



# Propriétés structurales et électroniques de sels de BEDT-TTF. Influence de la température et de la pression

Philippe Guionneau

## ► To cite this version:

Philippe Guionneau. Propriétés structurales et électroniques de sels de BEDT-TTF. Influence de la température et de la pression. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT: . tel-00152822

**HAL Id: tel-00152822**

**<https://theses.hal.science/tel-00152822>**

Submitted on 7 Jun 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

**Ecole Doctorale des Sciences Chimiques**

PAR

**Philippe GUIONNEAU**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : Chimie-Physique

-----

**Propriétés Structurales et Electroniques de sels de BEDT-TTF.  
Influence de la Température et de la Pression.**

-----

Soutenue le 19 Avril 1996.

Après avis de MM. **P. Day**  
**J.P. Pouget**

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. **O. Kahn**, Professeur, Université Bordeaux I.

Président

**L. Ducasse**, Chargé de recherche CNRS, Université Bordeaux I.

Rapporteur

**P. Day**, Professeur, "The Royal Institution of Great Britain", Londres.

Examineurs

**J. Etourneau**, Professeur, Université Bordeaux I.

**J.P. Legros**, Professeur, Université de Toulouse.

**J.P. Pouget**, Directeur de recherche CNRS, Université d'Orsay.

**J. Rouch**, Professeur, Université Bordeaux I.

**D. Chasseau**, Professeur, Université Bordeaux I.



*Ce travail représente aussi une période de vie avec tous les événements, heureux ou non, qui l'accompagnent; c'est avec le coeur triste que je le dédis à Jean Marc, ami disparu.*

*Pendant ces quelques années, il a fallu souffrir mes sauts d'humeur, exaltations et absences pour cause de "manip. au labo" (sic). Je remercie donc mon entourage, ma famille, mes amis, pour la gentillesse et l'affection dont j'ai bénéficié, et en particulier ma Mère, mon Père, et l'âme soeur, Aida.*

*Il m'a été donné de rencontrer des personnes aux qualités multiples autant que diverses, leur proximité fut un enrichissement dont je les remercie.*

*Daniel Chasseau, Professeur, est à l'origine de cette thèse. La totale confiance qu'il m'a témoignée depuis le début a constitué le moteur essentiel de ce travail ainsi qu'une source constante d'apprentissage, tant sur le plan humain que scientifique. Merci.*

*Jacques Gaultier, Directeur de recherche, m'a appris la rigueur scientifique ainsi que les vertus du bon sens et de l'opiniâtreté. Son dynamisme sans relâche et son savoir cristallographique furent les clés principales de la réussite des expérimentations présentées ici.*

*Laurent Ducasse, Chargé de recherche, m'a entrouvert les portes de la chimie théorique en essayant de ménager ma raison, autant que faire se peut. Ses qualités pédagogiques et humaines en font, à mes yeux, un exemple à imiter.*

*Peter Day, Directeur de "The Royal Institution of Great Britain", m'a accueilli dans son laboratoire et a suivi l'évolution de mes résultats avec un enthousiasme permanent qui a constitué une source importante de motivation. Il me fait, de plus, l'honneur de juger ce travail.*

*Mohamedally Kurmoo, à Oxford, Londres puis l'université de Strasbourg, a instauré un dialogue scientifique constant et constructif basé sur une disponibilité sans faille.*

*Jean Paul Pouget, Directeur de recherche, a accepté d'être rapporteur de ce travail; Je suis très sensible à l'intérêt ainsi porté à mes résultats.*

*Olivier Kahn, Professeur, Jean Pierre Legros, Professeur, Jean Etourneau, Directeur de l'Icmcb et Jacques Rouch, Professeur, me font l'extrême honneur de juger ce travail.*

*La collaboration avec Georges Bravic, Yvette Barrans et Jean Marc Mellado, membres du Laboratoire, est à l'origine de nombreux résultats expérimentaux positifs, leur aide fut précieuse.*

*Sylvie Hébrard, désormais Bracchetti, a partagé ces années de laboratoire dans un même objectif, cette vie "commune" nous a permis de partager joies, déceptions, colères, rires.*

*Cameron John Kepert, PhD student à Londres puis Oxford, a apporté une touche Australienne et une complicité dans cette aventure "sels de bedt-ttf".*

*Ces années m'ont notamment permis de tisser une amitié avec Philippe Kromm, Hassan Allouchi, Isabelle Zareba, Bernard Poirier, Thierry Maris, Marie-Ange Michaux... et tous les autres étudiants du Laboratoire qui ont contribué à créer une atmosphère sympathique, dynamique et humaine.*



|                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Propriétés Structurales et Electroniques de Sels de BEDT-TTF.</b><br/><b>Influence de la Température et de la Pression.</b></p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

*Sommaire*

***Présentation du cadre et des objectifs de ce travail***

|                                                                     |          |
|---------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Chapitre I: les sels de BEDT-TTF: quinze ans d'investigation</b> | <b>5</b> |
| I-Propriétés physiques.                                             | 6        |
| a) Propriétés de transport.                                         | 9        |
| b) Propriétés magnétiques.                                          | 11       |
| II-Le polymorphisme structural.                                     | 12       |
| III-Caractérisation sous contrainte.                                | 17       |

|                                       |
|---------------------------------------|
| <p><b><i>Première partie:</i></b></p> |
|---------------------------------------|

|                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b><i>Les sels de BEDT-TTF, études dans les conditions ambiantes.</i></b></p> |
|----------------------------------------------------------------------------------|

|                                                     |           |
|-----------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre II: Estimation de la charge portée.</b> | <b>21</b> |
| I-Structure de la molécule de ET.                   | 23        |
| II-Un paramètre pertinent.                          | 26        |
| III-Test de la méthode.                             | 29        |
| IV-Exemples d'applications.                         | 31        |
| <b>V-Conclusions.</b>                               | <b>32</b> |

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre III: Propriétés structurales de deux sels de BEDT-TTF.</b>        | <b>33</b> |
| I- Le sel $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .                                        | 34        |
| a) Propriétés physiques.                                                      | 34        |
| b) Données expérimentales .                                                   | 35        |
| c) Conformations des ions.                                                    | 37        |
| d) Arrangement structural: caractères généraux.                               | 39        |
| e) Interactions intracolonne.                                                 | 40        |
| f) Interactions intercolonnes.                                                | 44        |
| g) Interactions anions/cations.                                               | 46        |
| h) Structure de bande                                                         | 49        |
| <b>i) Conclusions à l'étude du sel <math>\text{ET}_2\text{GaCl}_4</math>.</b> | <b>51</b> |

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| I- Le sel $\eta$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> .                     | 52 |
| a) Propriétés de transport.                                                 | 53 |
| b) Données expérimentales .                                                 | 54 |
| c) Conformations des ions.                                                  | 54 |
| d) Arrangement structural: caractères généraux.                             | 56 |
| e) Interactions intracolonne.                                               | 57 |
| f) Interactions intercolonnes.                                              | 58 |
| g) Interactions anions/cations.                                             | 60 |
| h) Couplages électroniques.                                                 | 61 |
| i) Conclusions à l'étude du sel $\eta$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> | 62 |

|                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center;"><i>Deuxième partie:</i><br/> <i>Transition à basse température dans les sels de BEDT-TTF.</i></p> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Chapitre IV: Phase basse température du sel <math>\alpha'</math>-ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.</b> | 65 |
| I-Propriétés physiques du sel $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> .                            | 65 |
| a) Propriétés de transport.                                                                               | 65 |
| b) Propriétés magnétiques.                                                                                | 66 |
| c) Diagramme de phase.                                                                                    | 68 |
| II-Données expérimentales.                                                                                | 69 |
| a) Appareillage.                                                                                          | 69 |
| b) Morphologie des cristaux.                                                                              | 69 |
| c) Structures cristallines.                                                                               | 70 |
| d) Suivi des paramètres cristallins.                                                                      | 71 |
| III-Mise en évidence de la transition cristalline.                                                        | 71 |
| a) Réflections de surstructure.                                                                           | 71 |
| b) Ordre de la transition.                                                                                | 72 |
| IV-Structure cristalline des sels $\alpha'$ .                                                             | 73 |
| V-Evolution des conformations moléculaires.                                                               | 74 |
| a) Les entités ET.                                                                                        | 74 |
| b) Les entités Ag(CN) <sub>2</sub> .                                                                      | 78 |
| VI-Evolution de l'arrangement structural.                                                                 | 78 |
| a) Mode de recouvrement.                                                                                  | 79 |
| b) Interactions intercolonnes.                                                                            | 80 |
| c) Interactions anions/cations.                                                                           | 82 |

|                                               |    |
|-----------------------------------------------|----|
| VII-Couplages électroniques.                  | 84 |
| VIII-Dilatation isobare.                      | 86 |
| a) Variation des paramètres de maille.        | 86 |
| b) Analogies avec les autres sels $\alpha'$ . | 88 |
| c) Tenseur de dilatation.                     | 88 |

## **IX-Conclusions à l'étude des sels $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X** **93**

### **Chapitre V: Evolution du sel (d8-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,6D<sub>2</sub>O à basse température.**

|                                                                                               |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| I- Propriétés physiques du sel (d8-ET) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ,6D <sub>2</sub> O.       | 95      |
| a) Propriétés de transport.                                                                   | 96      |
| b) Pouvoir thermoélectrique                                                                   | 97      |
| c) Susceptibilité magnétique.                                                                 | 97      |
| II- Caractérisation de la phase basse température                                             | 99      |
| a)Aspect expérimental.                                                                        | 99      |
| b) Mise en évidence de la transition cristalline.                                             | 100     |
| c) Données expérimentales à 110K                                                              | 101     |
| III- Structure cristalline: caractères généraux.                                              | 103     |
| a) Aux conditions ambiantes.                                                                  | 103     |
| b) A basse température.                                                                       | 104     |
| V- Evolution des conformations moléculaires.                                                  | 105     |
| a) Entités ET.                                                                                | 105     |
| b) Motif anionique.                                                                           | 108     |
| VI-Evolution de l'arrangement structural.                                                     | 108     |
| a) Interactions intracolonne.                                                                 | 108     |
| b) Interactions intercolonnes.                                                                | 109     |
| c) Réseau anionique.                                                                          | 111     |
| VII- Evolution des couplages électroniques.                                                   | 112     |
| a) Intégrales de transfert.                                                                   | 112     |
| b) Structure de bande.                                                                        | 114     |
| VIII- Effet de la température sur la maille cristalline.                                      | 116     |
| a) Variation des paramètres de maille.                                                        | 116     |
| b) Tenseur de dilatation.                                                                     | 118     |
| <br>IX- Conclusions à l'étude du sel (d8-ET) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ,6D <sub>2</sub> O. | <br>120 |

|                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><i>Troisième partie:</i></p> <p><i>Propriétés structurales à haute pression et basse température</i></p> <p><i>des sels (BEDT-TTF)<sub>3</sub>CuBr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> (Y= Br ou Cl)</i></p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                 |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <b>Chapitre VI: Les sels ET<sub>3</sub>CuBr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>: des propriétés remarquables.</b>          | 123     |
| I-Propriétés de transport.                                                                                      | 123     |
| a) A basse température.                                                                                         | 123     |
| b) Sous haute pression.                                                                                         | 124     |
| c) A basse température sous pression variable.                                                                  | 125     |
| d) Pouvoir thermoélectrique.                                                                                    | 125     |
| II-Propriétés optiques.                                                                                         | 126     |
| III-Propriétés magnétiques.                                                                                     | 127     |
| a) Susceptibilité magnétique.                                                                                   | 127     |
| b) R.P.E.                                                                                                       | 128     |
| IV-Diagramme de phase.                                                                                          | 131     |
| <br><b>Chapitre VII: Données expérimentales de l'étude des sels ET<sub>3</sub>CuBr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub></b> | <br>132 |
| I-Aux conditions ambiantes.                                                                                     | 132     |
| II-Etude haute pression du sel ET <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub> .                                              | 133     |
| III-Etude basse température du sel ET <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub> .                                          | 137     |
| <br><b>Chapitre VIII: Structures cristallines et évolution sous contraintes.</b>                                | <br>139 |
| I-Caractères généraux.                                                                                          | 141     |
| II-Conformation des entités ET.                                                                                 | 142     |
| a) Agitation thermique.                                                                                         | 143     |
| b) Planeité.                                                                                                    | 143     |
| c) Charge portée.                                                                                               | 144     |
| III-Conformation des entités CuBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .                                                  | 146     |
| IV-Arrangement cristallin.                                                                                      | 148     |
| a) Interactions Intracolonne.                                                                                   | 149     |
| b) Interactions intercolonnes.                                                                                  | 152     |
| e) Interactions entre anions et cations.                                                                        | 154     |
| V-Couplages électroniques.                                                                                      | 158     |
| <br><b>Chapitre IX: Effets de la pression et de la température sur la maille.</b>                               | <br>161 |
| I-Effet de la pression: compressibilité isotherme.                                                              | 161     |
| a) Evolution des paramètres de maille.                                                                          | 161     |
| b) Tenseur de compressibilité.                                                                                  | 163     |

|                                                                                       |                |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| c) Perte de l'état cristallin.                                                        | 165            |
| II-Effet de la température: dilatation isobare.                                       | 168            |
| a) Evolution des paramètres.                                                          | 168            |
| b) Tenseur de dilatation.                                                             | 170            |
| <b>Conclusions à l'étude des sels <math>\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2</math></b> | <b>172</b>     |
| <br><i><b>Conclusion générale</b></i>                                                 | <br><b>173</b> |
| <br><b>Références bibliographiques</b>                                                | <br><b>179</b> |
| <br>Annexes:                                                                          |                |
| I-Coordonnées atomiques de tous les sels étudiés.                                     | 191            |
| II-Approche cristallographique                                                        | 205            |
| III-Approche théorique: Structure de bande.                                           | 209            |
| IV-Lexique chimique.                                                                  | 213            |
| V-Liste des figures.                                                                  | 215            |

*Présentation du cadre et des objectifs de ce travail*

Les travaux effectués depuis une vingtaine d'années sur des sels organiques montrent que ceux-ci présentent la même diversité de propriétés physiques que les matériaux inorganiques. L'immense champ d'investigation offert par les millions de substances organiques accessibles laisse donc présager l'existence de comportements originaux.

Le complexe TTF-TCNQ\*, obtenu en 1973, fut le premier composé organique présentant une conductivité élevée ( $500 \text{ Scm}^{-1}$ ); la recherche sur les conducteurs moléculaires était lancée. Dix ans plus tard, le premier supraconducteur organique,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ( $T_c=0,9\text{K}$ ,  $P=12\text{kbar}$ ), est issu d'une famille de sels sélénés qui produira de nombreux sels intéressants; par exemple le sel  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , premier supraconducteur à pression ambiante ( $T_c=1,2\text{K}$ ). De nombreuses familles de sels dérivés du squelette TTF seront alors envisagées dans l'espoir de rapprocher la température de supraconduction de la température ambiante. En 1990, le sel  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$  présente la plus haute température de supraconduction encore atteinte à ce jour ( $T_c=12,8\text{K}$ ) dans les sels organiques.

Cette quête de la performance constitue le moteur d'une étude plus globale et plus fondamentale des sels organiques. Les approches mises en jeu dans cette étude offrent une grande diversité de techniques - mesures des propriétés magnétiques, électriques, optiques, structurales dans des environnements variés (basse température, haute pression, champ intense), calculs théoriques ... - qui nécessite que les laboratoires regroupant ces savoirs complémentaires s'associent en réseau; c'est dans le cadre d'une telle organisation qu'a pu être mené à bien ce travail\*\*.

Les sels organiques présentent de nombreuses instabilités physiques à très basse température: transitions métal-isolant, para-antiferromagnétique, métal-semi-conducteur, métal-supraconducteur ... . L'application d'une pression peut supprimer ces transitions ou modifier leurs températures critiques. Il apparaît donc primordial de connaître leurs propriétés structurales aux différents points de leurs diagrammes de phases.

Le travail présenté ici a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline au sein de l'équipe du Pr. D. Chasseau. Ce groupe a développé depuis peu des outils

---

\* Voir Lexique Chimique en Annexe IV

\*\* Réseau "Supraconducteurs moléculaires":

Synthèse des molécules organiques au "Centre for interdisciplinary Studies of Molecular interactions" (Copenhague).

Préparation des anions inorganiques à l'"Institut des composés de coordination" (Rome).

Synthèse et cristallisation des sels, propriétés électriques à "The Royal Institution of Great Britain" (Londres).

Propriétés électriques sous pression, propriétés magnétiques au "Cavendish Laboratory" (Cambridge).

Propriétés optiques au "Clarendon Laboratory" (Oxford).

Propriétés magnétiques sous champ intense au "High Field Laboratory" (Nimègue)

Propriétés structurales, en particulier à basse température et haute pression, au "Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline" (Bordeaux).

originaux permettant la connaissance des données cristallographiques de sels organiques dans une large gamme de température (400K-10K) et de pression (0-20kbar).

Nous avons porté notre effort sur la connaissance des propriétés structurales de sels organiques, appartenant à la série des sels de BEDT-TTF ou ET auxquels sont consacrés depuis quinze ans une grande partie des efforts des chercheurs. La nature, les résultats et les conclusions de nos investigations cristallographiques sont rassemblés en trois parties:

① Aux conditions ambiantes:

Après une présentation de la série des sels de ET, nous développerons une méthode d'estimation des charges portées par les cations de ces sels.

Nous analyserons les propriétés structurales aux conditions ambiantes de deux sels semi-conducteurs: **ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>** et **η-ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>**.

② A basse température:

Nous étudierons l'évolution des propriétés structurales de deux sels en variation de température qui présentent une transition vers un état moins conducteur à des températures supérieures à la température de l'azote liquide (respectivement,  $T_c=297K$  et  $T_c=160K$ ).

Il s'agit des sels **α'-ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> (340K-100K)** et **(d8-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 6D<sub>2</sub>O (295K-15K)**. Ces études comprendront le suivi de la variation des paramètres de maille mais aussi la détermination des structures cristallines à basse température.

Les structures cristallines de matériaux organiques à basse température sont rares et constituent une nouvelle approche.

③ A basse température et haute pression.

Nous développerons les propriétés structurales des sels **ET<sub>3</sub>CuBr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> (Y=Br ou Cl)** qui présentent des comportements radicalement différents selon la nature de la contrainte appliquée. A 60K, d'une part la susceptibilité magnétique chute fortement, d'autre part ces sels subissent une transition de type semi-conducteur / semi-conducteur. A haute pression, ils deviennent métalliques. Des hypothèses structurales ont été évoquées d'après ces changements de propriétés, nous répondrons aux questions ainsi posées.

Nous aurons en effet accès aux différents points du diagramme de phase de ces sels par une étude structurale complète en variation de température (**295K-10K**) et de pression (**0-16kbar**).

Ce travail apparaît donc d'autant plus original qu'il présente pour la première fois les structures cristallines de mêmes sels organiques en variation de pression et en variation de température.



## - Chapitre I -

### Les sels de BEDT-TTF: quinze ans d'investigation.

*Un lexique chimique peut être consulté en annexe.*

La molécule de **BEDT-TTF** ou **ET\***, obtenue en 1978 (Mizuno, 1978), constitue l'une des nombreuses molécules dérivées du TTF qui ont été synthétisées dans l'espoir d'améliorer les propriétés de conduction des sels organiques révélées en 1973 par le sel TTF-TCNQ (métallique, conductivité de l'ordre de  $500 \text{ Scm}^{-1}$ ) (Ferraris, 1973).

*Appellation courante:*  
**BEDT-TTF** ou **ET**

*nomenclature:*

officielle:

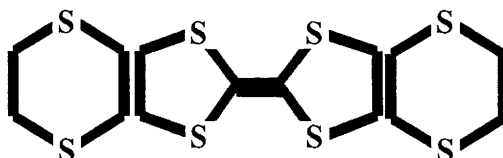
1,3-Dithio[4,5-b][1,4]dithiin,2-(5,6-dihydro-1,3-dithiolo[4,5-b][1,4] dithiin -2-ylidene)-5-dihydro.

courante:

bis(éthylènedithithio)tétrathiofulvalène.

*Formule brute:*  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$ .

*Masse molaire:*  $384,48 \text{ g mol}^{-1}$ .



*Figure I-1: la molécule de BEDT-TTF ou ET.*

L'association de cette molécule donneuse d'électrons avec des accepteurs d'électrons donne naissance à la série de sels organiques,  $(\text{ET})_n(\text{Anion})_m$ , qui a suscité, jusqu'à présent, le plus grand nombre d'études.

En effet, contrairement aux autres séries, celle des sels de ET développe des comportements sans cesse différents; **la richesse des propriétés physiques s'accompagne d'une grande diversité des stoechiométries et des organisations structurales.**

\* Nous emploierons préférentiellement la notation ET dans la suite de ce travail.

## I- Propriétés Physiques.

Il serait fastidieux de présenter de manière exhaustive l'ensemble des propriétés physiques développées par les sels de ET; nous nous limiterons à en donner les aspects principaux et à les illustrer par des exemples choisis arbitrairement.

### a-Propriétés de transport.

- *Aux conditions ambiantes:*

Cette série de sels présente la gamme complète des propriétés de conduction: on trouve des sels isolants, semi-conducteurs, semi-métalliques ou métalliques.

Les propriétés de transport sont, a priori, exclusivement assurées par les entités ET; les anions ne participent pas au phénomène de conduction.

La valeur de la conductivité est liée à la mobilité des porteurs de charges, elle dépend du remplissage des orbitales moléculaires et de l'organisation structurale qui permet, ou non, un fort recouvrement entre les distributions électroniques des entités voisines.

Des valeurs élevées de la conductivité peuvent être atteinte:  $700\text{Scm}^{-1}$  pour  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rosseinsky, 1988) ou  $1000\text{Scm}^{-1}$  pour  $\beta''\text{-ET}_2\text{ICl}_2$  (Emge, 1982) par exemple. Ces valeurs sont de l'ordre des valeurs maximales obtenues avec d'autres sels organiques:  $1000\text{Scm}^{-1}$  pour  $(\text{TMTSF})_2\text{FSO}_3$  (Lacoe, 1983) et  $1500\text{Scm}^{-1}$  pour des sels de "bis-TTF". Ces performances sont encore relativement loin de celles des métaux (conductivité de l'ordre de  $10^6\text{Scm}^{-1}$ ).

- *Transition à basse température:*

-Transition Métal-Isolant: la plupart des métaux organiques subit une transition vers un état moins conducteur à basse température. La valeur de la température de transition, notée  $T_{\text{MI}}$ , est très variable selon le sel considéré (Tableau I-1).

Par exemple, la conductivité du sel  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  chute de manière abrupte vers 135K (Figure I-2) et ce sel, métallique à 300K, devient isolant en dessous de cette température.

Cette instabilité peut, dans certains cas, se traduire par une distorsion structurale s'accompagnant d'une modulation de la densité des électrons de vecteur d'onde  $2k_f$ ; on parle alors d'onde de densité de charges, notée ODC. Citons les sels  $\beta\text{-ET}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ), métalliques aux conditions ambiantes ( $10$  à  $20\text{Scm}^{-1}$ ), qui subissent une transition Métal-Isolant ( $T_{\text{MI}}=260\text{K}$ ) caractérisée par l'apparition de réflexions de surstructure traduisant un doublement de la maille ( $a, b, c$ )  $\rightarrow$  ( $a, b, 2c$ ) (Laversanne, 1984).

| Sel                                                | Référence          | $\sigma_{300K}$<br>( $S\text{cm}^{-1}$ ) | $T_{MI}$ (K) |
|----------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------|--------------|
| $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$                | (Kurmoo, 1993)     | 50                                       | 15           |
| $\text{ET}_2\text{ReO}_4$                          | (Parkin, 1983)     | 200                                      | 80           |
| $\text{ET}_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (Inoué, 1990)      | 90                                       | 120          |
| $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$                     | (Bender, 1984)     | 250                                      | 135          |
| $\beta\text{-ET}_2\text{I}_3$                      | (Qian, 1988)       | 100                                      | 140          |
| $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (Rosseinsky, 1988) | 700                                      | 150          |
| $\text{ET}_3\text{BrO}_4$                          | (Laversanne, 1984) | 600                                      | 180          |
| $\beta''\text{-ET}_2\text{ICl}_2$                  | (Emge, 1982)       | 1000                                     | non?         |

Tableau I-1: conductivité électrique à température ambiante et température de transition vers un état isolant pour les sels de ET les plus conducteurs.

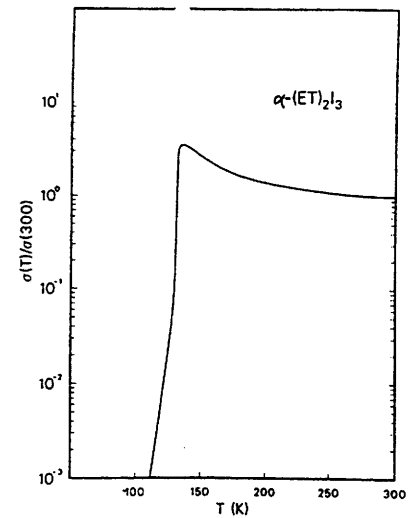


Figure I-2: conductivité du sel  $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$  en variation de température (Bender, 1984).

-Transition vers un état supraconducteur: dans certains cas, l'absence de transition Métal-Isolant permet l'apparition d'un comportement supraconducteur à basse température.

A ce jour, plus de 40 sels de ET deviennent supraconducteur à basse température.

La température de transition, notée  $T_c$ , la plus haute à pression ambiante appartient au sel  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$  avec  $T_c=11,6\text{K}$ .

| Sel                                                           | Référence         | $T_c$ (K)      |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|----------------|
| $\text{ET}_2\text{AuI}_2$                                     | (Wang, 1985)      | 5,0            |
| $\kappa\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}$  | (Mori, 1990)      | 5,0            |
| $\text{ET}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$                           | Lyubovskaya, 1985 | 5,3 (29kbar)   |
| $\text{ET}_4\text{Hg}_3\text{Br}_8$                           | (Schirber, 1989)  | 6,7 (3,5kbar)  |
| $\beta\text{-ET}_2\text{I}_3$                                 | (Yagubskii, 1984) | 8 (0,5kbar)    |
| $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$                   | (Urayama, 1988)   | 10,4           |
| $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{CN}(\text{CN})_2)$         | (Saito, 1992)     | 11,2           |
| $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$ | (Williams, 1990)  | 11,6           |
| $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ | (Williams, 1990)  | 12,8 (0,3kbar) |

Tableau I-2: températures critiques de transition vers un état supraconducteur les plus élevées dans la série des sels de ET.

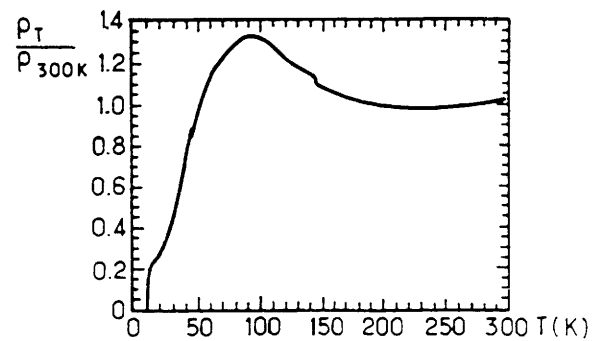


Figure I-2: variation de la résistivité du sel  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$  en variation de température (Williams, 1990).

La série des sels de ET possède, à ce jour, la température de transition la plus haute, 12,8K pour une pression de 0,3kbar, de tout le champ des supraconducteurs moléculaires, exception faite des dérivés du Fullérène ( $T_c=45K$ ):

| Série de sels      | $T_c$ max     | sel                                   | référence             |
|--------------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------|
| TMTSF              | 2,1K (5kbar)  | (TMTSF) $_2$ FSO $_3$                 | (Lacoe, 1983)         |
| DMET               | 1,9K          | (DMET) $_2$ AuBr $_2$                 | (Kikuchi, 1988)       |
| MDT-TTF            | 4,5K          | $\kappa$ -MDT-TTF) $_2$ AuI $_2$      | (Papavassiliou, 1988) |
| TTF(M(dmit) $_2$ ) | 6,4K (21kbar) | $\alpha'$ -(TTF)(Pd(dmit) $_2$ ) $_2$ | (Brossard, 1986)      |
| BEDO-TTF           | 2,5K (35kbar) | (BEDO-TTF) $_2$ ReO $_4$ , H $_2$ O   | (Kahlich, 1991)       |
| BEDT-TSF           | 8K            | $\lambda$ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_4$  | (Naito, 1994)         |

Tableau I-3: Températures critiques maximales pour les autres séries de sels organiques.

Cette caractéristique constitue encore le moteur du réel enthousiasme qui anime la communauté scientifique et qui a permis la réunion de tous les champs de disciplines autour de cette série de sels dans l'espoir d'obtenir des températures critiques de plus en plus élevées.

- *Effet de pression.*

L'application d'une pression peut changer la valeur de la température de transition et/ou supprimer cette dernière.

Citons par exemple:

-la température critique de transition vers un état supraconducteur diminue lorsque la pression augmente dans le cas des sels  $\beta$  et du sel  $\kappa$ -ET $_2$ Cu(NCS) $_2$  (figure I-4) (Tokumoto, 1990).

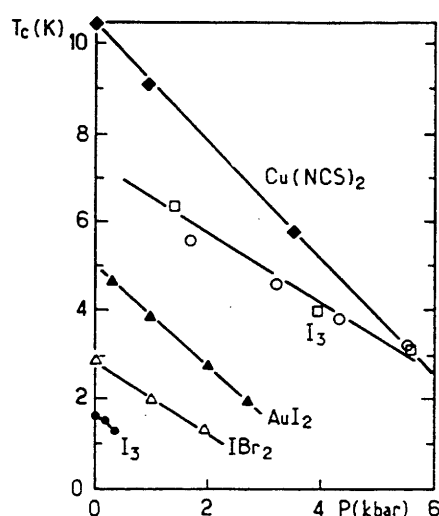


Figure I-4: variation de la température critique avec la pression de différents sels de ET (Takumoto, 1990).

-la transition Métal-Isolant est supprimée dans le sel  $\text{ET}_2\text{ReO}_4$  (Parkin, 1983) par applications de pression (figure I-5). En revanche, une transition Métal-Supraconducteur apparaît à partir d'une certaine pression appliquée et conduit au diagramme de phase (P,T) ci dessous.

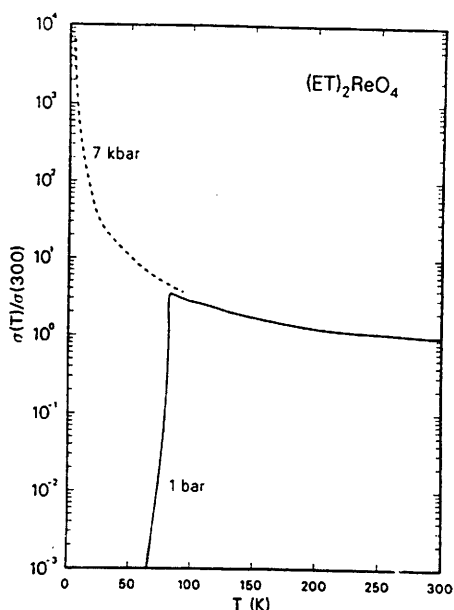


Figure I-5: conductivité normalisée du sel  $\text{ET}_2\text{ReO}_4$  en fonction de la température: effet de l'application d'une pression (Parkin, 1983).

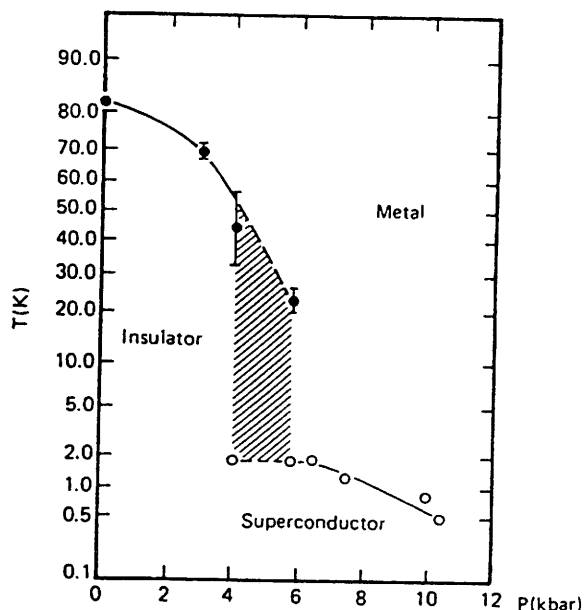


Figure I-6: diagramme de phase du sel  $\text{ET}_2\text{ReO}_4$  (Williams, 1987).

Ce sont les propriétés de conduction, et en particulier de supraconduction, qui ont été jusqu'à présent le moteur essentiel de l'étude de ces matériaux; les autres propriétés physiques, et en particulier les propriétés magnétiques, commencent à attirer l'attention.

### b-Propriétés magnétiques.

- Aux conditions ambiantes:

Les valeurs de la susceptibilité magnétique des sels métalliques et semi-conducteurs sont de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$  uem/mole; les valeurs les plus élevées sont reportées dans le tableau I-4.

Remarquons que le sel  $\text{ET}_4\text{H}_2\text{OFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  est le premier supraconducteur organique présentant des moments magnétiques localisés (Kurmoo, 1995).

| Sel                                                                                                    | Références      | $\chi_{300K}$<br>( $10^{-4}$ uem/mole) | Sel                                                                                                                   | Références     | $\chi_{300K}$<br>( $10^{-4}$ uem/mole) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|
| ET <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                                       | Enoki, 1986     | 6                                      | $\beta$ -ET <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>                                                                             | Williams, 1992 | 8,0                                    |
| ET <sub>3</sub> Br(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>                                                      | Urayama, 1988   | 10                                     | ET <sub>2</sub> FeX <sub>4</sub>                                                                                      | Mallah, 1990   | 15                                     |
| $\kappa$ -ET <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>                                              | Shibaeva, 1988  | 8                                      | ET <sub>3</sub> CuX <sub>4</sub>                                                                                      | Marsden, 1994  | 40                                     |
| $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> A avec<br>A=AuBr <sub>2</sub> ,<br>Ag(CN) <sub>2</sub> et AuCl <sub>2</sub> | Obertelli, 1989 | 9                                      | ET <sub>4</sub> AFe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )<br>3·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN ;<br>A= K, H <sub>2</sub> O | Kurmoo, 1995   | 150                                    |
| $\alpha$ -ET <sub>2</sub> I <sub>3</sub>                                                               | Williams, 1992  | 6,8                                    |                                                                                                                       |                |                                        |

Tableau I-4: valeurs les plus élevées des susceptibilités magnétiques à 300K obtenues dans la série des sels de ET.

• Comportement à basse température:

-Lorsqu'un métal subit une transition Métal-Isolant, la valeur de la susceptibilité magnétique décroît à la température où se produit la chute de conductivité.

Si la transition est abrupte, la chute de susceptibilité est rapide, cas de ET<sub>2</sub>C(CN)<sub>3</sub> par exemple (Benoit, 1989), et inversement, si la transition est large la susceptibilité décroît lentement, cas de ET<sub>2</sub>Au(CN)Cl<sub>2</sub> (Geiser, 1990, 3).

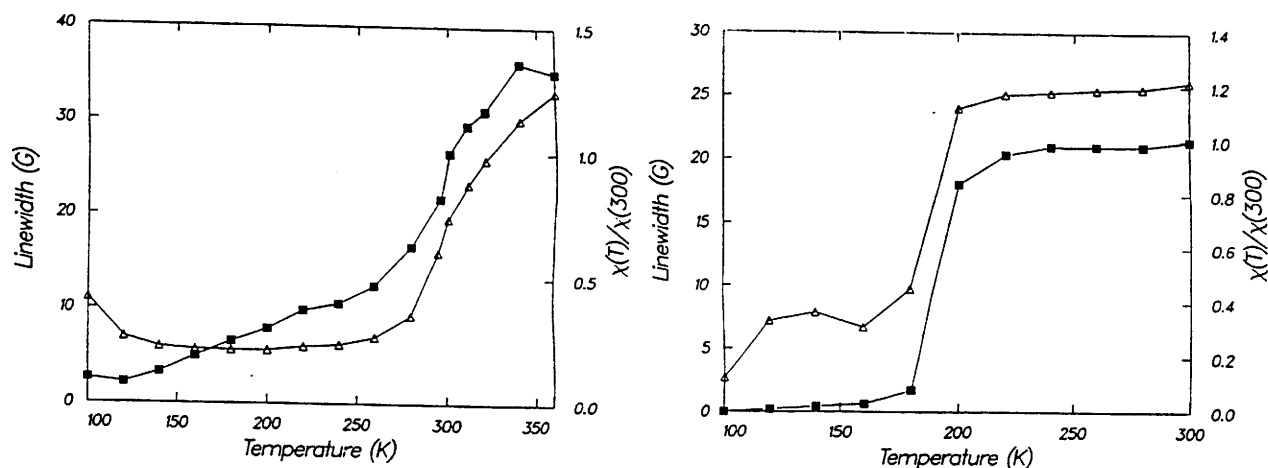


Figure I-7: Susceptibilité de spin de 300K à 100K pour les sels ET<sub>2</sub>C(CN)<sub>3</sub> et ET<sub>2</sub>Au(CN)Cl<sub>2</sub> (Williams, 1987).

-Le comportement magnétique des sels semi-conducteurs peut être décrit comme paramagnétique ou antiferromagnétique.

De nombreux sels appartiennent à la première catégorie, citons par exemple  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{IBr}_2$ ,  $\text{ETAg}_2,4\text{Br}_3$  ..., leur comportement est décrit par l'équation dans laquelle C et  $\theta$  sont les constantes de Curie et Weiss respectivement:  $\chi = \frac{C}{T + \theta}$

La susceptibilité des sels appartenant à la deuxième catégorie croît jusqu'à un maximum lorsque la température diminue puis décroît à une valeur finie à 0K, cas de  $\text{ET}_2\text{C}_5(\text{CN})_5$ ,  $\text{ET}_2\text{HgBr}_3$ ...

Pour certains de ces sels, la valeur de la susceptibilité chute brutalement à zéro, ce comportement peut, dans certains cas, être attribué à une transition de Spin-Peierls. Elle correspond à la dimérisation structurale de la chaîne uniforme de spins 1/2; l'état basse température étant isolant magnétique. C'est le cas des sels  $\alpha'$ - $\text{ET}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Ag}(\text{CN})_2$ ,  $\text{AuBr}_2$  et  $\text{AuCl}_2$ ) (Obertelli, 1988) et vraisemblablement du sel  $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$  (Emge, 1986).

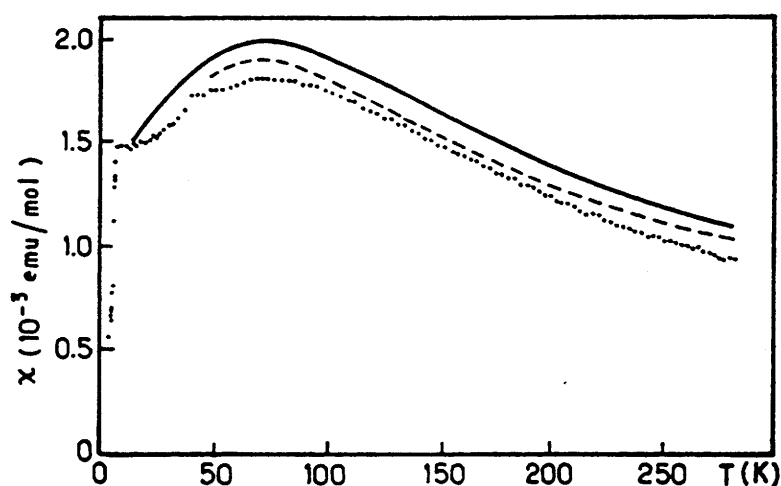


Figure I-8: évolution avec la température de la susceptibilité de spin des sels  $\alpha'$ - $\text{ET}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Ag}(\text{CN})_2$ ,  $\text{AuBr}_2$  et  $\text{AuCl}_2$ ) (Obertelli, 1988).

Sur le plan fondamental, la grande diversité de comportements des nombreux sels de ET offre donc la possibilité d'étudier **la corrélation entre les propriétés physiques et les propriétés structurales**, l'objectif à moyen terme étant de contrôler ces dernières pour induire les propriétés désirées.

Par exemple, les efforts réalisés pour contrôler les propriétés optiques, électriques, magnétiques et structurales de ces sels à partir du choix de la taille, de la morphologie et de la

charge de l'anion constituant, jusqu'à présent, un échec tant la diversité des comportements de ces sels est importante.

## II-Le polymorphisme structural.

Les sels basés sur la molécule de ET génèrent un nombre important de stoechiométries alors que la plupart des autres sels organiques se restreignent à une stoechiométrie donnée.

La variété structurale de ces sels s'exprime tout d'abord dans la diversité de la maille cristalline:

- elle peut être bâtie à partir de six entités ET indépendantes,  $\text{ET}_5\text{Hg}_3\text{Br}_{11}$  (Mori, 1987, 3), ou seulement un quart,  $\text{ETAg}_4(\text{CN})_5$  (Geiser, 1985).

- son volume varie de  $12736\text{\AA}^3$ ,  $\delta\text{-ETI}_3$  (Shibaeva, 1986), à  $424\text{\AA}^3$ ,  $\text{ETCuCl}_2$  (Kawamoto, 1987), et le plus grand paramètre cristallin,  $56,13\text{\AA}$  pour  $\text{ET}_2\text{HgBr}_4$  (Bu, 1990), est en rapport dix avec le plus petit,  $4,281\text{\AA}$  pour  $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  (Kurmoo, 1990).

Les systèmes cristallins adoptés sont essentiellement les systèmes triclinique, monoclinique et orthorhombique. Les groupes d'espace  $P\bar{1}$ ,  $P2/c$  et  $C2/c$  correspondent à plus de 60% des cas rencontrés.

Les sels de ET génèrent un grand nombre d'arrangements structuraux. Un même anion peut conduire, dans un même bain de cristallisation, à des structures cristallines différentes (14 par exemple pour l'anion  $\text{I}_3^-$ ). La nomenclature de ces sels s'avère donc très complexe.

Le type d'arrangement est signifié par un préfixe issu de l'alphabet grec ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ , ...). Cette classification est insuffisante pour rendre compte de la diversité des sels ET, une nomenclature plus complète a été proposée (Williams, 1987) mais elle n'est pas usitée car lourde et se trouve, de toute façon, insuffisante à son tour pour décrire la variété structurale de ces sels.

Citons pour exemple:

### Les sels $\beta$ :

Il s'agit d'un arrangement en colonnes de ET qui forment des plans de cations. L'axe d'empilement est incliné, dans le plan défini par un feuillet, par rapport à la normale aux plans moléculaires des entités ET.



Ces plans moléculaires sont, par ailleurs, parallèles entre eux, en cas contraire, on utilise les notations  $\beta'$ ,  $\beta''$  etc... .

Les feuillets de cations sont isolés les uns des autres par des feuillets d'anions.

On rencontre ce type d'arrangement avec **tous les types d'anions**, anions linéaires ( $\beta$ -ET<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>), anions plans ( $\beta$ -ET<sub>4</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>), tétraédriques ( $\beta$ -ET<sub>3</sub>ReO<sub>4</sub>) ...etc..

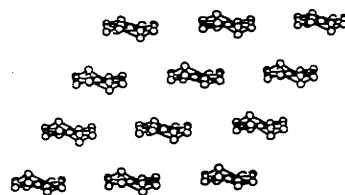


Figure I-9: empilement de type  $\beta$ .

La direction de conduction principale correspond rarement à l'axe des colonnes mais est souvent induite par des contacts S-S très courts entre ET appartenant à des colonnes voisines. Ces sels définissent des **systèmes quasi-bidimensionnels** (2D).

Ce type d'empilement conduit à de nombreux sels métalliques présentant des transitions M-I à basse température. Il comprend aussi de nombreux sels supraconducteurs à très basse température,  $\beta$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> ( $T_c=1,5K$ ) ou  $\beta$ -ET<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> ( $T_c=2,7K$ ).

#### Les sels $\alpha$ :

Les colonnes de ET possèdent des axes d'empilement parallèles à la normale aux plans moléculaires. Les entités ET sont quasiment parallèles entre elles au sein d'une même colonne. Dans les sels  $\alpha'$  les projections des axes moléculaires sur le plan moléculaire de deux entités consécutives forment un angle de l'ordre de  $30^\circ$ .

Les sels  $\alpha$  développent des contacts intercolonnes qui peuvent être supérieures ou égales aux contacts intracolones générant ainsi des systèmes 2D. Les sels  $\alpha'$  développent des interactions intracolones supérieures aux interactions intercolonnes.

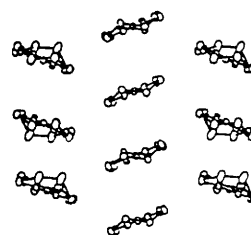


Figure I-10: empilement de type  $\alpha$ .

Les sels  $\alpha'$  se forment essentiellement avec des anions linéaires de petit volume (Ag(CN)<sub>2</sub>, AuBr<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>..); les sels  $\alpha$  sont souvent générés et se rencontrent avec tous les types d'anions.

Les sels  $\alpha'$  génèrent principalement des comportements semi-conducteurs alors que l'on compte des sels  $\alpha$  fortement **métalliques**,  $\alpha$ -(ET)I<sub>3</sub>, 200Scm<sup>-1</sup>, (Bender, 1984).

Dans la plupart des cas des transitions semi-conducteur/semi-conducteur ou métal/isolant se produisent à basse température.

A notre connaissance, un seul de ces sels présente un comportement supraconducteur,  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>, avec  $T_c=1,1K$  (Wang, 1990).

### Les sels $\kappa$ :

Il ne s'agit pas d'un arrangement en colonnes mais d'une organisation en **dimères** d'entités ET **orthogonaux** entre eux.

Les dimères forment des contacts entre eux générant aussi des systèmes 2D, l'interaction entre les deux entités constituant le dimère reste cependant toujours prépondérante. Si les deux axes moléculaires des entités constituant le dimère forment un angle non nul on parle de sel  $\kappa'$ .

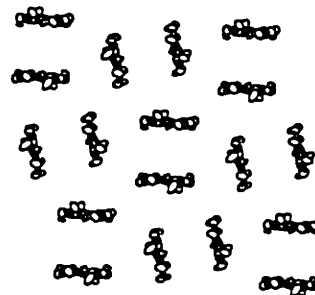


Figure I-11: arrangement de type  $\kappa$ .

On retrouve l'alternance entre plans d'anions et plans de cations. Il n'y a pas non plus d'interactions significatives entre les différents plans de cations.

C'est à cette catégorie qu'appartient la plupart des sels **supraconducteurs**. Leurs températures critiques sont généralement assez élevées:  $T_c > 10K$  pour  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> et  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu(N(CN)<sub>2</sub>)X (X=Cl, Br ou CN).

La conductivité aux conditions ambiantes n'est, par contre, pas très forte, et de l'ordre de  $10-50 S cm^{-1}$ .

### Les sels $\theta$ :

Les cations forment des colonnes constituant des feuillets. Les cations voisins au sein d'un même feuillet ont leurs axes moléculaires parallèles. Les axes moléculaires des ET appartenant à des feuillets voisins forment un angle de l'ordre de  $80^\circ$  avec les précédents. Les modes d'empilement intracolonne sont proches de ceux des sels  $\alpha$ .

Ce sont essentiellement des anions linéaires qui conduisent à ce type d'arrangements structuraux.

Le sel  $\theta$ -ET<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(AuI<sub>2</sub>)<sub>x</sub> ( $x < 0,02$ ) est supraconducteur à 3,6K sous pression ambiante (Kato, 1986).

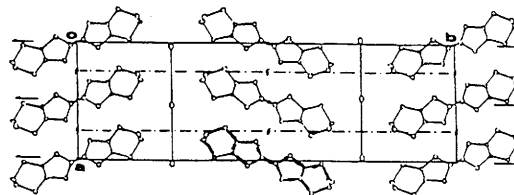


Figure I-12: arrangement de type  $\theta$ .

### Les sels $\gamma$ .

L'arrangement structural est proche de celui des sels précédents mais diffère par un empilement plus irrégulier et la **présence d'anions au sein des feuillets** définis par les cations.

