolinium, TTF): elles ne présentent qu'un mode de recouvrement,

le plus favorable au transfert de charge et qu'une distance interplanaire, 3.22 Å. Ce sel se distingue des précédents par deux caractères:

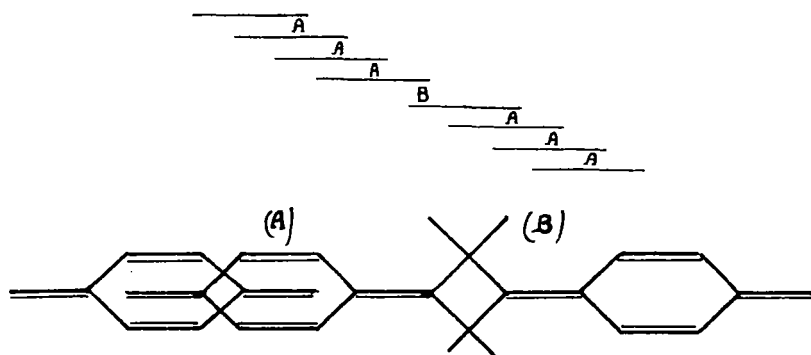
—d'une part l'existence de colonnes d'iode parallèles aux colonnes TCNQ et faiblement liées à celles-ci.

—d'autre part l'existence de liaisons hydrogène NH...N particulièrement énergétiques (2.86 Å) entre anion TCNQ et cation TMA qui pourrait expliquer le comportement "anormal" de ce sel.

C'est encore ce que montre la structure du complexe Diéthyl cyclohexyl ammonium TCNQ (semi-conducteur, $\sigma \approx 10^{-7}$) qui présente une seule distance, 3.30 Å, et un mode perturbé de recouvrement. La rotation des noyaux est impliquée par l'existence de 2 liaisons hydrogène NH...N fortes (2.95 Å) que contractent les ions TCNQ de la colonne avec le cation ammonium.

ii) L'organisation en *tétrades* (colonnes divisées en groupes de 4 molécules), garantit une bonne conductivité intermédiaire, même si les recouvrements entre tétrades sont particulièrement défavorables.

C'est le cas du complexe N.Ethyl Quinolinium-TCNQ₂[†] ($\sigma \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$); on note dans chaque tétrade le recouvrement classique (A) type NMP-TCNQ avec 2 distances courtes 3.20 et 3.32 Å; entre tétrades le recouvrement (B) se fait au niveau des extrémités cyanométhylènes à 3.41 Å, valeur particulièrement élevée.

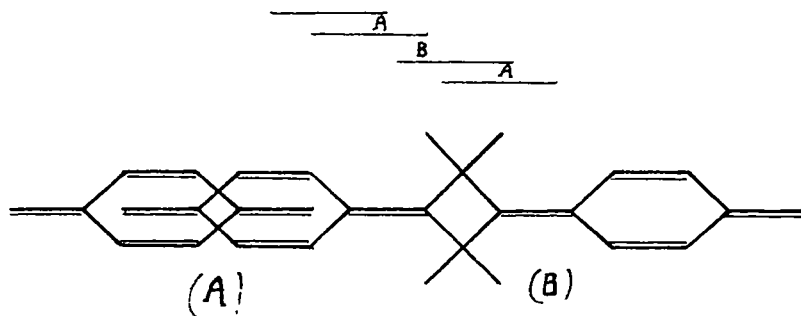


iii) L'organisation en *diades* (colonnes divisées en groupes de 2 molécules) caractérise de plus faibles conductivités. En particulier de *très courtes distances* entre ions TCNQ semblent entraîner une conductivité très faible.

C'est le cas des complexes N Méthyl Phénanthrolium et Méthyl-1 N Méthyl Benzimidazolium-TCNQ ($\sigma \approx 10^{-8}$) qui présentent un recouvrement (A) selon le mode classique (3.03 et 3.07 Å respectivement) et un re-

[†] Cristallisé dans THF.

couvrement (B) au niveau des groupes cyanométhylènes (3.30 et 3.40 Å respectivement) comme dans le sel de Quinolinium précédemment cité.



iv) L'organisation en paires isolées de TCNQ caractérise les sels les moins conducteurs:

C'est ce que montre, entre autres cas, les sels simples de Diméthyl N Méthyl Benzimidazolium et Diméthyl N Ethyl Benzimidazolium-TCNQ dont les conductivités sont de l'ordre de $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EFFETS DE TEMPERATURE

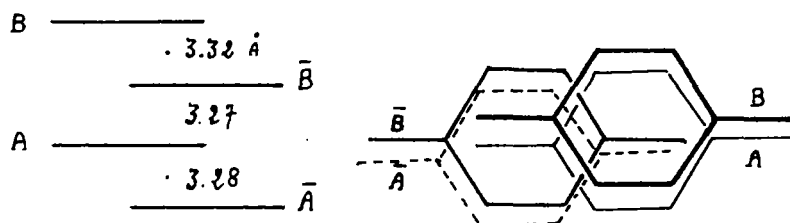
La structure cristalline du complexe Méthyl-1 N Ethyl Benzimidazolium-TCNQ₂ a été déterminée aux températures 300, 250, 210, 170, 100°K; l'évolution en fonction de la température des propriétés électriques et structurales amène les conclusions suivantes:

Propriétés électriques

La conductivité mesurée dans la direction d'allongement des cristaux après traitement thermique prolongé de ceux-ci, suit une loi classique d'activation. $\sigma_{300} \simeq 4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $E = 0,12 \text{ eV}$.

