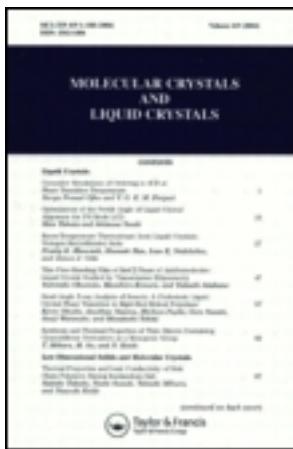


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 23 February 2013, At: 06:54  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,  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



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

### Etude Comparative de la Chaleur Spécifique et du Paramagnétisme de Sels de TCNQ agrave; Cations Diamagnétiques et Radicalaires

P. Delhaes <sup>a</sup>, G. Keryer <sup>a</sup>, S. Flandrois <sup>a</sup> & P. Dupuis  
<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centre de Recherches Paul Pascal (CNRS), Domaine Universitaire, 33405, Talence, (France)

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Organique Industrielle, Université de Nancy, 54000, Nancy, (France)

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: P. Delhaes , G. Keryer , S. Flandrois & P. Dupuis (1976): Etude Comparative de la Chaleur Spécifique et du Paramagnétisme de Sels de TCNQ agrave; Cations Diamagnétiques et Radicalaires, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 209-213

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083655>

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.

# Etude Comparative de la Chaleur Spécifique et du Paramagnétisme de Sels de TCNQ à Cations Diamagnétiques et Radicalaires

P. DELHAES, G. KERYER et S. FLANDROIS

*Centre de Recherches Paul Pascal (CNRS), Domaine Universitaire, 33405 Talence (France)*

et

P. DUPUIS

*Laboratoire de Chimie Organique Industrielle, Université de Nancy, 54000 Nancy (France)*

Les complexes de transfert de charge du TCNQ peuvent être classés en plusieurs catégories.<sup>1</sup>

Ceux possédant une conductivité organique appréciable à température ordinaire ont une structure cristallographique particulière: les anions ou molécules de TCNQ s'organisent seuls suivant une direction préférentielle. Ces sels présentent donc deux caractéristiques essentielles:

- des empilements réguliers ou irréguliers des plans de TCNQ,
- des cations diamagnétiques (avec groupements ammonium quaternaire) ou radicalaires (hétérocycles en particulier).

Les sels de TCNQ avec empilements réguliers présentent un comportement électrique très anisotrope de type métallique à haute température et passant par une valeur maximale pour une température critique. Les problèmes fondamentaux à résoudre sont alors:

- Dans quelle mesure ces matériaux peuvent-ils être considérés comme des solides unidimensionnels du point de vue vibrationnel, électrique ou magnétique?

—Quels sont les effets prépondérants: influence du désordre ou des impuretés sur une chaîne d'entités TCNQ et interactions dominantes

électron–électron (modèles de Hubbard) ou électron–phonon (distorsion possible du réseau)?

Pour examiner ces problèmes, nous avons étudié les propriétés thermiques à l'équilibre thermodynamique, chaleur spécifique et magnétisme statique, d'un certain nombre de sels de TCNQ répertoriés dans le Tableau I.

## I RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les échantillons étudiés sont polycristallins; leur méthode de préparation a déjà été décrite par ailleurs,<sup>2</sup> la structure cristallographique de ces matériaux est connue (voir Tableau I) excepté pour le sel simple de TTT. La susceptibilité magnétique est mesurée entre 2 et 400 K avec une balance de Faraday; après correction des termes diamagnétiques la variation thermique du paramagnétisme peut être analysée.<sup>3</sup> Nous avons supposé dans tous les cas la loi d'additivité suivante:

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{C}{T} + \chi_p \quad (1)$$

où  $C$  est la constante de Curie liée à l'existence de défauts et impuretés donc de nature extrinsèque.  $\chi_p$  est le paramagnétisme intrinsèque, faiblement dépendant de la température et que l'on peut extrapoler au zéro absolu ( $\chi_{p_0}$ ). Dans le cas des sels à empilements réguliers une valeur non nulle est trouvée, au contraire pour les sels à empilements irréguliers, le paramagnétisme tend vers zéro avec la température (il peut être en première approximation paramétré par la loi classique état singulet-état triplet localisé caractérisée par le paramètre représentant la distance énergétique entre ces deux états).