Les anions linéaires et les anions tétraédriques conduisent à ce type de sel.

Tout type de comportement conducteur peut être alors rencontré. Le sel  $\gamma\text{-ET}_2\text{I}_3$  est supraconducteur à une température de 2,5K (ci-contre, Shibaeva, 1985).

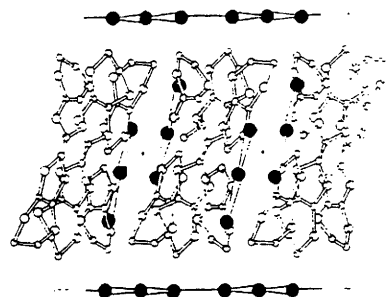


Figure I-13: arrangement de type  $\gamma$ .

### Les sels $\delta$ :

Les cations définissent des feuillets de colonnes qui se déduisent les uns des autres quasiment par simple translation. L'empilement est fortement irrégulier et consiste en l'**alternance de dimères** dont les axes forment un angle supérieur à  $30^\circ$ .

Ce type d'arrangement se rencontre notamment avec des anions linéaires, citons  $\delta\text{-ET}_2\text{AuBr}_2$  (Montgomery, 1990) et  $\delta\text{-ET}_2\text{IAuBr}$  (Ugawa, 1988).

A ce jour, aucun sel de ce type ne conduit à un comportement supraconducteur ni même à un comportement métallique.

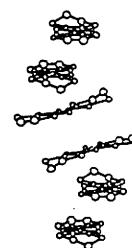


Figure I-14: empilement de type  $\delta$ .

### Les sels $\eta$ :

Les feuillets de cations sont constitués par deux types de colonnes regroupées deux à deux. Les axes moléculaires sont parallèles au sein d'une **bicolonne**. Au contraire, les bicolonnes voisines sont constituées de cations dont les axes forment un angle avec les précédents de l'ordre de  $80^\circ$ .

Les sels  $\text{ET}_2\text{CuI}_5\text{I}_6$  (Shibaeva, 1988) et  $\text{ET}_2\text{Au}(\text{CN})_2$  (Amberger, 1987) adoptent ce type d'arrangement.

Ces sels sont **isolants ou semi-conducteurs**.

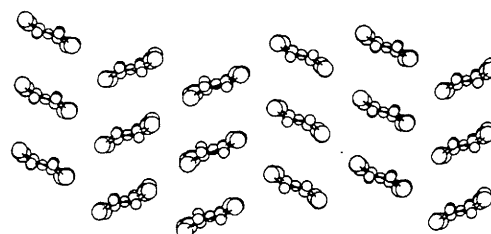


Figure I-15: empilement de type  $\eta$ .

### Les sels $\epsilon$ :

Les **colonnes de cations sont isolées** les unes des autres par des motifs anioniques.

Ce type d'arrangement conduit à des sels isolants,  $\epsilon$ -ETPF<sub>6</sub> par exemple (ci-contre, Bu, 1992), et comprend un sel métallique aux conditions ambiantes et supraconducteur à 2,5K,  $\epsilon$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(I<sub>8</sub>)<sub>0,5</sub> (Shibaeva, 1985).

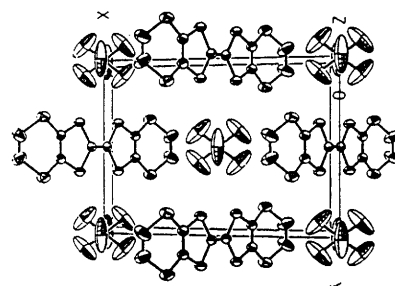


Figure I-16: arrangement de type  $\epsilon$ .

De nombreux sels développent des arrangements structuraux dérivés et parfois encore uniques, une nomenclature générique étant alors prématurée, citons par exemple:

- le sel semi-conducteur  $\text{ET}_4\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (Kurmoo, 1996, 1) est constitué de plans formés de deux entités ET fortement corrélées et entourées par un hexagone formé de six entités ET quasiment isolées les unes des autres.

- le sel métallique  $\text{ET}_5\text{Hg}_3\text{Br}_{11}$  (Mori, 1987, 3) est bâti à partir d'une alternance suivant un axe cristallographique de feuillet de cations, de feuillet d'anions et de cations isolés.

Quel que soit l'arrangement structural adopté par ces sels, les critères structuraux communs et pertinents sont par exemple:

- l'**anisotropie** des interactions qui caractérise la **notion de dimensionnalité**.
- les **irrégularités** au sein des directions de conduction qui peuvent par exemple conduire à la formation de **dimères**.

Ces deux critères gouvernent la distribution électronique et peuvent être responsables d'une **localisations des charges**.

Par ailleurs, les entités ET présentent généralement, aux conditions ambiantes, un fort désordre dynamique à leurs extrémités éthyléniques.

La présence de plusieurs ET indépendants rend possible un partage inégal des charges portées.

Un nombre important de sels subit des changements de propriétés physiques sous contrainte de température et/ou de pression, il apparaît primordial de connaître les propriétés cristallines des sels après ces évolutions.

### III-Caractérisation sous contraintes.

Lorsque ce travail a été initié, il n'avait été publié que très peu de structures cristallines de sels de ET à basse température ou sous haute pression. Cette remarque peut être étendue à l'ensemble des matériaux organiques.

Il a été par exemple reporté la structure cristalline à 218K, dans sa phase basse température, du sel  $\text{ET}_4\text{PtCl}_6\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  (Korotkov, 1992) et les évolutions structurales des sels  $\beta\text{-ET}_4\text{X}(\text{CN})_4$  avec  $\text{X}=\text{Ni}$  ou  $\text{Pt}$  de 293K à 100K (Fettouhi, 1992 et 1993). Des articles récents consacrent ce type d'investigation en montrant leur utilité dans l'explication des comportements à basse température des sels  $\text{ET}_4\text{AFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  ( $\text{A}=\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$ ) (Kurmoo, 1996, 1).

Le nombre de résultats obtenus à très **Basse Température** (jusqu'à 10K) sont peu nombreux. Un travail mené simultanément à celui-ci et centré sur l'étude à très basse température de trois sels organiques de la famille des sels TMTSF,  $\text{Ni(dmit)}_2$  et ET constitue l'une des premières publications du genre (Hébrard, 1996). On notera que des résultats récents témoignent de l'expansion prochaine de ce type d'investigation (Burgin, 1995) dont l'accès expérimental semble favorisé par l'apparition des détecteurs surfacique de type "Image Plate" (Kobayashi, 1995).

Seulement quatre investigations structurales conduisant aux structures cristallines sous **Haute Pression\*** ont été conduites sur des sels de ET:  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  (Chasseau, 1991),  $\alpha'\text{-ET}_2\text{AuBr}_2$  (Chasseau, 1993),  $\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$  (Schultz, 1993) et  $\alpha'\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  (Guionneau, 1995). On ne compte que très peu d'études à haute pression conduites sur d'autres sels organiques. Nous aurons l'occasion de revenir sur les difficultés expérimentales qui freinent le nombre de telles investigations (chapitre VII) ainsi que sur les différents résultats obtenus (chapitre IX).

Des clichés de diffraction dans un environnement couplant les deux contraintes (H.P+B.T) ont été réalisés pour établir le diagramme de phase du sel  $\beta\text{-ET}_2\text{I}_3$  (Nogami,

---

\* Nous utiliserons, pour des raisons de commodité, le kbar comme unité de pression. Nous rappelons que  $1\text{kbar}=0,1\text{GPa}$ .

1990). Des informations sur l'intensité des réflexions ont été obtenues sur le sel  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$  dans son état supraconducteur ( $P=0,3\text{kbar}$ ,  $T=12,8\text{K}$ ).

Seule, la structure du sel  $\beta_{\text{H}}\text{-ET}_2\text{I}_3$  est connue sous contrainte couplée H.P+B.T ( $4,5\text{K}$  et  $1,5\text{kbar}$ ) (Schultz, 1986).

Dans le domaine des conducteurs moléculaires, seul le sel  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  a aussi fait l'objet d'une étude structurale à B.T ( $1,7\text{K}$ ) + H.P ( $7\text{kbar}$ ) (Gallois, 1987).

Le faible nombre de résultats cristallographiques existant sous contraintes donne au travail présenté ici un caractère fortement original, trois études à basse température et une sous haute pression s'ajoutant à celle précédemment citées. De plus, nous présentons pour la première fois les structures cristallines d'un même sel à très basse température et sous haute pression.

## *Première partie:*

### **Les sels de BEDT-TTF, étude dans les conditions ambiantes.**

*La complexité et la diversité des comportements structuraux et des propriétés physiques des sels de BEDT-TTF ne cessent de croître au fur et à mesure de leur étude. Cette série de sel, par son originalité, a dopé l'effort de recherche sur l'ensemble des sels organiques; quinze ans après elle en possède encore les meilleurs performances.*

*Cette première partie présente l'étude des propriétés structurales de deux sels de BEDT-TTF précédée par la détermination d'une méthode d'estimation de la charge portée par les entités cationiques.*

## Chapitre II-

### Estimation de la charge portée par les entités ET.

*Ce chapitre est le fruit d'une réflexion menée avec Cameron John Kepert de "The Royal Institution of Great Britain".*

La valeur de la charge portée par une entité ET apparaît comme un paramètre primordial pour la compréhension des propriétés de conduction. L'existence de plusieurs molécules cristallographiquement indépendantes rend en effet possible la localisation préférentielle des charges sur une entité plutôt qu'une autre.

**Les longueurs de liaisons intramoléculaires des entités ET varient avec la charge portée** et constituent des données expérimentales permettant d'accéder à celle-ci.

L'observation expérimentale montre que **les longueurs des liaisons centrales S-C augmentent et les longueurs des liaisons centrales C=C diminuent lorsque la charge portée décroît, et inversement** (tableau II-2). Nous ne considérerons que celles-ci dans la suite de cette étude.

Des calculs théoriques de type MNDO, Hartree Fock (Demiralp, 1995) et CNDO (Parkin, 1985) ont montré que ce sont les longueurs des liaisons des cycles centraux qui varient le plus avec la charge portée. Ce type d'approche s'est, par ailleurs, révélé peu fiable dans l'estimation quantitative de la charge.

La simple comparaison des longueurs des liaisons des cycles centraux d'une entité ET donnée à celle d'autres entités de ET déjà étudiées est utilisée, faute de mieux, par la plupart des auteurs afin d'estimer la charge portée par celle-ci.

La seule prise en compte de la variation de la longueur de la double liaison centrale apparaît délicate et sujette à ambiguïté; une étude statistique récente basée sur les données issues du "Cambridge Data Base" a confirmé que l'incertitude sur cette valeur était supérieure à sa variation en fonction de la charge (Kepert, 1995).

Afin de lever cette approximation, Beno et al. (1987) ont tenté de rationaliser la corrélation entre conformation et charge. Le critère qu'ils ont alors retenu était la distance  $e$



qui varie avec la charge. L'écart entre la valeur de  $e$  pour une charge de  $1^+$  et celle pour une charge nulle s'est avéré trop faible ( $0,03\text{\AA}$ ) pour être significativement caractérisé même avec des données issues de structures de bonne qualité.

Par ailleurs ces auteurs disposaient alors de peu de références pour affiner leur raisonnement.

Flandrois et coll. (1977) ont mis en évidence le **bien-fondé d'une combinaison linéaire de longueurs de liaisons dans l'estimation du transfert de charge dans les sels de TCNQ**. La distance de  $(b-c)+(c-d)$  varie linéairement avec la valeur de la charge portée et permet donc d'avoir accès au transfert de charge.

Umland et coll. (1988) ont par ailleurs évoqué la pertinence du rapport  $a/b$  dans l'estimation du transfert de charge des sels organiques et en particulier les sels TTF.

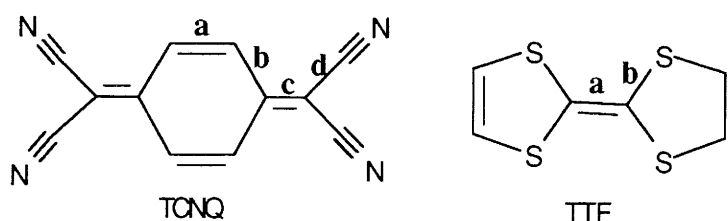


Figure II-1: molécules de TCNQ et de TTF, nomenclature des liaisons.

Ainsi, nous nous sommes inspirés des travaux précédents pour définir deux paramètres dont nous évaluerons la pertinence, la distance  $\delta$  et le rapport  $r$  :

$$\delta = (b+c)-(a+d)$$

$$r = (b+c)/(a+d)$$

où  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont les moyennes des distances calculées en considérant l'entité ET décrite par une symétrie  $D_{2h}$ .

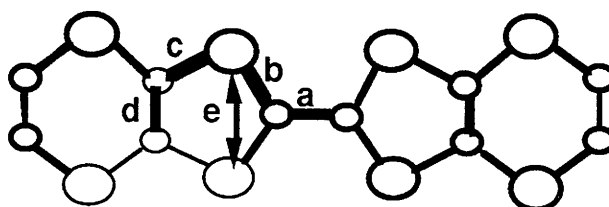


Figure II-2: nomenclature des moyennes des liaisons intramoléculaires dans la molécule de ET.

Nous proposons donc de corrélér les deux paramètres ainsi définis à la charge portée par les cations dans les sels de ET.

N'ont été retenues que les données provenant de structures convenablement résolues, à savoir un facteur de reliabilité faible  $R < 8\%$  et des écarts types sur les longueurs de liaisons qui n'excèdent pas  $0,01\text{\AA}$ . **Ces deux critères constitueront nos limites de prise en compte des données relatives à un sel donné.**

Notre démarche a été la suivante:

- ① Détermination précise de la structure de la molécule de ET.
- ② Calcul des paramètres  $\delta$  et  $r$  pour des sels dont la charge portée par chaque entité ET est connue sans ambiguïté.
- ③ Écriture d'une relation entre la charge portée et chacun de ces deux paramètres.
- ④ Test des relations ainsi obtenues sur les sels connus et répondant aux critères de précision.

La première étape concerne **les sels de ET construits à partir d'une seule entité ET cristallographiquement indépendante, la stoechiométrie impose alors la valeur de la charge.**

De nombreux sels répondant à ces critères sont connus dans le cas de charge portée de  $1/2+$ ,  $2/3+$ ,  $1+$  et  $2+$ .

### **I-Structure cristalline de la molécule de BEDT-TTF.**

Les longueurs de liaisons intramoléculaires de la molécule de ET nous serviront de référence dans ce travail, c'est pourquoi, nous avons besoin d'une estimation précise de ces paramètres.

Les données fournies par Kobayashi et coll. (1986) ne correspondent pas à notre attente. Nous avons besoin d'en améliorer la précision ce qui nécessite une mesure de haute qualité.

### a-Données expérimentales.

Le cristal de ET étudié se présente sous la forme d'une aiguille orange de dimensions  $0,40 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}^3$ .

Nous avons mesuré les intensités diffractées par ces cristaux à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD-4 de géométrie kappa qui utilise la raie  $K\alpha$  du molybdène ( $0,71069 \text{ \AA}$ ).

La stratégie de collecte a été adaptée à notre objectif: dans un premier temps nous avons collecté les intensités dans une sphère correspondant à un angle  $2\theta$  inférieur à  $35^\circ$ , nous avons alors résolu la structure cristalline; dans un deuxième temps nous avons mesuré les intensités qui ont été prévues non nulles d'après la première résolution structurale pour un angle supérieur,  $35^\circ < 2\theta < 60^\circ$ .

Il a alors suffi d'injecter ces nouvelles données dans l'affinement des paramètres cristallins pour obtenir des résultats de bonne qualité.

Nous avons utilisé 2888 réflexions observées (critère  $I > 3\sigma(I)$ ) sur lesquelles nous avons effectué une correction d'absorption (Kobayashi: 2282 réflexions, pas de correction d'absorption)

La structure cristalline a été déterminée par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programme MITRIL (Gilmore, 1984).

L'affinement des paramètres atomiques a été conduit par la méthode des moindres carrés par le logiciel local AFFI. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique et ces positions affinées.

| ET <sup>0</sup>                                          | Ce Travail<br>monoclinique, $P2_1/c$ | Kobayashi, 1988 |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| a(Å)                                                     | 6,630(6)                             | 6,614           |
| b(Å)                                                     | 13,985(11)                           | 13,985          |
| c(Å)                                                     | 16,673(15)                           | 16,646          |
| $\beta(^{\circ})$                                        | 109,58(5)                            | 109,55          |
| V(Å <sup>3</sup> )                                       | 1457(4)                              | 1450            |
| Densité calculée                                         | 1,75                                 |                 |
| Radiation                                                | Mo, $K\alpha$                        |                 |
| $\mu \text{ cm}^{-1}$                                    | 11,52                                |                 |
| Balayage                                                 | $\omega/\theta$                      |                 |
| $\theta \text{ max}$                                     | $30^\circ$                           |                 |
| Réflexions indépendantes                                 | 3585                                 |                 |
| Réflexions utilisées $I > 3\sigma(I)$                    | 2888                                 | 2282            |
| Paramètres affinés                                       | 163                                  |                 |
| Facteur finaux (%):                                      |                                      |                 |
| R                                                        | 3,9                                  | 5,2             |
| Rw                                                       | 3,8                                  | ?               |
| S                                                        | 1,0                                  | ?               |
| Ecart types sur les longueurs de liaisons centrales (Å): |                                      |                 |
| C = C                                                    | 0,004                                | 0,012           |
| S - C                                                    | 0,003                                | 0,008           |

Tableau II-1: données expérimentales relatives à l'étude des cristaux de ET.

Nous obtenons le résultat escompté: les écarts types sur les longueurs de liaisons sont très inférieurs ( $0,004\text{\AA}$ ) à la limite de prise en compte que nous fixerons dans l'étude réalisée ( $0,010\text{\AA}$ ).

### b-Résultats.

La description de la structure cristalline a donc déjà été reportée par Kobayashi et coll., 1986.

Nous rappelons que les cristaux de la molécule de ET sont bâtis à partir de paires de molécules qui développent entre elles des distances très courtes. Les dimères ainsi formés sont isolés les uns des autres.

L'entité moléculaire est très fortement déformée et soumise à une forte agitation à ces extrémités éthyléniques.

On remarquera que les longueurs de liaisons obtenues par Kobayashi et coll. sont différentes de nos résultats mais dans l'écart type relatif à ces premières valeurs, à l'exception de la double liaison centrale, différente dans les deux travaux.

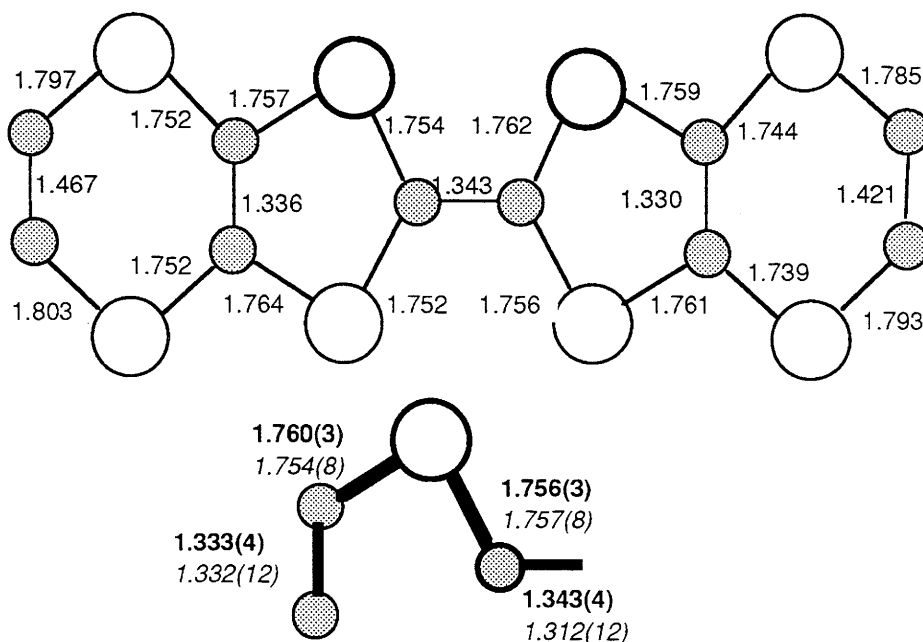


Figure II-3: longueurs de liaisons de la molécule de ET. Longueurs a, b, c et d issues de nos résultats (en gras) et de ceux de Kobayashi (italique).

## II- Une relation pertinente.

La référence de la molécule neutre ainsi connue, nous avons calculé la distance  $\delta$  et le rapport  $r$  pour les sels bâtis à partir d'une entité indépendante.

Le tableau II-2 comprend outre la formule et la référence des sels, les quatre distances a, b, c, d, la distance calculée  $\delta$  et le rapport  $r$ .

| Sel                                                                  | Références            | a(Å)  | b(Å)  | c(Å)  | d(Å)  | $\delta$ (Å) | r     |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|
| <b>ET<sup>2+</sup>:</b>                                              |                       |       |       |       |       |              |       |
| ET(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                   | (Abdoud, K., 1993)    | 1,439 | 1,683 | 1,716 | 1,379 | 0,581        | 1,206 |
| <b>ET<sup>1+</sup>:</b>                                              |                       |       |       |       |       |              |       |
| ET <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>                                    | (Kepert, C.J., 1996)  | 1,405 | 1,717 | 1,744 | 1,352 | 0,704        | 1,255 |
| ETMoOCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)                              | (Kepert, C.J., 1996)  | 1,386 | 1,709 | 1,728 | 1,341 | 0,711        | 1,260 |
| ETCuCl <sub>2</sub>                                                  | (Kawamoto, M., 1987)  | 1,382 | 1,727 | 1,742 | 1,36  | 0,727        | 1,265 |
| ETReO <sub>4</sub> (THF) <sub>0,5</sub>                              | (Kobayashi, H., 1984) | 1,38  | 1,72  | 1,73  | 1,37  | 0,700        | 1,255 |
| ET <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub>                      | (Triki, S., 1991)     | 1,388 | 1,720 | 1,733 | 1,351 | 0,724        | 1,261 |
| $\delta$ -ETPF <sub>6</sub>                                          | (Bu, X., 1992)        | 1,381 | 1,721 | 1,733 | 1,351 | 0,722        | 1,264 |
| ETFeBr <sub>4</sub>                                                  | (Mallah, T., 1988)    | 1,38  | 1,72  | 1,73  | 1,378 | 0,692        | 1,251 |
| ETCu <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub>                                 | (Geiser, U., 1988)    | 1,39  | 1,715 | 1,758 | 1,35  | 0,728        | 1,268 |
| ETBiI <sub>4</sub>                                                   | (Geiser, U., 1990, 2) | 1,383 | 1,723 | 1,743 | 1,36  | 0,723        | 1,264 |
| <b>ET<sup>2/3+</sup>:</b>                                            |                       |       |       |       |       |              |       |
| ET <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                     | (Kobayashi, 1984)     | 1,366 | 1,731 | 1,743 | 1,345 | 0,763        | 1,281 |
| <b>ET<sup>1/2+</sup>:</b>                                            |                       |       |       |       |       |              |       |
| $\delta$ -ET <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>                          | (Mori, T., 1986, 1)   | 1,35  | 1,737 | 1,757 | 1,34  | 0,804        | 1,299 |
| $\beta''$ -ET <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>                         | (Kurmo, M., 1987)     | 1,36  | 1,74  | 1,751 | 1,345 | 0,786        | 1,291 |
| $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub>                         | (Kurmo, M., 1988)     | 1,35  | 1,74  | 1,75  | 1,33  | 0,810        | 1,302 |
| ET <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub>                                    | (Geiser, U., 1987)    | 1,353 | 1,737 | 1,745 | 1,332 | 0,797        | 1,297 |
| $\beta$ -ET <sub>2</sub> I <sub>3</sub>                              | ((Mori, T., 1987)     | 1,35  | 1,74  | 1,76  | 1,34  | 0,810        | 1,301 |
| $\alpha$ -ET <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>                            | (Kobayashi, H., 1983) | 1,365 | 1,74  | 1,763 | 1,329 | 0,809        | 1,300 |
| $\beta$ -ET <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>                             | (Kobayashi, H., 1983) | 1,36  | 1,74  | 1,75  | 1,34  | 0,790        | 1,293 |
| $\beta''$ -ET <sub>2</sub> IAuBr                                     | (Ugawa, A., 1986)     | 1,345 | 1,744 | 1,745 | 1,347 | 0,797        | 1,296 |
| $\beta''$ -ET <sub>2</sub> ICl <sub>2</sub>                          | (Emge, T.J., 1982)    | 1,383 | 1,755 | 1,774 | 1,353 | 0,793        | 1,290 |
| ET <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Br                                    | (Kobayashi, H., 1985) | 1,349 | 1,747 | 1,746 | 1,330 | 0,814        | 1,304 |
| ETHg <sub>0,776</sub> (SCN) <sub>2</sub>                             | (Wang, H.,H., 1985)   | 1,35  | 1,740 | 1,740 | 1,35  | 0,780        | 1,289 |
| ET <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>                                     | (Leung, P.C.W, 1984)  | 1,35  | 1,732 | 1,735 | 1,33  | 0,787        | 1,294 |
| ET <sub>2</sub> N(CN) <sub>2</sub>                                   | (Bu, X., 1992)        | 1,34  | 1,743 | 1,745 | 1,33  | 0,810        | 1,306 |
| ET <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                   | (Inoue, M.B., 1990)   | 1,349 | 1,740 | 1,744 | 1,341 | 0,794        | 1,295 |
| ET <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub>                                    | (Geiser, U., 1990, 3) | 1,35  | 1,730 | 1,753 | 1,33  | 0,800        | 1,300 |
| ET <sub>2</sub> Au(CN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                  | (Geiser, U., 1990, 3) | 1,36  | 1,738 | 1,745 | 1,34  | 0,783        | 1,290 |
| ET <sub>2</sub> Cr(NCS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | (Kepert, C.J., 1996)  | 1,354 | 1,738 | 1,745 | 1,348 | 0,780        | 1,289 |
| $\eta$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub>                          | (Ce travail)          | 1,361 | 1,736 | 1,747 | 1,343 | 0,780        | 1,288 |
| <b>ET<sup>0</sup></b>                                                | (Ce travail)          | 1,343 | 1,756 | 1,760 | 1,333 | 0,842        | 1,314 |

Tableau II-2: détermination de la distance  $\delta$ (Å) et du rapport  $r$  à partir des distances intramoléculaires de sels dont la charge portée par les ions moléculaires est connue.

Cas des charges 0, 1/2+, 2/3+, 1+, 2+.

Les écarts types sur les distances intramoléculaires sont inférieurs à 0,01Å.

La précision sur le résultat final dépendra plus de la dispersion des données que de leurs précisions expérimentales individuelles. C'est pourquoi celles-ci ne sont pas reportées dans le tableau II-2.

L'erreur sur les paramètres  $\delta$  et  $r$  sera donc estimée à partir de la dispersion de leurs valeurs obtenues pour un jeu de données.

Pour des données expérimentales faiblement précises cela conduira évidemment à une forte sous estimation de l'erreur; cela justifie notre choix initial de ne prendre en compte dans cette étude que les sels dont les écarts types sur les longueurs de liaisons n'excèdent pas 0,01Å.

Nous prendrons la moyenne des valeurs obtenues dans le cas des charges 1/2+ et 1+:

| Q        | 0     | 1/2+      | 2/3+  | 1+        | 2+    |
|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| $\delta$ | 0,842 | 0,797(15) | 0,763 | 0,715(15) | 0,581 |
| r        | 1,314 | 1,296(6)  | 1,281 | 1,260(6)  | 1,206 |

Les écarts types sont estimés à partir de la dispersion des valeurs de  $\delta$  et  $r$  issues du jeu de données utilisé. Un seul exemple étant disponible pour la molécule neutre et les charge 2/3+ et 2+, ce mode d'estimation n'est pas possible. Nous supposons que la précision du résultat dans ces cas est identique à celle des deux autres.

On distingue facilement, à l'aide des deux méthodes, les valeurs des paramètres  $\delta$  et  $r$  pour les charges 0, 1/2+, 2/3+, 1+ et 2+: **la différence entre la valeur des paramètres pour les différentes charges apparaît significative**, elle est égale entre 2+ et 0 à 0,259(30)Å et 0,118(12) pour  $\delta$  et  $r$  respectivement.

Le graphe représentant la charge calculée en fonction de ces deux paramètres montre que **les paramètres  $\delta$  et  $r$  varient quasi-linéairement avec la charge Q.**

Nous avons choisi de donner un poids équivalent aux différentes charges. Les équations des droites obtenues par régression linéaire sont:

$$Q = 6,347 - 7,463\delta$$

et

$$Q = 23,536 - 17,857r$$

Les écarts types précédemment obtenus sur les valeurs de  $\delta$  (0,015) et  $r$  (0,006) conduisent, à partir de ces méthodes, à **un écart type sur la charge calculée de l'ordre de  $0,1e^-$** .

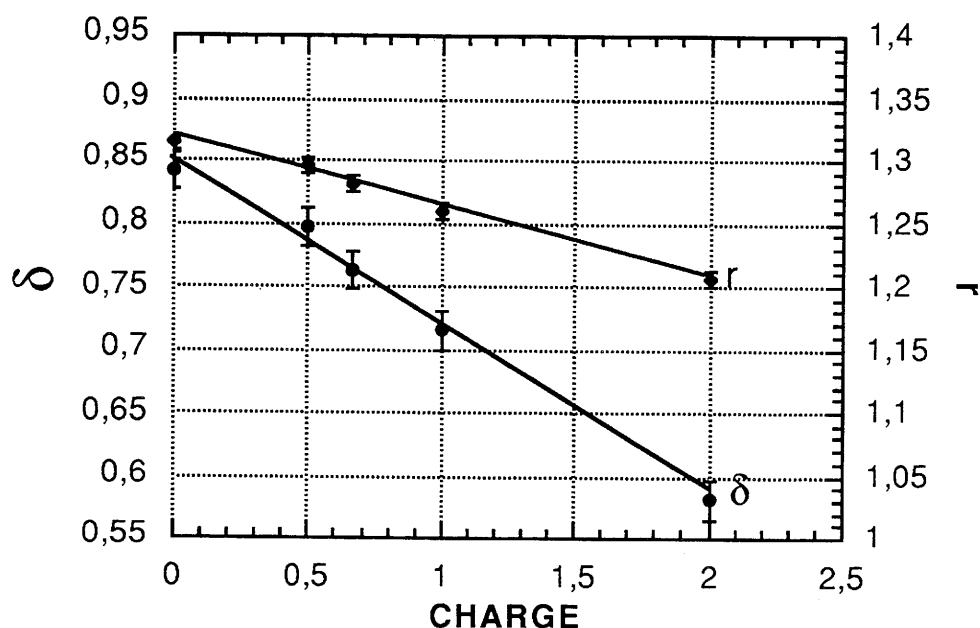


Figure II-70: mise en évidence de la variation linéaire de la distance  $\delta$  et du rapport  $r$  par rapport à la charge portée par les entités ET.

Remarque: Il nous semble intéressant de noter que nous avons aussi réalisé le même raisonnement et un calcul identique pour les sels de **TTF** à partir seulement de l'ion  $\text{TTF}^+$  et de la molécule TTF. La pente de la droite obtenue alors diffère de celle caractéristique des sels de ET, on a  $Q=10,649-12,987\delta$ . Mais l'imprécision sur les données est grande.

Par ailleurs, le calcul de ces deux paramètres pour les entités neutres DMET ( $\delta=0,86$  et  $r=1,32$ ) et TMET ( $\delta=0,83$  et  $r=1,31$ ) aboutit à des résultats proches de ceux de la molécule de ET ( $\delta=0,84$  et  $r=1,31$ ).

### III-Test de la méthode.

Afin d'établir les limites de validité de ces approximations linéaires, nous avons calculé par cette méthode les charges des sels construits à partir de plusieurs entités ET cristallographiquement indépendantes.

Dans ce cas, la somme des charges portées par ces entités, dans le respect de la stoechiométrie, doit être égale à la charge portée par l'entité anionique.

Le Tableau II-3 rassemble pour chacun des sels: un indice de la qualité des données (le facteur de reliabilité), les valeurs des charges calculées ( $Q_{\delta}$  et  $Q_r$ ) pour chaque entité indépendantes puis de la charge formelle calculée par les deux méthodes ( $\sum Q_{\delta}$  et  $\sum Q_r$ ) et la charge totale théorique ( $\sum Q_{th}$ ).

N'ont été retenus aussi que les jeux de distances intramoléculaires avec des écarts types inférieurs ou égaux à 0,01 Å.

L'erreur commise sur l'estimation de la charge portée par une entité ET peut être estimée à partir de nos résultats à l'aide de l'équation:

$$\text{erreur}_{ET} = \frac{\sum Q_{calc} - \sum Q_{théo}}{\sqrt{n}}$$

ou n est le nombre totale d'entités ET par groupement formulaire.

Cette relation conduit à des écarts types sur la charge calculée inférieurs à ceux prévus par la dispersion naturelle des valeurs obtenues à partir des sels comportant une entité indépendante (0,1).

☞ Ce test est positif et on retrouve les valeurs des charges totales dans la précision estimée auparavant, c'est à dire à raison de 0,1e<sup>-</sup> sur une détermination de charge.

Les valeurs de la charge obtenues par la méthode utilisant le paramètre  $\delta$  apparaissent significativement plus proches des valeurs théoriques (et effectives) que celles obtenues par la méthode utilisant le rapport r.

**Nous retiendrons, dans la suite de notre travail, la méthode utilisant le paramètre  $\delta$ .**



| Sel                                                                                 | Références            | R | Q <sub>δ</sub> | ΣQ <sub>δ</sub> | Q <sub>r</sub> | ΣQ <sub>r</sub> | ΣQ <sub>th</sub> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| α-ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub>                                               | (Kurmoov, M., 1993)   | 5 | A: 0,51        |                 | 0,52           |                 |                  |
| ET <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub>                                                   | (Mallah, T., 1990)    | 4 | B: 0,40        | <b>0,91</b>     | 0,41           | <b>0,93</b>     | 1                |
| ET <sub>2</sub> GaI <sub>4</sub>                                                    | (Geiser, U., 1988, 1) | 5 | A: 0,56        |                 | 0,54           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,43        | <b>0,99</b>     | 0,41           | <b>0,95</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,50        |                 | 0,52           |                 |                  |
| β-ET <sub>4</sub> Pt(CN) <sub>4</sub>                                               | (Fettouhi, M., 1993)  | 3 | B: 0,50        | <b>1,00</b>     | 0,50           | <b>1,02</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,62        |                 | 0,61           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> Cu(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                     | (Bu, X., 1991)        | 7 | B: 0,33        | <b>0,95</b>     | 0,39           | <b>1,00</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,53        |                 | 0,48           |                 |                  |
| κ-ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O                             | (Kurmoov, M., 1990)   | 3 | B: 0,50        | <b>1,03</b>     | 0,50           | <b>1,00</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,53        |                 | 0,62           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub>                                    | (Kepert, C.J., 1996)  |   | B: 0,53        | <b>1,06</b>     | 0,62           | <b>1,24</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,08        |                 | 0,04           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> KFe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ΦCN                | (Kurmoov, M., 1995)   | 5 | B: 0,82        | <b>0,90</b>     | 0,81           | <b>0,99</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,81        |                 | 0,81           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ΦCNH <sub>2</sub> O | (Kurmoov, M., 1995)   | 5 | B: 0,10        | <b>0,91</b>     | 0,09           | <b>0,90</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,49        |                 | 0,50           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> PtCl <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN 218K             | (Korothov, 1992)      | 5 | B: 0,40        | <b>0,89</b>     | 0,39           | <b>0,89</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,07        |                 | 0,04           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> PtCl <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN 298K             | (Korothov, 1992)      | 6 | B: 0,83        | <b>0,90</b>     | 0,84           | <b>0,88</b>     | 1                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,00        |                 | 0,00           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,98        |                 | 1,00           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,07        |                 | 0,00           |                 |                  |
| ET <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O 298K                             | (Rosseinsky, 1988)    | 5 | D: 0,87        | <b>1,92</b>     | 0,88           | <b>1,88</b>     | 2                |
|                                                                                     |                       |   | A: 0,66        |                 | 0,72           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,85        | <b>2,24</b>     | 0,92           | <b>2,42</b>     | 2                |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,73        |                 | 0,78           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub> I <sub>6</sub> (I <sub>8</sub> )                    | (Bu, X., 1992)        | 8 | A: 1,26        |                 | 1,37           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,67        | <b>1,93</b>     | 0,75           | <b>2,12</b>     | 2                |
| α-ET <sub>4</sub> Pt(CN) <sub>4</sub>                                               | (Fettouhi, M., 1993)  | 3 | 2A: 0,54       |                 | 0,55           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,66        | <b>2,07</b>     | 0,67           | <b>2,10</b>     | 2                |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,33        |                 | 0,33           |                 |                  |
| ET <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> (TCE)                               | (Geiser, U., 1990, 1) | 7 | A: 0,23        |                 | 0,25           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,74        |                 | 0,83           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,53        |                 | 0,52           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | D: 0,38        | <b>1,88</b>     | 0,37           | <b>1,97</b>     | 2                |
| ET <sub>3</sub> (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                    | (Porter, L.C., 1987)  | 4 | 2A: 0,73       |                 | 0,76           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,89        | <b>2,35</b>     | 0,93           | <b>2,45</b>     | 2                |
| ET <sub>3</sub> CuCl <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O                                 | (Kurmoov, M., 1992)   | 5 | A: 0,70        |                 | 0,71           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,54        | <b>2,02</b>     | 0,60           | <b>2,09</b>     | 2                |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,78        |                 | 0,83           |                 |                  |
| β-ET <sub>3</sub> (ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                  | (Kepert, C.J., 1996)  | 7 | 2A: 0,46       |                 | 0,56           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 1,12        | <b>2,04</b>     | 1,19           | <b>2,31</b>     | 2                |
| ET <sub>3</sub> CuBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | (Ce travail)          | 4 | 2A: 0,86       |                 | 0,91           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,27        | <b>1,99</b>     | 0,36           | <b>2,18</b>     | 2                |
| ET <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub>                                                   | (Ce travail)          | 4 | 2A: 0,87       |                 | 0,89           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,06        | <b>1,80</b>     | 0,05           | <b>1,83</b>     | 2                |
| α-ET <sub>2</sub> TlHg(SeCN) <sub>4</sub>                                           | (Shibaeva, 1994-1)    | 3 | 2A: 0,89       |                 | 0,91           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,22        |                 | 0,20           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,08        | <b>2,08</b>     | 0,08           | <b>2,10</b>     | 2                |
| α-ET <sub>2</sub> TlHg(SCN) <sub>4</sub>                                            | (Shibaeva, 1994-2)    | 3 | 2A: 0,38       |                 | 0,46           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 0,75        |                 | 0,82           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,39        | <b>1,90</b>     | 0,37           | <b>2,10</b>     | 2                |
| β-ET <sub>5</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> .5H <sub>2</sub> O                            | (Ouahab, L., 1995)    |   | 2A: 0,57       |                 | 0,55           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | 2B: 0,48       |                 | 0,46           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | C: 0,84        | <b>2,94</b>     | 0,88           | <b>2,87</b>     | 3                |
| ET <sub>3</sub> (MnCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                   | (Mori, T., 1988)      | 3 | 2A: 0,90       |                 | 0,97           |                 |                  |
|                                                                                     |                       |   | B: 1,87        | <b>3,67</b>     | 1,80           | <b>3,74</b>     | 4                |

Tableau II-3: Calcul des charges portées par des entités ET.

### III-Exemples d'applications.

• L'application essentielle au regard du tableau précédent est **l'estimation du partage des charges portées sur les cations**.

Par exemple, il apparaît évident qu'une entité ET sur deux est neutre dans le sel  $\text{ET}_4\text{PtCl}_6\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  au contraire des cations du sel  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$  qui portent tous une même charge  $1/2^+$ .

Nous verrons, dans la suite de ce travail, combien il est important d'avoir accès à cette information notamment dans l'étude des transitions structurales à basse température.

• La charge portée par les entités ET permet inversement de connaître celle portée par les entités anioniques et donc la **stoechiométrie** de celle ci le cas échéant.

L'entité anionique des deux sels listés dans le Tableau II-4 n'est pas, a priori, connue. La proportion d'entité  $\text{Ag}^+$  (notée  $x$ ) peut se déduire simplement de la charge portée par les entités ET (notée  $q$ ) respectivement par les relations  $x = 2 - q$  et  $x = 3 - q$ .

On obtient un excellent accord entre les valeurs de  $x$  calculées et celles obtenues expérimentalement par des techniques de caractérisation classiques.

| Sel                           | références        | Q    | x calculé | x exp |
|-------------------------------|-------------------|------|-----------|-------|
| $\text{ETAg}_x(\text{SCN})_2$ | (Geiser, 1988, 2) | 0,39 | 1,60      | 1,60  |
| $\text{ETAg}_x\text{Br}_3$    | (Geiser, 1990, 2) | 0,39 | 2,60      | 2,6   |

*Tableau II-4: application de la relation charge/distance à la recherche de la stoechiométrie.*

Parmi la liste du tableau II-3, deux sels présentent une charge calculée supérieure à celle calculée et en limite de l'écart type, il s'agit des sels  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{ET}_3(\text{HSO}_4)_2$ .

Or, les paramètres atomiques de ce premier sel ont été déterminés par trois groupes indépendants dans des conditions expérimentales différentes et conduisent toujours à une charge supérieure à deux (charge théorique). Les valeurs des charges à basse température et à température ambiante sont cohérentes, les valeurs obtenues à 130K ( $2,37^+$ ) sont intermédiaires de celles obtenues à 298K ( $2,24^+$ ) et 10K ( $2,38^+$ ).

Une explication à ce résultat pourrait être la présence d'une entité  $\text{OH}^-$  pour cinq molécule d'eau. Si cette hypothèse se vérifiait, par exemple par une expérience de diffraction des neutrons, les charges calculées seraient alors en bon accord avec les charges théoriques.

Dans le sel  $\text{ETAuCl}_2\text{AuCl}_4$ , la stoechiométrie impose des entités  $\text{ET}^{2+}$  or cette charge n'est pas en accord avec les propriétés physiques (Mori, T., 1986). Les auteurs ont alors proposé, pour expliquer celles ci, l'existence de protons  $\text{H}^+$  dans le motif anionique et donc la présence d'entités  $\text{ET}^+$  et  $\text{ET}^{2+}$  conduisant à une charge moyenne portée par l'entité ET comprise entre  $1^+$  et  $2^+$ . La charge moyenne calculée est égale à  $1,5^+$ , en accord avec les conclusions des auteurs.

Le transfert de charge est inconnu dans le sel  $(\text{ET})(\text{TCNQ})$  (Mori, 1987) mais estimé à  $Q=0,2-0,3$ . Nous obtenons  $Q=0,20$  en accord avec les prévisions des auteurs.

Sa valeur est attendue proche de zéro dans le sel  $\text{ETC}_8\text{S}_2(\text{CN})_4$ , là encore notre estimation ( $Q=0,08$ ) est en accord avec celles des auteurs (Aso, 1988).

#### **d-Conclusions.**

**Le bien fondé du paramètre  $\delta$  et l'hypothèse de sa variation linéaire avec la charge ont été révélés par sa mise à l'épreuve sur les données structurales des sels de ET disponibles dans la littérature.**

**La charge portée par chaque entité ET est estimée avec une précision de l'ordre de  $0,1e^-$ .**

Il est important de remarquer que les valeurs absolues des charges obtenues à très basse température pourraient être biaisées, les données ayant servi à construire cette méthode provenant d'expériences dans les conditions ambiantes. Des données supplémentaires, et notamment celles relatives à la molécule neutre à basse température faisant défauts.

**Il conviendra alors de vérifier que la charge totale calculée est en accord avec la charge théorique.**

Il conviendra aussi de garder à l'esprit l'importance de la **qualité des résultats cristallographiques**, cette méthode se révèle pertinente lorsque les écarts types sur les longueurs de liaisons sont inférieurs ou égaux à  $0,01\text{\AA}$ .

### - Chapitre III -

## **Propriétés structurales de deux nouveaux sels de BEDT-TTF aux conditions ambiantes**

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés structurales de deux sels de BEDT-TTF dans les conditions ambiantes. Nous évoquerons, pour chacun, les raisons qui ont motivé leur étude, les données expérimentales et les résultats des analyses structurales.

Ces sels ont été synthétisés, cristallisés et fournis par "The Royal Institution of Great Britain".

Nous rappelons que pour tous les sels étudiés dans ce travail, les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres d'agitation thermique sont reportés en annexe I.

#### **I- Le sel $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .**

Le nombre élevé d'organisations structurales développées par les sels de ET selon l'anion rend possible l'étude de l'influence de ce dernier sur l'arrangement structural adopté. Des anions semblables par leurs caractéristiques géométriques conduisent-ils à des organisations structurales différentes ? En d'autres termes, sommes-nous capables d'obtenir un arrangement donné en choisissant l'anion adéquat ?

Une partie de la réponse a déjà été fournie. On a certes obtenu des sels isostructuraux en choisissant des anions très proches: les sels comportant les anions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{AuBr}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$  sont isostructuraux, de même que les sels comportant les anions  $\text{IBr}_2^-$  et  $\text{AuI}_2^-$  (Williams, 1992). Mais les contre-exemples sont nombreux et on peut obtenir aléatoirement avec un même anion de nombreuses organisations structurales différentes (14 avec l'anion  $\text{I}_3^-$ ) et des anions proches peuvent aboutir à des organisations différentes. Il semble actuellement impossible de réellement contrôler l'arrangement structural au moyen du simple choix de l'anion.

Il peut s'avérer très intéressant de posséder des sels comportant un même arrangement structural avec des anions différents. Par exemple, dans le but de comprendre les corrélations entre moments magnétiques de l'anion et électrons de conduction, il serait utile de connaître des sels à anion diamagnétique isostructuraux de sels à anion magnétique.

C'est dans cet objectif qu'a été synthétisé le sel à anion diamagnétique  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  qui s'ajoute à la série des sels de stoechiométrie 2:1 de formule  $\text{ET}_2\text{AX}_4$  ( $\text{A} = \text{Fe}, \text{Au}, \text{In}$ ).

Nous présentons ici les résultats de l'étude cristallographique de ce sel précédé d'un bref rappel de ces propriétés de transport.

\* Nous comparerons son comportement structural à celui de deux sels de ET, l'un à anion magnétique,  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$ , l'autre à anion diamagnétique,  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$ , et à celui d'un sel bâti à partir du cation sélénié BEDT-TSF ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_4\text{Se}_4$ ) et l'anion  $\text{GaCl}_4^-$ ,  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ .

#### a-Propriétés de transport du sel $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .

Les mesures de conductivité électrique du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  ont été réalisées sur plusieurs cristaux, aucune différence notable de comportement n'a été observée.

Ce sel présente un comportement **semi-conducteur** aux conditions ambiantes. La conductivité mesurée dans ces conditions est égale à  $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ . La valeur de l'énergie d'activation ( $E_a=200 \text{ meV}$ ) apparaît élevée dans la série des sels de ET.

Aucun changement de comportement n'est observé en variation de température.

L'application d'une pression de 6kbar augmente la valeur de la conductivité sans modifier celle de l'énergie d'activation.

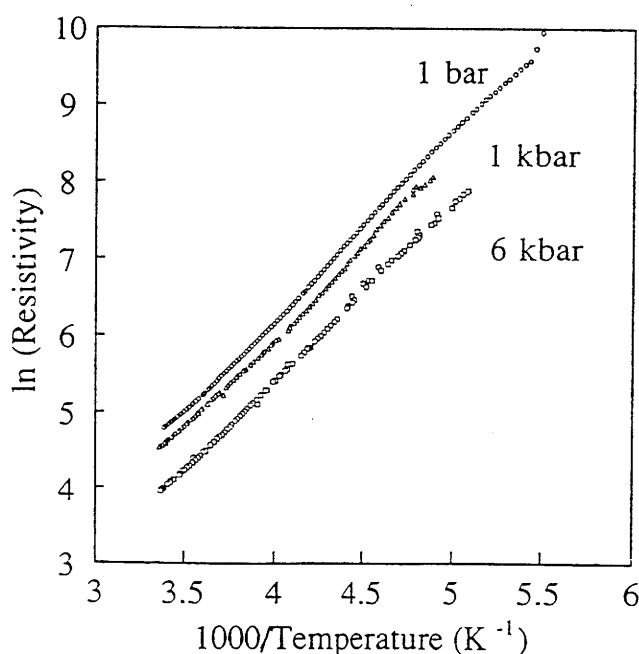


Figure III-1: résistivité du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  en variation de température à plusieurs pressions (Kurmoo, 1996, 3).