Propriétés structurales à 300°K

Les groupes TCNQ répartis en tétrades, s'empilent en colonnes à axes parallèles à la direction z d'allongement du cristal triclinique, les plans quinodiméthanés faisant sensiblement un angle droit avec celle-ci. Les 3 distances et les 3 recouvrements sont équivalents:



Anions et molécules ne peuvent être distingués par leurs liaisons.

Propriétés structurales en variation de température

i) Tous les paramètres de maille sont fonction polynomiale de la température. Le paramètre c correspondant à l'empilement est celui qui varie le plus: $\Delta c = 0.32 \text{ \AA}$ entre 100 et 300°K ($c = 12.774 + 0.455 \cdot 10^{-5} T^2$).

ii) Les TCNQ tendent à former des *diades*, sans que soit modifié le recouvrement. Cette organisation est déjà réalisée à 100°K: les groupes centrosymétriques se recouvrent à 3.25 et 3.26 Å (A et B respectivement), les groupes indépendants à 3.14 Å.

La variation de la distance interplanaira entre groupes cristallographiquement indépendants est *linéaire* avec la température. La valeur extrapolée est 3.08 Å à 0°K. Cette observation est analogue à celle faite par Coppens et Blessing (2) pour le conducteur métallique TTF-TCNQ.

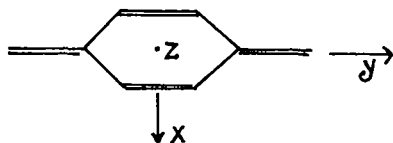
La variation des distances interplanaires entre groupes centrosymétriques ($A-\bar{A}$, $B-\bar{B}$) est relativement faible; la distance maximale varie selon une *loi en T^3* , la valeur à 0°K serait de l'ordre de 3.25 Å.

iii) L'analyse des agitations thermiques atomiques prouve que chaque noyau quinodiméthane vibre comme un ensemble rigide. Le calcul des tenseurs d'agitation de chacun des noyaux montre que *l'agitation moléculaire est une propriété très anisotrope*.

Les amplitudes maximales de vibration selon les axes principaux d'inertie sont voisines pour les 2 noyaux et ceci aux 5 températures envisagées.

Les variations des amplitudes λ_x et λ_y sont faibles et sensiblement *linéaires* avec la température:

$$\begin{array}{ll} \lambda_x = 0.179 \text{ \AA} \text{ à } 300^\circ\text{K}, & 0.117 \text{ \AA} \text{ à } 100^\circ\text{K} \\ \lambda_y = 0.195 \text{ \AA} \text{ à } 300^\circ\text{K}, & 0.130 \text{ \AA} \text{ à } 100^\circ\text{K} \end{array}$$

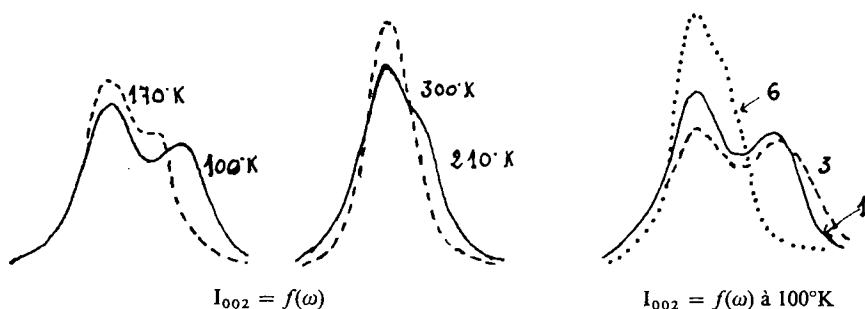


La variation de l'amplitude λ_z suit une *loi exponentielle* en fonction de la température: $\lambda = \lambda_0 e^{-A/T}$; très importante à 300°K (0.254 Å) elle décroît rapidement pour atteindre la très faible valeur 0.05 Å à 100°K.

iv) Des anomalies dans l'évolution de la mosaïque des cristaux traités thermiquement ont été mises en évidence. L'analyse des profils de raies de diffraction montre qu'il se crée une *distorsion importante du réseau*, sensiblement dans la direction des empilements TCNQ:

—le phénomène qui apparaît à la lère descente de température ($T < 170^\circ\text{K}$) est très net à 100°K . Lors de la remontée en température, il diminue progressivement et disparaît vers 200°K .

—le phénomène "guérit" progressivement et ne se manifeste plus après que le cristal ait subi une dizaine de cycles thermiques. Toutefois cette dernière observation n'est pas générale à tous les cristaux.



Des anomalies ont été observées dans l'évolution de la conductivité[†] de certains cristaux lors de la lère descente de température: chute instantanée de σ , diminution consécutive de l'énergie d'activation; en revanche aucune anomalie n'a été constatée lors de la remontée en température.

Bibliographie

1. J. Gaultier, C. Hauw, J. Jaud, P. Dupuis, et J. Neel, *Com. 1er Congrès Européen de Cristallographie*, Bordeaux, 1973.
2. R. H. Blessing et P. Coppens (à paraître).

[†] Suivie régulièrement par enregistreur XY.