La chaleur spécifique mesurée entre 1 et 5 K en méthode adiabatique<sup>4</sup> est paramétrée par l'équation habituelle

$$C_{\text{exp}} = aT + bT^3 \quad (2)$$

où  $a$  le terme linéaire supposé d'origine électronique, est présent dans tous les sels à empilement régulier (Tableau I);  $b$  le terme cubique permet de calculer la température de Debye  $\theta_D$ .

## II ANALYSE ET INTERPRETATION

### Aspect structural

Les sels de TCNQ sont des solides ioniques où les forces de Coulomb sont prépondérantes; c'est l'énergie de Madelung qui est responsable de leur

TABLEAU I  
Propriétés physiques et structurales de sels de TCNQ

Sels de TCNQ		Données cristallographiques			Propriétés physiques		
Cations	Formule	Système cristallin	Mode d'empilement TCNQ	Paramagnétisme à 0 K ( $\chi_{p0} \times 10^4$ uem CGS/mole)	Chaleur spécifique électronique a (mJ/mole K)	Propriétés physiques	
I							
<i>Cations diamagnétiques</i>							
N-methyl phénazinium	NMP-TCNQ	monoclinique <sup>a</sup>	$d = 3,26 \text{ \AA}$	$13,2^f$	75,2	2,80 ± 0,30	
Quinolinium	Q-TCNQ <sub>2</sub>	monoclinique <sup>b</sup>	$d = 3,22 \text{ \AA}$	$1,80 \pm 0,10$	14 ± 1	3,80 ± 0,60	
Acridinium	Acr-TCNQ <sub>2</sub>	triclinique <sup>c</sup>	$d = 3,246 \text{ \AA}$	$1,65 \pm 0,10$	11,7 ± 1	3,50 ± 0,60	
Triethylammonium	TEA-TCNQ <sub>2</sub>	triclinique <sup>d</sup>	irréguliers	( $J = 0,036 \text{ eV}$ )	0	0	
Diethylcyclohexyl-ammonium	DECA-TCNQ <sub>2</sub>	triclinique <sup>d</sup>	en tétraèdres	( $J \approx 0,070 \text{ eV}$ )	0	0	
II							
<i>Cation radicalaire</i>							
Tétrathioretacene	{TTT-TCNQ TTT-TCNQ <sub>2</sub> }	triclinique <sup>e</sup>	régulier $d = 3,18 \text{ \AA}$	$4,0 \pm 0,5$ $3,6 \pm 0,5$	45 ± 2 45 ± 2	5,50 ± 0,80 6,20 ± 1,0	

<sup>a</sup> C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. A*, 1328 (1969).<sup>b</sup> H. Kobayashi, F. Ma Rumo, et Y. Saito, *Acta Cryst.*, **B27**, 373 (1965).<sup>c</sup> H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **47**, 1346 (1974).<sup>d</sup> J. Jaud, D. Chasseau, J. Gautier, et C. Hauw, *C. R. Acad. Sc.*, **278C**, 769 (1974) et communication privée.<sup>e</sup> L. I. Buravov et collaborateurs, *J. E.T.P. Letters*, **20**(7), 208 (1974).<sup>f</sup> A. J. Epstein, S. Ettemad, A. F. Garito, et A. S. Heeger, *Phys. Rev.*, **B5**, 952 (1972).

cohésion tridimensionnelle. A partir de cette analyse Etemad, Garito et Heeger<sup>5</sup> ont proposé de relier la température de Debye et le paramètre  $(MV)^{-1/2}$  où  $V$  est le volume de la maille déterminé à température ordinaire et ramené à une molécule de masse  $M$  et de différencier ainsi les sels conducteurs et les sels semi-conducteurs. Après avoir repris cette analyse avec les nouveaux résultats obtenus il nous semble difficile de distinguer schématiquement deux classes de composés (droites ① et ② sur la Figure 1). Cependant les sels à empilements réguliers se placent sur la droite ① excepté le TTF-TCNQ; or celui-ci ne présente pas de terme linéaire de chaleur spécifique à basse température<sup>6</sup> car une distortion de réseau survient vers 40 K:<sup>7</sup> ce sel se situe donc à part parmi les sels de TCNQ considérés.