\* Le sel  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$  (Mallah, 1990) est semi-conducteur dès les conditions ambiantes avec des valeurs de conductivité et d'énergie d'activation ( $0,06\text{Scm}^{-1}$ ,  $E_a=210\text{meV}$ ) comparables à celles du sel précédent.

Le sel  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$  (Geiser, 1988) est aussi semi-conducteur, la valeur de sa conductivité est très faible ( $1.0 \cdot 10^{-5}\text{Scm}^{-1}$ ,  $E_a=70\text{meV}$ ).

Le sel  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$  (Kobayashi, 1993) est **métallique** aux conditions ambiantes et devient **supraconducteur** à basse température,  $T_c=8\text{K}$ .

### **b-Données expérimentales.**

Le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  a été obtenu par électrocristallisation de BEDT-TTF dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de  $(\text{CH}_3)_4\text{NGaCl}_4$  (électrode de Platine,  $1\text{-}2\mu\text{A}$ , 2 semaines), (Kurmoo, 1996).

Les cristaux de  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ , comme tous les cristaux de sels de ET, sont noirs. Ils se présentent sous la forme d'aiguilles étroites. Le cristal retenu pour cette étude a pour dimensions  $0,46 \times 0,10 \times 0,06 \text{ mm}^3$

Des clichés de diffraction de type Weissenberg préliminaires à toute investigation approfondie sont toujours réalisés afin d'estimer les qualités diffractantes des cristaux, de connaître le groupe d'espace et une valeur approchée des paramètres de la maille cristalline.

La collecte des intensités diffractées a été réalisée sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur qui sélectionne la raie  $K\alpha$  du cuivre.

Les valeurs de la maille cristalline proviennent de la mesure de 20 réflexions intenses. Trois réflexions mesurées régulièrement au cours de la collecte n'ont montré aucune variation significative d'intensité (0,05%).

Une correction expérimentale d'absorption en  $\Psi$  scan a été appliquée.

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme SIR88 (Burla, 1989).

*Nous remercions à cet égard David Watkin (Université d'Oxford) pour son aide déterminante.*

L'affinement des paramètres atomiques de position (x, y, z) et d'agitation thermique isotrope (B) ou anisotrope ( $\beta_{ij}$ ,  $i,j=1,2,3$ ) est réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme local AFFI. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique et leurs paramètres de position affinés.

Cette optimisation conduit des facteurs de reliabilité (R et  $R_w$ ) satisfaisants compte tenu du nombre élevé de paramètres, 739, pour 3295 réflexions. Le rapport faible de ces deux derniers chiffres explique les valeurs élevées des écarts types obtenus sur les paramètres atomiques.

Une tentative d'affinement prenant en compte des réflexions faibles ( $I > 2\sigma(I)$ ) conduit à de faibles facteurs de reliabilité (7%) et une précision similaire.

Des cartes de densité de type Fourier différence donnent en fin d'affinement une densité résiduelle inférieure à  $1e^{-\text{\AA}^{-3}}$ .

|                                | <b>ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub></b><br>(Ce travail) | ET <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub><br>(Mallah, 1990) | ET <sub>2</sub> GaI <sub>4</sub><br>(Geiser, 1988) | (BETS) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub><br>(Kobayashi, 1993) |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Système                        | Triclinique                                           | Triclinique                                         | Triclinique                                        | Triclinique                                                |
| Groupe d'espace                | P-1                                                   | P-1                                                 | P-1                                                | P-1                                                        |
| a(Å)                           | 31,911(6)                                             | 15,025(2)                                           | 14,950(7)                                          | 16,156(5)                                                  |
| b(Å)                           | 16,580(4)                                             | 17,805(2)                                           | 19,216(10)                                         | 18,934(4)                                                  |
| c(Å)                           | 6,645(2)                                              | 6,626(2)                                            | 6,719(3)                                           | 6,595(1)                                                   |
| $\alpha(^{\circ})$             | 98,15(2)                                              | 89,53(2)                                            | 90,47(4)                                           | 96,06(2)                                                   |
| $\beta(^{\circ})$              | 85,60(2)                                              | 88,15(2)                                            | 91,34(4)                                           | 96,76(2)                                                   |
| $\gamma(^{\circ})$             | 90,55(2)                                              | 82,80(2)                                            | 81,27(4)                                           | 115,77(2)                                                  |
| V(Å <sup>3</sup> )             | 3470                                                  | 1757                                                | 1907                                               | 1776                                                       |
| d                              | 1,878                                                 |                                                     |                                                    |                                                            |
| F(000)                         | 1964                                                  |                                                     |                                                    |                                                            |
| $\mu \text{ cm}^{-1}$          | 127,23                                                |                                                     |                                                    |                                                            |
| Radiation                      | Cu K $\alpha$ (1,5418Å)                               |                                                     |                                                    |                                                            |
| Mode de balayage               | $\omega/2\theta$                                      |                                                     |                                                    |                                                            |
| $\theta_{\text{max}}$          | 65°                                                   |                                                     |                                                    |                                                            |
| Nombre de réflexions:          |                                                       |                                                     |                                                    |                                                            |
| mesurées                       | 11720                                                 |                                                     |                                                    |                                                            |
| indépendantes                  | 10844                                                 |                                                     |                                                    |                                                            |
| observées ( $I > 3\sigma(I)$ ) | 3295                                                  |                                                     |                                                    |                                                            |
| Paramètres affinés             | 739                                                   |                                                     |                                                    |                                                            |
| <b>R (%)</b>                   | <b>4,7</b>                                            | 4,4                                                 | 4,8                                                | ?                                                          |
| <b>R<sub>w</sub> (%)</b>       | <b>4,8</b>                                            |                                                     |                                                    |                                                            |
| S                              | 1.0                                                   |                                                     |                                                    |                                                            |

Tableau III-1: données expérimentales relatives à l'étude du sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> et maille cristalline des sels ET<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, ET<sub>2</sub>GaI<sub>4</sub> et (BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>.

Dans le sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>, les intensités des réflexions des plans d'indice h impairs sont très faibles. Cela explique en partie le faible nombre de réflexions observées par rapport au nombre de réflexions indépendantes.

\* Pour les sels ET<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, ET<sub>2</sub>GaI<sub>4</sub> et (BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>, ces plans intermédiaires n'ont pas été observés. La valeur du paramètre a, et donc celle du volume, correspond à la moitié de celle du sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>.

### c-Conformation des ions.

Le sel de  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  cristallise dans le système triclinique. Ces cristaux sont bâtis à partir d'une unité asymétrique volumineuse pour les sels de ET ( $1735\text{\AA}^3$ ). Elle contient **quatre entités ET indépendantes et deux entités  $\text{GaCl}_4$** .

Nous noterons les cations **A** (C150, C250), **B** (C550, C650), **C** (C750, C850) et **D** (C350, C450).

#### 1-Les cations ET.

Nous définirons le **plan moyen** d'une entité ET à partir des deux atomes de carbone centraux et des quatre atomes de soufre adjacents. Cette méthode est habituellement utilisée dans la littérature.

La planéité d'une entité ET est caractérisée par l'écart des atomes la constituant à ce plan moyen.

Ces écarts pour les quatre ET indépendants de ce sel sont sensiblement égaux entre eux et indiquent un caractère non planaire qui se retrouve dans la majeure partie des sels de ET.

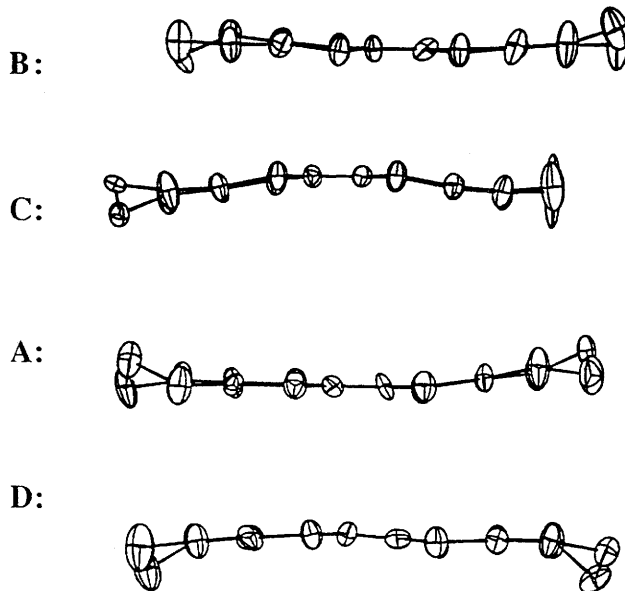


Figure III-2 vue des entités ET perpendiculairement à leurs plans moyens. Ellipsoïdes d'agitation thermique (50% de probabilité).



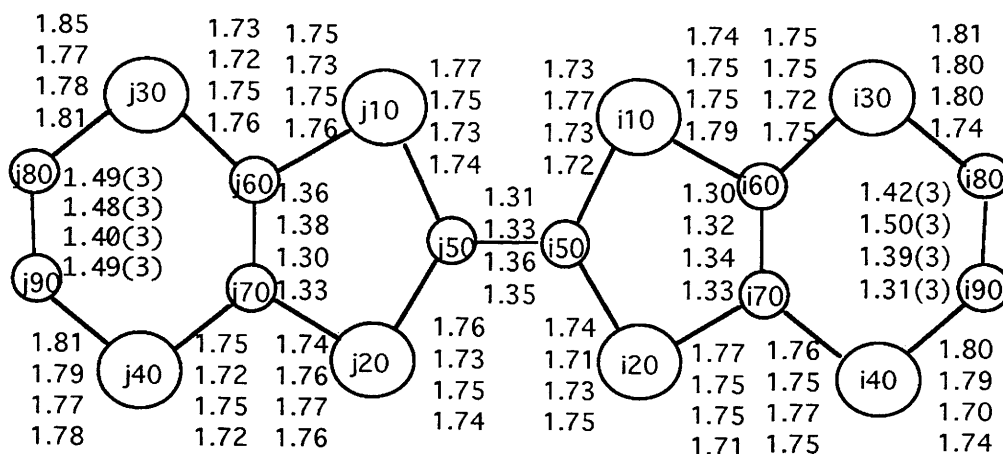


Figure III-3: longueurs de liaisons (Å) des entités ET dans le sel  $ET_2GaCl_4$ :

entités  $A(i=1, j=2)$ ,  $D(i=3, j=4)$ ,  $B(i=5, j=6)$  et  $C(i=7, j=8)$ .

Écarts types maximaux de  $0,02\text{\AA}$

Les valeurs des paramètres d'agitation thermique ( $B_{eq.}$ ) des atomes (annexe I) croissent du centre des cations ( $B_{eq.} < 3\text{\AA}^2$ ) à leurs extrémités éthyléniques ( $B_{eq.} > 6\text{\AA}^2$ ), cela est courant dans les sels de ET. Ces paramètres sont particulièrement élevés pour une des extrémités de l'entité C ( $13\text{\AA}^2$ ).

Cette agitation rend compte du **désordre qui affecte les extrémités** des cations.

Un désordre élevé se traduit par des longueurs de liaisons fortement différentes de la valeur théorique ( $1,50\text{\AA}$ ).

Selon ces critères, les entités A et C présentent un **fort désordre** à une de leurs extrémités, plus fortement marqué pour l'entité C. L'entité B présente, elle, un fort désordre à ces deux extrémités.

Les écarts types élevés des distances interatomiques ne permettent pas d'utiliser ici la relation établie précédemment entre charge portée et longueurs de liaisons. Nous constaterons que si les moyennes des distances S-C chimiquement équivalentes sont proches pour les quatre cations, celles des doubles liaisons C=C sont éloignées.

## 2-Les anions $GaCl_4^-$ .

Les coefficients d'agitation thermique des atomes constituant les anions sont relativement faibles, leur géométrie est donc bien définie.

Ils forment des **tétraèdres** presque réguliers.

Les angles Cl-Ga-Cl sont tous compris entre  $108,1(2)^\circ$  et  $111,7(2)^\circ$ .

Pour chacune des deux entités, une liaison Ga-Cl est significativement plus longue que les trois autres; la moyenne des trois autres longueurs étant par ailleurs proches dans les deux anions (2,154Å et 2,159Å).

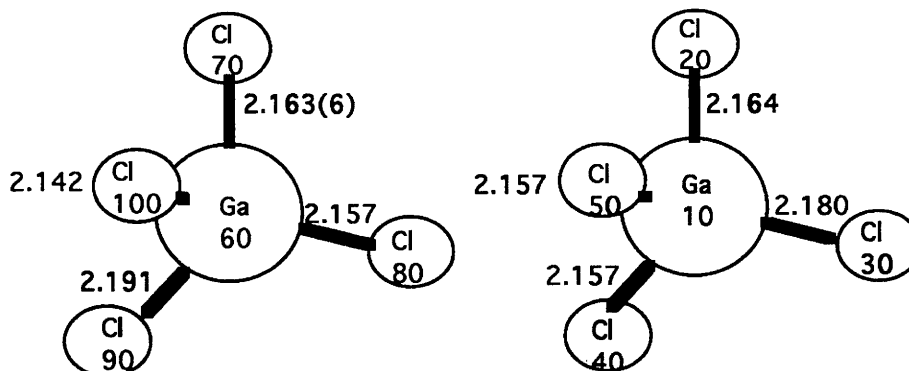


Figure III-4 conformations des anions  $\text{GaCl}_4^-$  et longueurs de liaisons. Les écarts type sont égaux (0,006Å).

\* Dans les sels  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$ ,  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$  et  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ , l'unité asymétrique est constituée de seulement deux cations indépendants et d'un anion  $\text{AX}_4^-$ .

Tous les cations des deux sels de ET présentent aussi un fort désordre à leurs extrémités éthyléniques. Le calcul des charges portées par ces derniers indique que tous les cations portent une charge identique et égale à  $1/2^+$  (chapitre II).

Une relation entre longueurs de liaisons et charge ne peut être établie pour les sels de BEDT-TSF, faute de référence. Pour le sel  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ , les longueurs de liaisons des deux cations apparaissent différentes..

Dans les sels précédents, les anions  $\text{GaCl}_4^-$  et  $\text{GaI}_4^-$  forment des tétraèdres réguliers, les quatre longueurs de liaisons sont égales entre elles (2,16Å et 2,54Å respectivement), alors que l'anion  $\text{FeCl}_4^-$  présente, lui aussi, une longueur de liaisons significativement plus longue que les trois autres (2,186Å pour 2,176Å).

#### d-Arrangement structural: caractères généraux.

Les entités ET s'organisent en **colonnes** d'axe b qui forment des feuillets parallèles au plan bc. Ces **feuillets conducteurs** alternent dans la direction a avec des plans d'anions.

Les quatre entités ET indépendantes, sont consécutives au sein d'une même colonne. Les colonnes sont donc construites à partir de la répétition par translation suivant  $\underline{b}$  de la série ...ABCD... .

Au sein d'un même feuillet, les colonnes se déduisent les unes des autres par une translation du paramètre  $c$ .

Les feuillets d'entités ET consécutifs se déduisent les uns des autres par une opération d'inversion.

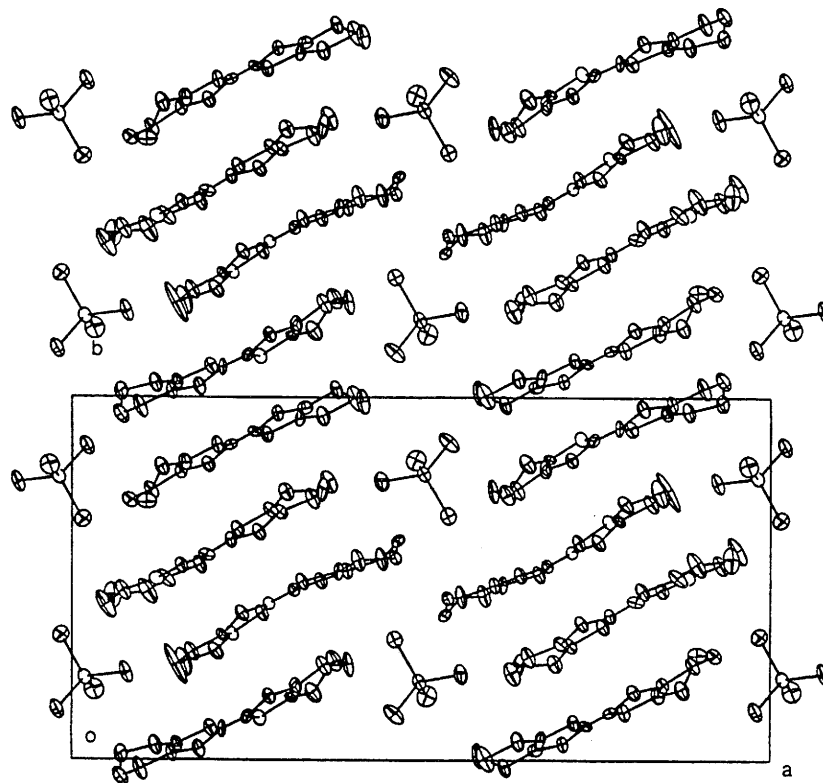


Figure III-5: vue de la maille cristalline du sel  $ET_2GaCl_4$  le long de l'axe  $\underline{c}$ .

\* Cette description générale de l'arrangement pourrait s'appliquer aux trois sels  $ET_2FeCl_4$ ,  $ET_2GaI_4$  et  $(BETS)_2GaCl_4$ ,

### e-Interactions intracolonne.

Les quatre entités ET indépendantes construisent quatre modes d'empilement différents: A/B, B/C, C/D et A/D (figure III-7).

Nous caractériserons un mode de recouvrement par cinq paramètres:

- le décalage longitudinal des centres moléculaires ( $\Delta y$ )
- le décalage transverse perpendiculaire à l'axe d'allongement ( $\Delta x$ )
- la distance moyenne séparant les plans moyens définis par les 6 atomes centraux ( $d$ )
- l'angle que forment les projections des axes d'allongement sur le plan moyen ( $\theta$ ).
- l'angle formé par les normales aux plans moyens ( $\phi$ ).

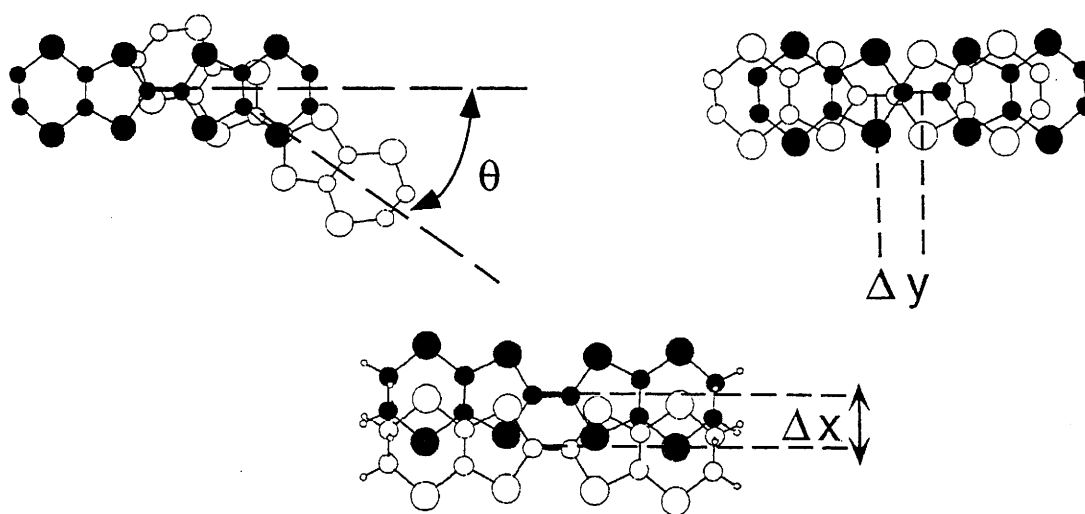


Figure III-6: définition des paramètres caractérisant les recouvrements intermoléculaires

| critères:              | A/B  | A/D  | B/C  | C/D  |
|------------------------|------|------|------|------|
| $d(\text{\AA})$        | 3,52 | 3,35 | 3,41 | 4,19 |
| $\Delta y(\text{\AA})$ | 2,96 | 1,51 | 1,59 | 1,32 |
| $\Delta x(\text{\AA})$ | 2,16 | 0,14 | 0,08 | 4,23 |
| $\theta(^{\circ})$     | 34   | 0,0  | 0,0  | 34   |
| $\phi(^{\circ})$       | 4,0  | 0,1  | 2,5  | 6,3  |

Tableau III-2: modes d'empilement dans le sel  $ET_2GaCl_4$ .

Les recouvrements A/B et C/D se caractérisent par des angles  $\theta$  importants. Cette **torsion** rappelle ainsi celle rencontrée dans les sels semi-conducteurs  $\alpha'$ - $ET_2X$  ( $X = Ag(CN)_2$ ,  $CuCl_2$  et  $AuBr_2$ ).

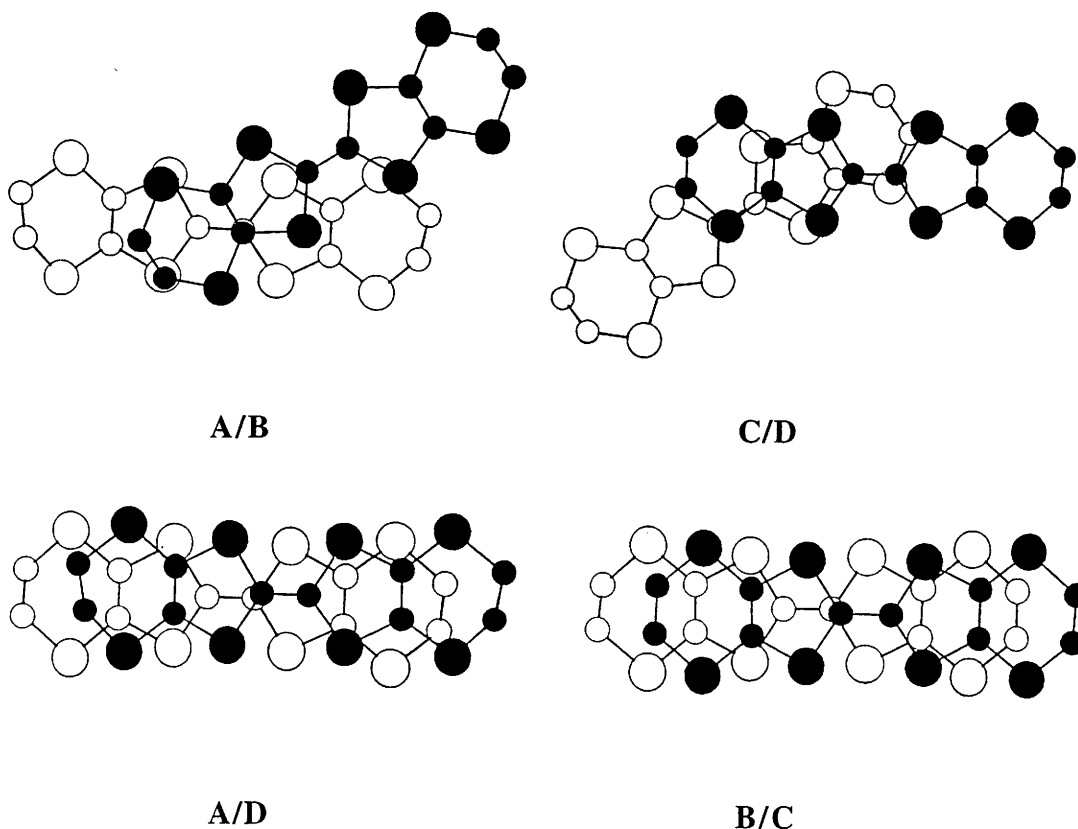
Ils se caractérisent aussi par, respectivement, des décalages transverses et longitudinaux plus élevés que ceux couramment rencontrés. Par ailleurs la distance  $d$  relative à C/D est excessivement longue pour un recouvrement intracolonne. Les interactions correspondant à ces deux recouvrements sont vraisemblablement faibles.

Les recouvrements A/D et B/C sont très différents des deux précédents: il n'y a pas de torsion des molécules. Ils apparaissent proches l'un de l'autre, le décalage  $\Delta x$  est très faible et les distances  $d$  courtes, ces caractéristiques sont plus marquées pour A/D.

Les interactions correspondant à ces deux recouvrements sont vraisemblablement élevées.

Les entités se regroupent donc deux à deux pour former les deux dimères A/D et B/C.

**Les colonnes de ET apparaissent ainsi constituées d'une alternance d'interactions fortes et d'interactions faibles, elles sont fortement dimérisées.**



*Figure III-7: recouvrements intermoléculaires dans le sel  $ET_2GaCl_4$ .*

La connaissance des distances S-S intracolonne permet de compléter l'examen de ces recouvrements.

Nous qualifierons arbitrairement une distance entre deux atomes comme étant courte si elle est inférieure à 1,1 fois la somme de leurs rayons de van der Waals. Les distances S-S inférieures à 4,07Å seront ainsi dites courtes.

Il a été démontré (Lamcharfi, 1986) que la seule prise en compte des distances dans l'estimation d'une interaction pouvait conduire à de graves méprises. Il faut tenir compte de l'angle formé par la droite joignant les deux atomes considérés et le plan moyen de l'entité ET. Des angles faibles sont peu favorables à des interactions élevées.

| A/B                   | A/D                   | B/C                   | C/D                   |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 110-640: 3,742 (84,6) | 110-310: 3,684 (64,6) | 510-710: 3,748 (64,8) | 310-740: 3,990 (75,5) |
| 120-630: 3,931 (64,2) | 110-410: 3,784 (63,4) | 510-730: 4,009 (65,7) | 340-820: 4,023 (74,3) |
| 210-610: 3,976 (65,9) | 130-310: 3,945 (69,7) | 520-740: 4,015 (65,9) | 320-710: 3,982(77,3)  |
| 230-510: 3,768 (81,3) | 130-330: 4,000 (66,6) | 520-720: 3,786 (64,8) |                       |
| 220-610: 3,994 (65,2) | 140-320: 3,989 (69,7) | 610-710: 3,853 (65,0) |                       |
| 220-630: 3,883 (65,6) | 120-320: 3,720 (65,4) | 610-820: 3,960 (66,1) |                       |
|                       | 120-420: 3,726 (63,6) | 640-810: 3,786 (68,1) |                       |
|                       | 210-410: 3,689 (66,0) | 620-720: 3,705 (66,6) |                       |
|                       | 230-430: 3,994 (66,9) | 620-810: 3,765 (65,0) |                       |
|                       | 240-440: 3,907 (63,9) |                       |                       |
|                       | 220-440: 3,989 (70,0) |                       |                       |
|                       | 220-420: 3,705 (64,1) |                       |                       |
| <b>Interdimère</b>    | <b>Intradimère</b>    | <b>Intradimère</b>    | <b>Interdimère</b>    |

*Tableau III-3: liste des distances courtes (Å) S-S intracolonne et des angles correspondants (°) dans le sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>. Écarts types inférieurs à 0,008Å et 0,1°.*

Tous les angles apparaissent ici favorables à des interactions fortes.

Au regard des distances, les deux interactions interdimères A/B et C/D apparaissent différentes l'une de l'autre, l'interaction C/D est faible.

De même, l'interaction intradimère A/D apparaît plus forte que l'interaction intradimère B/C.

**Les fortes irrégularités des interactions intracolonne du sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> suggère un système fortement localisé.**

\* Les sels ET<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> et ET<sub>2</sub>GaI<sub>4</sub> présentent des modes de recouvrement identiques à ceux du sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>. Dans le premier, les quatre interactions sont différentes alors que dans le second il n'existe qu'une valeur d'interaction intradimère et qu'une valeur d'interaction interdimère.

Les distances S-S sont beaucoup plus courtes dans le sel  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$  (jusqu'à  $3,45\text{\AA}$ ) et proches dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$  (les plus courtes de l'ordre de  $3,70\text{\AA}$ ).

Le sel  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$  présente une différence majeure avec le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ : il n'y a pas de torsion dans l'empilement des cations. Par ailleurs, les dimères sont identiques entre eux dans le sel sélénié.

#### f-Interactions intercolonnes.

Au sein d'un feuillet conducteur, les colonnes se déduisent les unes des autres par simple translation du paramètre  $c$ .

Les interactions intercolonnes sont caractérisées par les distances S-S courtes et l'angle formé par le plan moyen d'une entité et la direction S-S (Tableau III-4), les angles faibles conduisent à des interactions faibles et antiantes.

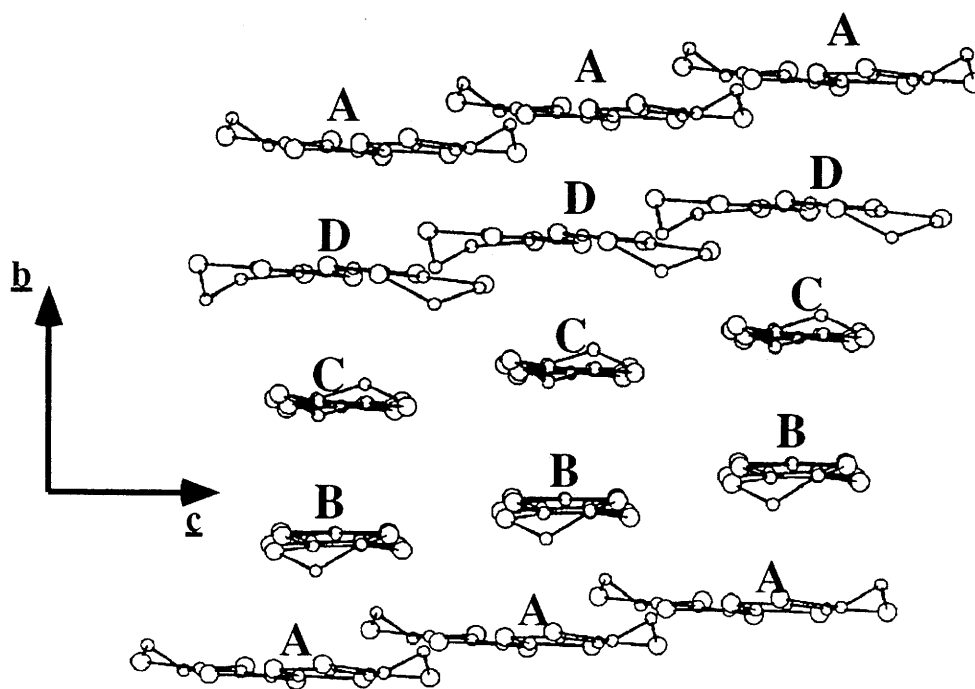


Figure III-8: vue d'un feuillet conducteur du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  le long de l'axe moléculaire de l'entité B.

Les interactions intercolonnes se font essentiellement entre entités de même type: par exemple, la molécule B développe sept contacts courts avec son homologue translatée de c et seulement 3 contacts, relativement longs par ailleurs, avec une entité de type C.

Cependant, les angles relatifs aux contacts S-S entre entités de même type sont peu favorables à des valeurs élevées du couplage alors que ceux relatifs aux contacts mixtes apparaissent plus propices à des interactions significatives.

**Les interactions intercolonnes au sein d'un même feuillet apparaissent faibles. Le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  présente donc un caractère fortement 1D.**

|                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A-A</b><br>120-130: 3,520<br>29,2<br>140-130: 3,648<br>21,8<br>120-110: 4,055<br>19,3<br>240-210: 3,609<br>25,8<br>240-230: 3,597<br>22,3<br>220-110: 3,776<br>20,9<br>220-210: 4,020<br>19,4 | <b>B-B</b><br>510-540: 3,404<br>13,9<br>510-520: 3,948<br>14,8<br>530-540: 3,498<br>18,2<br>610-520: 3,835<br>16,8<br>610-620: 4,002<br>17,5<br>630-640: 3,599<br>22,4<br>630-620: 3,603<br>24,3 | <b>C-C</b><br>710-740: 3,523<br>22,8<br>710-720: 3,959<br>12,9<br>730-740: 3,497<br>15,0<br>840-810: 3,356<br>8,0<br>840-830: 3,472<br>14,0<br>820-720: 3,774<br>13,1<br>820-810: 3,938<br>12,2 | <b>D-D</b><br>340-330: 3,628<br>24,2<br>320-330: 3,499<br>24,7<br>440-410: 3,472<br>29,7<br>440-430: 3,584<br>19,8<br>420-310: 3,745<br>21,3<br>420-410: 4,070<br>18,8 |
| <b>A-B</b><br>630-110: 3,703<br>38,9                                                                                                                                                             | <b>A-D</b><br>140-330: 3,712<br>38,1<br>120-310: 3,958<br>55,9<br>240-430: 3,831<br>55,4                                                                                                         | <b>B-C</b><br>710-520: 4,055<br>37,8<br>730-540: 4,039<br>48,8<br>840-640: 4,059<br>49,3                                                                                                        | <b>C-D</b><br>320-740: 3,878<br>39,4<br>420-740: 3,687<br>43,2                                                                                                         |

*Tableau III-4: distances S-S courtes inter colonnes, angles relatifs.  
(écarts types inférieurs à 0,008Å et 0,1 °)*

\* Le caractère fortement 1D suggéré par les faibles interactions intercolonnes se retrouve dans les sels  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$  et  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$  pour lesquels les valeurs des distances S-S correspondent à celles obtenues ici.

Par contre, **le sel  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$  possède un caractère 2D.** Cette différence essentielle est due à l'**absence de torsion** des dimères entre eux au sein des colonnes qui induit dans ce sel, contrairement à  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ , des distances et angles favorables à de fortes interactions intercolonnes.



Remarque: il existe des contacts intercolonnes courts entre entité ET appartenant à des feuillets différents. Celles ci ne concernent que l'entité C qui développe un contact S-S avec son homologue par le centre d'inversion (S830-S830\*: 4,180(7) et 51,5°). L'existence de contacts S-S courts inter feuillet est très rare dans les sels de BEDT-TTF et ne se retrouve ni dans les sels  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$  et  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  ni dans le sel  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ .

### **g-Interactions anions-cations.**

Des contacts courts entre atomes de l'anion et atomes du cation sont fréquents dans les sels de BEDT-TTF, s'il est difficile de connaître leur rôle exact, il apparaît certain qu'ils ont une influence sur les propriétés de transport (Williams, 1992).

Le tableau suivant reporte les distances Cl-C, Cl-S les plus courtes en distinguant les deux anions indépendants.

|                       | entité A         | entité B         | entité C         | entité D         |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>Anion 1 (Ga10)</b> |                  |                  |                  |                  |
|                       | Cl30-C280: 3,79  | Cl30-C580:3,70   | Cl20-C780: 3,56  | Cl20-C490: 3,84  |
|                       | Cl30-S230: 3,681 | Cl30-S530:3,711  | Cl20-S730: 3,431 | Cl20-S440: 4,013 |
| <b>Anion 2 (Ga60)</b> |                  |                  |                  |                  |
|                       | Cl80-C180: 3,96  | Cl80-C690: 3,69  | Cl90-C890: 3,76  | Cl90-C390: 3,67  |
|                       | Cl80-S130: 4,042 | Cl80-S640: 3,481 | Cl90-S840: 4,013 | Cl90-S340: 3,660 |

*Tableau III-5: contacts anion-cations courts (Å) dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .  
(Écarts types inférieurs à 0,008 pour Cl-S et à 0,020 pour Cl-C).*

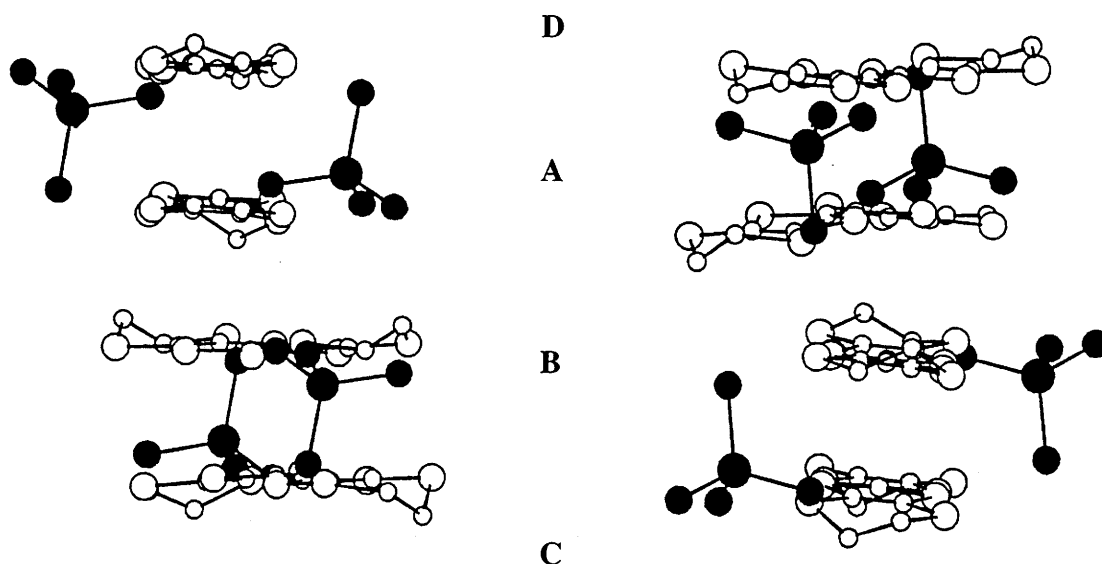
**Les distances Cl-S et Cl-C apparaissent relativement courtes.** Les contacts les plus courts sont réalisés entre l'entité C et l'anion 1, cette interaction correspond à l'extrémité éthylénique la plus désordonnée des quatre entités ET (C-C: 1,31Å).

Les feuillets de cations sont insérés entre un plan d'anions formé à partir de l'une des deux entités indépendantes  $\text{GaCl}_4^-$  et un plan d'anion formé à partir de l'autre entité  $\text{GaCl}_4^-$ . En conséquence, une même entité ET possède une extrémité éthylénique toujours en regard de l'entité anionique 1 (Ga10) et une extrémité éthylénique toujours en regard de l'entité anionique 2 (Ga60).

**Ainsi, chaque entité ET possède un environnement anionique dissymétrique.**

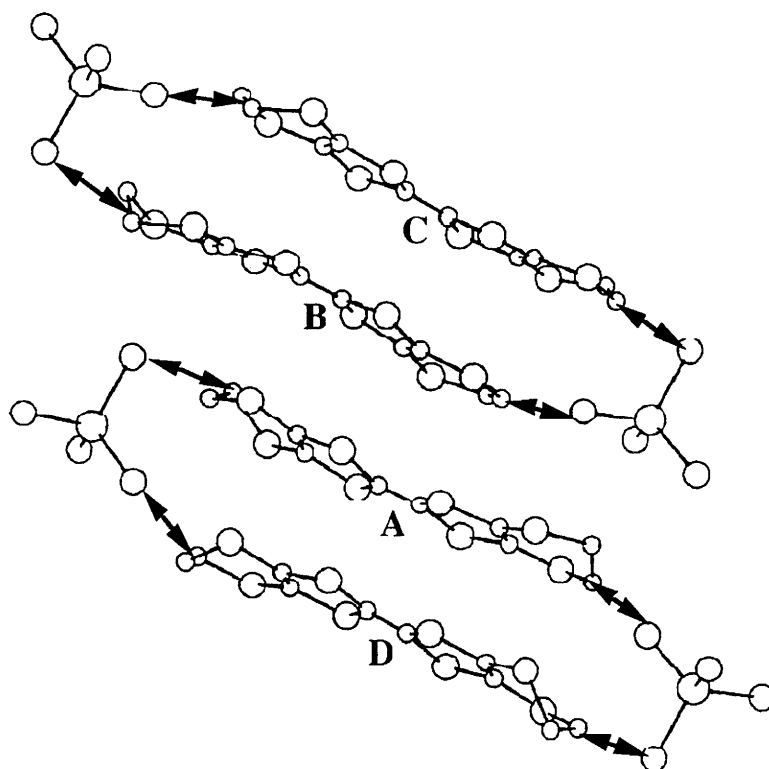
Les distances Cl-S et Cl-C (tableau III-5) stigmatisent cette **importante dissymétrie** des entités ET pour lesquelles les contacts développés avec l'anion 1 (une extrémité) et l'anion 2 (l'autre extrémité) apparaissent très différents.

Dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ , les anions se logent en projection dans les espaces intradimères laissant ainsi les espaces interdimères libres (figure III-9).



*Figure III-9: vue des quatre cations et des anions les plus proches en projection le long de l'axe du dimère A/D et le long de l'axe du dimère B/C. (Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de lisibilité)*

La figure suivante montrent les contacts tissés entre les dimères et les deux anions les encadrant.



*Figure III-10: visualisation de l'alternance des contacts courts entre anions et cations*

\* La position "intradimère" de l'anion se retrouve dans le sel  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$ . Les distances Cl-S sont du même ordre de grandeur que dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .

Dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$ , les anions apparaissent aussi dans les espaces intradimères et des contacts S-I très inférieurs à la somme des rayons de van der Waals sont formés.

La position des anions  $\text{GaCl}_4^-$  dans le sel BETS est identique à celle qu'ils adoptent dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .

**Les contacts anions/cations ne constituent donc pas le critère pertinent pour expliquer les différences de propriétés de ces sels .**

## **h-Structure de bande.**

L'analyse structurale peut être complétée par le calcul de la structure de bande et des couplages électroniques à partir des données cristallographiques. Ces valeurs sont issues d'un calcul par la méthode de Hückel étendue en base double- $\zeta$ .

Le modèle employé et ses limitations sont développés en Annexe III.

Les valeurs des intégrales de transfert qui reflètent la topologie des couplages électroniques sont en parfait accord avec notre analyse structurale.

Elles annoncent:

- **une très forte dimérisation intracolonne** illustrée par un rapport des valeurs des intégrales intradimères sur interdimères de l'ordre de 6.

- **l'existence de deux dimères significativement différents**, le rapport des valeurs des deux interactions intradimères est supérieur à un,  $(A/D)/(B/C)=1,2$ .

- **de faibles interactions intercolonnes**, entre entités de même type et entités différentes.

L'environnement des entités A et D est sensiblement identique alors que celui des entités B et C apparaît faiblement différent.

**Ainsi, les intégrales de transfert reflètent la caractère fortement unidimensionnel et localisé du sel  $ET_2GaCl_4$ .**

\* Les intégrales de transfert caractéristiques du sel  $(BETS)_2GaCl_4$  sont du même ordre de grandeur que celles du sel  $ET_2GaCl_4$ .

Cependant, le caractère 2D du sel est révélé par des interactions intercolonnes beaucoup plus fortes (120meV). Cette valeur est à relier à l'absence de torsion intracolonne.

Le rapport de dimérisation intracolonne apparaît par ailleurs environ trois fois plus faible (1,6) et les valeurs des deux couplages intradimères sont égales entre elles.

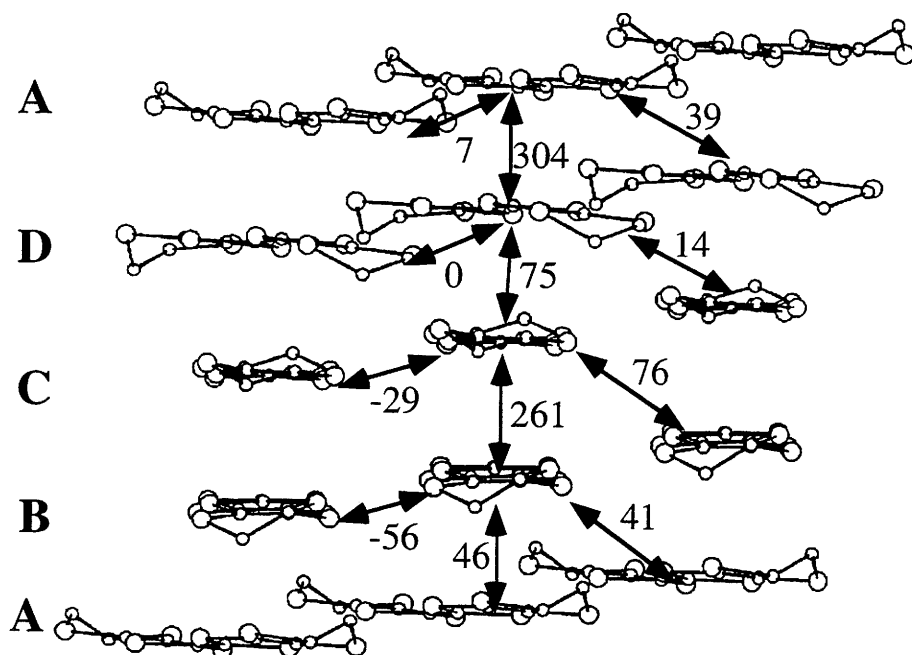


Figure III-11: intégrales de transfert (meV) au sein d'un feuillet conducteur dans le sel  $ET_2GaCl_4$  aux conditions ambiantes.

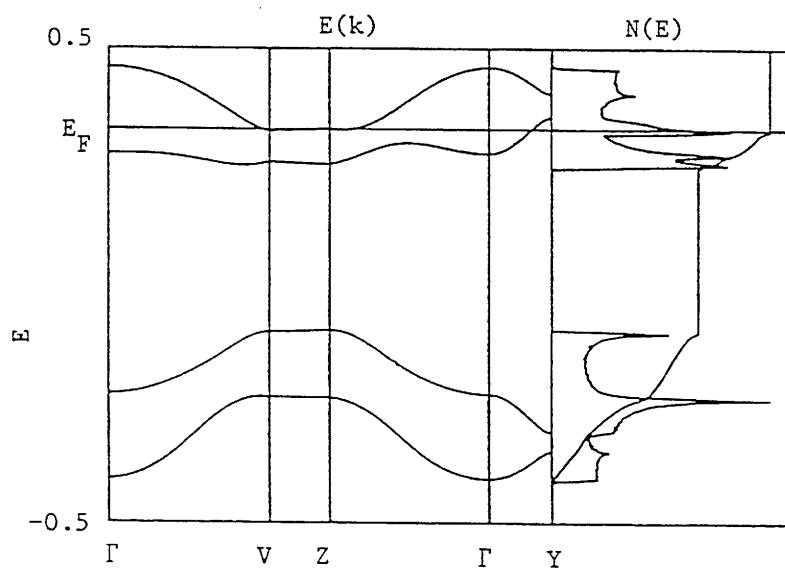


Figure III-12: structure de bande calculée à partir du formalisme de Hückel pour le sel  $ET_2GaCl_4$ .

La structure de bande obtenue pour le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  prédit un comportement **semi-métallique** alors que ce sel est **semi-conducteur**.

La forte dimérisation intracolonne et le caractère 1D de ce sel, annoncés par l'analyse structurale, conduisent à un système fortement localisé.

L'échec de ce modèle sera systématique dans le cas de système 1D fortement dimérisés.

Il n'existe pas de modèle théorique incluant convenablement l'effet des corrélations électroniques (Annexe III).

#### **i-Conclusion à l'étude du sel $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .**

L'analyse structurale a permis de caractériser la forte dimérisation intracolonne et le caractère 1D du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ . Ces propriétés suggèrent une forte localisation de la distribution électronique sur les dimères et expliquent le comportement semi-conducteur.

Il a été montré la proximité structurale de ce sel et des deux sels semi-conducteurs  $\text{ET}_2\text{FeCl}_4$  et  $\text{ET}_2\text{GaI}_4$ .

Le critère structurale pertinent pour expliquer le comportement différent du sel métallique  $(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$  est l'absence de torsion intracolonne qui favorise un caractère 2D.

## II- Le sel $\eta$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

L'électrocristallisation des entités BEDT-TTF en présence du composé  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ag}(\text{CN})_2$  en milieu aqueux illustre parfaitement le polymorphisme des sels de ET. En effet, cinq sels différents issus d'un tel processus ont déjà été répertoriés, leurs caractéristiques principales sont énoncées ci-dessous. Les cristaux de ces différents sels peuvent être obtenus dans un même bain de cristallisation.

-  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  ou "**hexagon**": monoclinique  $P2_1/n$  ( $a=10,996(1)$ ,  $b=4,281(1)$ ,  $c=34,093(5)\text{\AA}$ ,  $\beta=93,13(2)^\circ$ ,  $V=1602(1)\text{\AA}^3$ ). Les molécules de BEDT-TTF sont inclinées par rapport à l'axe d'empilement d'un angle d'environ  $80^\circ$ , il n'y a pas de contacts S-S intercolonnes.

Ce sel est métallique aux conditions ambiantes et subit une transition Métal-Isolant vers 100K (Kurmoo, M., 1993).

-  $\alpha$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  ou "**spear**": orthorhombique  $P2_12_12$  ( $a=9,519(2)$ ,  $b=4,952(1)$ ,  $c=33,927(7)\text{\AA}$ ,  $V=1599\text{\AA}^3$ ). L'angle formé par les molécules de BEDT-TTF et l'axe d'empilement est alors d'environ  $50^\circ$ .

Ce sel présente un comportement métallique de 290K à 1K (Kurmoo, M., 1993).

-  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : monoclinique  $P2_1$  ( $a=12,593(3)$ ,  $b=8,642(1)$ ,  $c=16,080(3)\text{\AA}$ ,  $\beta=109,33(2)^\circ$ ,  $V=1651(5)\text{\AA}^3$ ). Les plans de dimères orthogonaux sont séparés par des chaînes linéaires d'entités  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  reliées entre elles par des molécules d'eau.

Ce sel devient supraconducteur à 5,5K (Mori, H., 1991).

-  $\text{ETAg}_4(\text{CN})_5$ : orthorhombique  $Fddd$  ( $a=13,24(1)$ ,  $b=19,48(2)$ ,  $c=19,62(2)\text{\AA}$ ,  $V=5060(8)\text{\AA}^3$ ). Les cristaux de ce sel développent un réseau 3D des entités BEDT-TTF. La partie anionique est constituée d'un réseau polymérique.

Ce sel est semi-conducteur (Geiser, U., 1985).

-  $\alpha'$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ : monoclinique  $P2/c$  ( $a=7,961(2)$ ,  $b=6,724(2)$ ,  $c=31,653(8)\text{\AA}$ ,  $\beta=104,33(1)^\circ$ ,  $V=1642(1)\text{\AA}^3$ ). Les colonnes de BEDT-TTF sont fortement dimérisées. Les axes des molécules au sein d'une même colonne forment un angle d'environ  $30^\circ$ .

Ce sel subit une transition entre deux états semi-conducteurs à haute température suivi d'une transition de Spin-Peierls à 7K (Beno, 1986, Parker, 1988).

Un effort particulier de cristallisation de la phase  $\alpha'$  a été effectué au sein de notre réseau afin d'étudier les transitions structurales qu'il présente. Au cours de ce travail, le sel  $\eta$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> a été généré aléatoirement dans le même bain de cristallisation.

#### a-Propriétés de transport du sel $\eta$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

Les informations reportées ci-dessous sont issues de la référence Kurmoo, 1996, 2.

Le sel  $\eta$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> présente un comportement **semi-conducteur**. L'énergie d'activation, 150meV, est faible par rapport à celle du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>, 300meV.

La valeur de la conductivité mesurée sur plusieurs cristaux, est comprise dans le domaine 0,1-10,0 Scm<sup>-1</sup>.

L'anisotropie de conductivité est forte. Le rapport d'anisotropie est de l'ordre de (0,05:0,6:1) respectivement selon les trois directions a, b et c.

Aucun changement de comportement n'est observé par refroidissement.

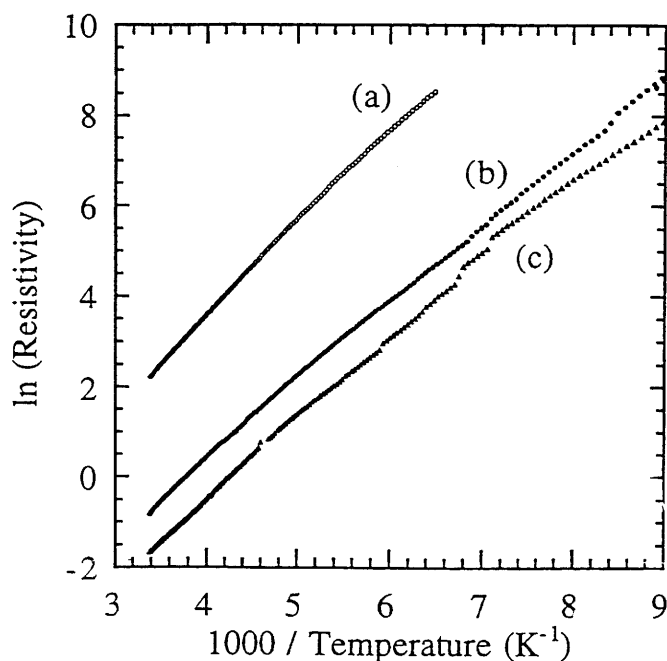


Figure III-13: résistivité du sel  $\eta$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> en fonction de la température selon les trois axes cristallographiques (Kurmoo, 1996, 2).



## b-Données expérimentales.

Des clichés de diffraction X ont mis en évidence l'existence de ce nouveau sel.

Le cristal retenu pour cette étude est de dimensions  $0,27 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ .

La mesure des intensités diffractées a été effectuée sur un diffractomètre Nonius 4 cercles utilisant la géométrie Kappa. Les données expérimentales sont reportées dans le tableau suivant.

Une correction d'absorption semi empirique par  $\psi$  scan a été pratiquée.

Les valeurs approchées des positions atomiques ont été obtenues par les méthodes directes à l'aide de la chaîne de programme MITRIL (Gilmore, 1984).

L'affinement réalisé par la méthode des moindres carrés a porté successivement sur les positions atomiques puis sur les paramètres d'agitation isotrope et anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique.

*Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation sont reportées en annexe I.*

| $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ |                |                                |            |
|------------------------------------------|----------------|--------------------------------|------------|
| Système                                  | monoclinique   | $\theta_{\text{max}}$          | $28^\circ$ |
| Groupe d'espace                          | C2/c           | Nombre de réflexions:          |            |
| a(Å)                                     | 36,28(8)       | pour la maille                 | 25         |
| b(Å)                                     | 4,286(2)       | mesurées                       | 4698       |
| c(Å)                                     | 22,02(6)       | observées ( $I > 3\sigma(I)$ ) | 2304       |
| $\beta(^{\circ})$                        | 110,62(9)      | utilisées                      | 2156       |
| V(Å <sup>3</sup> )                       | 3204           | Paramètres affinés             | 190        |
| d                                        | 2,111          | R(%)                           | 3,4        |
| $\mu \text{ cm}^{-1}$                    | 56,61          | Rw(%)                          | 3,3        |
| Radiation                                | Mo (0,71069 Å) | S                              | 1,0        |

Tableau III-6: données expérimentales relatives à l'étude du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

## c-Conformation des ions.

L'unité asymétrique contient une entité ET en position générale et une demi entité anionique, l'atome d'argent étant situé sur un centre d'inversion.

### 1-Les entités ET.

Une extrémité de l'entité cationique (C28-C29) est affectée d'un désordre mis en évidence par les facteurs d'agitation thermique élevés de ces atomes ( $>4,5 \text{ Å}^2$ ) et par une longueur de liaisons plus courte (1,42 Å) que la valeur théorique (1,50 Å).

\* Ce type de désordre, courant dans les sels de BEDT-TTF, se retrouve dans les sels  $\alpha'$ ,  $\beta$  et hexagon; la phase  $\kappa$ , en revanche, ne présente pas de désordre aux extrémités éthyléniques.

Par ailleurs, une légère dissymétrie semble exister entre les liaisons chimiquement équivalentes symétriques par rapport à l'axe moléculaire (exemple: C25-S22 et C25-S21).

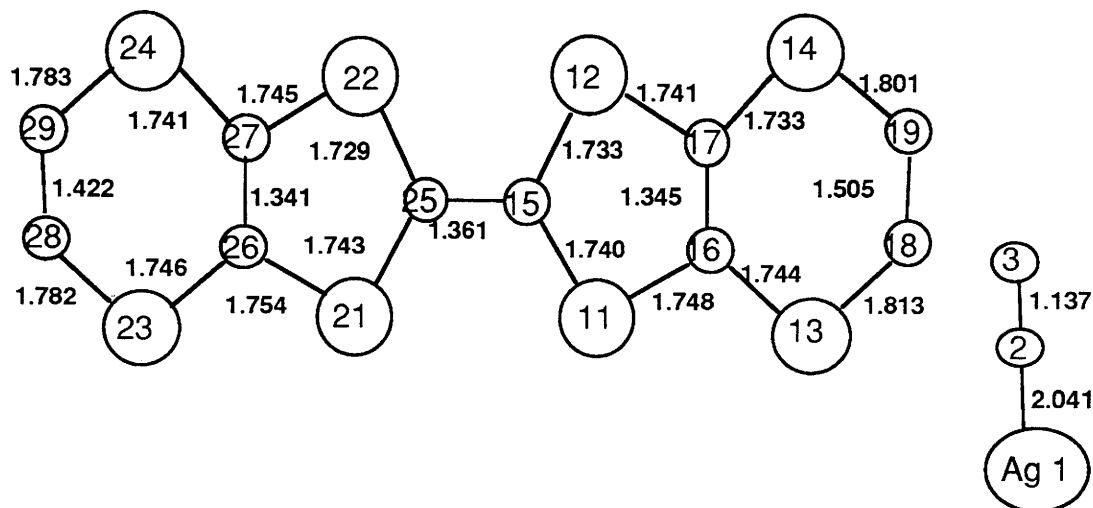


Figure III-14: longueurs de liaisons (Å) dans l'unité asymétrique du sel  $\eta$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.  
 $\sigma(S-C) < 0,005 \text{ Å}$  et  $\sigma(C-C) < 0,007 \text{ Å}$ .

Le plan moyen est défini par les 6 atomes centraux. Les écarts à la planéité ( $\approx 0,03 \text{ Å}$ ) dénoncent une entité non plane. Ce caractère est mis en évidence par la valeur élevée du facteur  $\chi^2$  (1302).

Par raison de stoechiométrie, la valeur de la charge portée par l'entité ET est égale à  $1/2+$ . La méthode développée précédemment (chapitre II) permet d'avoir accès à la valeur de la charge à partir de la variation linéaire de la distance  $\delta$ . Celle-ci conduit à une charge de 0,53 ( $\delta = 0,779 \text{ Å}$ ) par entité ET. Cette valeur est cohérente étant donné que la précision de la méthode est estimée à environ  $0,1e^-$ .

## 2-L'anion Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Les facteurs d'agitation thermique des atomes de carbone et d'azote constituant l'anion sont élevés ( $> 4,5 \text{ Å}^2$ ).

Ces valeurs élevées se retrouvent dans tous les autres sels ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

La somme des longueurs de liaisons de cet anion (6,356Å) est semblable à celle des différents sels  $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  (6,342Å ( $\alpha'$ ), 6,330Å (spear) et 6,328Å (hexagon)).

L'anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  n'est pas exactement linéaire, l'angle Ag-C-N vaut  $177,8(2)^\circ$ .

\* Cette valeur est plus éloignée de  $180^\circ$  que pour les sels  $\alpha'$  ( $179,4^\circ$ ), hexagon ( $179,0^\circ$ ), mais plus proche que pour les sels spear ( $173,7^\circ$ ) et le sel hydraté ( $176,7^\circ$  et  $173,7^\circ$ ), dans ce dernier l'atome d'argent est en position générale et l'angle C-Ag-C vaut  $100,5^\circ$ , cette différence s'explique par le caractère polymérique de l'anion dans ce sel.

#### **d-Organisation structurale: caractères généraux.**

Ce sel adopte une organisation en colonnes cationiques d'axe parallèle à l'axe cristallographique  $\underline{b}$  et formant des feuillets conducteurs parallèles au plan bc. Les couches d'entités BEDT-TTF sont séparées par des couches anioniques.

Ces couches anioniques apparaissent toutes les demi mailles dans la direction  $\underline{a}$ , elles se composent de succession d'entités  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  suivant l'axe  $\underline{b}$ , l'orientation de celles ci alterne dans la direction  $\underline{c}$  toutes les demi mailles.

Cette alternance ne se retrouve pas dans les autres sels  $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

Au sein des feuillets cationiques, les colonnes de ET se regroupent deux à deux pour créer une alternance de **bicolonnes**.

L'angle formé par les entités ET de bicolonnes voisines est de  $55,4^\circ$ , les entités étant inclinées en sens opposé. Selon une remarque faite par Kurmoo et coll. (1993) qui relie l'angle entre entités ET de colonnes voisines et les propriétés de conduction, ce sel aurait un comportement semi-conducteur.

La présence de bicolonnes caractérise une **phase  $\eta$**  qui est une organisation structurale peu courante dans les sels de ET.

\* Le sel semi-conducteur  $\eta\text{-ET}_2\text{Au}(\text{CN})_2$  a été caractérisé et ses propriétés reportées de façon succincte (Amberger, 1987). Dans ce dernier, l'angle formé par les entités ET de colonnes voisines est de  $55,2^\circ$ .

A notre connaissance seul le composé  $\text{ET}_2\text{CuI}_5\text{I}_6$  a été par ailleurs reporté comme pouvant développer une phase  $\eta$  (Shibaeva, 1988). Il est métallique jusqu'à très basse température. L'angle formé par les entités ET de colonnes voisines est d'environ  $55^\circ$ , l'anion est polymérique et forme un réseau bidimensionnel.

Le sel organique métallique  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  présente des feuillets de  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  aussi organisés en bicolonnes, l'angle entre les entités de bicolonnes voisines est alors égal à  $40^\circ$  (Hébrard, 1996).

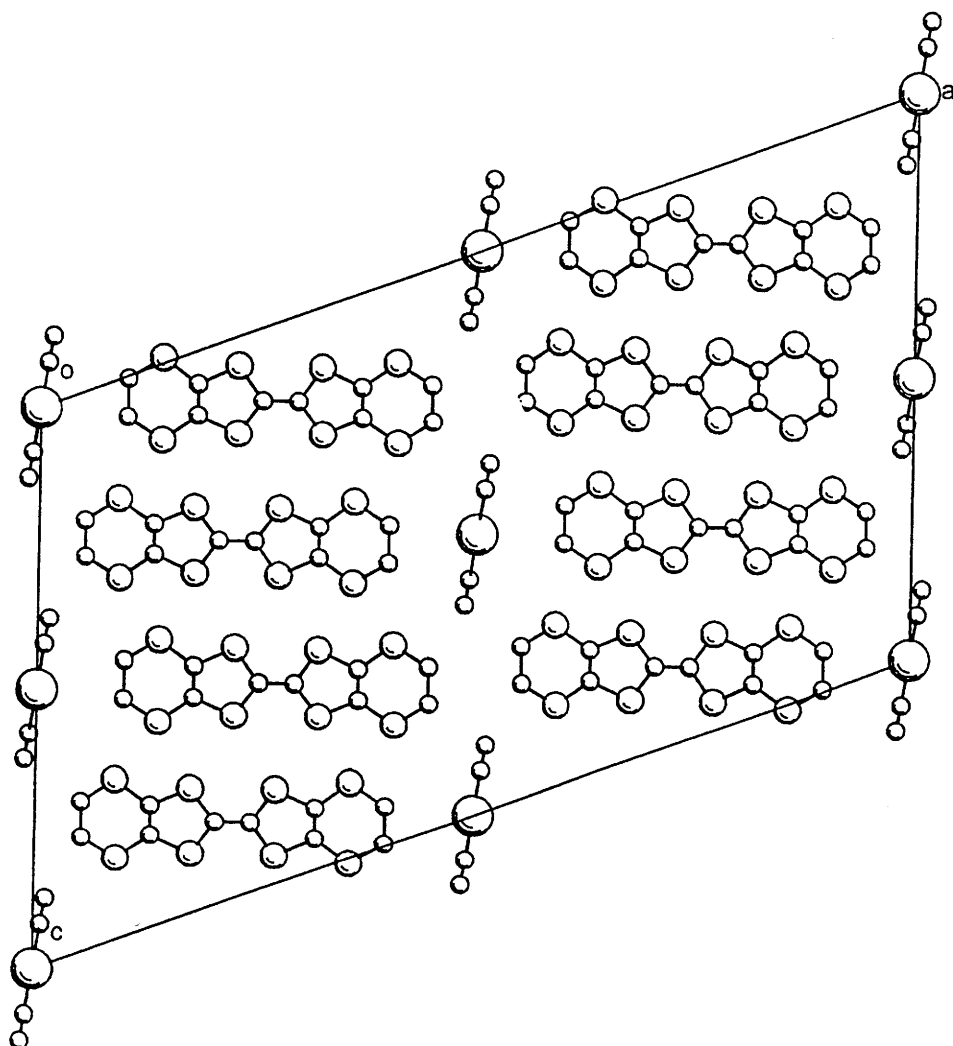


Figure III-15: vue de la maille du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  le long de l'axe  $\underline{b}$ .

### e-Interactions intracolonne.

Les colonnes de cations sont formées à partir d'une entité ET par translation du paramètre  $\underline{b}$ . Elles ne génèrent donc qu'un **seul mode de recouvrement**.

On caractérise les modes de recouvrements par cinq critères (voir  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ ) et l'examen des distances interatomiques les plus courtes.

Les plans moyens des entités ET sont parallèles et l'angle  $\theta$  formé par la projection des axes moléculaires sur le plan moyen est nul.

Deux entités voisines au sein d'une colonne sont éloignées ( $d=3,82\text{\AA}$ ) et seulement deux contacts courts sont générés entre atomes de soufre.

Les décalages  $\Delta x$  et  $\Delta y$  sont respectivement égaux à  $1,95\text{\AA}$  et  $0,05\text{\AA}$ .

Les interactions intracolonne (axe **b**) apparaissent relativement faibles, en accord avec les propriétés physiques.

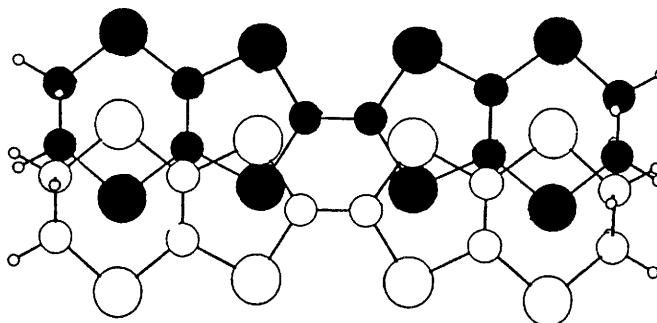


Figure III-16: mode d'empilement au sein des colonnes de ET dans le sel  $\eta$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

\* Ce recouvrement est différent de ceux générés dans les autres sels  $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  mais semblable à celui des sels  $\eta$ - $\text{ET}_2\text{Au}(\text{CN})_2$  et  $\eta$ - $\text{ET}_2\text{CuI}_5\text{I}_6$ .

Il est aussi proche d'un recouvrement rencontré dans le sel  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hébrard, 1996) qui correspond à une interaction très faible.

### f-Interactions intercolonnes.

Chaque entité ET possède au sein d'un feuillet conducteur six proches voisins, les opérations de symétrie autorisent trois interactions intercolonnes indépendantes (notées b, c, d) et une interaction intracolonne (notée a)

On note de nombreux contacts S-S relativement courts (Tableau III-7). Les angles faibles relatifs à l'interaction **b** sont compatibles avec des couplages de type  $\pi$  dominants (signe négatif des intégrales de transfert).

Les angles de l'interaction **c**, au sein d'une bicolonne, sont favorables à une forte interaction. Des valeurs d'angle et de distance semblables ont été obtenues dans le sel  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et correspondaient à des couplages forts.

Il convient de noter que l'interaction **d** se réalise entre entités appartenant à deux bicolonnes différentes, leurs plans moyens forment donc des angles de  $55,4^\circ$ .

On obtient une situation analogue à celle rencontrée dans les sels  $ET_3CuBr_2Y_2$  ( $Y=Cl$  ou  $Br$ ).

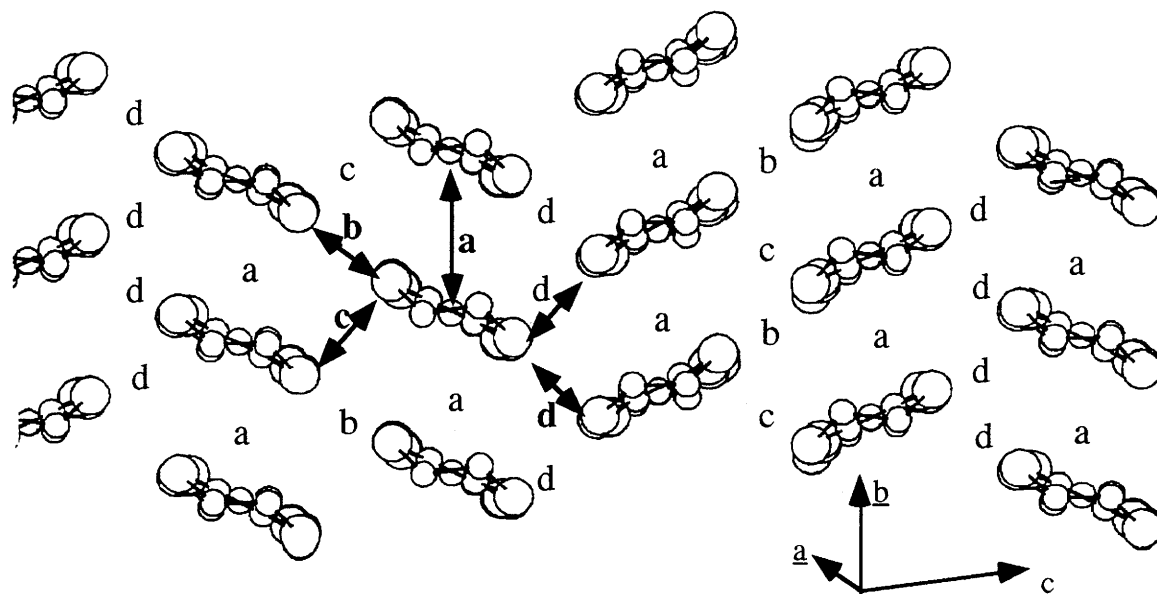


Figure III-17: vue schématique d'un feuillet de cations du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ , nomenclature des interactions.

**Les interactions intercolonnes apparaissent donc fortes.** La direction de plus forte interaction ne correspond pas aux empilements de ET.

Une **dissymétrie** existe entre les interactions fortes intercolonnes au sein d'une bicolonne et les interactions moyennes intercolonnes entre deux bicolonnes voisines.

Les interactions entre bicolonnes voisines sont toutes égales (d) alors que celles entre colonnes de même bicolonne sont alternativement antiliantes faibles (b) et liantes fortes (c).

Les interactions entre entités de bicolonnes voisines concernent un côté de l'entité ET (atome de soufre à numéros impairs) et les interactions entre entités de même bicolonne l'autre côté de l'entité ET (numéros pairs). Ces différences peuvent être reliées à la dissymétrie intramoléculaire observée.

\* Les contacts intercolonnes sont beaucoup plus courts dans le sel métallique  $\eta\text{-ET}_2\text{CuI}_5\text{I}_6$  ( $S-S \approx 3,40\text{\AA}$ ) et il n'apparaît pas de dissymétrie significative.

| Interaction                       | S-S   | distance (Å)<br>( $\pm 0,002$ ) | angle(°)<br>liaisons/plan moyen<br>( $\pm 0,04$ ) |
|-----------------------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>b</b><br>$1/2-x, 3/2-y, -z$    | 12-12 | 4,031                           | 10,92                                             |
|                                   | 12-22 | 3,993                           | 10,33                                             |
|                                   | 14-22 | 3,609                           | 10,28                                             |
|                                   | 14-24 | 3,398                           | 9,30                                              |
| <b>c</b><br>$1/2-x, 1/2-y, -z$    | 12-12 | 3,820                           | 53,08                                             |
|                                   | 14-22 | 3,677                           | 59,60                                             |
|                                   | 12-22 | 3,866                           | 53,33                                             |
|                                   | 14-24 | 3,783                           | 59,72                                             |
| <b>d</b><br>$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ | 11-11 | 3,939                           | 54,35                                             |
|                                   | 11-21 | 3,949                           | 55,11                                             |
|                                   | 13-21 | 3,599                           | 58,67                                             |
|                                   | 13-23 | 3,556                           | 57,00                                             |
|                                   | 21-11 | 3,954                           | 55,21                                             |
|                                   | 21-13 | 3,594                           | 58,56                                             |
|                                   | 23-13 | 3,545                           | 56,78                                             |

Tableau III-7: distances S-S intercolonnes et angles de contacts dans le sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ ,

### g-Interactions anion-cation.

L'environnement des deux groupements cyanides de l'anion est strictement identique, l'atome d'argent étant situé sur un centre de symétrie.

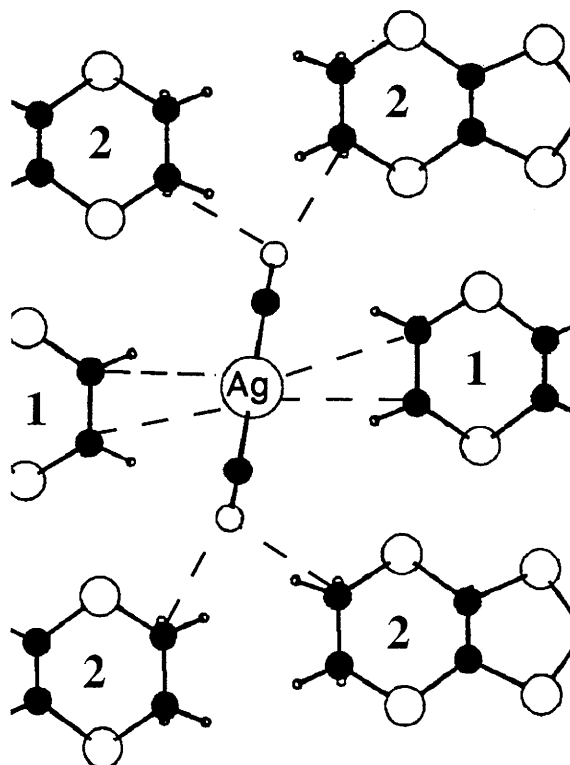


Figure III-18: environnement de l'anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  dans le sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

Les anions génèrent de nombreux contacts courts avec l'extrémité **2** (C28-C29) et avec l'extrémité **1** (C18-C19) des entités ET.

Cette dernière développe des contacts courts avec l'atome d'argent de l'anion ( $\text{Ag}\cdots\text{C18}$ : 3,767Å), la première développe des contacts courts avec l'atome d'azote terminal des branches cyanides ( $\text{N}\cdots\text{C28}$ : 3,461(8)Å et  $\text{N}\cdots\text{S24}$ : 3,436(5)Å).

Les extrémités **1** et **2** forment des contacts  $\text{N}\cdots\text{H-C}$  relativement courts respectivement égaux à 2,65Å (H192) et 2,60Å (H282) et d'angle respectifs 170,9° et 151,7°.

### L'environnement anionique des entités ET apparaît dissymétrique.

L'extrémité ET la plus désordonnée est celle qui est proche des atomes d'azote de l'anion.

\* Les distances  $\text{N}\cdots\text{S}$  sont plus courtes dans le sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Au}(\text{CN})_2$  ( $\text{N}\cdots\text{S}$ : 3,313Å). De tels contacts n'existent pas dans les sels spear et hexagon mais se retrouvent dans tous les autres.

Les distances  $\text{N}\cdots\text{H-C}$  sont du même ordre que celles présentes dans le sel  $\alpha'$  (2,65Å) et plus courtes que dans le sel hydraté (2,76Å).

### h- Couplages électroniques.

Les intégrales de transfert ont été calculées par la méthode de Hückel étendue en base double- $\zeta$ .

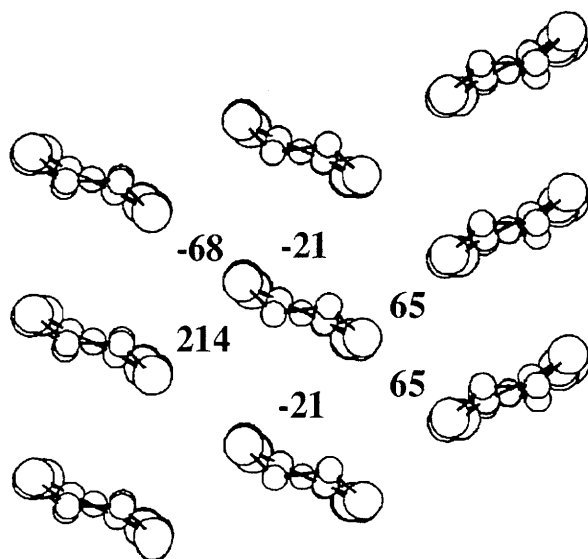


Figure III-19: intégrales de transfert dans un feuillet conducteur du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ ,



Ces valeurs montrent que:

- la direction principale de conduction correspond à une direction intercolonne.

- les interactions intercolonnes fortes entre entités de même bicolonnes alternent avec les interactions intercolonnes moyennes entre entités de bicolonnes voisines.

Le rapport de ces intégrales de transfert, c/d de l'ordre de 3, est élevé. Il autorise à parler de **dimérisation** et suggère un système fortement **localisé**.

**Les valeurs des intégrales de transfert calculées sont cohérentes avec l'analyse de l'arrangement structural et aboutissent aux mêmes conclusions.**

Comme dans l'étude du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ , le caractère dimérisé de ce sel conduit à une structure de bande d'un semi-métal, en contradiction avec les propriétés physiques.

#### **i-Conclusion à l'étude du sel $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .**

Nous avons caractérisé la structure cristalline de ce nouveau sel qui adopte une organisation de type  $\eta$ , ce qui le différencie des autres sels issus du même bain de cristallisation.

Les colonnes cationiques se regroupent deux à deux pour former des bicolonnes au sein desquelles les entités qui constituent des dimères n'appartiennent pas à la même colonne.

Le comportement semi-conducteur de ce sel s'explique par une forte localisation des charges sur les dimères.

## *Deuxième partie:*

### **Transition structurale à basse température dans les sels de BEDT-TTF.**

*La plupart des sels de BEDT-TTF subit une transition vers un état faiblement conducteur à basse température. Cependant, la diversité des comportements à basse température consacre, là encore, l'intérêt de cette série de sels.*

*Nous présentons dans cette partie l'évolution des propriétés structurales et électroniques en variation de température de deux sels de BEDT-TTF: le sel  $\alpha'$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  qui subit une transition entre deux états semi-conducteurs caractérisée par un doublement de la maille cristalline, et le sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  qui subit une transition semi-métal/semi-conducteur aussi révélée par l'apparition de réflexions supplémentaires en  $b^*/2$ .*

## - CHAPITRE IV -

### Phase basse température du sel $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>

Nous présentons dans ce chapitre l'étude en variation de température des propriétés structurales de la phase  $\alpha'$  des sels ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> évoqués au chapitre III.

#### I- Propriétés physiques du sel $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>

Les propriétés physiques du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> ont souvent été reportées (Parker, 1988; Kurmoo, 1988; Rosseinsky, 1988, Rahal, 1993 par exemple). Nous ne rappellerons ici que les traits essentiels qui ont motivé cette étude.

##### a-Propriétés de conduction.

Le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> adopte un comportement **semi-conducteur**, sa conductivité électrique apparaît très faible: environ 0,03S/cm.

Il subit **une transition entre deux états semi-conducteurs** vers  $T_c=297K$ . L'énergie d'activation ( $E_a$ ) est alors de l'ordre de 300meV à haute température ( $T>T_c$ ) et de l'ordre de 200meV à basse température ( $T<T_c$ ).

La température de transition varie avec la pression: elle décroît aux faibles pressions jusqu'à un minimum à 3kbar ( $T_c=290K$ ) puis croît rapidement avec la pression.

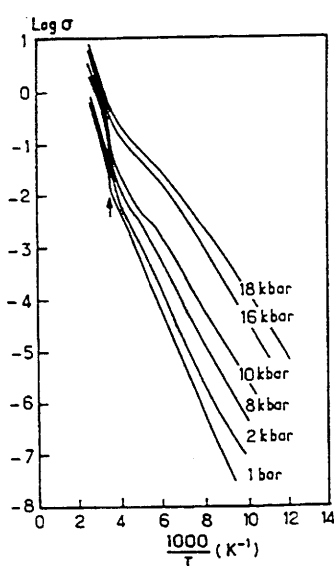


Figure IV-1: variation de la conductivité en fonction de la température à plusieurs pressions du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> (Parker, 1988).

Ce comportement est semblable à celui du sel isostructural  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>: faiblement semi-conducteur (0,1S/cm,  $E_a=240\text{meV}$  à  $T>T_c$ ), il subit une transition entre deux états semi-conducteurs à basse température ( $T_c=248\text{K}$ ,  $E_a=305\text{meV}$  à  $T<T_c$ ). L'augmentation de l'énergie d'activation qu'elle engendre contraste cependant avec le comportement du sel précédent.

La transition semi-conducteur/semi-conducteur notée pour les deux précédents sels n'est pas observée pour le sel isostructural  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub> pour une température inférieure à 370K.

La variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température confirme la nature semi-conductrice de ce sel. Son amplitude,  $\sim 400\mu\text{VK}^{-1}$ , est très importante par rapport à celle d'un métal qui est de l'ordre du  $\mu\text{VK}^{-1}$ .

### **b-Propriétés magnétiques.**

Les sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X sont des systèmes 1-D, fortement localisés, avec un spin 1/2 par dimère ET.

La valeur de la susceptibilité magnétique des sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X (X=AuBr<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> et Ag(CN)<sub>2</sub>) est très faible aux conditions ambiantes ( $9,0\times 10^{-4}$ ,  $9,0\times 10^{-4}$  et  $9,3\times 10^{-4}$  ému mol<sup>-1</sup> respectivement)

A basse température, la susceptibilité magnétique de ces trois sels passe par un large maximum. Ce comportement est caractéristique d'un couplage antiferromagnétique à courte distance. Dans le cas du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>, une chute brutale de la susceptibilité se produit à 7K. Obertelli et al. (1988) ont attribué cette chute de susceptibilité à **une transition de spin-Peierls**.

Une transition de spin-Peierls correspond à la dimérisation structurale d'une chaîne uniforme de spins ( $S=1/2$ ) apparaissant par abaissement de température (Bray, J.W., 1983). **L'état basse température est isolant non magnétique.**

Découverte en 1975 (Bray, J.W., 1975), ce type de transition est rare; il n'existe que peu d'exemples caractérisés avec certitude. Dans le domaine des composés organiques citons par exemple: TTF-M(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> avec M= Cu ou Au de température de transition  $T_c=12\text{K}$  ou  $2\text{K}$  respectivement (Bloch, 1983), MEM(TCNQ)<sub>2</sub> de  $T_c=18\text{K}$  (Northby, 1982) ou (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> de  $T_c=16\text{K}$  (Maaroufi, 1983) et dans celui des composés inorganiques GeCuO<sub>3</sub> (Hase, 1993).

Les composés organiques précédemment cités subissent une transition de type Mott-Hubbard classique (métal - semi-conducteur) précédant la transition de spin-Peierls.

La **transition annonciatrice** serait caractérisée pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> non par une transition de Peierls mais par la transition entre les deux états semi-conducteurs observée vers 297K (1bar).

Une transition de spin-Peierls à plus basse température semble aussi se produire pour le sel isostructural  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> (Kurmoo, 1995) mais pas pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub>.

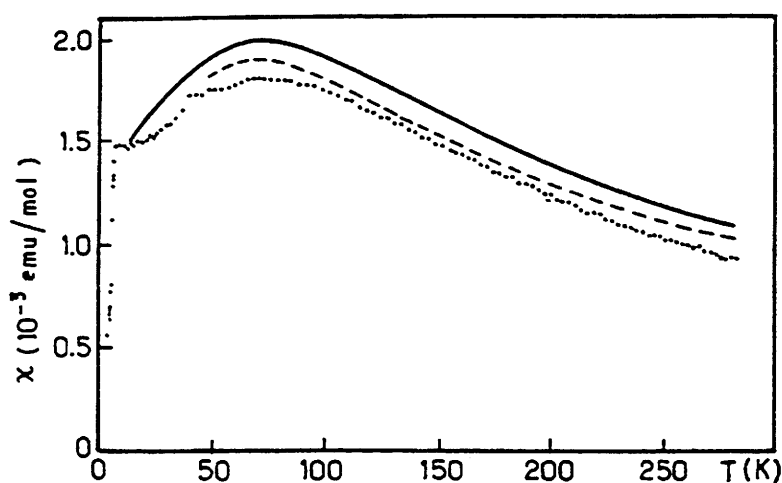


Figure IV-2: évolution de la susceptibilité des sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X= AuBr<sub>2</sub>, Ag(CN)<sub>2</sub> et AuCl<sub>2</sub>) avec la température (Obertelli, 1988).

Le comportement semi-conducteur, la valeur élevée de l'énergie d'activation, l'amplitude du pouvoir thermoélectrique, les propriétés magnétiques ont conduit à identifier ces sels comme des **isolants de type Mott-Hubbard**.

C'est à dire que le comportement semi-conducteur n'est pas dû à un "gap" dans la densité d'état électronique mais à une localisation due à de fortes interactions de Coulomb: l'énergie de répulsion entre deux électrons occupant la même orbitale est supérieure à la différence d'énergie entre les niveaux liants et antiliants et l'état d'énergie le plus bas devient celui comportant un électron occupant l'orbitale liante et un électron occupant l'orbitale antiliante (Obertelli, 1989).

La valeur élevée de l'énergie d'activation de ces sels indique une valeur élevée de l'énergie de répulsion de Coulomb.

### c-Diagramme de phase.

Une étude du comportement structural de ce sel en variation de **pression** à température ambiante a précédemment fait l'objet d'une thèse (Rahal, 1993).

Le sel isostructural  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> a été aussi précédemment étudié à basse température (Chasseau, 1993) et à haute pression (Houbib, 1988).

Nous nous proposons de compléter l'étude des sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X par le suivi de l'évolution des propriétés structurales du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> à **basse température** et de **caractériser la transition** semi-conducteur/semi-conducteur.

Nous avons donc mené une campagne d'étude en variation de température de **340K à 100K**, permettant ainsi de suivre l'évolution des paramètres cristallins dans ce domaine et de connaître la structure cristalline à une température supérieure, **340K**, proche, **293K**, et très inférieure, **120K**, à la température de transition annoncée par la courbe de conductivité, 297K.

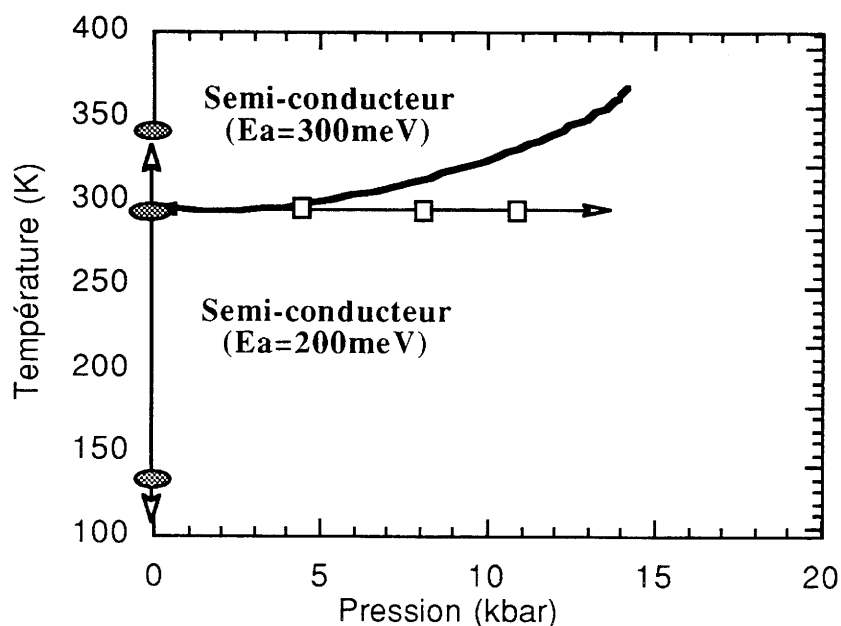


Figure IV-3: représentation schématique du diagramme de phase et des études cristallographiques réalisées: évolution des paramètres de maille et collectes des intensités en variation de température et de pression (respectivement ce travail et Rahal, 1993).

## II- Données expérimentales.

### a-Appareillage.

L'étude par diffraction du rayonnement X du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> en variation de température ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles de type Enraf-Nonius CAD-4 couplé à un système de refroidissement par jet d'azote et à un système de réchauffement par jet d'air chaud.

A l'occasion de cette investigation à basse température, les systèmes de refroidissement et de régulation de la température déjà existant au laboratoire mais peu usités ont été réactualisés et améliorés.

Le principal problème rencontré dans ce type de manipulation est la formation de givre sur la tête goniométrique supportant l'échantillon et parfois sur le cristal même entraînant au mieux des pertes d'intensité et au pire la destruction du cristal et la détérioration de l'appareil. Une cage a donc été installée autour du diffractomètre; seulement percée de l'orifice laissant passer la canne de refroidissement délivrant le jet d'azote, elle s'est révélée quasiment étanche. Des pastilles de CaCl<sub>2</sub> réparties dans cette enceinte ont permis de capter l'humidité résiduelle et de ne plus observer la formation de givre même après des temps d'expérimentation relativement longs (15 jours).

Par ailleurs un effort a été porté sur la qualité de la régulation (i.e. la stabilité) de la température dont la variation en cours de manipulation n'excède plus 1/4°C. Dans un souci d'économie, un système à jet d'air chaud a été mis au point en complément au système précédent.

*Ces améliorations ont été réalisées par Jean Marc Mellado.*

### b-Les cristaux.

Les cristaux ont été préparés par l'électrocristallisation des molécules ET en présence du composé (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N)Ag(CN)<sub>2</sub> dans le solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles noires de section droite pentagonale dont les faces sont nettes et lisses.

Comme nous l'avons précédemment expliqué, chaque bain de cristallisation recèle des cristaux appartenant à différentes phases.

Ils sont d'abord sélectionnés par leur morphologie au microscope optique puis par leur paramètres cristallins à l'aide de clichés de diffraction X. Les qualités diffractantes de tous les échantillons utilisés ont donc été testées au préalable de cette manière.

**La direction de forte croissance correspond à l'axe cristallographique a.**

Le même cristal a été utilisé pour les investigations à haute et basse température, il a été positionné dans un tube de Lindemann afin d'éviter toute contrainte mécanique due au flux d'azote ou au flux d'air s'exerçant sur lui.

### c-Structures cristallines.

La structure cristalline de ce sel a été déterminée de part et d'autre de la température de transition annoncée, les données relatives aux collectes des intensités et à leurs exploitations sont reportées dans le Tableau IV-1.

Les structures ont été affinées à partir des paramètres atomiques obtenus aux conditions ambiantes par Rahal, 1993.

La chaîne de programme utilisée est locale et utilise classiquement la méthode des moindres carrés pour ajuster au mieux les facteurs de structures calculés ( $F_c$ ) à ceux mesurés ( $F_o$ ) (annexe II).

Une correction d'absorption par  $\psi$ -scan a été employée dans tous les cas.

| Température                            | <b>340K</b>              | <b>293K</b>      | <b>120K</b>              |
|----------------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| Classe cristalline                     | monoclinique             | monoclinique     | monoclinique             |
| Groupe d'espace                        | <b>P 2/c</b>             | <b>P 2/c</b>     | <b>P 2<sub>1</sub>/c</b> |
| Z (ET/maille)                          | 2(4)                     | 2 (4)            | 4 (8)                    |
| a(Å)                                   | 7,97(2)                  | 7,961(2)         | 7,841(4)                 |
| b(Å)                                   | 6,720(7)                 | 6,724(2)         | 13,333(5)                |
| c(Å)                                   | 31,63(8)                 | 31,653(4)        | 31,645(8)                |
| $\beta(^{\circ})$                      | 104,6(2)                 | 104,33(1)        | 105,23(3)                |
| V(Å <sup>3</sup> )                     | <b>1639(2)</b>           | <b>1642(1)</b>   | <b>3191(2)</b>           |
| D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )   | 1,883                    | 1,880            | 1,934                    |
| F(000)                                 | 930                      | 930              | 1860                     |
| Dimensions (mm <sup>3</sup> )          | 0,40x0,20x0,13           | 0,55x0,20x0,13   | 0,40x0,20x0,13           |
| $\lambda$                              | Mo K $\alpha$ (0,71069Å) | Mo K $\alpha$    | Mo K $\alpha$            |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )              | 1,594                    | 1,591            | 1,637                    |
| mode de balayage                       | $\theta/2\theta$         | $\theta/2\theta$ | $\theta/2\theta$         |
| 2 $\theta$ max(°)                      | 65                       | 60               | 60                       |
| h min,max                              | -1,11                    | -1,11            | -1,11                    |
| k min,max                              | 0,9                      | -1,9             | 0,18                     |
| l min,max                              | -44,44                   | -44,44           | -44,44                   |
| standards                              | 3                        | 3                | 3                        |
| Refl. mesurées                         | 5831                     | 5403             | 8953                     |
| Indépendantes                          | 3054                     | 3661             | 6634                     |
| Utilisées                              | 1746                     | 2890             | 4760                     |
| Dont surstructures.                    | non                      | non              | 1700                     |
| I/ $\sigma$ (I)                        | 3                        | 3                | 3                        |
| R <sub>int</sub> (%)                   | 1,8                      | 1,5              | 4,2                      |
| Paramètres affinés                     | 190                      | 190              | 370                      |
| R                                      | <b>0,037</b>             | <b>0,037</b>     | <b>0,056</b>             |
| $\omega$ R                             | <b>0,035</b>             | <b>0,029</b>     | <b>0,050</b>             |
| S                                      | 1,0                      | 1,4              | 1,0                      |
| e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> min/max | -0,32/0,26               | -0,25/0,26       | -0,69/0,81               |

Tableau IV-1: données expérimentales et cristallines relatives à l'étude du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> en variation de température.



Les facteurs de reliabilité,  $R$  et  $R_w$ , obtenus à température ambiante apparaissent plus satisfaisants que ceux déjà reportés (Beno, 1986), ils augmentent cependant à 120K en raison de l'existence d'une dissymétrie de l'intensité des réflexions homologues sans doute provoquée par l'apparition de givre autour du cristal, le système décrit ci-dessus étant alors en cours d'installation.

#### **d-Suivi des paramètres de maille.**

Les paramètres de maille sont issus d'un jeu de 25 réflexions. Ce suivi a été effectué en 23 points différents par refroidissement de 313K à 90K et 6 points par réchauffement de 90K à 295K. Cette détermination s'effectue à température constante, la vitesse de descente ou de remontée de la température étant d'environ dix degrés par heure.

La mesure de l'intensité de trois réflexions de surstructure a été effectuée après chaque détermination de maille.

### **III- Mise en évidence de la transition cristalline.**

#### **a-Réflexions de surstructure.**

Les phases  $\alpha'$  subissent une transition structurale entre deux états semi-conducteurs qui se caractérise par **le passage d'une maille simple (a,b,c) aux conditions ambiantes à une maille double (a,2b,c)** sous contrainte.

Ce changement structural se caractérise par l'apparition de réflexions de surstructure en  $b^*/2$ .

Nous avons observé l'apparition de ces réflexions de surstructure à environ  $T_c=260K$  soit 30K en dessous de la température de transition déduite de la courbe de conductivité.

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des réflexions de surstructure en variation de température (figure IV-4). Ces intensités atteignent des valeurs comparables à celles des réflexions primaires dès 120K, qui correspond à la température choisie pour la collecte des intensités diffractées.

Ces dernières ont été observées à température ambiante pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> à 8kbar (Rahal, 1993) et collectées à 11kbar mais leurs intensités se sont révélées très faibles et difficilement exploitables.

Pour ce même composé la présence de telles réflexions a été notée sur des clichés photographiques à 125K et 1bar (M.A. Beno et al., 1986).