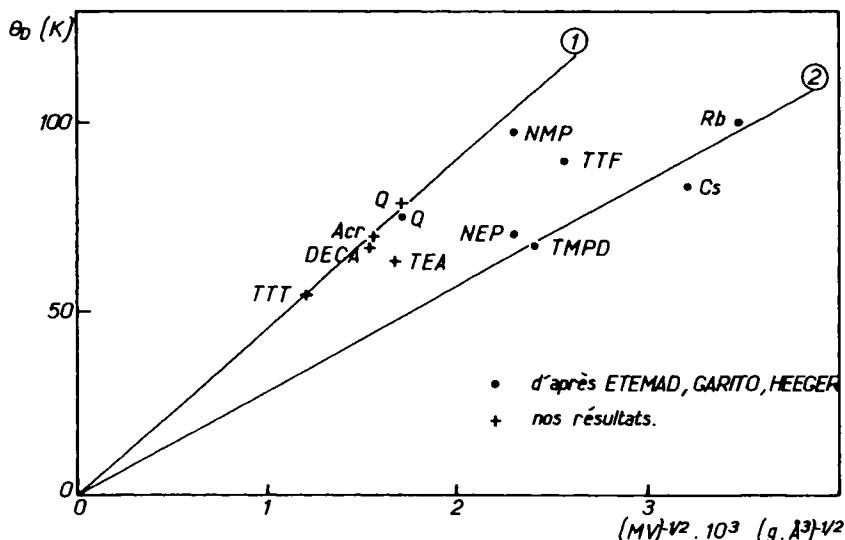


FIGURE 1

#### Aspect électronique:

Cas des sels à cations diamagnétiques: Pour les sels à empilements irréguliers il existe une bande d'énergie interdite au-dessus de la bande de valence pleine; de plus il existe une énergie d'activation pour les excitations magnétiques.<sup>4</sup> Les sels à empilements réguliers présentent un état fondamental antiferromagnétique unidimensionnel caractérisé par la valeur du rapport  $(a/\chi_{p_0})$ ; dans le cas du sel simple NMP-TCNQ rappelé dans le Tableau I le modèle de Hubbard permet de rendre compte des propriétés physiques observées (théoriquement  $a/\chi_{p_0} = 3.3(k/\mu_B)^2$ ).<sup>8</sup> Pour les sels doubles il faut utiliser le

modèle de Hubbard étendu dans lequel on introduit un paramètre supplémentaire d'interaction coulombienne entre sites voisins; on peut alors expliquer le comportement analogue des sels doubles.<sup>4</sup>

Cas des sels à cation radicalaire: Les variations thermiques du paramagnétisme et de la chaleur spécifique<sup>9</sup> sont analogues à celles observées sur les sels de Quinolinium et d'Acridinium; cependant le rapport ( $a/\chi_{p_0}$ ) est plus élevé et doit être confirmé.

Il apparaît cependant que pour tous les sels réguliers étudiés (Q-Acr-TTT) une transition de type métal-isolant par ouverture d'un gap de Mott-Hubbard soit présente: l'interaction électron-électron est alors dominante à basse température.

### Bibliographie

1. Z. Soos, *Annual Review of Physical Chemistry*, **25**, 121 (1974).
2. P. Dupuis, Thèse, Nancy (1971).
3. S. Flandrois, P. Dupuis, P. Delhaes, J. Amiell, et J. Neel, *J. de Chimie Physique*, **69**, 1305 (1972).
4. G. Keryer, P. Delhaes, S. Flandrois, et F. Aly (article à paraître).
5. S. Etemad, A. F. Garito, et A. J. Heeger, *Physics Letters*, **40A**, 45 (1972).
6. T. Wei, S. Etemad, A. F. Garito, et A. J. Heeger, *Physics Letters*, **45A**, 269 (1973).
7. F. Denoyer et R. Comes A. F. Garito et A. J. Heeger, *Phys. Res. Letters*, **35** 445 (1975).
8. A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, et A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B5**, 952 (1972).
9. P. Delhaes, S. Flandrois, G. Keryer, et P. Dupuis, *Materials Research Bulletin*, **10** (8) 825 (1975).