Cette transition a aussi été caractérisée à haute pression et basse température pour le sel isostructural  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> (Chasseau, D., 1993) mais la structure cristalline dans la maille double n'a pu être résolue avec précision.

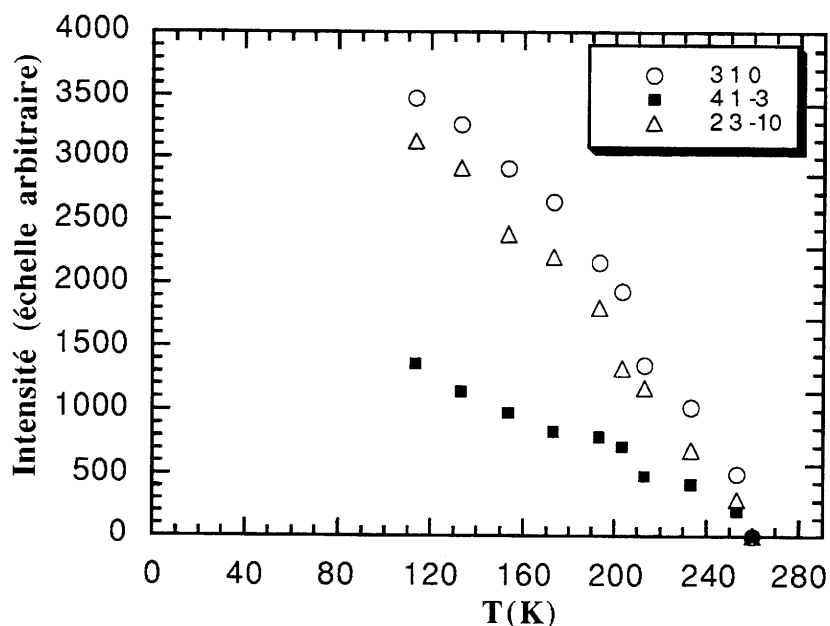


Figure IV-4: évolution de l'intensité de trois réflexions de surstructure en fonction de la température.

#### b-Ordre de la transition.

L'ordre d'une transition est accessible à partir de la comparaison des évolutions des intensités de surstructure par refroidissement et par réchauffement, une différence de comportement caractérise une transition d'ordre 1 (Hasegova, 1995). Nous ne disposons pas ici de cette information. Une représentation de type  $I/I_{\max} = f(T/T_c)$  dont l'allure peut conduire notamment à l'ordre de la transition n'est pas possible, ici, compte tenu de la non connaissance précise de  $I_{\max}$ .

Nous avons procédé à une Analyse Enthalpique Différentielle sur ce sel. L'analyseur enthalpique est de type Perkin Elmer DSC7, nous disposons de 1,253mg de monocristaux broyés.

La température de transition ainsi obtenue est de 294K par refroidissement et de 303K par réchauffement. La valeur élevée de l'enthalpie de cette transition ( $\Delta H = 8,5 \text{ J/g}$ ) et l'hystérèse significative constatée est cohérente avec une **transition d'ordre 1**.

Les transitions de spin-Peierls sont précédées par une transition d'ordre 1 (Kurmoo, 1995), ce résultat **confirme le caractère précurseur de la transition semi-conducteur/semi-conducteur**.

#### IV- Structure cristallographique des phases $\alpha'$ .

Les sels  $\text{ET}_2\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{CuCl}_2, \text{AuBr}_2, \text{Au}(\text{CN})_2, \text{Ag}(\text{CN})_2$ ) peuvent adopter un arrangement structural identique définissant les phases  $\alpha'$  (chapitre I).

Cette organisation a déjà été reportée (Benoit, 1986): la structure cristalline est bâtie à partir d'empilements de cations parallèles à l'axe  $a$  formant des plans séparés par des plans d'anions. Les colonnes de ET ainsi formées sont dimérisées.

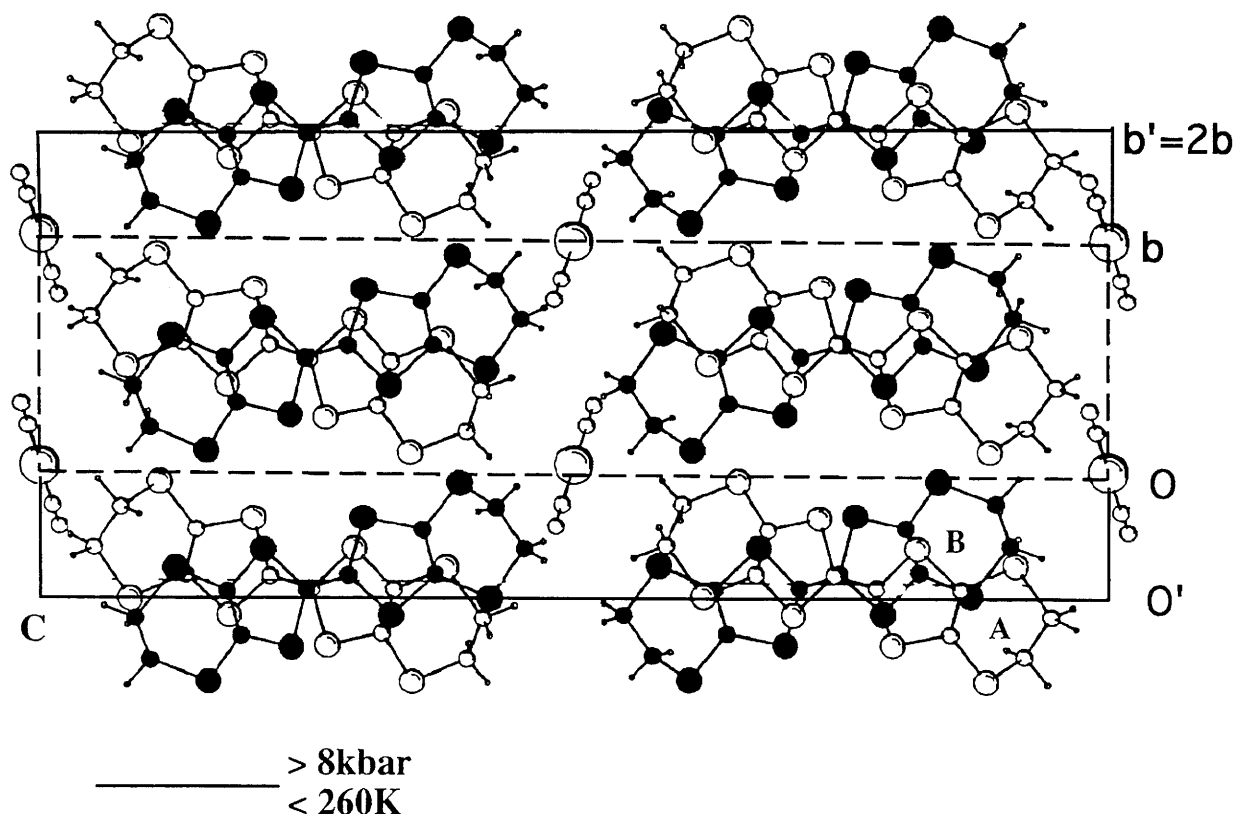


Figure IV-5: projection de la maille cristalline du sel  $\alpha'\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  le long de l'axe  $a$ . Maille simple et maille double.

Les phases  $\alpha'$  sont ainsi appelées car la maille cristallographique à un volume proche de celui des phases  $\alpha$  ( $\sim 1600 \text{ \AA}^3$ ) et contient de même 4 entités ET, cependant la dimérisation des colonnes est plus importante que dans les phases  $\alpha$  et les axes des ET au sein d'un même empilement forment typiquement un angle d'environ  $30^\circ$ .

Les études cristallographiques antérieures ont permis de caractériser la transition structurale: le doublement de l'axe b s'accompagne d'un changement de groupe d'espace, **P2/c devenant P2<sub>1</sub>/c**, avec un glissement de l'origine de b/4.

L'unité asymétrique de la maille simple contient une molécule de ET et la moitié d'une entité anionique, l'atome d'argent étant situé sur un centre d'inversion; celle de la maille double contient **deux entités ET notées A et B**, alors cristallographiquement indépendantes, et une entité anionique en position générale.

L'entité B dans la maille double correspond dans la maille simple à l'entité symétrique de A par la symétrie  $-x, y, 1/2-z$ .

A basse température, les colonnes sont donc formées par l'alternance de la séquence **..ABAB..**

## V-Evolution des conformations moléculaires.

### a-Les entités ET. (figure IV-7)

#### 1-Agitation thermique.

Dans la plupart des sels de BEDT-TTF, les vibrations thermiques croissent du centre moléculaire aux extrémités, celles-ci étant alors affectées d'un désordre mis en évidence par des longueurs de liaisons C-C éloignées de la valeur théorique ( $d=1,51 \text{ \AA}$ ).

Aux conditions ambiantes, une extrémité éthylénique sur deux est affectée d'un **fort désordre** ( $d=1,31 \text{ \AA}$ ,  $B_{eq}=15,2 \text{ \AA}^2$ ).

A 340K, les facteurs d'agitation de ces extrémités sont faiblement inférieurs ( $B_{eq}=11,2 \text{ \AA}^2$ ). Les valeurs de ces facteurs pour les atomes du noyau central sont du même ordre à 293K ( $3,0 \text{ \AA}^2$ ) qu'à plus haute température, 340K ( $3,2 \text{ \AA}^2$ ).

A **120K**, ces vibrations sont pratiquement gelées ou trois extrémités sur quatre apparaissent alors ordonnées ( $1,50 \text{ \AA} < d < 1,53 \text{ \AA}$ ) pour une faiblement désordonnée (molécule B,  $d=1,44 \text{ \AA}$ ).

Les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes de carbones de l'extrémité la plus agitée ( $15,2\text{\AA}^2$ ) sont environ quatre fois plus élevés que ceux des atomes centraux ( $3,0\text{\AA}^2$ ), il ne le sont plus que deux fois à 120K ( $1,6\text{\AA}^2$  pour  $3,8\text{\AA}^2$ ).

**Le désordre des extrémités éthyléniques disparaît à basse température.**

Les coefficients d'agitation thermique des carbones des cycles terminaux aux conditions ambiantes de cette phase (entre  $7\text{\AA}^2$  et  $15\text{\AA}^2$ ) sont beaucoup plus élevés que ceux des autres sels générés par le système ET-Ag(CN)<sub>2</sub> (entre  $4\text{\AA}^2$  et  $9\text{\AA}^2$ ).

## 2-Planéité.

L'ion moléculaire apparaît très déformé comme l'atteste la valeur élevée du test de Pearson sur les atomes constituant le plan moyen:  $\chi^2 > 800$ . Ce test ne permet pas, par contre, de comparer les déformations aux différentes températures puisque sa valeur dépend de la précision obtenue sur les coordonnées; précision supérieure pour la structure à 293K.

La moyenne des écarts au plan moyen des six atomes centraux caractérise une déformation à basse température ( $0,032(4)\text{\AA}$ ) légèrement supérieure à celle à 340K et 293K ( $0,026(4)\text{\AA}$  et  $0,026(2)\text{\AA}$  respectivement). A basse température les deux entités ET indépendantes apparaissent identiquement déformées.

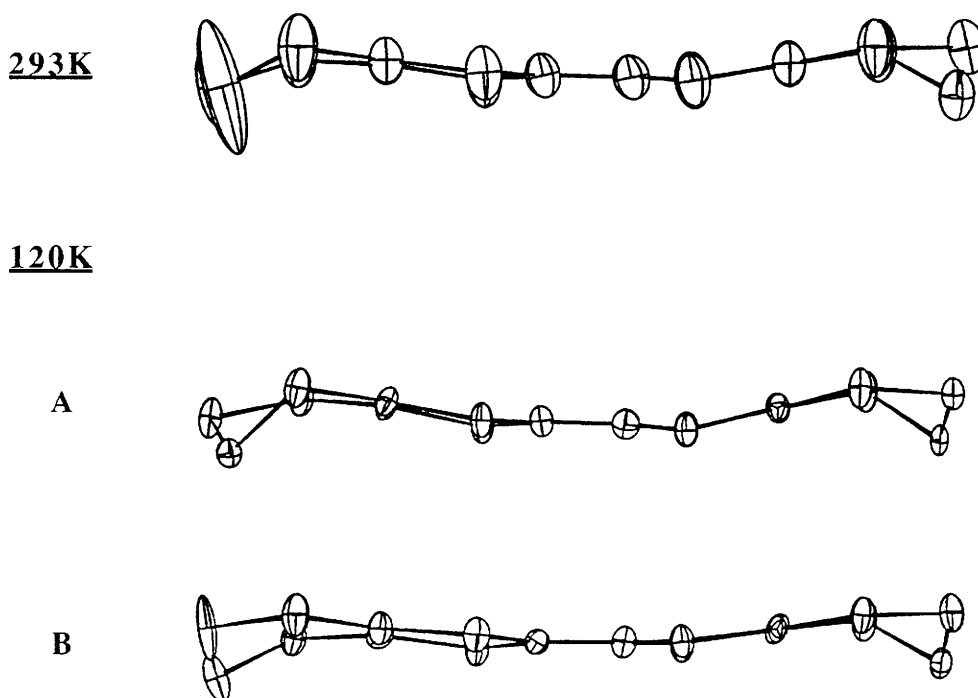


Figure IV-6: planéité des entités ET, vue perpendiculaire au plan moyen à 293K puis à 120K (entités A et B). Ellipsoïdes d'agitation thermique (50% de probabilité).

### 3-Charge portée.

La stoechiométrie 1:2 de ce sel impose une charge  $1/2+$  par molécule si l'unité asymétrique ne contient qu'une molécule indépendante. **Dans la maille simple, toutes les entités ET portent donc une charge  $1/2+$ .**

Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, les distances interatomiques centrales peuvent être corrélées à la charge portée par les ions moléculaires.

A 293K la valeur de la distance  $\delta$  ( $0,772\text{\AA}$ ) conduit à une charge de 0,58 par entité ET au lieu de 0,5, cette estimation est cohérente étant donné la précision annoncée ( $\sim 0,1e^-$ ).

Dans la maille double, à 120K, les longueurs de liaisons des deux ET indépendants apparaissent différentes et le calcul des charges conduit à des valeurs différentes.

La somme des charges calculées pour A et B est égale à 0,92 pour une somme théorique de 1.

| $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> à 120K | $\delta$ | Charge      |
|-------------------------------------------------------|----------|-------------|
| A                                                     | 0,816    | <b>0,26</b> |
| B                                                     | 0,762    | <b>0,66</b> |

Tableau IV-2: calcul de la répartition des charges dans le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> à 120K.

**La transition cristalline s'accompagne donc d'une différenciation des deux molécules de BEDT-TTF caractérisée par une localisation des charges.**

La précision des résultats obtenus à haute pression ne permet pas une telle estimation des charges portées, cependant les longueurs de liaisons des deux molécules apparaissent aussi significativement différentes.

De même, la faible résolution de la structure du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> à basse température ne permet pas de corréler distances et charges.

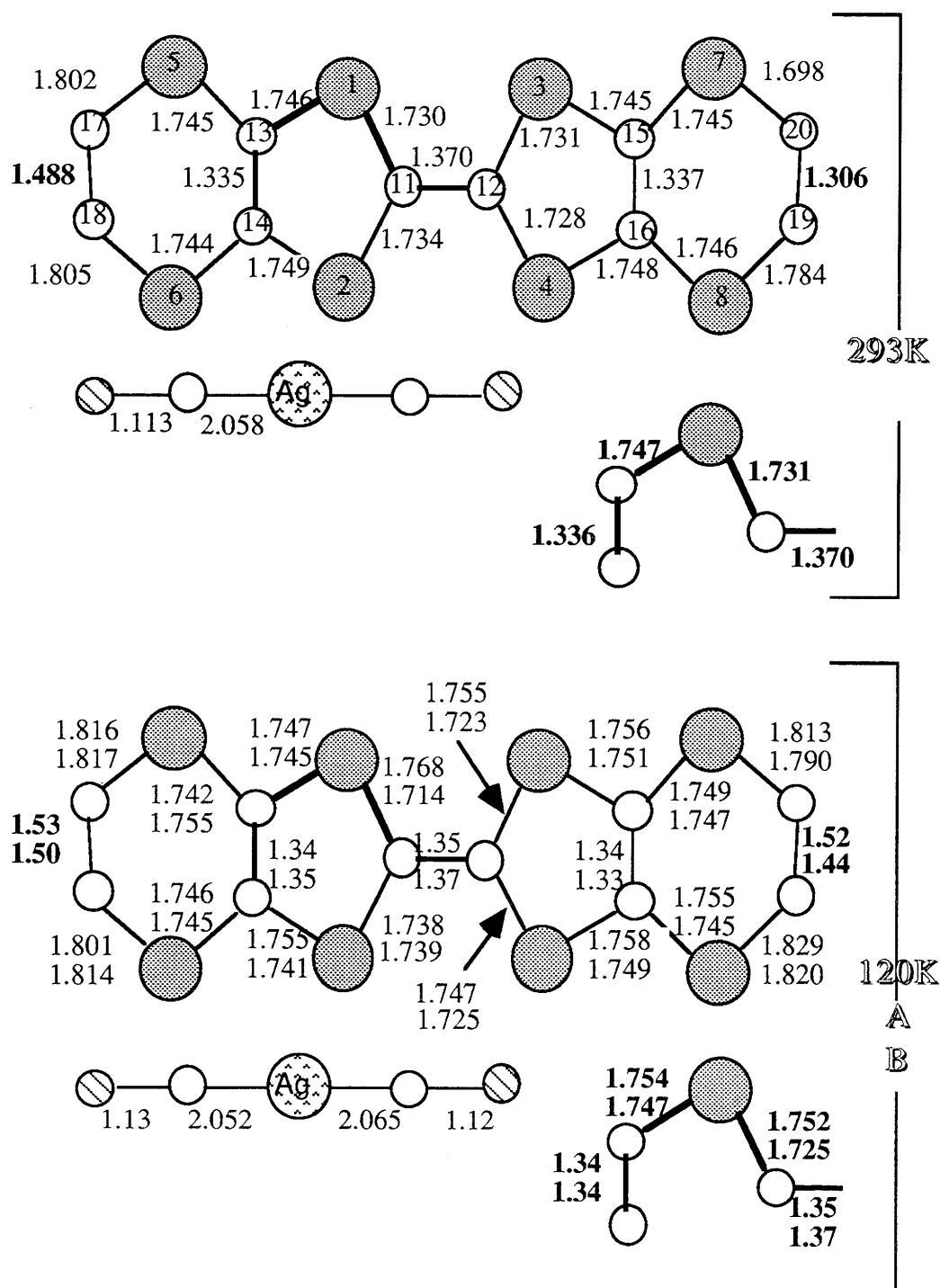


Figure IV-7: longueurs et angles de liaisons intramoléculaires et évolution avec la température pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

Écarts types à 293K sur S-C < 0,004Å et C-C < 0,007Å

Écarts types à 120K sur S-C < 0,008Å et C-C < 0,010Å

### **b-L'entité $\text{Ag}(\text{CN})_2$ .**

Aux conditions ambiantes l'atome d'argent est situé sur un centre de symétrie, il est en position générale à 120K, dans la maille double.

Les facteurs B<sub>eq</sub> de ces atomes montrent une **forte agitation thermique aux conditions ambiantes**. A 120K, les facteurs d'agitation décroissent pour l'atome d'argent (-60%), les atomes de carbone (-55%) et les atomes d'azote (-55%) de façon similaire à ceux du facteur d'agitation moyen des atomes de soufre centraux (-58%).

La forte agitation de l'atome d'azote terminal ( $B_{eq}=6,5\text{\AA}^2$ ) se retrouve dans toutes les phases du système ET- $\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

La conformation de ce sel n'évolue que très peu en fonction de la température: l'angle formé par les branches -AgCN,  $179,2^\circ$ , reste proche à 120K de la valeur imposée ( $180^\circ$ ) par sa position sur un centre de symétrie dans la maille simple. L'angle formé par Ag-C-N n'évolue que peu par refroidissement ( $179,4^\circ$  à 340K et  $178,4^\circ$  à 120K).

**L'anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  est quasi-linéaire et le reste à basse température et haute pression.**

La longueur totale de l'anion varie peu par abaissement de température ( $6,342\text{\AA}$  à 293K et  $6,367\text{\AA}$  à 120K). La symétrie des longueurs des liaisons chimiquement équivalentes, imposée à haute température par le centre de symétrie, demeure pratiquement lorsque l'atome d'argent est en position générale.

## **VI-Evolution de l'arrangement structural.**

*Nous discuterons de l'évolution des interactions avec la température et non pas des valeurs de celles-ci aux conditions ambiantes, déjà reportées (Beno, 1986).*

A basse température les feuillets conducteurs sont constitués par l'alternance des deux entités indépendantes selon le mode **ABAB**, et ce dans les deux directions.

**Chaque entité A possède pour plus proches voisins des entités B, et réciproquement.**



### a-Mode de recouvrement intracolonne.

Les colonnes de ET définissent deux modes de recouvrement. Le premier, noté **S1**, est caractérisé par un important déplacement le long de l'axe moléculaire et le second, noté **S2**, par des déplacements  $\Delta x$  et  $\Delta y$  faibles (définition chapitre III).

Les distances moyennes interplanaires ( $d$ ) apparaissent aussi très différentes créant une forte irrégularité intracolonne. L'angle  $\theta$  est caractéristique des phases  $\alpha'$ .

Les résultats obtenus à 340K sont identiques à ceux obtenus à 293K. Ces modes de recouvrement sont identiques à ceux obtenus pour les autres sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X, à la précision des résultats près.

| T(K)      |                        | 340K    | 293K    | 120K    | 293K, 11kbar * |
|-----------|------------------------|---------|---------|---------|----------------|
| A - (B-a) | $d(\text{\AA})$        | 3.84(4) | 3.83(4) | 3.78(6) | 3.62(5)        |
|           | $\Delta x(\text{\AA})$ | 0.76    | 0.76    | 0.66    | 0.76           |
| S1        | $\Delta y(\text{\AA})$ | 2.66    | 2.67    | 2.66    | 2.66           |
|           | $\theta(^{\circ})$     | 32      | 33      | 32      | 35             |
| A - B     | $d(\text{\AA})$        | 3.49(4) | 3.48(4) | 3.42(6) | 3.27(5)        |
|           | $\Delta x(\text{\AA})$ | 0.08    | 0.08    | 0.05    | 0.05           |
| S2        | $\Delta y(\text{\AA})$ | 0.39    | 0.39    | 0.38    | 0.47           |
|           | $\theta(^{\circ})$     | 32      | 33      | 32      | 35             |

Tableau IV-3: paramètres de recouvrement intracolonne des molécules de BEDT-TTF du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> et évolution sous contraintes.

Les deux distances moyennes diminuent de façon identique avec la température (0.06Å) et atteignent une valeur correspondant à celle obtenue pour une pression d'environ 4kbar (Rahal, 1993).

L'abaissement de la température de 340K à 120K n'affecte que S1 par diminution du décalage  $\Delta x$  (-0.10Å), les autres paramètres demeurant presque constants, alors que la pression augmente le décalage  $\Delta y$  de S2 (+0.08Å) à 11kbar. On constate donc une différence d'évolution par refroidissement et par application de pression.

**La forte irrégularité (dimérisation) présente dans les colonnes de BEDT-TTF demeure à basse température, comme c'est le cas à haute pression.**

\* données calculées à partir du rapport de thèse de M. Rahal.

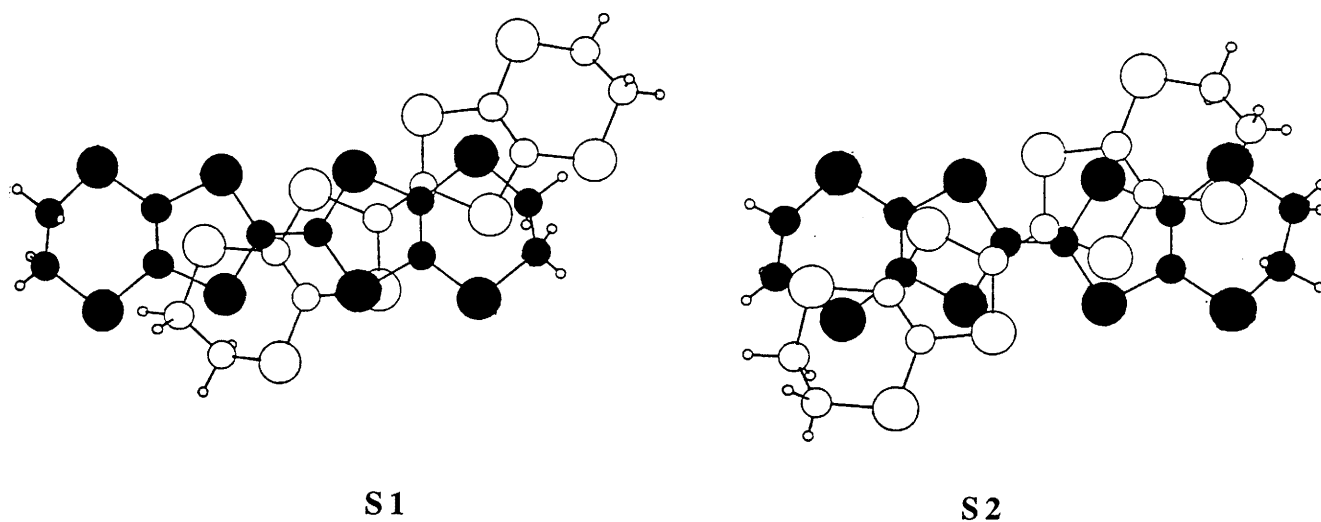


Figure IV-8: vue des deux modes de recouvrement générés par les colonnes de BEDT-TTF: A-(B-a), (S1) et A-B (S2).

### b-Contacts intercolonnes

Au sein d'un feuillet conducteur, les molécules de ET possèdent huit proches voisins définissant au maximum **huit interactions moléculaires différentes**.

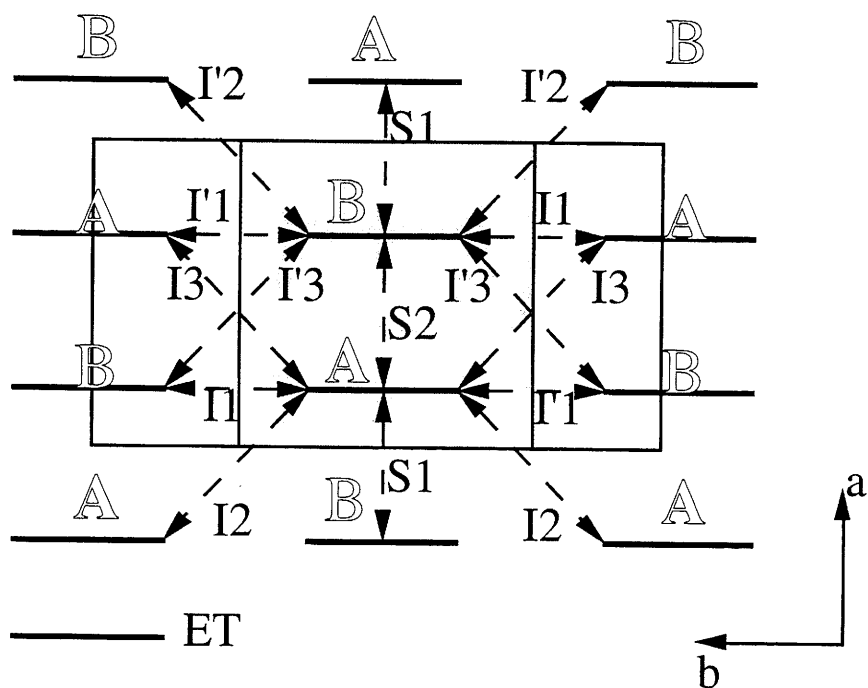


Figure IV-9: vue schématique d'un feuillet conducteur selon l'axe moléculaire.  
Nomenclature des interactions dans la maille simple et dans la maille double.

Dans la maille simple (a b c), par raison de symétrie, seulement cinq de ces interactions sont différentes, deux interactions intracolonne (S1, S2) et trois interactions intercolonnes (I1=I'1, I2=I'2, I3=I'3).

Dans la maille double (a 2b c), la présence de 2 molécules indépendantes génère les huit types d'interactions différentes (Ii≠I'i).

Les angles  $\phi$  formés par les directions des contacts S-S et le plan moléculaire ne varient pratiquement pas à basse température (variation  $< 0,5^\circ$ ) ou à haute pression (variation  $< 1^\circ$  à 11kbar). Ces variations n'influeront donc pas sur l'évolution des couplages électroniques.

Les contacts S-S intercolonnes les plus courts et les angles  $\phi$  sont reportés, dans le tableau IV-4, en fonction de l'interaction à laquelle ils contribuent.

| Interaction | Si | Sj | 293K         | 120K         |              |
|-------------|----|----|--------------|--------------|--------------|
| I1          | 7  | 4  | 3,517 (7,3)  | 3,498 (7,4)  | 3,446 (7,3)  |
|             | 7  | 8  | 3,540 (3,4)  | 3,477 (3,1)  | 3,515 (3,5)  |
|             | 1  | 2  | 4,002 (0,2)  | 3,957 (0,5)  | 3,941 (0,1)  |
|             | 1  | 6  | 3,512 (8,1)  | 3,447 (8,0)  | 3,480 (8,0)  |
|             | 3  | 2  | 3,798 (0,9)  | 3,732 (1,2)  | 3,742 (1,5)  |
|             | 3  | 4  | 3,993 (1,7)  | 3,888 (1,7)  | 3,985 (2,2)  |
|             | 5  | 6  | 3,491 (0,5)  | 3,797 (0,8)  | 3,453 (0,6)  |
| I2          | 7  | 2  | 3,998 (59,6) | 3,731 (60,1) | 4,016 (60,0) |
|             | 7  | 6  | 4,161 (45,5) | 3,797 (45,0) | 4,311 (45,4) |
| I3          | 3  | 2  | 4,650 (49,7) | 4,596 (50,1) | 4,553 (50,2) |
|             | 7  | 6  | 4,458 (76,9) | 4,748 (77,2) | 4,860 (77,0) |

Tableau IV-4: distances courtes (Å) S-S intercolonnes et angles  $\phi$  ( $^\circ$ ) évolution à 293K et 120K pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

- **L'interaction I1** est caractérisée par des distances très courtes comparées à celle correspondant aux interactions Ii (i=2,3).

Toutes les distances relatives à l'interaction I1 décroissent avec la température.

Le passage à une maille double différencie I1 de I'1, l'examen particulier de chaque distance S-S révèle une diminution plus ou moins accentuée selon l'interaction considérée. La moyenne de ces distances est proche pour I1 (3,639Å) et I'1 (3,654Å) à 120K et peu éloignée de celle à 293K (3,694Å).

**Les interactions I1 et I'1 apparaissent donc semblables à 120K.**

Les valeurs de I1 sont proches de celles obtenues en variation de pression, les distances correspondantes à 120K étant alors comparables à celles qui sont obtenues par application d'une pression de 4 kbar.

- Les interactions **Ii et I'i** ( $i=2,3$ ) sont différenciées à basse température puisque les distances correspondantes évoluent en sens contraire. La moyenne de ces distances apparaît très différente pour I2 (3,764Å) et I'2 (4,163Å).

**Il apparaît donc une irrégularité dans les directions correspondantes à basse température.**

Des différences d'évolution sur les interactions Ii et I'i ( $i=2,3$ ) ont aussi été constatées à haute pression et se traduisent par une diminution plus ou moins accentuée mais en aucun cas par une augmentation de ces distances, on a donc **une différence d'évolution des interactions Ii et I'i** ( $i=2,3$ ) selon la nature de la contrainte appliquée.

### c-Interactions anions-cations.

L'environnement de l'anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  est représenté dans la figure IV-10 où les extrémités 1 et 2 ainsi que les entités A et B sont distinguées.

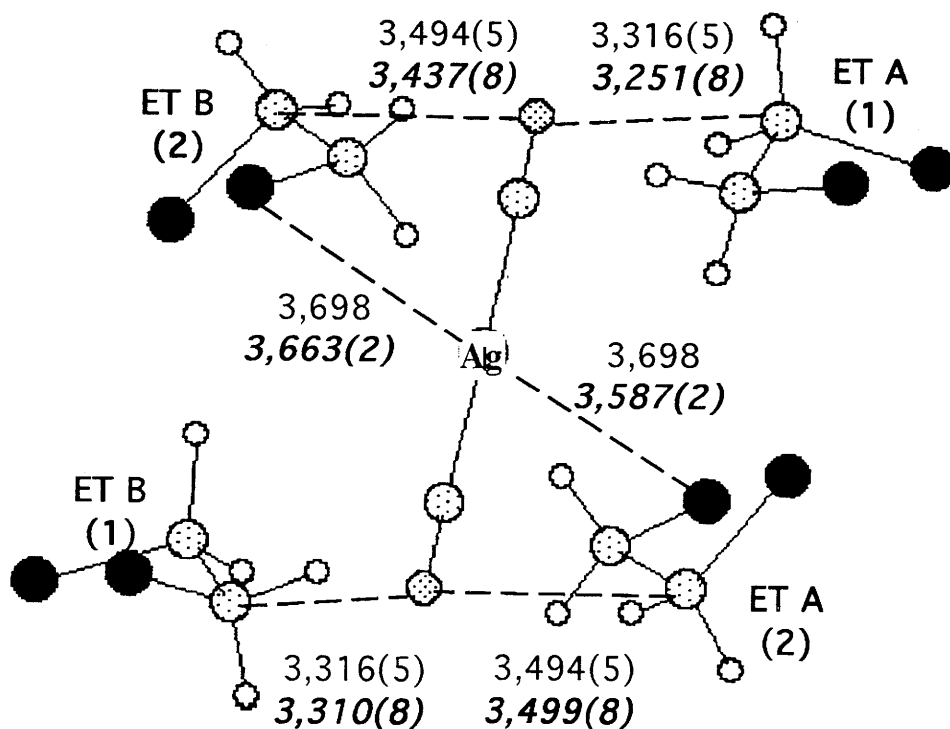


Figure IV-10: environnement d'un anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  dans le sel  $\alpha'\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

Distances C-N et Ag-S à 293K et 120K.

Des liaisons faibles de type **C-H...anion** sont souvent présentes dans les sels de ET (J.M. Williams, 1992). Leur importance sur l'arrangement moléculaire et les propriétés

physiques a été reconnue. Par exemple, ce type de liaisons a été rendu responsable de la plus grande stabilité de la phase  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>, qui en génère, sur la phase  $\delta$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>, qui en est dépourvue (Montgomery, L.K., 1990).

Ces liaisons sont caractérisées par des distances courtes entre les C-H terminaux des entités ET et certains éléments constituant l'anion, ici l'azote. Le caractère des liaisons hydrogène proprement dit est accentué quand l'un angle de liaison C-H...N s'approche de 180°.

• **Dans la maille simple (T>260K).**

L'anion est situé sur un centre de symétrie et développe donc des contacts symétriques à ces deux extrémités.

**Tous les anions possèdent un environnement symétrique.**

Les atomes d'azote de l'anion créent des contacts plus courts avec l'extrémité 1 (C17-C18) qu'avec l'extrémité 2 (C19-C20) de l'entité ET. Les distances C...N apparaissent en effet beaucoup plus courtes dans le premier cas (3,316(5)Å) que dans le second (3,494(5)Å).

Les distances les plus longues entre atomes des anions et des cations correspondent à l'extrémité la plus agitée.

Des distances courtes entre les extrémités des ET et les entités anioniques de type C-H...N existent dans le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>. Elles sont respectivement égales à 2,74(3)Å (169,8°) et 2,65(3)Å (169,8°) pour les extrémités 2 et 1 de la molécule de BEDT-TTF.

**Les deux extrémités des ET forment des contacts différents avec l'anion.**

• **Dans la maille double (T<260K).**

L'atome d'argent n'est plus sur un centre de symétrie.

Les distances qui étaient égales par symétrie dans la maille simple ne le sont plus. Cela est mis en évidence par les distances Ag-S qui se différencient significativement à 120K.

A 120K, les distances H...N sont respectivement égales à 2,61(8)Å et 2,61(8)Å (angle de liaison égal à 164°) pour la molécule B et 2,68(8)Å et 2,63(8)Å (angle de liaison égal à 154°) pour la molécule A.

**Les anions possèdent un environnement dissymétrique à 120K.**

Par ailleurs, les distances C...N aux extrémités 1 et 2 de chaque entité ET sont significativement différentes, cependant cet écart est plus faible à 120K qu'aux conditions ambiantes.

**Les extrémités de chaque entité ET forment aussi des contacts différents à 120K.**

## VII- Couplages électroniques.

Les valeurs des intégrales de transfert ont été calculées par la méthode de Hückel étendue avec une base double- $\zeta$  (annexe III).

| t (meV) | $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> |      |      |           | $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub> * |
|---------|------------------------------------------------|------|------|-----------|------------------------------------------------|
|         | 340K                                           | 293K | 120K | 11kbar ** | 293K                                           |
| S1      | 250                                            | 250  | 287  | 320       | 255                                            |
| S2      | 120                                            | 120  | 102  | 188       | 120                                            |
| I'2     | 29                                             | 28   | 34   | 34        | 28                                             |
| I'1     | -82                                            | -80  | -86  | -134      | -82                                            |
| I'3     | 30                                             | 30   | 34   | 44        | 28                                             |
| I3      | 30                                             | 30   | 27   | 35        | 28                                             |
| I1      | -82                                            | -80  | -85  | -157      | -82                                            |
| I2      | 29                                             | 28   | 39   | 47        | 28                                             |

Tableau IV-5: Valeurs des intégrales de transfert du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> et évolution sous contraintes de température et de pression.

(\*calculées en base double- $\zeta$  à partir des données de la thèse de Houbib, 1988)

(\*\*calculées en base double- $\zeta$  à partir des données de la thèse de Rahal, 1993)

Les valeurs des couplages électroniques obtenues à haute température (340K) et à température ambiante sont égales.

Aux conditions ambiantes, les valeurs des interactions électroniques sont très proches de celles du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>.

**Les intégrales de transfert alternent en amplitude le long de l'axe a** (axe d'empilement) avec un rapport S1/S2 supérieur à deux (2,08), indiquant **une forte dimérisation**.

Les amplitudes des intégrales de transfert intracolonne S1 et S2 comparées à celle des intégrales de transfert transverses I1, I2 et I3 laissent augurer un **comportement quasi unidimensionnel**, comme cela a déjà été montré (Beno et al, 1986).

Cependant les interactions transverses antiantes ( $I_1$ ,  $I'_1$ ) apparaissent de l'ordre de grandeur de l'interaction intracolonne la plus faible ( $S_2$ ).

Les valeurs des intégrales de transfert augmentent quelle que soit la contrainte appliquée (haute pression, basse température) à l'exception de la valeur du couplage intracolonne  $S_2$  qui diminue significativement à basse température alors qu'elle croît à haute pression.

L'écart des valeurs des intégrales intracolonne s'accroît à basse température ( $S_1/S_2 = 2,81$ ) alors qu'elle s'atténue à haute pression (1,72).

Le passage à une maille double a pour effet de distinguer les valeurs des couplages transverses  $I_i$  et  $I'_i$  ( $i=1,2,3$ ), faiblement à basse température (au maximum 7meV) mais significativement à haute pression (23meV).

Le rapport  $S_2/I_1$  (1,50 à 293K) tend à diminuer par application de contraintes (1,18 à 120K et 1,29 à 11kbar).

**A basse température, le caractère 1D du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> diminue et la dimérisation s'accroît. A haute pression, le caractère 1D de ce sel diminue et la dimérisation décroît.**

#### Remarques:

- l'évolution des couplages électroniques intercolonnes est en parfait accord avec les prévisions réalisées à partir de l'arrangement structural. La différenciation de  $I_2$ ,  $I'_2$  d'une part et  $I_3$ ,  $I'_3$  d'autre part ainsi que l'évolution de  $I_1$  avait été annoncés.

- les différences existant entre les sites moléculaires des entités concernées et donc l'information de la charge portée est accessible par le paramètre  $\Delta$  (annexe III), plus sa valeur est élevée plus les différences d'environnement des deux entités sont importantes.

Pour les interactions entre entités A et B, sa valeur est plus élevée à basse température, 150meV à 120K, et haute pression, 160meV à 11kbar, qu'aux conditions ambiantes et qu'à haute température, 100meV. Cette différence est significative; **elle confirme la différence des charges portées par les deux entités indépendantes.**

- la structure de bande calculée par la méthode de Hückel correspond à celle d'un métal aux conditions ambiantes et d'un semi-métal à basse température et haute pression en contradiction avec les propriétés physiques.

## VII-Dilatation isobare.

### a-Variation de la maille cristalline

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et le volume décroissent avec la température alors que l'angle  $\beta$  augmente. Les paramètres  $a$  et  $b$  varient identiquement en valeur absolue mais la variation relative,  $\Delta a/(a\Delta T)$ , la plus importante affecte le paramètre  $a$  ( $6,40 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$  et  $3,95 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$  pour  $b$ ) qui correspond à l'axe des colonnes de ET. La variation absolue du paramètre  $c$  est la plus faible bien que sa valeur soit la plus élevée.

| T(K)                | a(Å)     | b(Å)      | c(Å)      | $\beta(^{\circ})$ | V(Å <sup>3</sup> ) |
|---------------------|----------|-----------|-----------|-------------------|--------------------|
| Par refroidissement |          |           |           |                   |                    |
| 313                 | 7,966(3) | 13,445(3) | 31,714(4) | 104,73(2)         | 3285(3)            |
| 303                 | 7,961(4) | 13,442(2) | 31,703(4) | 104,74(3)         | 3281(3)            |
| 293                 | 7,952(3) | 13,436(1) | 31,694(3) | 104,77(2)         | 3274(2)            |
| 283                 | 7,945(2) | 13,434(1) | 31,696(3) | 104,85(1)         | 3270(2)            |
| 273                 | 7,941(2) | 13,430(2) | 31,689(2) | 104,88(3)         | 3266(2)            |
| 263                 | 7,937(4) | 13,423(3) | 31,667(6) | 104,85(6)         | 3261(5)            |
| 253                 | 7,921(5) | 13,408(2) | 31,662(5) | 104,93(3)         | 3248(4)            |
| 243                 | 7,913(4) | 13,414(3) | 31,668(5) | 104,95(3)         | 3247(4)            |
| 233                 | 7,904(3) | 13,408(2) | 31,670(4) | 104,99(2)         | 3242(3)            |
| 223                 | 7,901(3) | 13,405(2) | 31,668(5) | 105,01(2)         | 3240(3)            |
| 213                 | 7,891(4) | 13,392(3) | 31,653(5) | 105,02(3)         | 3231(4)            |
| 203                 | 7,888(4) | 13,396(3) | 31,663(4) | 105,04(2)         | 3231(3)            |
| 193                 | 7,879(3) | 13,388(3) | 31,655(5) | 105,07(2)         | 3224(3)            |
| 183                 | 7,879(2) | 13,383(2) | 31,665(4) | 105,08(2)         | 3223(2)            |
| 173                 | 7,874(2) | 13,374(2) | 31,658(5) | 105,10(2)         | 3218(2)            |
| 163                 | 7,865(2) | 13,357(3) | 31,647(5) | 105,12(2)         | 3210(2)            |
| 153                 | 7,862(2) | 13,353(4) | 31,649(6) | 105,15(2)         | 3207(2)            |
| 143                 | 7,859(3) | 13,348(4) | 31,648(5) | 105,17(2)         | 3204(3)            |
| 133                 | 7,851(4) | 13,343(5) | 31,651(9) | 105,19(2)         | 3199(6)            |
| 120                 | 7,851(4) | 13,333(5) | 31,645(9) | 105,23(3)         | 3196(6)            |
| 110                 | 7,853(4) | 13,326(7) | 31,644(8) | 105,25(3)         | 3194(6)            |
| 100                 | 7,856(5) | 13,328(6) | 31,648(8) | 105,24(3)         | 3197(6)            |
| 90                  | 7,850(5) | 13,324(6) | 31,64(10) | 105,25(4)         | 3192(7)            |
| Par réchauffement   |          |           |           |                   |                    |
| 130                 | 7,855(3) | 13,340(5) | 31,652(6) | 105,20(3)         | 3200(5)            |
| 170                 | 7,877(3) | 13,374(2) | 31,651(5) | 105,10(3)         | 3218(3)            |
| 210                 | 7,906(3) | 13,402(4) | 31,651(4) | 105,01(3)         | 3234(3)            |
| 240                 | 7,912(2) | 13,413(3) | 31,651(4) | 104,95(3)         | 3240(3)            |
| 293                 | 7,950(2) | 13,424(2) | 31,659(4) | 104,75(2)         | 3268(3)            |

Tableau IV-6: variation des paramètres de mailles du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> en fonction de la température par refroidissement puis réchauffement. Intervalles pour lesquels un tenseur a été calculé (en ombré). Mesures effectuées sur un même cristal.

Une **anomalie** sur les courbes d'évolution des paramètres( figure IV-11) peut être observée à environ **260K**, température d'apparition des réflexions de surstructure à  $\mathbf{b}^*/2$ . Cette anomalie souligne la transition structurale.

A partir de 120K, les paramètres semblent ne plus évoluer.



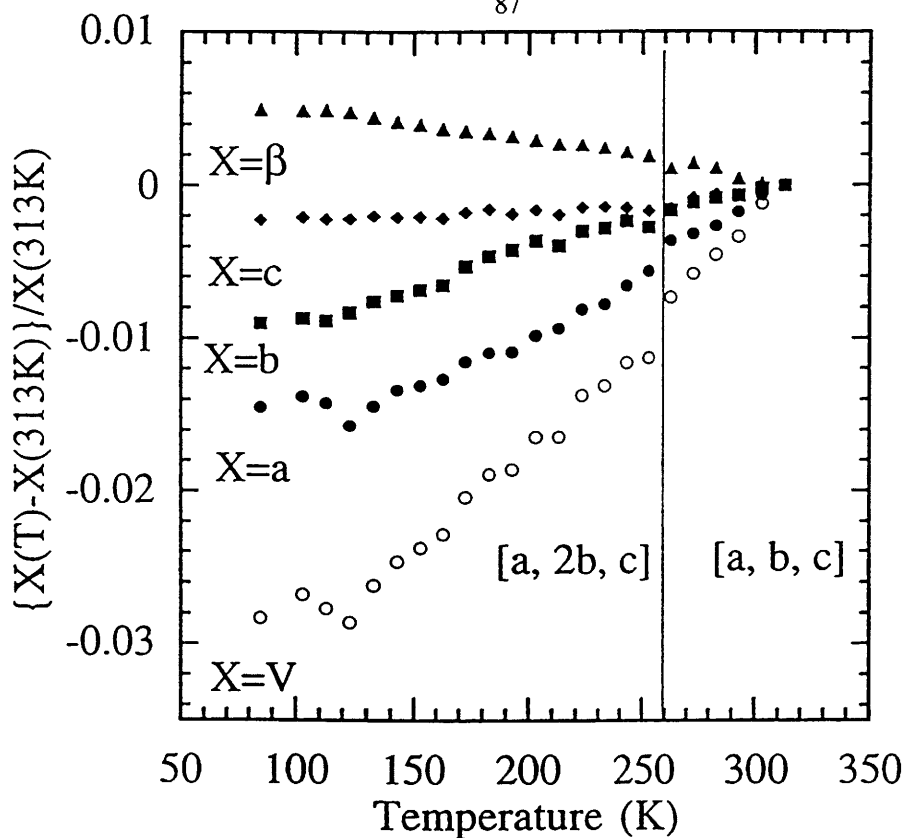


Figure IV-11: évolution relative des paramètres de maille et du volume du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> en fonction de la température .

Par ailleurs, il n'apparaît pas de différence significative sur les valeurs du volume cristallin par réchauffement et refroidissement du cristal.

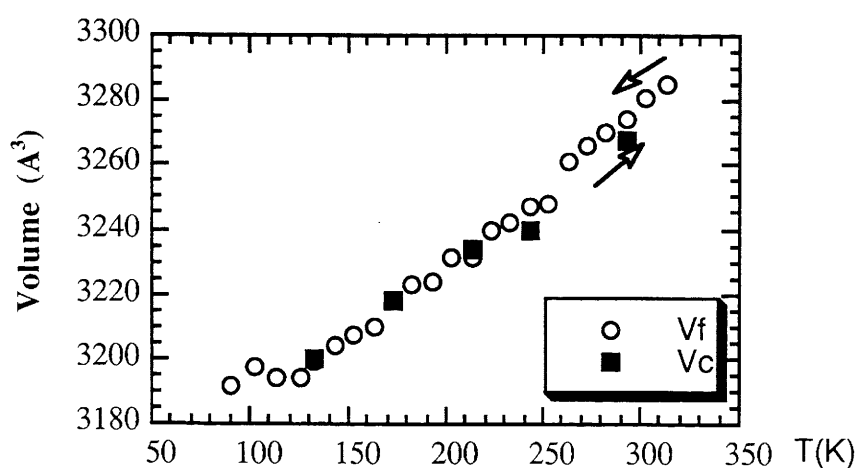


Figure IV-12: évolution du volume de la maille cristalline du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> par refroidissement ,Vf , et réchauffement , Vc

### **b-Analogies avec les autres sels $\alpha'$ .**

- L'évolution des paramètres du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> en variation de température est proche de celle du sel ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>. L'évolution relative la plus importante affecte aussi le paramètre  $a$  et sa valeur est comparable sur le même intervalle ( $6,29 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ).

Pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>, l'essentiel de l'évolution volumique se produit de 290K à 90K.

- Cette série de sels comprenant des anions occupant un volume réduit à été créée dans le but d'obtenir une grande compacité des molécules de BEDT-TTF afin de favoriser leurs interactions. Cette contraction de la maille peut être obtenue par **refroidissement, application de pression ou chimiquement**.

En première approximation, on peut estimer qu'un refroidissement de 310 à 120K est équivalent à l'application d'une pression de 2,5kbar: à une diminution de 2,8% du volume dans cet intervalle de température correspond une diminution de 3,0% entre 1bar et 2,5kbar.

Une correspondance analogue peut être faite pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> ou un refroidissement de 290K à 12K induit une décroissance du volume (4,5%) équivalente à l'application de 4kbar.

Au seul regard du volume de la maille, la contraction obtenue par remplacement chimique, c'est à dire en remplaçant Ag(CN)<sub>2</sub> et AuBr<sub>2</sub> par CuCl<sub>2</sub>, est équivalent à l'application d'une pression d'environ 3kbar sur le sel ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> et 4kbar sur le sel ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>.

Le refroidissement du sel ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> de 20K ou l'application d'environ 1kbar conduit à la maille du sel ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> aux conditions ambiantes.

Cependant, comme nous l'avons montré dans la description structurale, pression et température ne produisent pas exactement les mêmes évolutions au sein de la maille cristalline.

### **c-Dilatation isobare.**

La description de la déformation à l'aide d'un paramétrage d'ordre 2 est usuellement employée pour ce type d'analyse mais il convient d'être prudent sur le choix des intervalles de calcul. Le paramétrage ne peut se faire que sur des domaines de variation des paramètres cristallins n'incluant pas de transition de phase.

Au regard des courbes d'évolution nous avons choisi **deux intervalles**: de 310K à 270K, avant le transition, et de 250 à 140K, en dessous de la température de transition.

Les paramètres semblent ne plus évoluer à 120K, il faudrait connaître leur évolution jusqu'à très basse température pour pouvoir les prendre en compte dans le paramétrage. Par

ailleurs, les valeurs des paramètres à des températures inférieures à 130K sont entachées d'une erreur plus grande, dont l'origine est vraisemblablement expérimentale.

Les valeurs propres  $\alpha_i = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$  et les vecteurs propres  $\vec{\alpha}_i$  traduisent respectivement les amplitudes et directions de dilatation principale.

### • Directions de dilatation principale

Une direction de dilatation principale est colinéaire à l'axe cristallographique  $\underline{b}$ . Par conséquent, les deux autres directions appartiennent au plan  $ac$ :

- la direction de plus grande dilatation,  $\alpha_1$ , fait un angle de  $30^\circ$  avec l'axe  $\underline{a}$  aux conditions ambiantes. Elle représente essentiellement **la dilatation au sein des colonnes de ET**.

- la direction de plus faible dilatation,  $\alpha_3$ , fait un angle de  $13^\circ$  avec l'axe  $\underline{c}$ . Elle correspond à **l'axe d'allongement des molécules de ET**.

- la direction  $\alpha_2$ , colinéaire à  $\underline{b}$ , représente le **comportement intercolonne** d'un même feuillet

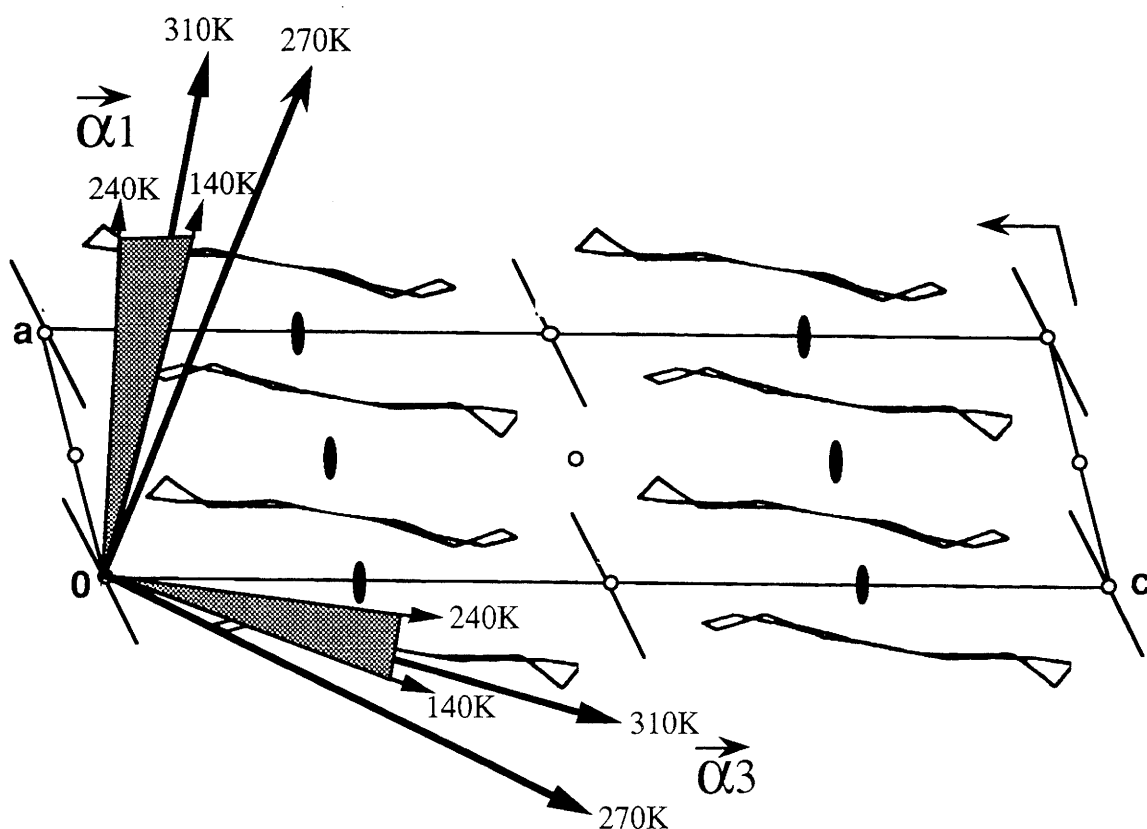


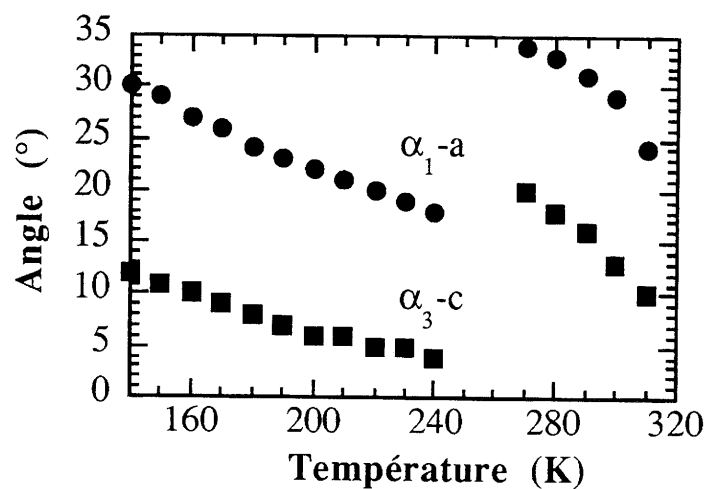
Figure IV-13: directions de dilatation principales aux conditions ambiantes  
(échelle non respectée)

L'évolution des angles que forment ces directions avec les axes cristallographiques est montrée par la figure IV-14.

Les directions  $\alpha_1$  et  $\alpha_3$  s'éloignent des axes lorsque la température décroît.

Une discontinuité importante ( $16^\circ$ ) apparaît à la température de transition, 260K, définissant ainsi deux intervalles distincts.

Ces angles évoluent quasi-linéairement dans un même intervalle, une rupture de pente apparaît à la température de transition. La pente de ces courbes d'évolution est plus accusée dans la zone de température supérieure à celle de transition, ceci caractérise **une différence de comportement dans ces deux domaines**.



*Figure IV-14: variation des angles formés par les directions de dilatation principales ( $\alpha_1, \alpha_3$ ) avec les axes cristallographiques ( $a$  et  $c$  respectivement) en fonction de la température.*

La discontinuité d'évolution à la transition apparaît beaucoup plus importante que celle observée en variation de pression ( $3^\circ$ ).

De plus, les directions de compressibilité principale s'éloignent des axes lorsque la pression augmente (Rahal, 1993).

Il existe une différence de comportement en variation de température et en variation de pression.

### • Amplitudes de dilatation principale

L'évolution des amplitudes de dilatation principale  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et de la dilatation volumique  $\alpha_v$  (figure IV-15) montre aussi clairement l'existence de **deux comportements différents de part et d'autre de la transition**.

Si ces amplitudes décroissent légèrement avec la température jusqu'à la transition, l'amplitude de dilatation  $\alpha_2$  croît après la transition.

Cet accroissement de la valeur de  $\alpha_2$ , qui devient plus élevée que celle de  $\alpha_1$  à basse température, implique que l'expansion volumique  $\alpha_v$  apparaît plus importante à 140K qu'à haute température.

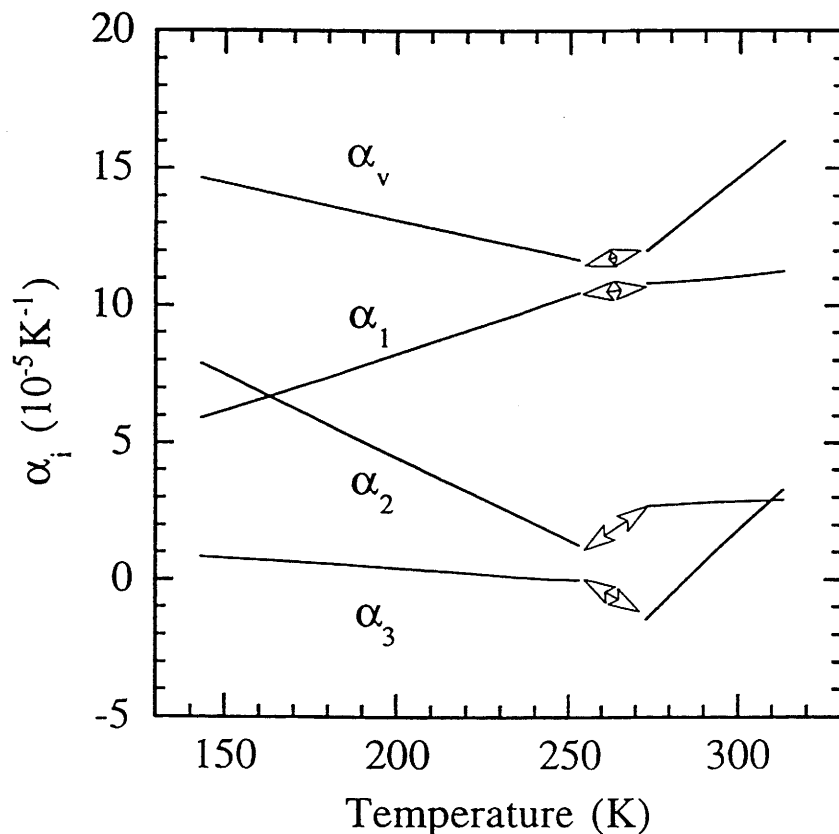


Figure IV-15: évolution des amplitudes de dilatation principale et de la dilatation volumique pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

Le **module volumique** ( $\alpha_v^{-1}$ ) a été reporté comme un paramètre d'analyse pertinent (Rahal, 1993) et correspond à l'énergie nécessaire au système pour qu'il se déforme.

Sa valeur augmente de 5700K (310K) à 7760K (270K) mais décroît de 7730K (240K) à 7127K (140K). L'énergie requise pour la déformation du cristal s'avère plus importante à température ambiante qu'à 140K.

Ce comportement apparaît différent de celui du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> pour lequel le module volumique croît dans cette même gamme de température de 4850K (220K) à 6600K (140K).

Il convient de noter que dans ce dernier cas, il n'a pas été possible, par manque de données, d'utiliser un paramétrage convenable dans un domaine supérieure à la température de transition; il faut alors apprécier avec précaution le résultat de ce paramétrage et donc cette différence de comportement entre ces deux sels dont l'évolution globale des paramètres apparaît néanmoins identique.

Ce comportement s'avère aussi différent de celui induit par une contrainte de pression.

Le caractère fortement **anisotrope** de ce sel aux conditions ambiantes est montré par le rapport des amplitudes de dilatation principale ( $\alpha_i/\alpha_1$  avec  $i=1,2,3$ ) égal respectivement à (1: 0,26: 0,10).

Cette anisotropie est proche de celle adoptée par le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> (1: 0,23: 0,08). Ce rapport d'amplitude n'évolue que très peu jusqu'à 273K (1: 0,25: 0,13) mais apparaît différent après la transition (1: 0,12: 0,0) à 253K.

A 140K, lorsque l'axe b devient la direction d'expansion privilégiée, l'anisotropie reste importante et est caractérisée par le rapport 1: 1,30: 0,15.

La direction  $\alpha_3$  n'est pas une direction de forte évolution, la contraction selon l'axe moléculaire est évidemment faible.

**La dilatation semble être d'abord effective dans le rapprochement intracolonnaire des molécules de ET (lorsque la température est supérieure à 260K) puis dans le rapprochement des colonnes de ET (basse température).**

### **IX-Conclusion à l'étude des sels $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X (X=AuBr<sub>2</sub>, Ag(CN)<sub>2</sub>).**

Les propriétés structurales de la phase  $\alpha'$  à basse température ont été obtenues dans la maille double avec grande précision, cela n'avait pas été possible lors de l'étude à haute pression de ce même sel (Rahal, 1993) et lors de l'étude à basse température ou haute pression du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> (Chasseau, 1993) en raison de la faiblesse des intensités de surstructure

**La transition cristalline à haute température du sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> a été mise en évidence et se traduit par le passage d'une maille P2/c (a, b, c) à une maille P2<sub>1</sub>/c (a, 2b, c) à 260K.**

**De ce point de vue, la transition apparaît semblable à celle se produisant à haute pression pour ce sel; les phases basse température et haute pression sont les mêmes.**

**Cependant, la dilatation thermique montre un comportement des cristaux différent par effet de température et par application de pression. Elle montre aussi des différences de comportement entre les sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> et  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> en variation de température.**

**A basse température, comme à haute pression, le caractère 1D de ce sel est moins prononcé. Si l'application de pression minimise la dimérisation, le refroidissement l'accentue.**

**A basse température, le désordre des extrémités éthyléniques observé à haute température diminue fortement.**

**La transition cristalline s'accompagne d'une différenciation des deux cations indépendants qui portent alors des charges différentes. Cette localisation des charges, partielle à 120K, pourrait être totale à très basse température et effective à 7K, température de la transition de Spin Peierls.**





## CHAPITRE V

### Evolution structurale du sel (d8-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,6D<sub>2</sub>O à basse température

La série des sels de ET chlorés a été initiée dans le contexte des sels à anions occupant un faible volume. Leur cristallisation ne s'est avérée possible qu'en présence d'eau. A ce jour, quatre sels différents sont issus de ce processus:

- (1) ET<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>,2H<sub>2</sub>O (Rosseinsky, 1988);
- (2) ET<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O (Shibaeva, 1988);
- (3) (d8-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,6D<sub>2</sub>O (Rosseinsky, 1993) et (3)' ET<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>,6H<sub>2</sub>O (Inoue, 1990).
- (4) ET<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>,5,H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (Mori, 1993)

Les sels isostructuraux (3) et (3)' ont été étudiés simultanément par deux groupes de recherche, le sel deutéré a été obtenu dans l'objectif initial d'examiner son comportement structural à basse température par diffraction des neutrons, cela n'a pu être effectué en raison de la non disponibilité des appareils de mesure.

Nous présentons dans ce chapitre l'étude du comportement structural à basse température du sel deutéré (d8-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 6D<sub>2</sub>O par diffraction des rayons X.

| système                              | (1)<br>triclinique              | (2)<br>monoclinique | (3)   (3)'<br>orthorhombique | (4)<br>triclinique |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------|
| groupe d'espace                      | P $\bar{1}$                     | P2/b                | Pcca                         | P $\bar{1}$        |
| a(Å)                                 | 11,214(2)                       | 6,684(5)            | 32,575(3)   32,621(1)        | 10,235(2)          |
| b(Å)                                 | 13,894(2)                       | 14,38(1)            | 6,709(1)   6,720(3)          | 15,466(3)          |
| c(Å)                                 | 15,924(2)                       | 17,20(3)            | 14,854(2)   14,894(6)        | 7,643(1)           |
| $\alpha(^{\circ})$                   | 94,74(1)                        | 109,1               | 90   90                      | 98,28(2)           |
| $\beta(^{\circ})$                    | 109,27(1)                       | 90                  | 90   90                      | 98,01(2)           |
| $\gamma(^{\circ})$                   | 97,03(1)                        | 90                  | 90   90                      | 86,11(1)           |
| V(Å <sup>3</sup> )                   | 2304(1)                         | 1616(5)             | 3246(1)   3264(3)            | 1184(4)            |
| morphologie<br>des cristaux          | plaquettes<br>rectangulaires    | aiguilles fines     | aiguilles épaisses           | plaquettes         |
| R(%)                                 | 4,5                             | -                   | 4,7   7,4                    | 4,1                |
| Rw(%)                                | -                               | -                   | 5,5   9,5                    | -                  |
| conductivité<br>(Scm <sup>-1</sup> ) | 700                             | 50                  | 40   90                      | 70                 |
| Transition<br>Supraconducteur        | 100-150K<br>oui<br>(10kbar, 5K) | 20K<br>non          | 150-170K   120K<br>non       | 170K<br>non        |

*Tableau V-1: données structurales et propriétés physiques relatives à la série des sels de ET chlorés.*

## I- Propriétés physiques du sel $(d8-ET)_4Cl_2, 6D_2O$ .

### a-Propriétés de transport.

La conductivité du sel (3) est constante de 300K à environ 160K puis décroît avec la température.

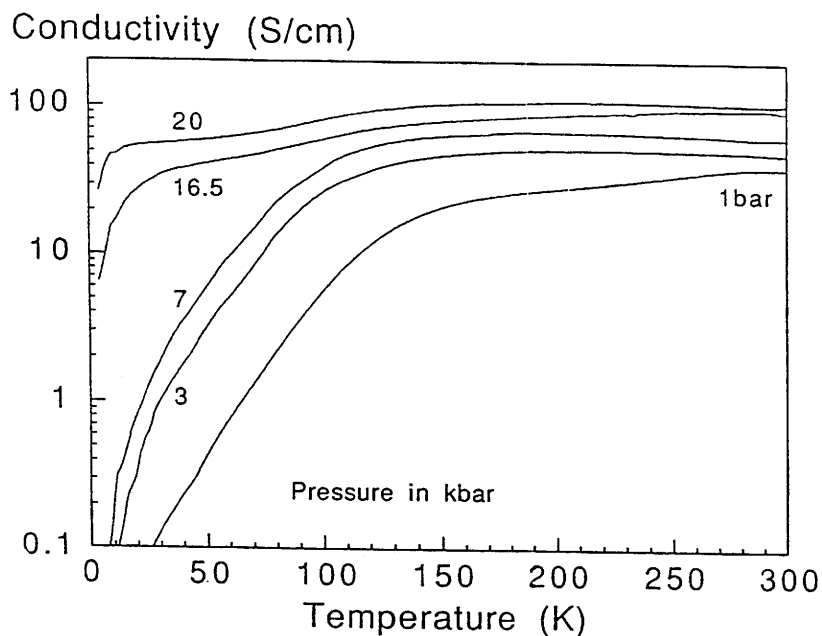


Figure V-1: évolution de la conductivité du sel  $(d8-ET)_4Cl_2, 6D_2O$  avec la température à plusieurs pressions (Rosseinsky, 1993).

Le comportement de 300K à 160K correspond à celui d'un **semi-métal** alors qu'à basse température il correspond à celui d'un **semi-conducteur** dont l'énergie d'activation a pour valeur maximale 30meV à 100K.

La valeur de la conductivité du sel deutéré, (3), est plus faible que celle de son homologue hydrogéné, (3)'.

L'application d'une pression sur le sel (3) augmente la valeur de sa conductivité et diminue la température de transition. A une pression de 24kbar, la conductivité de ce sel est environ trois fois supérieure à celle obtenue aux conditions ambiantes.

Tous les sels chlorés sont **métalliques ou semi-métalliques** aux conditions ambiantes et subissent une **transition de type Métal-Isolant à basse température** (tableau V-1).

Le sel (1) présente l'une des conductivités la plus élevée des sels ET et environ dix fois supérieure à celle des autres sels chlorés. L'application d'une **pression** sur ce sel

élimine la transition Métal-Isolant et permet l'apparition d'un **domaine supraconducteur** de point critique 10kbar et 5K. On ne retrouve pas cette caractéristique dans les trois autres sels chlorés.

Le sel (2) reste métallique jusqu'à très basse température au contraire des trois autres sels qui possèdent des températures de transition supérieures à 100K.

### **b-Pouvoir thermoélectrique.**

Le pouvoir thermoélectrique (le long de l'axe *b*) décroît jusqu'à une valeur minimale faiblement négative atteinte vers 160K, température qui correspond à la transition précédemment signalée.

Il augmente alors faiblement jusqu'à la température la plus basse atteinte dans la mesure (40K).

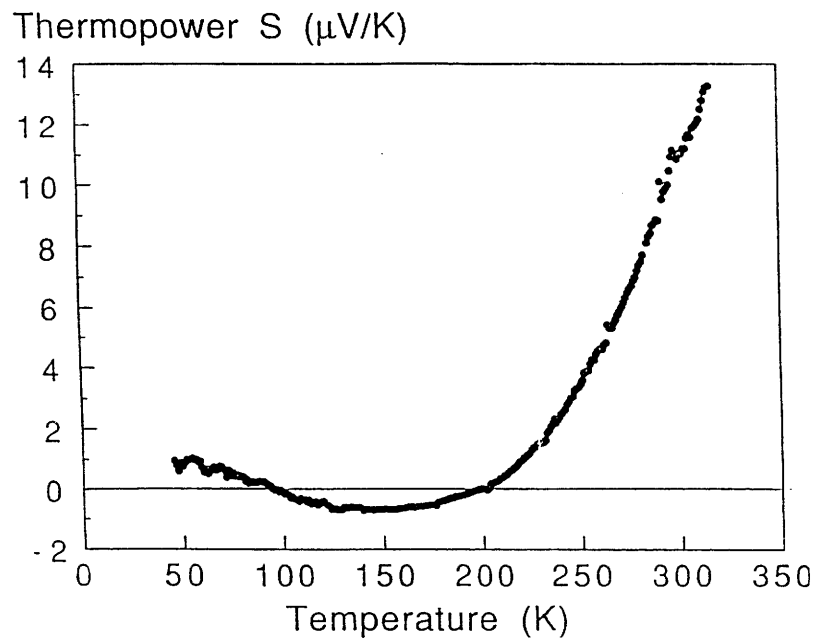


Figure V-2 pouvoir thermoélectrique du sel  $(d8\text{-ET}_4)\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$  (Rosseinsky, 1993).

La décroissance, linéaire de 300K à 250K, traduit le comportement semi-métallique.

### **c-Susceptibilité magnétique.**

La valeur de la susceptibilité magnétique est faible à température ambiante et le reste jusqu'à environ 150K, elle augmente alors graduellement jusqu'à environ 50K puis fortement en dessous de cette température.

L'évolution de la susceptibilité à une température inférieure à 50K obéit à une loi de Curie-Weiss de constante  $\theta$  égale à -4K.

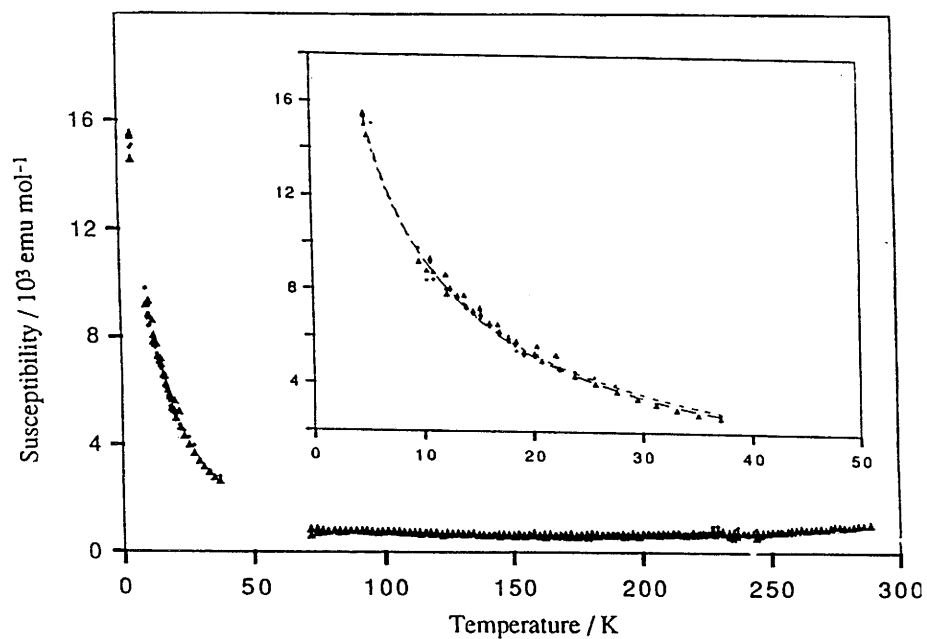


Figure V-3: susceptibilité magnétique statique du sel  $(d8-ET)_4Cl_2 \cdot 6D_2O$  (Rosseinsky, 1993).

## II-Caractérisation de la phase basse température.

### a-Aspect expérimental

L'investigation structurale du sel  $d_8\text{-ET}_4\text{Cl}_2,6\text{D}_2\text{O}$  à basse température a été conduite en deux étapes:

- **de 298K à 18K** sur diffractomètre Huber 3 cercles équipé de l'appareillage à refroidissement à l'Hélium:

L'évolution des paramètres de maille a été suivi par réchauffement de 18K à 293K en quinze points; cinq déterminations de maille par refroidissement avaient été réalisées au préalable pour atteindre la température de collecte des intensités diffractées (18K). A la suite de ce cycle de température, le cristal a présenté des fractures visibles au microscope; leur présence explique les valeurs élevées des écarts types sur les paramètres cristallins.

Des problèmes de stabilité de température n'ont pas permis une mesure complète dans de bonnes conditions, la température variant de 18K à 40K. Le froid n'étant par la suite plus réalisé, cette investigation a dû être stoppée. Ces problèmes techniques se sont avérés être induits par une contamination de l'hélium par des impuretés.

Toutefois, nous avons pu mettre en évidence la présence de **réflexions de surstructure en ( $a^*$ ,  $b^*/2$ ,  $c^*$ )**.

La structure dans la maille double ( $a\ 2b\ c$ ) est très faiblement résolue ( $R=16\%$ ) et la structure moyenne dans la maille simple ( $a\ b\ c$ ) n'est pas satisfaisante (distances intramoléculaires incohérentes). Nous ne présenterons pas ces résultats dans ce travail.

De cette campagne de mesure nous retiendrons essentiellement **l'évolution de la maille cristalline en variation de température (298-18K) et l'existence des réflexions de surstructure**.

*C. J. Kepert ("The Royal Institution of Great Britain") a montré que les réflexions de surstructure étaient déjà fortes vers 120K. Nous avons donc conduit la suite de l'investigation par refroidissement à l'azote.*

*Nous avons alors réalisé cette investigation à l'université de Cardiff (Pays de Galles) dans le laboratoire du Professeur M. Hursthouse.*

- **de 298K à 110K** sur diffractomètre Nonius 4 cercles équipé d'un système à jet d'azote (Oxford Cryo System) et d'un détecteur surfacique de type C.C.D (Charge Coupling Detector).

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des réflexions de surstructure de 200K à 110K par refroidissement et par réchauffement.

Nous avons réalisé les collectes des intensités diffractées dans la maille double à 110K pour deux cristaux différents. La qualité des résultats obtenus est la même dans les deux cas, ces cristaux se sont révélés faiblement maclés.

### **b-Mise en évidence de la transition cristalline.**

**Nous avons constaté la présence de réflexions de surstructure correspondant au doublement du paramètre de maille  $b$  à basse température.**

Nous avons alors suivi l'évolution, par refroidissement et réchauffement, de l'intensité d'une centaine de réflexions de surstructure ( $a^*$ ,  $b^*/2$ ,  $c^*$ ).

La figure V-4 représente l'évolution de l'intensité de trois réflexions d'intensité respectivement forte, moyenne et faible.

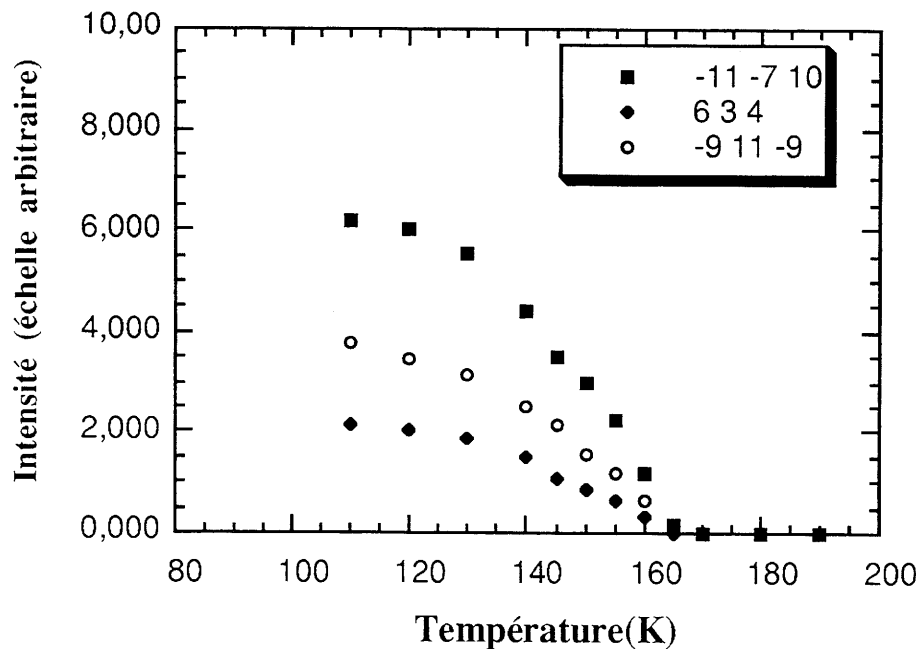


Figure V-4: évolution de l'intensité de trois réflexions de surstructure avec la température en refroidissement et réchauffement (point confondus).

Cette évolution est représentative des observations issues de l'évolution de toutes les réflexions suivies:

**-l'évolution par refroidissement ou réchauffement est identique**, aucune hystérèse n'est observée.

**-la température d'apparition et de disparition des réflexions correspondant au doublement de maille est d'environ 165K.**

Cette valeur correspond à la température de changement de propriétés de conduction issue de la courbe de conductivité (160K).

**-à 110K, les intensités des réflexions de surstructure sont proches des intensités des réflexions principales.**

L'essentiel de l'évolution se réalise en environ 40K: elle est quasi-linéaire de 165K à 130K puis s'infléchit pour évoluer beaucoup plus faiblement. Cette évolution est plus rapide que pour les sels  $\alpha'$  (chapitre III).

La structure mesurée à 110K reflétera donc bien l'évolution structurale issue du doublement de maille.

Remarque: une représentation en  $I/I_{\max}=f(T/T_c)$ , où  $I_{\max}$  est estimée à partir des courbes précédentes, montre une évolution continue dont la pente est plus élevée que celle prévue par le modèle du champ moléculaire.

### c-Données expérimentales à 110K.

La structure cristallographique à 110K a été résolue par le programme SHELX86 (Sheldrick, 1986) et affinée par le programme SHELX76 (Sheldrick, 1976).

| (d8-ET) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 6D <sub>2</sub> O |                          |                        |               |
|----------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Température: 110K                                        |                          |                        |               |
| Classe cristalline                                       | orthorhombique           | <u>Nb. réflexions:</u> |               |
| Groupe d'espace                                          | Pnca                     | Pour la maille         | 85            |
| Nb. ET/maille                                            | 16                       | Mesurées               | 19841         |
| Nb. ET indép.                                            | 2                        | Indépendantes          | 4838          |
| a(Å)                                                     | 32,411(4)                | Observées (utilisées)  | 3158          |
| b(Å)                                                     | 13,283(3)                | Paramètres affinés     | 349           |
| c(Å)                                                     | 14,656(2)                | I/ $\sigma$ (I)        | 3             |
| V(Å <sup>3</sup> )                                       | 6309(4)                  | R <sub>int</sub> (%)   | 5,0           |
| D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )                     | 1,808                    | R                      | 6,4           |
| F(000)                                                   | 3464                     | $\omega$ R             | 6,1           |
| Dimensions (mm <sup>3</sup> )                            | 1,4x0,4x0,2              | Observations:          | cristal maclé |
| $\lambda$                                                | Mo K $\alpha$ (0,71069Å) |                        |               |
| $\mu$ (mm-1)                                             | 1,162                    |                        |               |

Tableau V-2: données relatives à l'étude structurale du sel (d8-ET)<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub>, 6D<sub>2</sub>O à 110K.

Les atomes d'hydrogène des entités ET ont été placés en position théorique. Ceux des molécules d'eau ont été fixés sur les atomes d'oxygène à une distance de 1,0Å dans les directions trouvées aux conditions ambiantes sur carte de densité.

\* Remarque sur le groupe d'espace:

Les conditions de présence caractéristiques du groupe d'espace ont été déterminées à l'aide des données mesurées à 110K et conduisent au groupe d'espace **Pnca** pour la maille double. C'est un groupe non usuel, issu du groupe Pbcn par permutation des axes, qui a été choisi pour faciliter la comparaison avec les données aux conditions ambiantes.

|        | (dg-ET) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , 6D <sub>2</sub> O |             |
|--------|----------------------------------------------------------|-------------|
|        | Haute température - <b>165K</b> -Basse température       |             |
| Maille | a b c                                                    | a 2b c      |
| 0kl    | l=2n                                                     | k+l=2n      |
| h0l    | l=2n                                                     | l=2n        |
| hk0    | h=2n                                                     | h=2n        |
| h00    | (h=2n)                                                   | (h=2n)      |
| 0k0    | non                                                      | (k=2n)      |
| 00l    | (l=2n)                                                   | (l=2n)      |
| Groupe | <b>Pcca</b>                                              | <b>Pnca</b> |

*Tableau V-3 conditions de présence des réflexions dans le sel (dg-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 6D<sub>2</sub>O de part et d'autre de la transition.*



#### IV- Structure cristallographique: caractères généraux.

##### a- Aux conditions ambiantes (Rosseinsky, 1993).

L'unité asymétrique du sel  $(d8-ET)_4Cl_2 \cdot 6D_2O$  comprend une entité ET et une molécule d'eau en position générale ainsi qu'une molécule d'eau et un atome de chlore sur un axe de symétrie.

Les structures des sels (1), (2) et (4) sont respectivement bâties à partir de 3, 1 et 1,5 entités ET indépendantes.

L'organisation structurale des sels deutéré et hydrogéné (Inoue, 1990) sont strictement identiques.

Les autres sels de constitution chimique voisine (tableau V-1) présentent des mailles cristallines et des arrangements structuraux différents.

L'arrangement structural est classique: les entités **ET forment des colonnes identiques d'axe d'empilement  $\underline{c}$** , ces colonnes forment des **feuillets parallèles au plan  $\underline{bc}$** . Les feuillets de cations sont séparés par des feuillets d'anions (figure V-5).

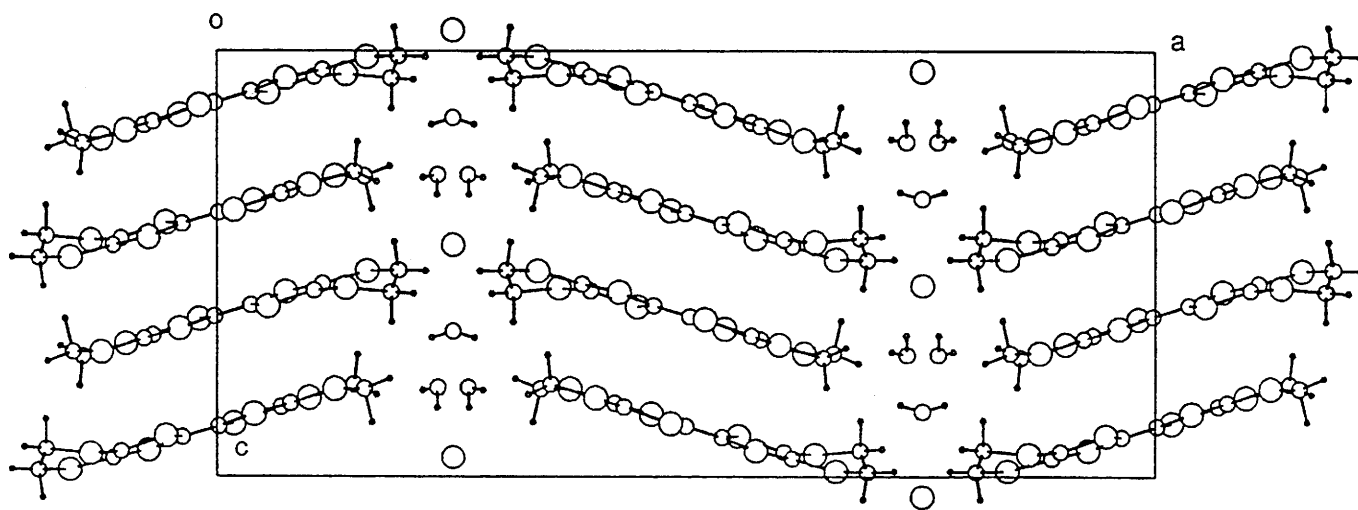
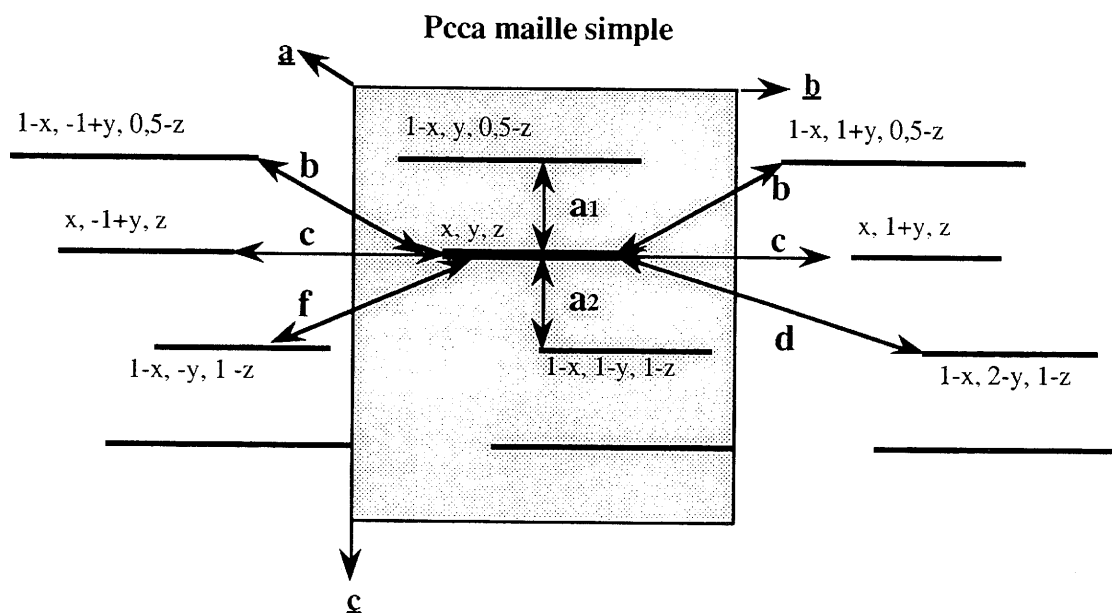


Figure V-5: projection de la maille cristalline du sel  $(d8-ET)_4Cl_2 \cdot 6D_2O$  selon l'axe  $\underline{b}$ .

Des **interactions S-S fortes** sont créés entre ET appartenant à une même colonne de même qu'entre ET de colonnes voisines donnant un **caractère fortement 2D** à ce sel.

Le mode d'empilement des cations ET au sein des colonnes diffère des autres sels chlorés.

Les feuillets de cations dans la maille simple définissent six interactions entre entités ET différentes notées **a1**, **a2**, **b**, **c**, **d** et **f**:



*Figure V-6 vue schématique d'un feuillet conducteur.*

*Nomenclature des interactions indépendantes entre entités ET définies dans la maille  $a b c$  et des opérations de symétrie reliant ces entités.*

Les atomes de chlore et d'oxygène tissent un **réseau anionique bidimensionnel** par l'intermédiaire de liaisons à caractère hydrogène et des contacts Cl-O très courts.

Ce caractère ne se retrouve pas dans les autres sels chlorés: les atomes de chlore et d'oxygène développent des chaînes infinies dans le sel (4) et des motifs anioniques finis dans les sels (1) et (2).

#### **b- Basse température (110K).**

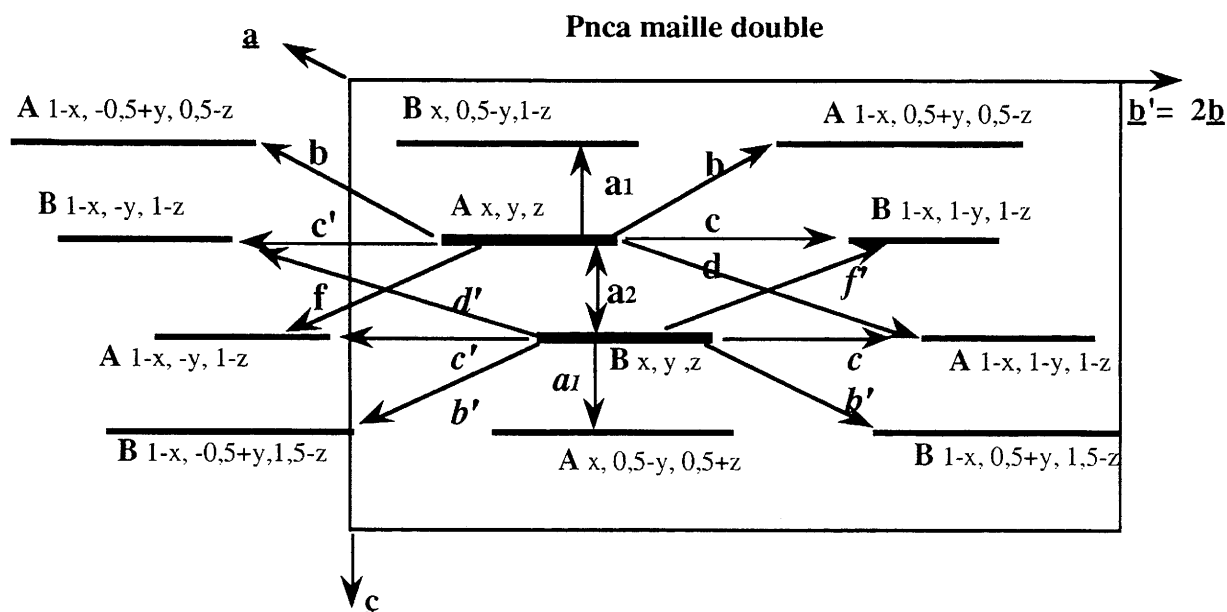
**L'unité asymétrique est double de la précédente:** elle contient deux entités ET, notées **A** et **B**, deux molécules d'eau en position générale et deux autres ainsi que deux atomes de chlore sur un axe de symétrie.

Les colonnes de ET sont alors formées par l'alternance **...ABAB...**. Les différentes colonnes et les feuillets demeurent identiques entre eux.

**L'arrangement structural global demeure identique dans la maille double.**

Les colonnes sont toujours régies par l'alternance  $a1$ ,  $a2$ : il n'y a pas création d'un troisième type d'empilement.

Le nombre d'interactions indépendantes définies dans la maille double est de **dix**, aux six précédentes s'ajoutent  $c'$ ,  $b'$ ,  $d'$  et  $f'$ .



*Figure V-7: vue schématique d'un feuillet conducteur.  
nomenclature des interactions indépendantes entre entités ET définies dans la  
maille  $a\ 2b\ c$  et des opérations de symétrie reliant ces entités.*

## V- Evolution des conformations moléculaires.

### a- Les entités ET.

#### 1-Agitation thermique.

Aux conditions ambiantes, les entités ET sont affectées d'une **fort désordre des extrémités éthyléniques**. Il se caractérise par des longueurs de liaisons C-C extrémales très inférieures à celles attendues ( $1,381\text{\AA}$  et  $1,389\text{\AA}$ ) et des coefficients d'agitation thermique équivalents anormalement élevés ( $B_{eq} > 10\text{\AA}^2$ ).

Cette très forte agitation thermique est aussi présente dans le sel chloré (4) mais atténuée dans les sels chlorés (1) et (2).

A 110K, les coefficients B<sub>eq</sub> ( $<2,8\text{\AA}^2$ ) correspondent aux valeurs attendues pour cette température, les longueurs de liaisons des extrémités sont plus proches des valeurs théoriques. Les deux extrémités de l'entité B ainsi que l'une de l'entité A sont presque ordonnées.

**Le désordre observé aux conditions ambiantes est donc d'origine dynamique.**

Cette mise en ordre des extrémités éthyléniques à basse température a été aussi observée dans le sel chloré (1) (Hébrard, 1996) et les sels  $\alpha'$ .

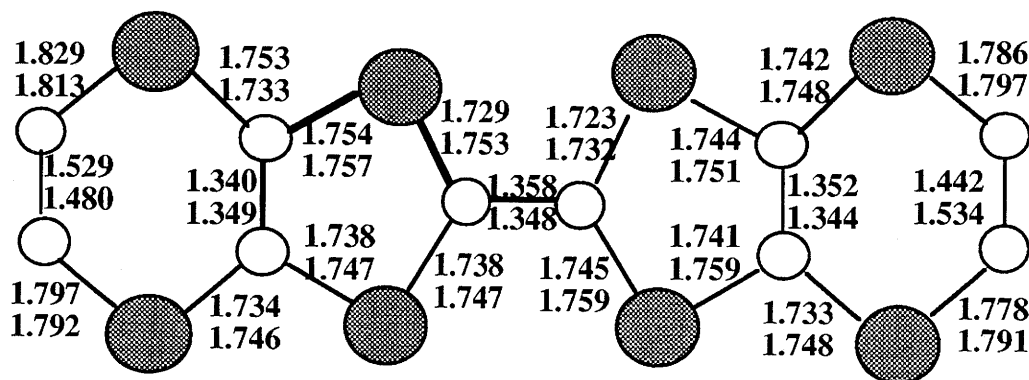


Figure V-8: longueurs de liaisons à basse température (110K) des entités A et B respectivement.

Les écarts types obtenus sont inférieurs à  $0,008\text{\AA}$  pour les liaisons S-C et de l'ordre de  $0,010\text{\AA}$  pour les liaisons C-C.

## 2-Planéité.

Nous rappelons le plan moyen est défini par les six atomes centraux. L'entité ET n'est pas plane, les écarts au plan moyen des atomes centraux expriment cette déformation dès les conditions ambiantes ( $\approx 0,04\text{\AA}$ ). A basse température, les entités ET sont faiblement plus planes (écarts au plan moyen  $\approx 0,03\text{\AA}$ ).

Les facteurs  $\chi^2$  ne peuvent être utilisés ici pour apprécier cette évolution étant donné que les écarts types ne sont pas identiques.

### 3-Charge portée.

**Aux conditions ambiantes**, la présence d'une seule entité indépendante implique que **tous les cations portent une charge identique**.

La méthode développée au chapitre II donne une valeur de la charge portée par chaque entité de 0,42; cette valeur est cohérente puisque au regard de la stoechiométrie, la valeur de cette charge est égale à  $1/2^+$  et que la charge calculée est estimée avec une précision de l'ordre de  $0,1e^-$ .

**A 110K**, l'existence de deux cations indépendants laisse la possibilité d'une charge portée différente pour chacun.

La méthode de détermination de la charge portée (chapitre II) par chaque entité ET indépendante peut être appliquée ici car les conditions de précision sont remplies:  $R < 8\%$  et écarts types inférieurs à  $0,01\text{\AA}$ .

| <b>110K</b> | a     | b     | c     | d     | $\delta$ | <b>charge</b> |
|-------------|-------|-------|-------|-------|----------|---------------|
| <b>A</b>    | 1,358 | 1,734 | 1,744 | 1,346 | 0,77     | <b>0,60</b>   |
| <b>B</b>    | 1,348 | 1,748 | 1,753 | 1,346 | 0,80     | <b>0,38</b>   |

*Tableau V-4: calcul de la fraction des charges portées par chacun des cations à 110K.*

Il est satisfaisant de noter que la somme des charges calculées correspond à la charge théorique (0,98 pour 1).

Les moyennes a, b, c apparaissent différentes pour les entités A et B. Le calcul de la charge conduit à des valeurs différentes pour **A** et **B** mais dans la limite de précision.

**Une localisation partielle des charges intervenant à basse température peut être suspectée.**

Cette évolution est **en accord avec le passage d'un état semi-métallique à un état semi-conducteur à basse température.**

La similitude de l'évolution avec celle des sels  $\alpha'$  peut être notée:

-dans les phases  $\alpha'$ , la succession des entités ET portant des charges identiques, égales à  $1/2^+$ , est remplacée par la succession d'entités ET portant des charges différentes suivant l'alternance de charges égales à  $1/3^+$  et  $2/3^+$  (chapitre IV).

-ici, la succession des entités ET portant des charges identiques, égales à  $1/2^+$ , est remplacée par la succession d'entités ET portant des charges différentes suivant l'alternance de charges égales à environ  $0,4^+$  et  $0,6^+$

## 2-Motif anionique.

Les atomes d'oxygène et les atomes de chlore sont aussi affectés d'une forte agitation thermique aux conditions ambiantes ( $B_{eq} > 6 \text{ \AA}^2$ ). Ces derniers en sont dépourvus à 110K et leurs coefficients d'agitation thermique équivalents sont conformes à ceux attendus à cette température ( $B_{eq} < 2 \text{ \AA}^2$ ).

L'un des deux atomes d'oxygène en position particulière conserve une forte agitation à basse température ( $B_{eq} > 7 \text{ \AA}^2$ ).

## VI- Evolution de l'arrangement structural.

### a- Interactions intracolonne.

Deux modes de recouvrement sont définis par l'empilement des ions ET. Le tableau V-5 rapporte les critères  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $d$ ,  $\Delta x$  et  $\Delta y$  (chapitre III).

| Interactions     | $\theta$ (°) | $\varphi$ (°) | $d$ (Å) | $\Delta x$ (Å) | $\Delta y$ (Å) |
|------------------|--------------|---------------|---------|----------------|----------------|
| <b>a1 à 293K</b> | 0,0          | 0,0           | 3,69    | 1,99           | 0,41           |
| <b>a1 à 110K</b> | 1,7          | 5,5           | 3,63    | 1,83           | 0,39           |
| <b>a2 à 293K</b> | 32,0         | 8,4           | 3,68    | 0,48           | 2,16           |
| <b>a2 à 110K</b> | 30,4         | 7,9           | 3,60    | 0,48           | 2,08           |

Tableau V-5: mode d'empilement, évolution avec la température.

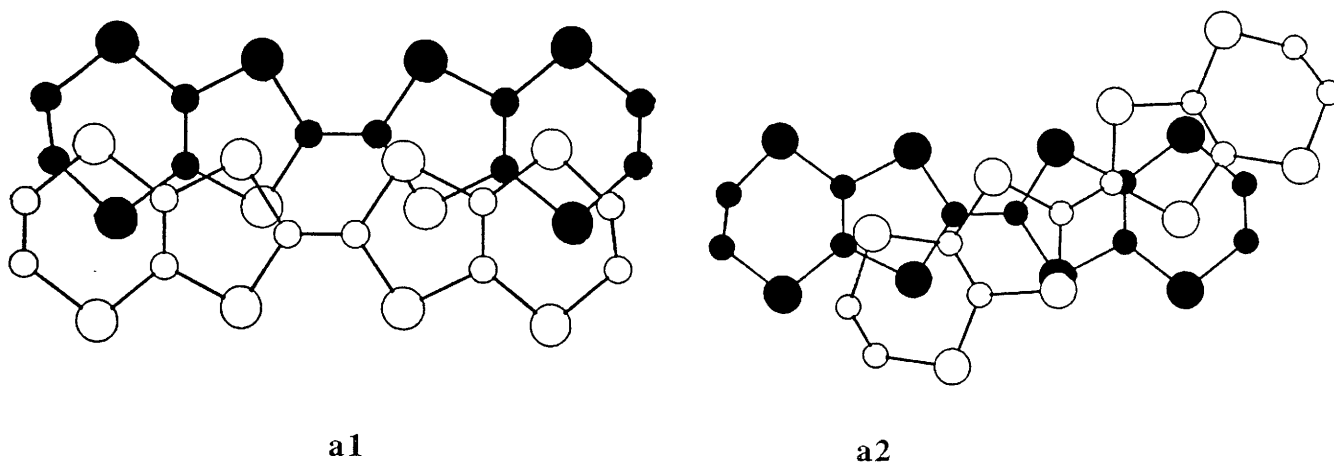


Figure V-9: modes d'empilement dans le sel  $(d8-ET)_4Cl_2, 6D_2O$ .

Les deux entités définissant l'interaction **a1** à température ambiante se déduisent l'une de l'autre par un centre de symétrie.

Elles sont strictement parallèles. Les valeurs des décalages et des angles sont voisins de ceux rencontrés dans l'interaction intracolonne **faible** du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  mais les entités sont beaucoup plus proches dans le sel chloré.

**A basse température, le doublement de la maille rend ces deux cations indépendants**, ils ne se déduisent plus l'un de l'autre par une opération de symétrie et les angles formés par leurs axes ou leurs plans moyens ne sont plus nuls.

A 110K, les valeurs des décalages axiaux n'évoluent que peu et la distance moyenne diminue sensiblement.

Les paramètres définissant l'interaction **a2** sont proches de ceux définissant l'interaction intracolonne la plus **forte** dans les sels  $\alpha'$ . La distance  $d$  apparaît cependant plus courte ici de même que le décalage  $\Delta y$  est moins prononcé.

L'évolution à basse température semble faible, la distance  $d$  diminue néanmoins de façon significative.

**La dimérisation intracolonne générée par la différence des deux types d'empilement demeure dans la maille double à 110K.**

### **b-Interactions intercolonnes.**

Le tableau V-6 rapporte les distances courtes entre atomes de soufre de colonnes voisines ainsi que les angles formés par les directions S-S et le plan moyen de l'entité ET.

Nous rappelons que des angles proches de zéro conduisent à des interactions antiliantes.

Les interactions de **type b**, entre ET dont les axes moléculaires forment un angle de l'ordre de  $30^\circ$ , sont constituées par des distances relativement longues et des angles favorables. **Ces interactions sont faibles et à caractère liant.**

A basse température, ces interactions se renforcent par une diminution significative des distances courtes. La différenciation entre  $b$  et  $b'$  introduite par le doublement de la maille cristalline ne semble pas induire un écart significatif entre ces deux interactions à 110K.

Les interactions de **type c** correspondent à des angles proches de zéro, défavorables à de très fortes interactions. Par contre, les distances S-S sont courtes et favorables à de fortes interactions.

A basse température, les atomes se rapprochent sensiblement et la moyenne des six distances courtes évolue significativement de 3,68Å à 3,63Å pour c' et 3,61Å pour c.

A 110K, les interactions **c et c'** apparaissent différentes, une irrégularité dans les interactions intercolonnes est ainsi introduite par le doublement de maille.

Les interactions de **type d** sont nulles, les entités ET correspondantes étant trop éloignées. Il n'y a pas, même à 110K, de distances S-S inférieures à 1,2 fois la somme des rayons de Van der Waals.

Les interactions de **type f** correspondent à des valeurs d'angle très favorables et des distances relativement courtes. **Ces interactions sont fortes et à caractère liant.**

A basse température, les distances S-S diminuent et leur moyenne décroît de 3,83Å à température ambiante à 3,81Å pour f et 3,78Å pour f' à basse température. Les interactions f et f' apparaissent faiblement différentes à 110K.

| Interactions | 293K                                                                                    | 110K                                                                                    |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>b</b>     | 4,046 (54,9)                                                                            | 3,938 (53,2)                                                                            |
| <b>b'</b>    | idem b                                                                                  | 3,969 (53,2)<br>4,026 (51,1)                                                            |
| <b>c</b>     | 3,951 (5,8)<br>3,466 (4,0)<br>3,468 (4,6)<br>3,892 (7,3)<br>3,578 (11,1)<br>3,476 (9,9) | 3,892 (7,9)<br>3,492 (6,1)<br>3,346 (6,4)<br>3,839 (8,1)<br>3,582 (12,1)<br>3,434 (9,8) |
| <b>c'</b>    | idem c                                                                                  | 3,932 (8,1)<br>3,384 (6,2)<br>3,533 (6,0)<br>3,880 (7,8)<br>3,528 (11,9)<br>3,503 (9,7) |
| <b>d</b>     | non                                                                                     | non                                                                                     |
| <b>d'</b>    | non                                                                                     | non                                                                                     |
| <b>f</b>     | 4,054 (52,3)<br>3,709 (57,1)<br>3,858 (58,0)<br>3,729 (64,5)                            | 4,034 (52,3)<br>3,675 (58,1)<br>3,909 (58,4)<br>3,618 (65,3)                            |
| <b>f'</b>    | idem f                                                                                  | 4,024 (51,0)<br>3,686 (57,1)<br>3,773 (57,4)<br>3,655 (63,2)                            |

Tableau V-6: distances S-S (Å) courtes entre ET appartenant à des colonnes voisines et angles (°) formées entre la direction S-S et le plan moléculaire.

Les écarts types sont inférieurs à 0,004Å.



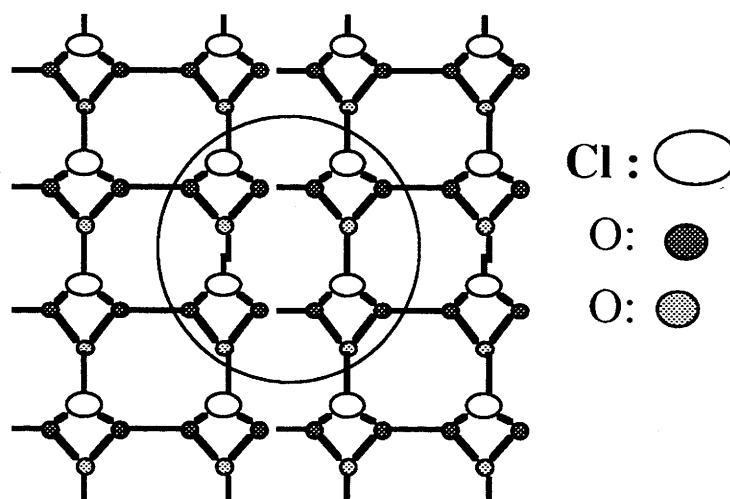
Le sel  $(d8-ET)_4Cl_2 \cdot 6D_2O$  comprend donc à la fois des interactions intracolonne et intercolonnes fortes, le **caractère bidimensionnel** de ce sel est **fortement prononcé**.

**A basse température, ces interactions se renforcent.**

A 110K, l'existence de deux entités indépendantes introduit une **différenciation** de certaines interactions, cependant ces changements apparaissent relativement faibles.

### c-Le réseau anionique.

La figure V-10 représente schématiquement le réseau anionique, la figure V-11 montre le motif anionique qui se répète par translation pour donner ce réseau.



*Figure V-10: vue schématique du réseau anionique dans le sel  $(d8-ET)_4Cl_2 \cdot 6D_2O$ .  
(dessin sans respect de l'échelle)*

Les atomes de chlore et d'oxygène tissent **un réseau bidimensionnel** parallèle à  $bc$ . Les distances Cl-O et O-O sont, en effet, très inférieures à la somme des rayons de van der Waals et cohérente avec des liaisons de type hydrogène (figure V-11). Les positions obtenues pour les atomes d'hydrogènes sont cohérentes avec ces interactions, nous ne discutons pas des valeurs des distances et des angles faisant intervenir ces atomes en raison de la faible précision de leur détermination.

A basse température, le motif se contracte significativement et **une très faible dissymétrie** est introduite par le doublement du nombre d'entités indépendantes.

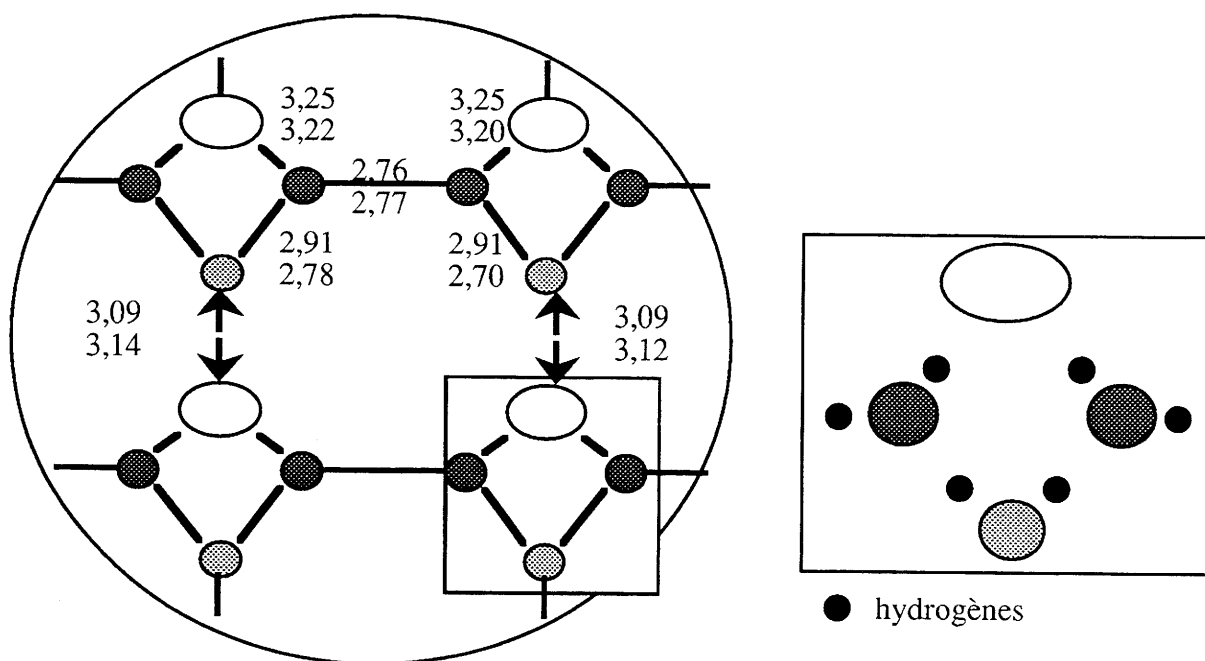


Figure V-11: vue schématique d'un détail du réseau anionique et du motif anionique; distances inter atomiques à température ambiante et 110K.

Par ailleurs, il n'y a pas de liaisons de type hydrogène entre les extrémités des cations et le motif anionique.

Par contre, les atomes de chlore développent à 110K des distances courtes avec certains atomes de soufre des entités ET.

Les deux entités **A** et **B** forment des contacts S-Cl également courts (3,48Å et 3,47Å respectivement).

Les autres sels chlorés ne développent pas de réseau anionique bidimensionnel. Ce caractère est rare dans les sels de ET.

## VII- Evolution des couplages électroniques.

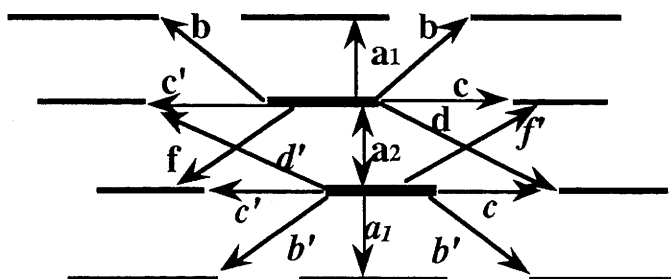
### a-Intégrales de transfert.

Nous avons calculé les intégrales de transfert aux conditions ambiantes et à 110K en base double- $\zeta$ .

| Interactions  |    | 293K | 110K |
|---------------|----|------|------|
| Intracolonne  | a1 | 148  | 148  |
|               | a2 | 70   | 76   |
| Intercolonnes | b  | 30   | 36   |
|               | b' | 30   | 40   |
|               | c  | -80  | -100 |
|               | c' | -80  | -80  |
|               | d  | 0    | 0    |
|               | d' | 0    | 0    |
|               | f  | 207  | 223  |
|               | f' | 207  | 205  |

Tableau V-7: valeurs des intégrales de transfert (meV) du sel  $ET_4Cl_2, 6D_2O$ .

Rappel de la nomenclature adoptée:



• **Aux conditions ambiantes**, les couplages électroniques confirment l'analyse structurale:

-les interactions intracolonne sont élevées mais irrégulières; l'existence d'**une forte dimérisation intracolonne de rapport 2:1** rappelle les sels  $\alpha'$ .

-les interactions intercolonnes (c, c') entre entités coplanaires sont négatives et de valeur comparable à l'interaction intracolonne la plus faible. Ce caractère est tout à fait analogue dans les sels  $\alpha'$ .

-les interactions intercolonnes entre entités d'axes parallèles f et f' ont les valeurs les plus élevées. **Ces interactions intercolonnes sont plus fortes que les interactions intracolonne et confirment le caractère 2D de ce sel.**

Ces fortes interactions intercolonnes liantes n'existent pas dans les sels  $\alpha'$ . Elles se trouvent dans le sel chloré (1) mais alors les interactions intracolonne sont presque nulles.

-les interactions d et d' sont nulles, les entités ET correspondantes sont trop éloignées.

Bien que possédant un caractère 2D prononcé, ce sel a aussi une tendance à la dimérisation, l'interaction  $f$  est en rapport 2 avec la moyenne des interactions voisines.

- **A basse température:**

**-les valeurs des couplages varient très faiblement.** La très faible influence d'un refroidissement de 293K à 110K sur les valeurs des couplages électroniques a été aussi observée dans les sels  $\alpha'$ , le sel (1) et les sels  $\text{ET}_3\text{CuX}_4$  (voir troisième partie).

**-la différenciation des interactions  $i$  et  $i'$  induite par le dédoublement de la maille cristalline ne provoque pas, à 110K, une irrégularité supplémentaire importante.**

La différence entre  $b$  et  $b'$  n'est pas significative (4meV) et celles entre  $f$  et  $f'$  d'une part et  $c$  et  $c'$  d'autre part est faible (20meV) mais est en accord avec le changement de propriétés de conduction.

La valeur du paramètre  $\Delta$  est intéressante (annexe III). Elle exprime la différence d'environnement et donc la différence des charges portées par chaque entité.

Aux conditions ambiantes, elle est nulle entre les entités **A** et les entités **B**. Elle devient égale à 60meV à 110K. Cette évolution est cohérente avec l'existence d'une localisation des charges à basse température.

Cette valeur de  $\Delta$  correspond aussi à la différence des valeurs de  $\Delta$  entre 293K et 120K dans les sels  $\alpha'$  pour lesquels la localisation des charges a été estimée du même ordre de grandeur au regard des longueurs de liaisons.

**La localisation des charges peut expliquer le passage de l'état semi-métallique à l'état semi-conducteur.**

### **b-Structure de bande.**

La structure de bande aux conditions ambiantes est celle d'un **semi-métal** (figure V-11). La surface de Fermi correspondante montre le caractère **bidimensionnel** de ce sel.

La surface de Fermi forme une figure symétrique qui peut se superposer à elle même par simple translation, on parle de vecteur de "nesting" (noté  $q_1$  sur la figure). La présence d'un tel vecteur préfigure une éventuelle instabilité électronique et la possibilité d'une transition de phase.

Pour le sel (d8-ET) $_4$ Cl $_2$ , 6D $_2$ O, la direction du vecteur de "nesting" correspond à l'axe b. La structure de bande du sel (d8-ET) $_4$ Cl $_2$ , 6D $_2$ O aux conditions ambiantes permet donc de prévoir la transition de phase caractérisée par l'apparition des réflexions en ( $a^*$ ,  $b^*/2$ ,  $c^*$ ).

La structure de bande calculée à basse température est analogue à celle calculée aux conditions ambiantes et en désaccord avec les propriétés physiques.

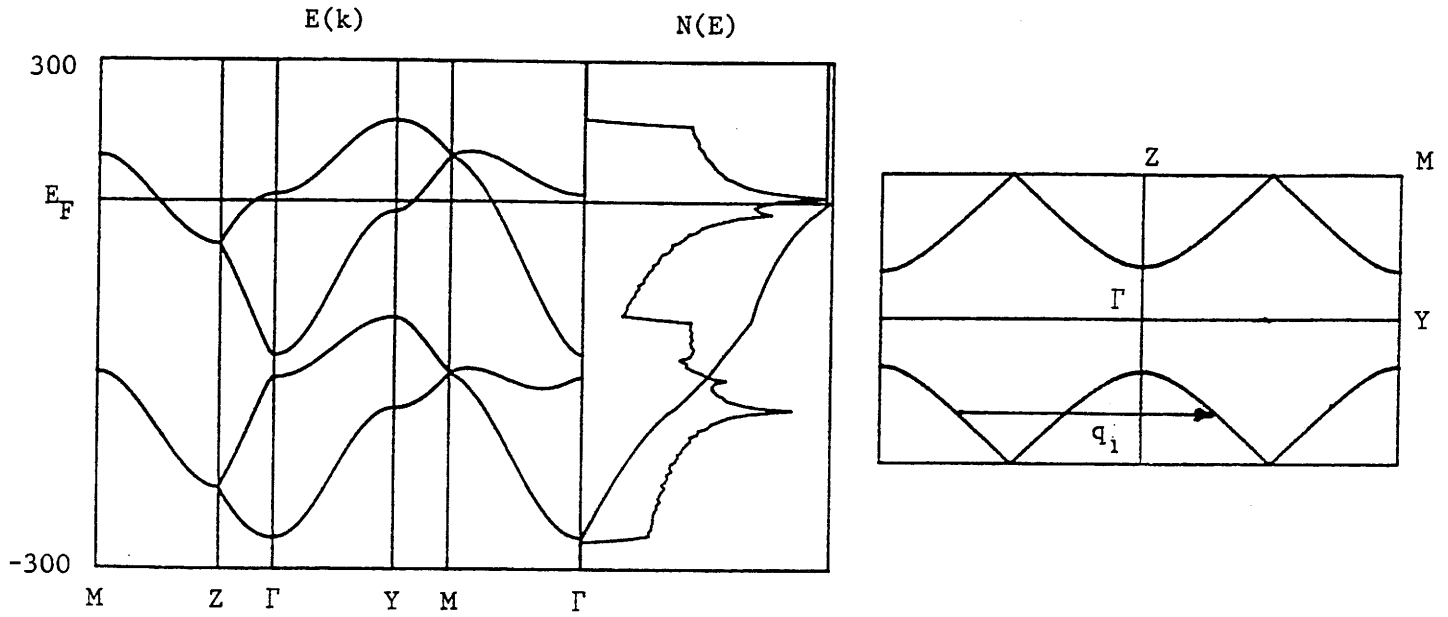


Figure V-12: structure de bande et surface de Fermi du sel (d8-ET) $_4$ Cl $_2$ , 6D $_2$ O aux conditions ambiantes.

# **VIII- Effet de la température sur la maille cristalline du sel (dg-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>O.**

## **a-Evolution des paramètres de maille de 293K à 18K.**

Les valeurs obtenues en montée ou en descente de température ne sont pas significativement différentes, confirmant la réversibilité déjà notée sur les évolutions des intensités (voir V-III).

| Température (K) | <i>par réchauffement</i> |           |            |                    | <i>par refroidissement</i> |
|-----------------|--------------------------|-----------|------------|--------------------|----------------------------|
|                 | a(Å)                     | b(Å)      | c(Å)       | V(Å <sup>3</sup> ) | V(Å <sup>3</sup> )         |
| 18              | 32,385(23)               | 6,635(10) | 14,552(12) | 3127(10)           | 3132(12)                   |
| 38              | 32,403(20)               | 6,639(9)  | 14,567(11) | 3134(9)            |                            |
| 58              | 32,390(19)               | 6,638(8)  | 14,560(10) | 3130(8)            |                            |
| 78              | 32,400(20)               | 6,642(9)  | 14,575(11) | 3136(9)            |                            |
| 98              | 32,399(20)               | 6,644(8)  | 14,593(10) | 3141(8)            |                            |
| 114             | 32,400(17)               | 6,650(8)  | 14,615(10) | 3149(8)            | 3141(10)                   |
| 135             | 32,435(16)               | 6,662(7)  | 14,637(9)  | 3163(7)            |                            |
| 155             | 32,437(16)               | 6,676(7)  | 14,661(8)  | 3175(7)            |                            |
| 173             | 32,424(19)               | 6,689(9)  | 14,683(10) | 3185(9)            |                            |
| 195             | 32,441(19)               | 6,690(9)  | 14,711(10) | 3193(9)            |                            |
| 215             | 32,464(20)               | 6,669(9)  | 14,721(10) | 3193(9)            | 3187(11)                   |
| 235             | 32,467(17)               | 6,682(8)  | 14,761(10) | 3202(8)            |                            |
| 253             | 32,470(15)               | 6,695(7)  | 14,783(9)  | 3214(7)            |                            |
| 273             | 32,498(20)               | 6,705(7)  | 14,808(11) | 3226(8)            |                            |
| 293             | 32,497(20)               | 6,722(9)  | 14,826(10) | 3238(8)            |                            |
|                 |                          |           |            |                    | 3244(9)                    |

*Tableau V-8: évolution des paramètres de maille avec la température et du volume par refroidissement et réchauffement du sel (dg-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>O.*

On rappelle que l'axe a correspond à l'alternance entre plans d'anions et plans de cations, l'axe b aux espaces intercolonnes au sein d'un même feuillet et l'axe c aux axes des colonnes de cations.

Les valeurs des variations relatives,  $\frac{\Delta i}{i \Delta T}$ , calculées sur tout le domaine examiné sont proches de celles obtenues pour les sels de ET déjà étudiés à basse température:

$$1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ pour } i=a$$

$$6,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ pour } i=c$$

$$4,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ pour } i=b$$

$$12,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ pour } i=V$$

Comme dans les sels  $\alpha'$  ou le sel (1), le **caractère fortement anisotrope** est caractérisé par une proportion des variations (intracolonnes: intercolonnes: interfeuillet) de l'ordre de (7: 5: 1).

La valeur de la variation du volume est égale à celle des phases  $\alpha'$  et faiblement supérieure à celle du sel (1). La diminution du volume de la maille par refroidissement de 293K à 18K correspond à une perte de 3,4% de sa valeur initiale (<3% pour le sel (1)).

Le figure V-12 représente les variations des paramètres, figure la température d'apparition des réflexions de surstructure et les domaines choisis pour le calcul du tenseur de dilatation.

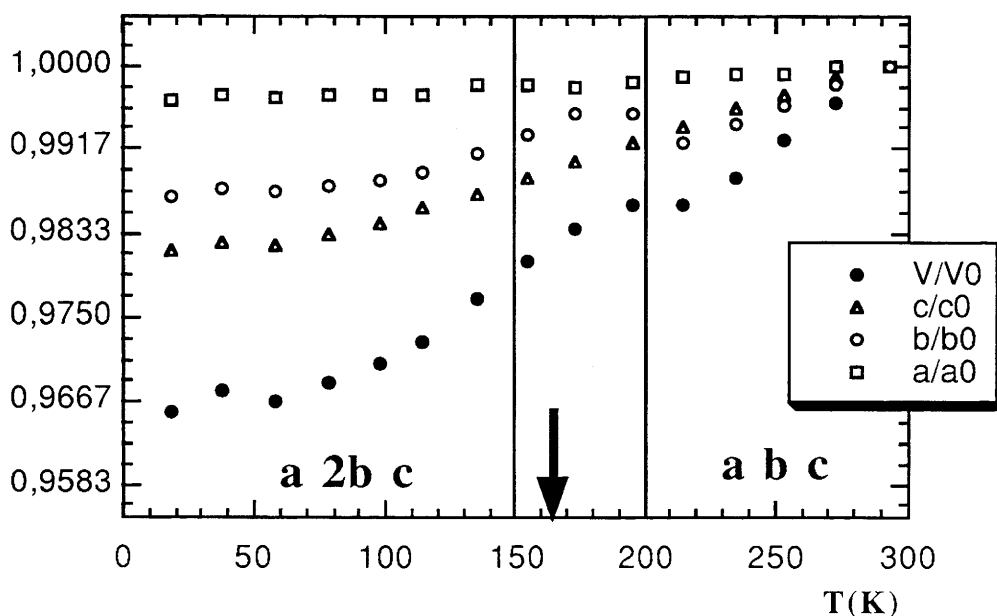


Figure V-13: évolution relative des paramètres de maille du sel  $(d8-ET)_4Cl_2 \cdot 6D_2O$  avec la température.

L'évolution apparaît linéaire de 293K à environ 200K. A cette température, une rupture de pente est nettement visible.

En dessous de 165K, l'évolution apparaît dans un premier temps linéaire avec une pente proche de celle à haute température puis un amortissement très fort contraint les paramètres à ne quasiment plus évoluer à très basse température. Cet amortissement est aussi observé pour le sel (1).

Il convient de calculer un tenseur de dilatation dans les deux domaines définis par la transition structurale caractérisée à **165K** par l'apparition des réflexions de surstructure.

Afin de tenir compte de la rupture de pente observée à **200K**, qui pourrait être liée à cette transition, les deux intervalles choisis sont **18K-150K** (7 points) et **215K-293K** (5 points).

#### b- Tenseur de dilatation.

Les équations de paramétrage sont très faiblement du second ordre dans l'intervalle haute température et faiblement dans l'intervalle basse température, nous donnons pour exemple les équations relatives à l'évolution du volume  $V$  dans ces deux intervalles respectifs:

$$293-215K: V = 3052,321 + 0,65548T - 0,00006T^2$$

$$150-18K: V = 3130,459 - 0,12743T + 0,00265T^2$$

La maille étant de symétrie orthorhombique, **les directions de dilatation principales sont confondues avec les axes cristallins.**

Les amplitudes des dilatations principales seront notées  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_c$  et la dilatation volumique  $\alpha_V$ .

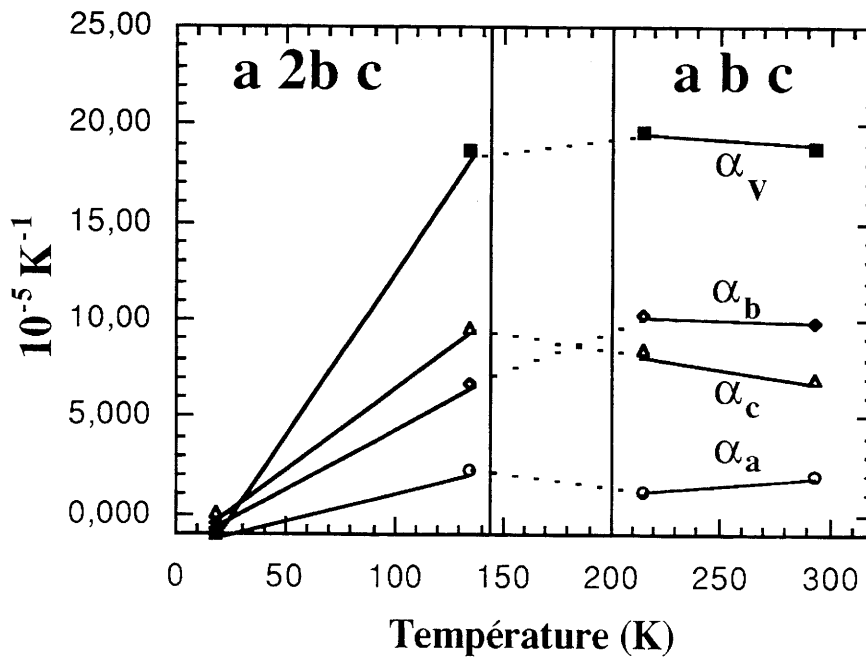


Figure V-14: évolution des amplitudes de dilatation principale et de la dilatation volumique avec la température.



On notera tout d'abord qu'un calcul du tenseur qui ne tiendrait pas compte de la transition expérimentalement observée, ne considérant alors, à tort, que l'intervalle 293-18K, aboutit à des valeurs des amplitudes de dilatation principales semblables à 293K mais dont les évolutions sont différentes.

Le tenseur du sel (1), pour lequel aucune transition structurale n'a été mise en évidence, est semblable que l'on tienne ou non compte du changement de propriétés physiques annoncé à 100K.

- L'évolution des amplitudes de dilatation de 293K à 215K est faible. La valeur de l'amplitude volumique est presque constante dans ce domaine.  $\alpha_b$  et  $\alpha_c$  évoluent sensiblement de la même valeur, cette première restant supérieure à la seconde;  $\alpha_a$  reste quasiment constante.

Les valeurs des amplitudes de dilatation immédiatement avant et après la transition sont peu différentes pour  $\alpha_a$  et  $\alpha_V$ , celles de  $\alpha_b$  et  $\alpha_c$  sont interchangeables.

- De 150K à 18K les pentes d'évolution des amplitudes de dilatation sont très importantes: les espaces intermoléculaires se contractent de moins en moins lorsque la température diminue.

Les valeurs des amplitudes sont presque nulles à 18K traduisant la fin de la contraction des paramètres.

- Le module volumique aux conditions ambiantes, égal à 5300K, est proche de celui obtenu pour les phases  $\alpha'$  et inférieurs à celui du sel (1), 6300K.

Le module volumique après la transition est égal à celui aux conditions ambiantes puis il augmente très rapidement pour signifier que, **à 18K, le cristal n'est plus compressible.**

### **IX-Conclusion à l'étude du sel (dg-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 6D<sub>2</sub>O à basse température.**

Cette étude a été réalisée en combinant diverses techniques d'approches cristallographiques récemment accessibles (diffractomètre équipé d'un cycle d'hélium fermé, diffractomètre à détecteur de type C.C.D).

**Il a été montré que le sel (dg-ET)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 6D<sub>2</sub>O (Pcca, a b c) subissait une transition structurale réversible qui se traduit par le doublement de la maille (Pnca, a 2b c) à une température de 165K qui correspond au passage d'un état semi-métallique à un état basse température semi-conducteur.**

**Cette transition s'accompagne, à 110K, d'un rapprochement global des entités sans création de forte irrégularité rendue pourtant possible par l'existence de deux fois plus d'entités indépendantes qu'à température ambiante. Le caractère 2D de ce sel est conservé à basse température.**

**Le désordre affectant les entités ET aux conditions ambiantes disparaît avec la température.**

**Par ailleurs, une localisation partielle des charges pourrait être reliée au changement de propriétés de transport.**

L'analogie du comportement de ce sel avec celui des sels  $\alpha'$  a été mis en évidence.

Les calculs de structure de bande par la méthode de Hückel se sont avérés inadaptés pour rendre compte de ce type de phénomène.

## *Troisième partie:*

### **Etude des propriétés structurales à haute pression et basse température des sels $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2$ ( $\text{Y}=\text{Br}$ ou $\text{Cl}$ )**

*L'étude des sels de BEDT-TTF comportant un anion magnétique constitue l'une des pistes récemment explorées, elle est née de l'interrogation portant sur la possible coexistence de la supraconductivité et du magnétisme dans les sels organiques. Des résultats encourageants ont été obtenus sur ce point avec notamment le sel  $\text{ET}_4\text{Fe}[(\text{C}_2\text{O}_4)_3, \text{H}_2\text{O}], \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  premier supraconducteur moléculaire magnétique ( $T_c=8,3\text{K}$ , Kurmoo, 1996,1). De nombreuses autres questions ont surgi au fur et à mesure de cette exploration qui comporte, à ce jour, une vingtaine de sels.*

*Nous nous sommes intéressés aux sels  $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2$  ( $\text{Y}=\text{Br}$  ou  $\text{Cl}$ ) qui développent des comportements complexes qu'il apparaît primordial de comprendre. Nous avons entrepris l'étude des propriétés structurales de ces sels à haute pression et basse température par diffraction X sur monocristal.*

*Nous évoquerons les raisons de ces études, leurs natures et nous discuterons des résultats obtenus.*

## - CHAPITRE VI -

### Les sels $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2$ : des propriétés remarquables.

Les mesures des propriétés physiques des sels  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  et  $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Cl}_2$  ont été réalisées au sein des laboratoires du réseau, publiées (Kurmoo, 1990 et 1993, Marsden, 1994) et confirmées par les travaux simultanés d'un autre groupe (Suzuki, 1993).

Nous consignons dans cette partie les résultats et interrogations qui ont motivé l'étude des propriétés structurales de ces sels sous contraintes de température et de pression.

#### I- Conductivité électrique.

La mesure de la conductivité électrique a été réalisée par la technique des quatre points. Seules les propriétés **le long de l'axe b**, axe d'allongement des cristaux, ont donc été mesurées.

##### a-En variation de température.

Ces sels adoptent un comportement **semi-conducteur** aux conditions ambiantes. Leur conductivité est de l'ordre de 0,7S/cm. Cette valeur est faible pour un métal organique mais élevée pour un semi-conducteur organique.

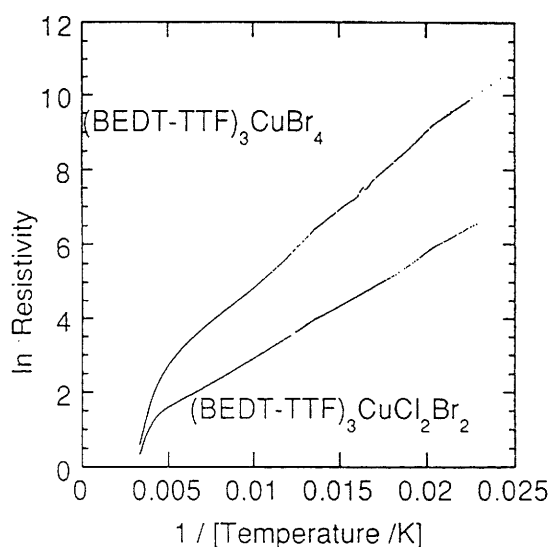


Figure VI-I: évolution de la conductivité des sels  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  et  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  en fonction de la température (Marsden, 1994).

La valeur de l'énergie d'activation est faible pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  et plus encore pour  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  (165 et 87 meV respectivement).

Aucun changement brusque de comportement n'est observé par abaissement de température à pression ambiante. Néanmoins, un faible changement de la valeur de l'énergie d'activation apparaît vers **60-50K** trahissant une **transition entre deux états semi-conducteurs**.

L'énergie d'activation est inférieure à basse température pour les deux sels (environ 30meV). Cette évolution est inhabituelle et le comportement contraire est observé pour les sels  $\alpha'$  par exemple.

### b-En variation de pression.

La mise sous pression à température ambiante produit des changements de comportements spectaculaires. Ces sels présentent en effet **le plus large changement de propriétés de conduction** de tous les conducteurs organiques: la conductivité augmente linéairement d'environ 25 S/cm par kbar jusqu'à 8kbar et atteint à 22kbar un maximum à environ **500 fois la valeur** observée à pression ambiante.

Un comportement **métallique** est atteint à partir de l'application d'une pression de 5kbar.

Ces sels sont presque métalliques (conductivités élevées, énergies d'activation faibles) aux conditions ambiantes et deviennent métalliques sous pression, vraisemblablement par une augmentation des contacts intermoléculaires.

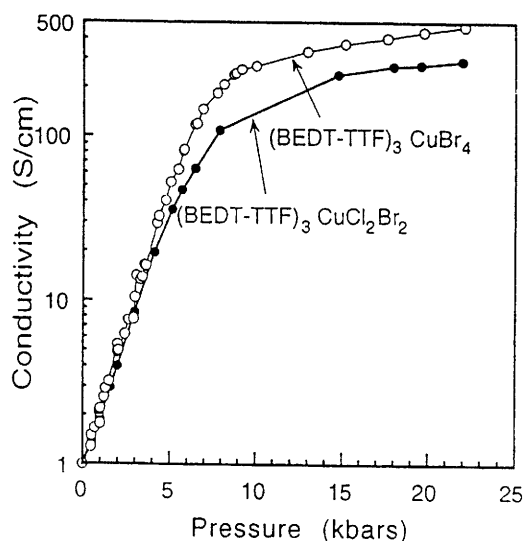


Figure VI-II: évolution de la conductivité des sels  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  et  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  en fonction de la pression à température ambiante (Kurmoo, 1993, 1).

### c-En variation de température et pression.

Le **refroidissement du cristal à pression variable** confirme l'extraordinaire augmentation de la conductivité à haute pression mais accuse aussi la transition vers un état moins conducteur à basse température décelée à pression ambiante.

Cette transition devient alors évidente à partir d'une pression supérieure à 3kbar et se caractérise par **une chute brutale de la conductivité**. La valeur de la température de transition augmente de 50-60K à pression ambiante à environ 100K à 6kbar puis décroît continûment jusqu'à 80K à 20kbar.

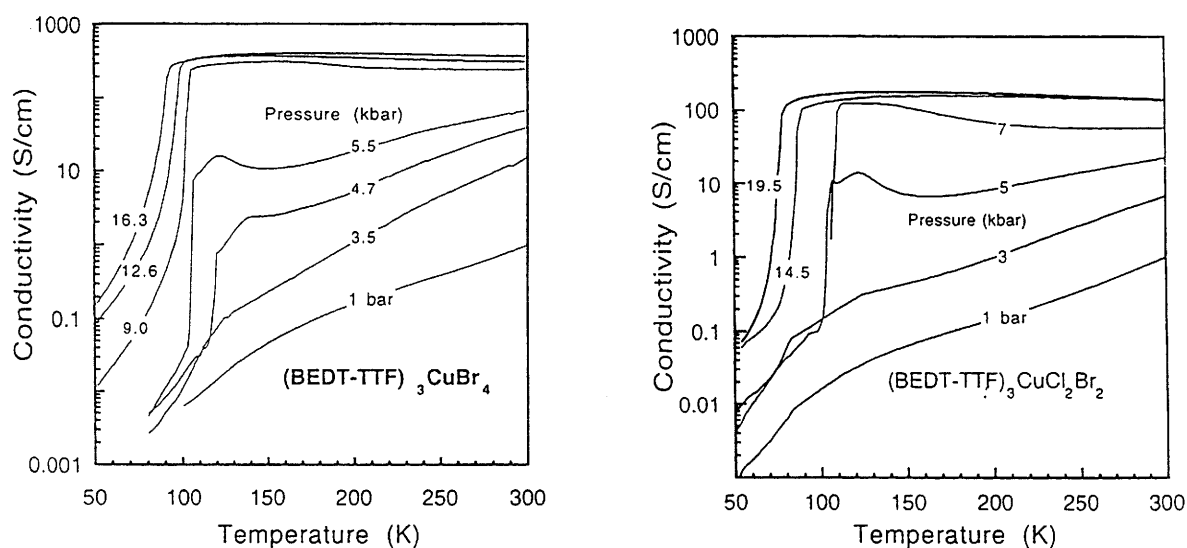


Figure VI-3: évolution de la conductivité du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  et  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  en fonction de la température à plusieurs pressions (Marsden, 1994).

### d-Le pouvoir thermoélectrique.

Il est similaire pour les deux sels: sa valeur est faible aux conditions ambiantes et décroît fortement par refroidissement. Il atteint les valeurs de  $-120$  et  $-230 \mu\text{V/K}$  vers 170K pour  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  et  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  respectivement.

Le pouvoir thermoélectrique est donc plus important pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ , comme l'est l'énergie d'activation.

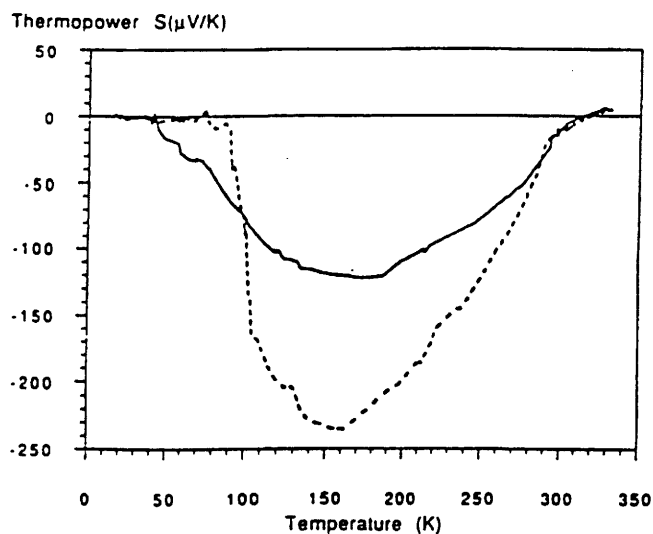


Figure VI-4: pouvoir thermoélectrique des sels  $ET_3CuBr_4$  et  $ET_3CuCl_2Br_2$  (Kurmoo, 1993, 1).

L'amplitude du pouvoir thermoélectrique est similaire à celle mesurée pour les sels  $\alpha'$  qui se comportent comme des **isolants de type Mott-Hubbard** (voir chapitre IV).

## II-Propriétés optiques:

Les spectres de réflectivité polarisée des sels présentant des ions ET cristallographiquement indépendants sont caractérisés par un nombre plus important de modes de vibration intermoléculaires des BEDT-TTF que lorsque le cristal est construit à partir d'un seul ion moléculaire.

Ceci exprime que les deux entités BEDT-TTF cristallographiquement indépendantes présentes dans ces cristaux sont différenciées en particulier par les charges qu'elles portent.

Une comparaison de leur spectre à ceux de la molécule neutre et de sels pour lesquels les **BEDT-TTF** portent des charges  $1^+$ ,  $2/3^+$  et  $1/2^+$  laisse augurer que les charges portées par les deux entités sont respectivement voisines de **0** et  **$1^+$** .

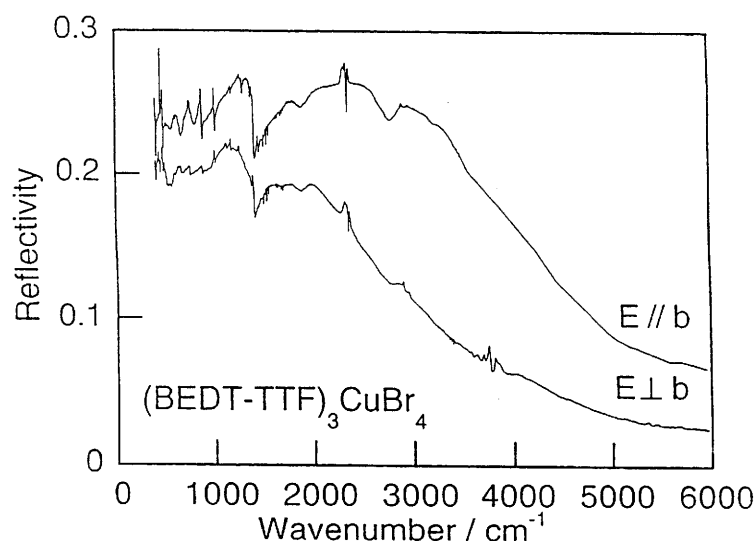


Figure VI-5: spectres de réflectivité du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  aux conditions ambiantes avec  $E//b$  et  $E\perp b$  (Marsden, 1994).

### III- Propriétés magnétiques

#### a-Susceptibilité statique.

La valeur de la susceptibilité magnétique de ces deux sels aux conditions ambiantes est semblable ( $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ uem mol}^{-1}$ ). Elle apparaît proche de celle du sel  $\text{ET}_2\text{CuCl}_4$  ( $4,0 \cdot 10^{-3}$ ) et supérieure à celle des sels  $\text{ET}_2\text{FeX}_4$  ( $1,5 \cdot 10^{-3}$ ); les susceptibilités les plus importantes étant obtenues pour les sels de formule  $\text{ET}_4\text{Fe}[(\text{C}_2\text{O}_4)_3, \text{A}], \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  ( $\text{A}=\text{K}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) avec respectivement  $14,5$  et  $16,4 \cdot 10^{-3} \text{ uem mol}^{-1}$ .

Les deux sels adoptent un comportement similaire: leur susceptibilité statique obéit à une loi de Curie-Weiss à haute température avec  $\theta=-110\text{K}$  ( $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ ) et  $-59\text{K}$  ( $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ ).

Elle **décroît brutalement** à une température de  $58-60\text{K}$  et  $53-56\text{K}$  et augmente à nouveau jusqu'à un maximum à environ  $30\text{K}$  et  $10\text{K}$  respectivement, caractérisant ainsi des interactions **antiferromagnétiques à courte distance**.

La courbe d'évolution de la susceptibilité dans le domaine des températures inférieures à  $60\text{K}$  correspond à celle simulée par le modèle QLAF (Quadratic Layer Antiferromagnet) montrant qu'il n'y a pas de contribution des spins des cations.



La **chute de susceptibilité** d'une valeur de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  uem/mol observée vers 60K a donc été interprétée comme correspondant à la **perte de la contribution des cations**.

La transition s'accompagne par un appariement des spins sur les BEDT-TTF.

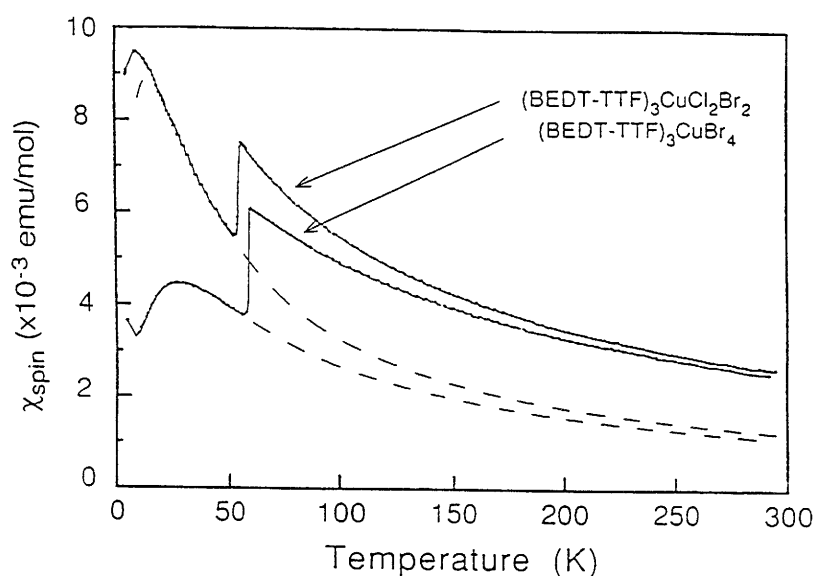


Figure VI-6 susceptibilité magnétique statique des sels  $ET_3CuBr_4$  et  $ET_3CuCl_2Br_2$ .

Les pointillés correspondent à la courbe simulée par QLAF (Kurmo, 1993, 1).

### b-Résonance Paramagnétique Electronique

L'existence d'une seule ligne sur le spectre RPE met en évidence l'existence d'un **fort couplage entre les moments des électrons de conduction et ceux de l'anion**.

C'est un résultat nouveau pour ce type de matériaux dont les propriétés magnétiques ne sont généralement que définies par la somme des deux réseaux magnétiques.

Jusqu'à présent seul le sel  $ET_3CuCl_4 \cdot H_2O$  (Day, 1992) a été reporté comme présentant une faible interaction entre les différents moments.

Les courbes d'évolution du facteur de Landé (noté g) avec la température montrent l'existence des deux zones avec des températures de **transition** proches de **60K** pour le sel  $ET_3CuBr_4$  et **50K** pour le sel  $ET_3CuBr_2Cl_2$ .

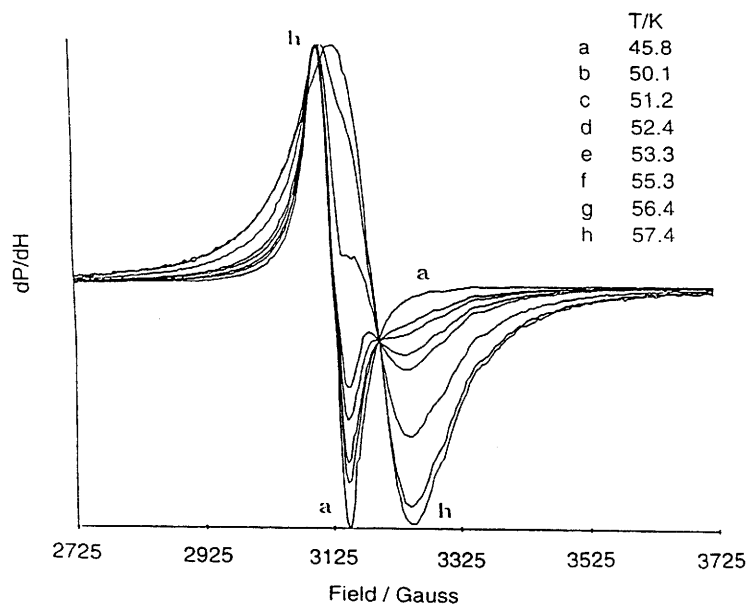


Figure VI-7: spectre de RPE de  $ET_3CuBr_4$  à différentes températures proches de la transition à basse température (Marsden, 1994).

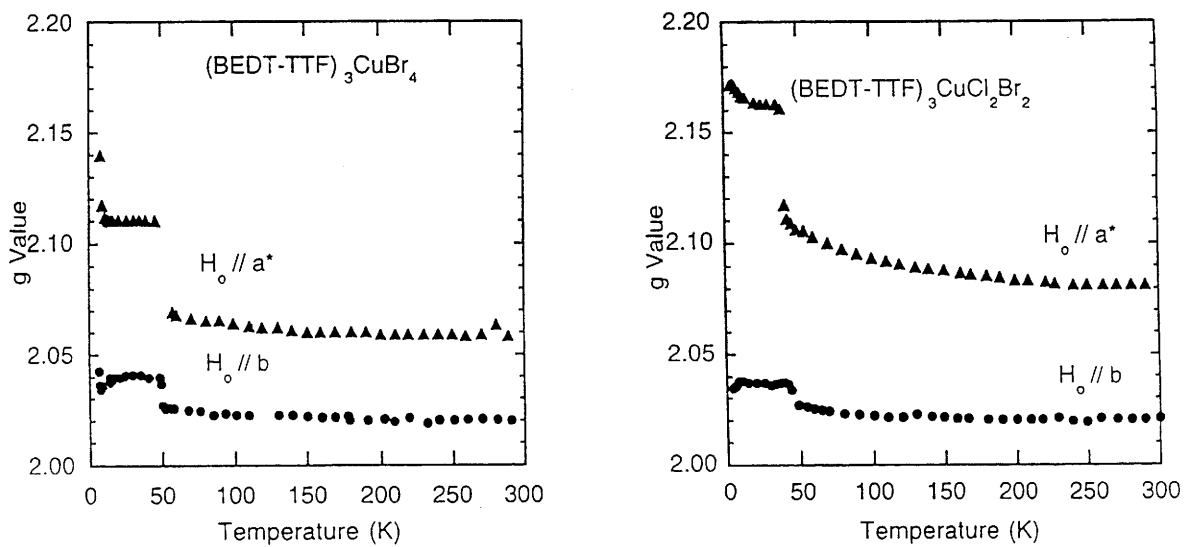


Figure VI-8: évolution avec la température des valeurs du facteur  $g$  pour les deux sels (Marsden, 1994).

Les valeurs du facteur  $g$  observées à température ambiante correspondent à une géométrie **plan carré de l'anion  $\text{CuBr}_4^{2-}$**  alors que celles observées à 30K correspondraient plutôt à une **géométrie tétraédrique** de ce motif.

La transition mise en évidence à basse température pourrait donc être **une distorsion de type Jahn-Teller de l'entité  $\text{CuBr}_4^{2-}$** .

Une telle transition ne modifie pas, a priori, le nombre d'électrons non appariés sur les entités organiques BEDT-TTF et n'explique donc pas la chute de susceptibilité. **Celle-ci pourrait être liée à un changement structural avec changement de maille.**

#### IV- Diagramme de phase:

Le diagramme de phase (figure VI-9) définit donc trois états différents: deux états semi-conducteurs et un état métallique.

La transition entre les deux états semi-conducteurs s'accompagne d'un changement des propriétés magnétiques qui a été interprété comme résultant d'une distorsion Jahn-Teller de l'anion  $\text{CuBr}_4^{2-}$ .

L'augmentation de la conductivité sous pression est suspectée comme correspondant au passage d'un état isolant de type Mott-Hubbard à un état métallique.

Nous avons conduit une série d'investigations sur **monocristal par diffraction X** permettant de connaître les informations structurales relatives aux trois domaines:

- ① structures cristallines **aux conditions ambiantes** des deux sels.
- ② étude à **basse température** du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ : suivi de la maille de 298K à 10K et structures cristallographiques de part et d'autre de la transition, à 130K et 10K.
- ③ étude à **haute pression** du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ : suivi de la maille de 1bar à 15kbar et structures cristallographiques avant (4,5kbar) et après (10kbar) la transition.

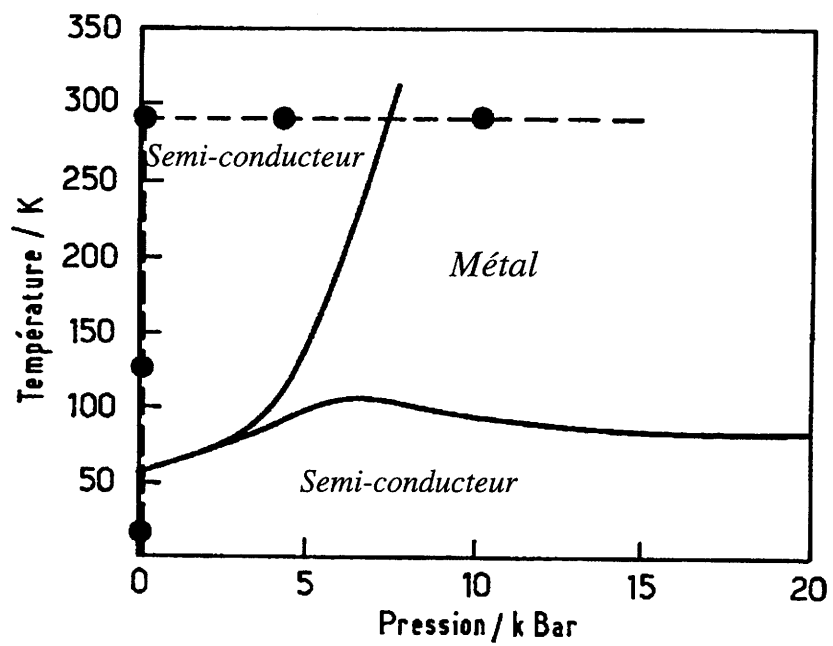


Figure VI-9 représentation schématique du diagramme de phase du sel  $ET_3CuBr_4$  et des investigations conduites: suivis de l'évolution de la maille (traits) et collectes des intensités diffractées (cercles).

## CHAPITRE VII:

### Données expérimentales relatives à l'étude des sels $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2$ .

#### I- Étude dans les conditions ambiantes des sels $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ et $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ .

Les cristaux ont été obtenus classiquement par électrocristallisation des molécules de BEDT-TTF dans une solution de benzonitrile en présence de  $(\text{R}_4\text{N})_2\text{CuBr}_2\text{Y}_2$  avec  $\text{Y} = \text{Br}$  ou  $\text{Cl}$  (1-2 $\mu\text{A}$ , 2 semaines). Ils sont opaques et se présentent sous la forme de plaquettes excessivement fines.

La bonne qualité des cristaux utilisés dans l'étude de ce sel a été établie au préalable à l'aide de clichés de diffraction.

Tous les échantillons étudiés nous ont été fournis par "The Royal Institution of Great Britain".

Les conditions de collecte, les précisions de la détermination, les mailles cristallines sont reportées dans le tableau VII-1.

Mori et coll. (1987) ont publié la structure cristallographique du sel de formule  $\text{ET}_3\text{CuBr}_3$  présentant un arrangement des cations similaire à celui des deux sels que nous étudions. Dans ce sel, les sites anioniques seraient occupés aléatoirement par des anions plans carrés  $\text{Cu}^{(\text{II})}\text{Br}_4$  et linéaires  $\text{Cu}^{(\text{I})}\text{Br}_2$ .

Nous avons utilisé les coordonnées publiées par ces auteurs comme positions atomiques initiales. La haute précision de nos résultats ne laisse pas de doute quant à l'occupation des sites anioniques. Dans le premier sel,  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ , ils sont occupés à 100% par des atomes de brome et dans le second sel, ils sont occupés à 50% par des atomes de chlore et à 50% par des atomes de brome conduisant à la formule  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ .

La faible résolution structurale (8%), la présence de chlore dans la méthode de préparation, le volume de la maille cristalline (2372 $\text{\AA}^3$ ), intermédiaire de nos résultats, et la valeur anormalement élevée de la susceptibilité rendent probable la présence de chlore dans le composé des précédents auteurs.

|                                            | <b>ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub></b> | <b>ET<sub>3</sub>CuCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></b> |
|--------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Dimensions des cristaux (mm <sup>3</sup> ) | 0,80x0,50x0,05                        | 0,40x0,20x0,03                                      |
| Système cristallin                         | monoclinique                          | monoclinique                                        |
| Groupe                                     | P2 <sub>1</sub> /c                    | P2 <sub>1</sub> /c                                  |
| a(Å)                                       | 17,001(3)                             | 16,895(3)                                           |
| b(Å)                                       | 10,140(2)                             | 10,108(4)                                           |
| c(Å)                                       | 14,178(4)                             | 14,150(3)                                           |
| β(°)                                       | 102,75(3)                             | 102,60(3)                                           |
| V(Å <sup>3</sup> )                         | 2383(2)                               | 2358(2)                                             |
| Densité calculée                           | 2,14                                  | 2,04                                                |
| Radiation                                  | Mo Kα (0,71069Å)                      |                                                     |
| Diffractomètre                             | CAD-4 Nonius                          |                                                     |
| Balayage                                   | ω-2θ                                  | ω-2θ                                                |
| θ <sub>max</sub> (°)                       | 28°                                   | 28°                                                 |
| μ (mm <sup>-1</sup> )                      | 5,063                                 | 3,434                                               |
| Critères                                   | I>3σ(I)                               | I>3σ(I)                                             |
| Nombre de réflexions:                      |                                       |                                                     |
| mesurées                                   | 7866                                  | 7988                                                |
| indépendantes                              | 6331                                  | 5416                                                |
| observées                                  | 3201                                  | 3437                                                |
| utilisées                                  | 3201                                  | 3437                                                |
| R <sub>int</sub> (%)                       | 1,1                                   | 1,7                                                 |
| Correction d'absorption                    | empirique                             | empirique                                           |
| T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>        | 0,348, 1,000                          | 0,573, 1,000                                        |
| Paramètres affinés                         | 237                                   | 237                                                 |
| S                                          | 0,95                                  | 0,97                                                |
| R(%)                                       | 3,4                                   | 3,6                                                 |
| R <sub>w</sub> (%)                         | 3,7                                   | 3,4                                                 |

*Tableau VII-1: données expérimentales relatives à l'étude des sels ET<sub>3</sub>CuX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> aux conditions ambiantes.*

Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique, seuls leurs paramètres de position ont été affinés.

## II- Étude à haute pression du sel ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub>.

### a-Mise sous pression.

En pratique, il existe trois types de cellule de pression utilisés pour les études cristallographiques à haute pression:

#### - la cellule à piston:

L'échantillon est placé dans un fluide pressé par un piston scellé lorsque la pression désirée est atteinte. La cellule doit être démontée avant tout changement de pression.

Il n'existe pas à notre connaissance d'exemples d'études structurales de matériaux organiques avec cette enceinte.

- la cellule à gaz:

L'échantillon, placé dans une enceinte de métal dépourvue de fenêtres, est continûment pressé par un gaz (Hélium par exemple). Le métal est l'aluminium qui n'absorbe pas beaucoup les rayons X mais génère des bruits de fond importants. En cas de problèmes (fissures, dépressurisation rapide...), cette cellule s'avère dangereuse et des précautions doivent être prises.

La structure du sel **TTF-TCNQ** à 4,6kbar par diffraction des neutrons a été réalisée à l'aide de cette cellule (Filhol, 1981).

- la cellule à enclumes de diamant:

L'échantillon est placé dans une cavité formée par deux enclumes de diamant qui pressent un joint métallique percé. Deux types de géométries d'investigation sont alors utilisés: soit les faisceaux incidents et diffractés passent au travers des enclumes de diamants, **Merril-Basset**, soit ils sont orthogonaux aux enclumes et passent au travers du joint réalisé alors en béryllium, **Bridgman**.

Dans le premier cas l'absorption est forte, elle est réduite pour le second.

A ce jour une investigation structurale à haute pression d'un sel de BEDT-TTF à l'aide d'une cellule de type Merrill-Basset a été reportée: l'étude du sel supraconducteur  $\kappa$ -**ET<sub>2</sub>Cu(N(CN)<sub>2</sub>)Cl** jusqu'à 11kbar (Schultz, 1993) dont la précision des structures cristallographiques est faible ( $R > 11\%$ ).

Notre groupe de recherche travail depuis déjà quelques années avec des cellules de type Bridgman, jugées plus appropriées à ce type d'études.

Des résultats de bonne qualité ont été obtenus lors de l'étude de sels de BEDT-TTF: étude du sel supraconducteur  $\kappa$ -**ET<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>** jusqu'à 13kbar (Rahal, 1993) et de la transition structurale à haute pression (8kbar) des sels  $\alpha'$ -**ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>** et  $\alpha'$ -**ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>** ( Chasseau, 1993, Rahal, 1993 ou Guionneau, 1995).

La cellule de pression de type Bridgman et le protocole expérimental ont déjà été décrits avec précision (Loumhrari, 1983). Nous rappelons ici les principales étapes de la mise sous pression:

☛ découpe à chaud du **joint de béryllium** (diamètre 3,0mm, épaisseur 0,50mm) suivi d'un marquage à chaud et à froid d'empreintes par pincement. Le perçage de la cavité est réalisé au centre de l'empreinte par électroérosion.

☛ centrage du joint sur l'enclume de diamant fixe. **La cavité de haute pression** ainsi formée a un diamètre de 0,30mm pour une épaisseur d'environ 0,35mm.

☛ taille du cristal aux dimensions adéquates, i.e. inférieures de 30% à celles de la cavité.

☛ une monocouche de  $\text{Ni(DMG)}_2$  est déposée sur l'enclume mobile par évaporation sous vide. Le film ainsi réalisé sert de **témoin de pression**, la longueur d'onde du maximum d'absorption de ce matériau variant linéairement avec la pression:

$$\Delta\lambda_{\text{nm}} \approx 4,26 \Delta P_{\text{kbar}}.$$

L'incertitude sur la pression ainsi mesurée est de l'ordre de **0,3-0,5 kbar**.<sup>1</sup>

☛ le cristal est positionné sur l'enclume mobile de façon à ce qu'**un axe cristallographique soit confondu ou presque avec l'axe de la cellule**.

En raison de la faible épaisseur du cristal, 0,01mm, il n'a pas été possible d'utiliser un film d'huile de silicone qui permet en principe un bon maintien et un facile déplacement du cristal; nous avons dû coller le cristal au centre de l'enclume mobile. L'angle d'environ 3° formé par l'axe du cristal et celui de la cellule a permis la poursuite de la préparation.

☛ l'assemblage final est effectué dans un bain de fréon qui remplit alors la cavité et servira de **transmetteur de pression**.

Une pression initiale est nécessaire afin d'éviter toute évaporation du transmetteur très volatil. La fermeture de la cavité s'est traduite par une pression de 1,2kbar.

## b-données expérimentales.

Cette étude sous pression a été considérablement gênée par le petit volume des cristaux,  $2 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3$ , et donc la faiblesse des intensités des réflexions de Bragg.

Les collectes des intensités, effectuées à 4,5kbar et 10kbar, ont été conduites sur un diffractomètre 2 cercles Stoe à géométrie d'équi-inclinaison associé à un générateur. La radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène a été utilisée ( $\lambda = 0,71069 \text{\AA}$ ).

<sup>1</sup> 1kbar=0,1GPa



Un centrage automatique des réflexions est exclu par la géométrie 2-cercles, aussi un réglage aussi parfait que possible de l'axe de zone du cristal nécessaire. Dans le cas présent, cela a été difficilement réalisable compte tenu de la faible intensité des réflexions; aussi avons nous choisi d'utiliser, pour l'étude à 10kbar, un collimateur de diamètre 0,8mm et non un collimateur de 0,5mm pour lequel les diffusions parasites issues du diamant et du béryllium sont réduites.

Les conditions de collecte adoptées à ces deux pressions sont identiques (Puissance: 55kV x 35mA, ouverture de compteur: fente horizontale et fente verticale de 2mm, balayage de type  $\omega$ ) à l'exception du collimateur.

Les profils de chaque réflexion collectée ont été examinés visuellement et l'intensité intégrée calculée à partir de cet examen.

**Les structures cristallines** ont été déterminées à partir des paramètres atomiques obtenus dans les conditions ambiantes, un examen préalable des cartes de densité (calculées en l'absence des atomes de brome) ayant confirmé la planéité de l'anion. Le nombre très faible de réflexions utilisables n'a pas permis un affinement des paramètres de chaque atome.

Un autre type d'affinement dit "**par blocs rigides**" a été choisi (logiciel Orion). Trois groupes ont été considérés comme géométriquement indéformables, l'anion plan  $\text{CuBr}_4$ , les deux cations ET; l'affinement a porté sur les 3 paramètres de position et les 3 paramètres angulaires d'orientation de chacun d'eux. Par la suite, ont été affinés les facteurs d'agitation thermique isotrope de 9 blocs formés d'atomes regroupés selon leur position dans la molécule.

L'affinement aboutit à une résolution acceptable compte tenu de ces restrictions et **les caractères généraux de ces structures seront convenablement rendus**. Nous n'aurons cependant pas accès à l'information intramoléculaire à haute pression.

**Les mesures des paramètres de maille** ont été réalisés sur un diffractomètre 3 cercles réservé aux études à basse température (Rahal, 1993).

Pour un bon suivi de l'évolution de ces paramètres, nous avons choisi un ensemble de 16 réflexions, les valeurs angulaires définissant chacune d'elles étant précisées par l'expérimentateur; 17 déterminations ont été faites dans l'intervalle 1bar, 13,5kbar.

La valeur de la pression a été vérifiée avant et après toute mesure.

Par ailleurs, **des clichés photographiques** ont été réalisés à 4,5, 6,3, 13,5 et 15kbar.

Les données expérimentales de ces investigations sont données dans le tableau VII-2.

| Contrainte                    | 4,5kbar                       | 10kbar            | 130K              | 10K               |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Dimensions (mm <sup>3</sup> ) | 0,13x0,10x0,01                |                   | 0,80x0,25x0,03    | 2,00x0,25x0,03    |
| Diffractomètres               | Stoe 2 cercles                |                   | Nonius 4 cercles  | Huber 3 cercles   |
| Système                       | monoclinique                  | monoclinique      | monoclinique      | monoclinique      |
| Groupe d'espace               | P21/c                         | P21/c             | P21/c             | P21/c             |
| a(Å)                          | 16,909(12)                    | 16,796(13)        | 16,958(6)         | 16,905(24)        |
| b(Å)                          | 10,053(16)                    | 9,960(17)         | 10,074(2)         | 10,101(32)        |
| c(Å)                          | 13,935(11)                    | 13,664(12)        | 14,038(7)         | 13,909(21)        |
| $\beta(^{\circ})$             | 102,31(3)                     | 101,35(3)         | 102,61(4)         | 102,47(4)         |
| VI(Å <sup>3</sup> )           | 2314(7)                       | 2237(8)           | 2340(3)           | 2319(15)          |
| Correction d'absorption       | non                           | non               | oui               | oui               |
| Critères d'observation:       | $I/\sigma(I) > 3$             | $I/\sigma(I) > 3$ | $I/\sigma(I) > 3$ | $I/\sigma(I) > 3$ |
| Réflexions:                   |                               |                   |                   |                   |
| mesurées                      | 6411                          | 6534              | 4064              | 4439              |
| retenues (examen par profils) | 2950                          | 3016              | -                 | -                 |
| dont indépendantes            | 2112                          | 2203              | 2062              | 3566              |
| dont observées                | 728                           | 460               | 1623              | 2806              |
| dont utilisées                | 631                           | 392               | 1602              | 2779              |
| Rint (%)                      | 4,6                           | 4,8               | 3,6               | 3,1               |
| Paramètres affinés            | 19                            | 19                | 237               | 237               |
|                               | (affinement "blocks rigides") |                   |                   |                   |
| R (%)                         | 7,7                           | 7,6               | 5,3               | 5,0               |
| Rw (%)                        | 5,8                           | 6,0               | 5,4               | 4,3               |

Tableau VII-2: données expérimentales relatives à l'étude du sel  $ET_3CuBr_4$  sous contraintes de pression ou température.

Le nombre de réflexions utilisées à 10kbar, plus faible qu'à 4,5kbar, s'explique par une perte d'intensité (chapitre IX).

### III- Études à basse température du sel $ET_3CuBr_4$ .

Les données relatives à ces études sont regroupées dans le tableau ci dessus.

Les études à basse température ont été considérablement gênées par l'existence de micro-fractures développées perpendiculairement à la direction d'allongement des cristaux fournis. Ces **micro-fractures** divisent un fait le cristal en quelques entités dont les axes de zone sont plus ou moins désorientés.

L'examen des profils des réflexions montrent que ces défauts sont présents, mais avec une faible importance, dès la température ambiante et s'accusent fortement lorsque la température s'abaisse au point d'être visibles à l'examen optique. Les trois valeurs

angulaires, particulièrement l'angle  $\nu$ , utilisées lors de la mesure de l'intensité intégrée de chaque réflexion de Bragg, sont des valeurs moyennes qui conduisent à une évaluation erronée de l'incertitude.

Le travail à basse température a été initié par une série de **clichés de diffraction** de type Weissenberg réalisée de 295K à 12K.

Un premier cristal a été étudié à température intermédiaire à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles, CAD-4 Nonius de géométrie kappa, le refroidissement étant obtenu par jet d'azote.

Les mailles cristallines ont été déterminées de **298K à 100K** à partir d'un jeu de 22 réflexions. Les intensités diffractées ont été collectées à **130K**. Le profil dédoublé de certaines réflexions laisse à penser que certaines valeurs d'intensité pourraient être biaisées.

L'évolution des paramètres de mailles a été suivi sur un deuxième cristal de **298K à 18K** à partir d'un jeu de 15 réflexions sur un diffractomètre Huber 3 cercles le refroidissement étant obtenu à l'aide d'un cryostat à détente d'hélium. Les écart types importants obtenus sur ces résultats s'expliquent par la séparation à basse température de deux entités, phénomène décrit ci-dessus.

Les intensités ont été collectées à **18K** sur ce cristal puis sur un troisième issu du même bain de cristallisation.

L'information recueillie par cette campagne de mesure s'est révélée fortement biaisée et n'a pu être utilisée.

Un quatrième cristal, issu d'un nouveau bain de cristallisation, n'a pas présenté de défaut apparent. Les intensités ont été collectées à **10K**.

Les structures ont été résolues suivant la même stratégie qu'à haute pression, cependant dans ce cas le nombre important de réflexions a permis de compléter l'affinement par blocs par un affinement des paramètres de chaque atome, donnant accès à toutes les informations structurales.

Les écarts types sur les distances interatomiques sont comparables à 10K et aux conditions ambiantes. Par contre, le plus faible nombre de réflexions (50%) et la présence probable d'intensités biaisées conduisent à une précision faible à 130K.

## - Chapitre VIII -

### Structures cristallines et évolution sous contraintes.

#### I- Caractères généraux des structures cristallographiques.

Ces deux sels sont **isostructuraux** du composé étudié par Mori et coll. (1987).

A température ambiante, la maille monoclinique contient 6 entités cationiques ET, 4 en position générale et 2 sur un centre de symétrie, et deux entités anioniques  $\text{CuBr}_4^{2-}$  centrosymétriques.

Les deux entités ET indépendantes seront respectivement nommées **A et B**.

La structure cristalline est assimilée à une **phase  $\alpha$** . Les cations forment des colonnes d'axe parallèle à la direction  $\underline{c}$  avec une alternance d'ions moléculaires A et B suivant la séquence ...**AABAAB**... . Au sein d'une colonne l'angle formé par les plans moyens des molécules A entre elles est égale à  $0^\circ$  et des molécules A avec les molécules B de  $5,3 (1)^\circ$ .

Les colonnes consécutives, homologues par le plan de glissement construisent des feuillets parallèles au plan  $\underline{bc}$  et séparés par des feuillets d'anions  $\text{CuBr}_4^{2-}$  (figure VIII-8).

Les feuillets de ET sont tels qu'un ion B ne possède que des ions de type A comme premiers voisins. La direction  $\underline{b}$  présente alors du point de vu des interactions plusieurs parcours possibles: un premier où ne sont présentes que des entités A suivant la séquence ...**AAAAAA**... un second avec l'alternance des entités B suivant la séquence ...**ABABAB**... et un troisième type ...**AABAAB**... (figure VIII-3).

Les ions A appartenant à des colonnes voisines forment un angle dièdre de  $67,09(4)^\circ$  pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  et  $67,22(4)^\circ$  pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ .

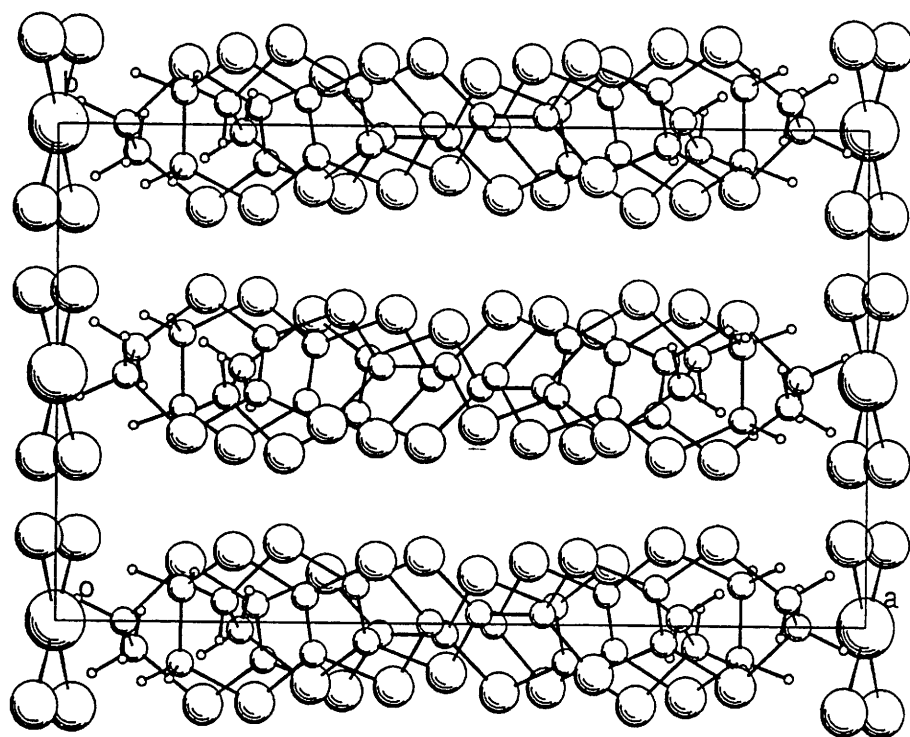


Figure VIII-1: projection de la maille du sel  $ET_3CuBr_4$  suivant  $c$

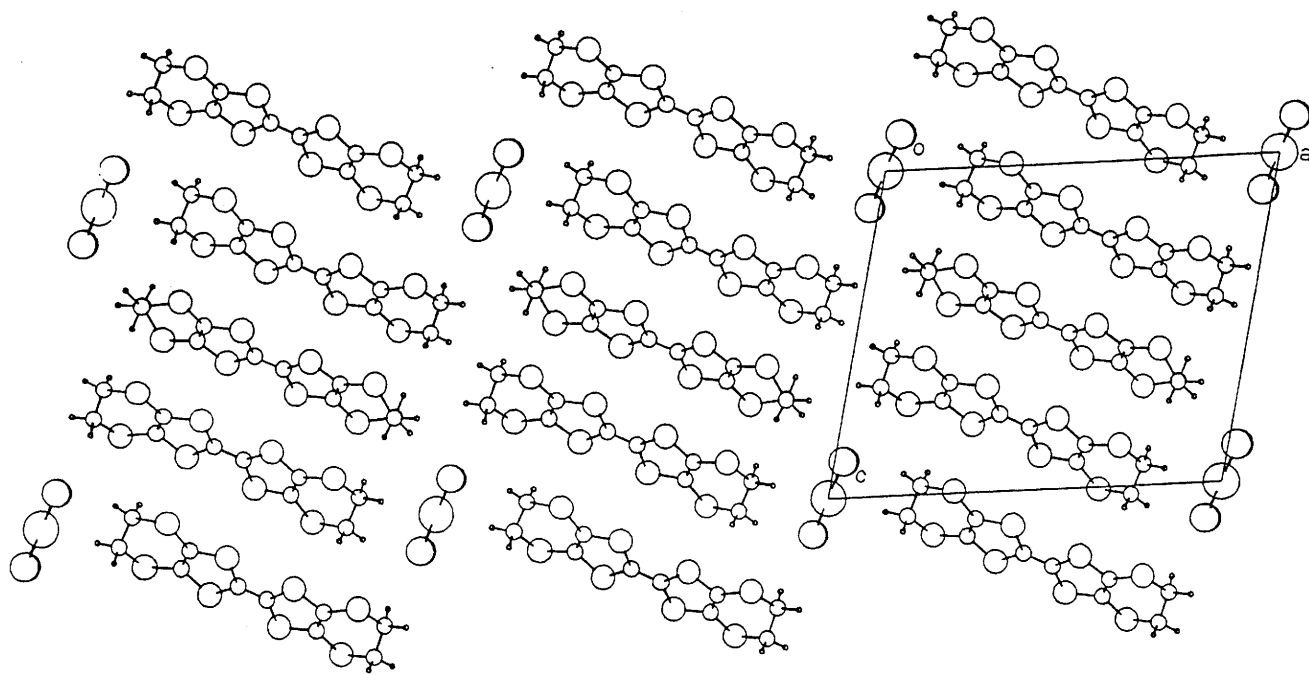
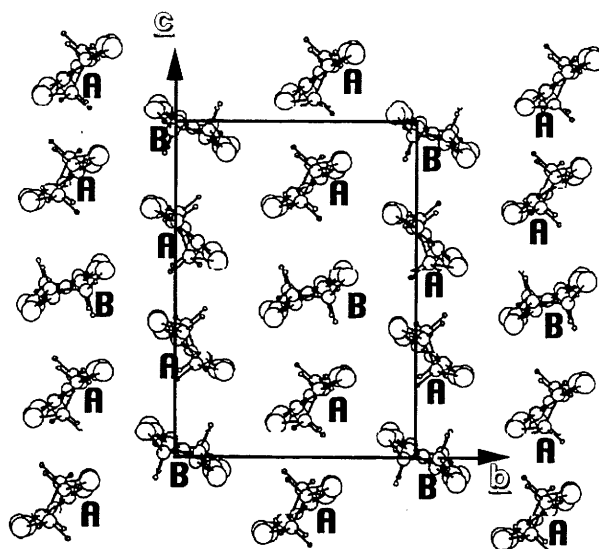


Figure VIII-2 projection partielle de la maille du sel  $ET_3CuBr_4$  suivant  $b$



*Figure VIII-3 vue d'un feuillet conducteur le long de l'axe moléculaire de A.  
Visualisation de l'alternance AABAA.*

Les clichés de diffraction à basse température sont identiques à ceux réalisés à température ambiante; en particulier, ils n'ont révélé aucune réflexion de surstructure.

Concernant les clichés réalisés à haute pression, l'intensité des réflexions s'est avérée trop faible pour espérer y détecter des réflexions de surstructure. Une investigation faite à l'aide du diffractomètre en  $a^*/2$ ,  $b^*/2$ ,  $c^*/2$  n'a pas montré non plus de surstructure.

**L'organisation générale demeure donc sous contraintes de pression et température.**

## **II- Conformation des entités ET.**

Notre étude n'a pas permis d'accéder à la conformation des ions organiques dans un cristal soumis à haute pression.

En effet, comme expliqué dans le chapitre VII, nous avons imposé les conformations établies aux conditions ambiantes.

Elle a permis, en revanche, de déterminer, avec une bonne précision, les conformations à basse température.

### a-Agitation thermique.

Les facteurs d'agitation thermique équivalents ainsi que les longueurs de liaisons ne trahissent aucun désordre affectant les extrémités des entités ET quelle que soit la température.

**L'absence d'un tel désordre dynamique distingue les sels étudiés de la plupart des sels de la série.**

Si pour la plupart des sels l'agitation croît du centre aux extrémités des entités ET à température ambiante, elle apparaît faible ( $B_{eq\ max}=3\text{\AA}^2$ ) et uniforme dans les sels  $ET_3CuBr_2Y_2$ .

A basse température et haute pression cette uniformité est conservée. Les facteurs  $B_{eq}$  sont de l'ordre de  $2\text{\AA}^2$  à 130K et  $0.9\text{\AA}^2$  à 10K. Ils correspondent à ceux obtenus pour les sels  $\alpha'$ - $ET_2Ag(CN)_2$  à 120K et  $ET_3Cl_2\cdot 2H_2O$  à 10K, respectivement.

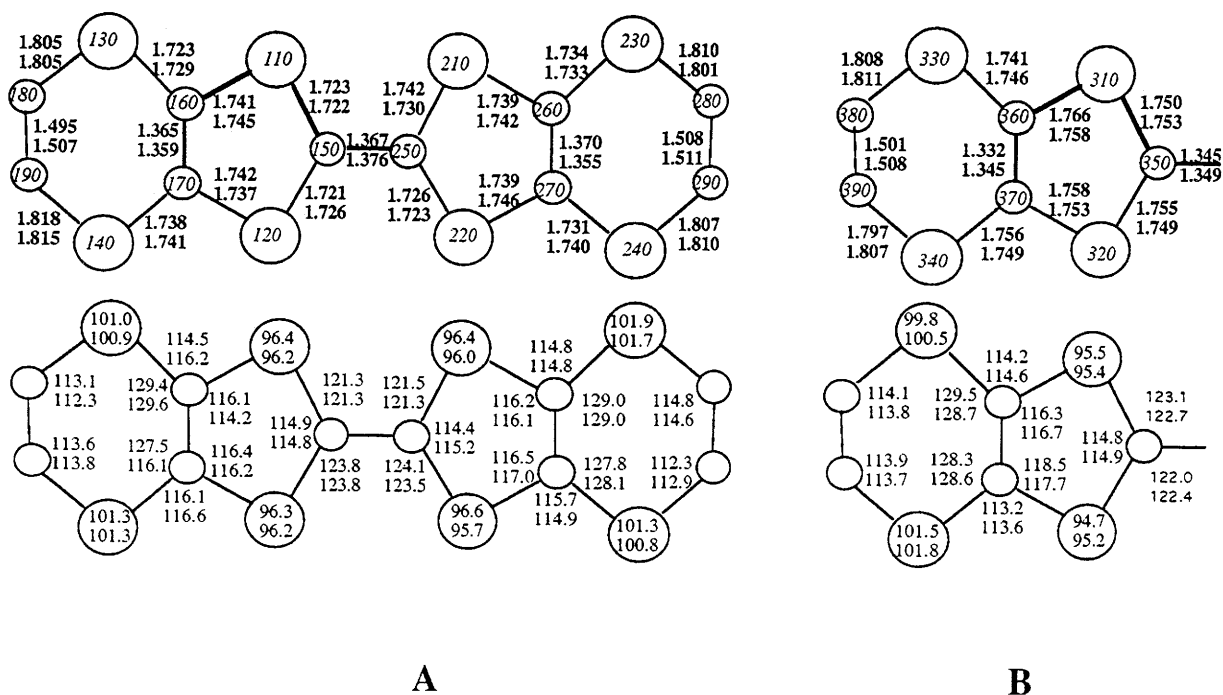


Figure VIII-4: angles et distances intramoléculaires des entités ET des sels  $ET_3CuCl_2Br_2$  et  $ET_3CuBr_4$  aux conditions ambiantes. Les écarts types sont inférieurs sur les longueurs de liaisons à  $0,004\text{\AA}$  et sur les angles à  $0,3^\circ$ .

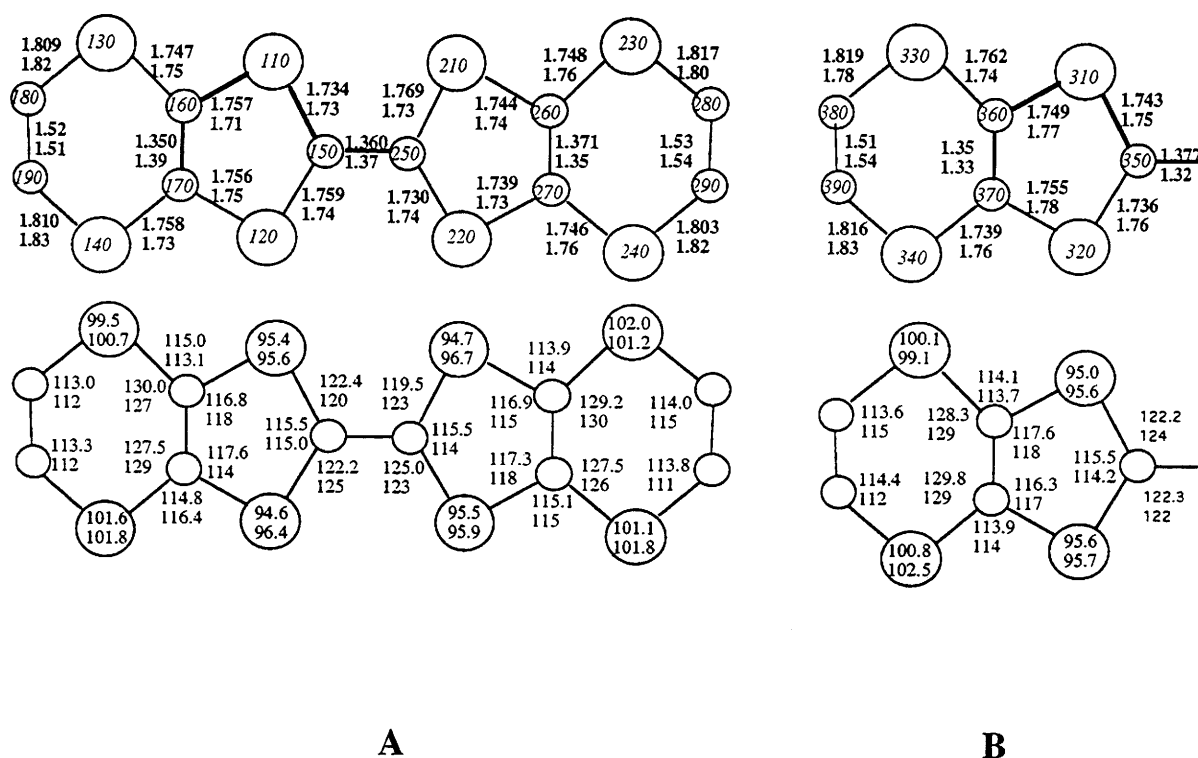


Figure VIII-5: distances et angles intramoléculaires des entités ET du sel  $ET_3CuBr_4$  à 10K et 130K respectivement.

à 10K:  $0,007 < \sigma(\text{\AA}) < 0,01$  et  $0,3 < \sigma(^{\circ}) < 0,6$  et à 130K:  $0,01 < \sigma(\text{\AA}) < 0,02$  et  $0,7 < \sigma(^{\circ}) < 1,0$

### b-Planeité.

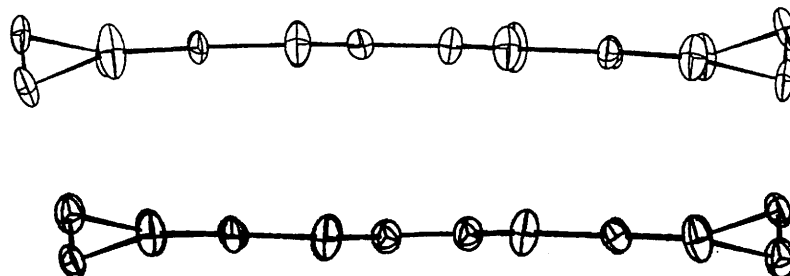
Les plans moyens sont définis par les 6 atomes centraux. Les écarts sont très faibles ( $< 0,003 \text{\AA}$ ) sauf pour les extrémités éthyléniques ( $\approx 0,8 \text{\AA}$ ).

Le facteur  $\chi^2$  peut être comparé pour les sels  $ET_3CuCl_2Br_2$  et  $ET_3CuBr_4$  à 298K et 10K car les écarts types sur les positions atomiques de ces trois structures sont équivalents.

Sa valeur inférieure à 140 dans les trois cas pour l'ion **A** et inférieure à 10 pour l'ion **B** est plus faible que les valeurs calculées sur les autres sels de la série.

Le squelette TTF peut être considéré comme sensiblement plan quelle que soit la température.





*Figure VIII-6: entités A et B: ellipsoïdes d'agitation thermique aux conditions ambiantes, vue perpendiculaire au plan moyen (50% de probabilité de présence).*

### c- Charge portée.

Comme nous l'avons vu (chapitre II), les longueurs des liaisons peuvent être corrélées à la charge portée par l'entité. Mais, pour ce faire, il faut que la précision des résultats soit très bonne ce qui exclue la structure à 130K pour laquelle la valeur des écarts types est supérieure à 0,01Å.

Les moyennes des distances, le facteur  $\delta$  et la charge correspondante sont reportés dans le tableau VIII-7.

L'entité anionique portant deux charges négatives, la somme de la charge portée par deux entités A et de la charge portée par l'entité B doit donc être égale à deux.

La somme des charges apparaît cohérente pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  (1,99) et pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  à 298K (1,80) et à 10K (1,77) étant donné que l'incertitude est de l'ordre de  $\pm 0,1e^-$  sur chaque détermination de charge aux conditions ambiantes et supérieure à basse température.

|                                                     | entité      | a(Å)      | b(Å)  | c(Å)  | d(Å)  | $\delta(\text{\AA})$ | charge      |
|-----------------------------------------------------|-------------|-----------|-------|-------|-------|----------------------|-------------|
| <b>ET<sub>3</sub>CuCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></b> | <b>A:</b>   | 1,376     | 1,725 | 1,743 | 1,357 | 0,735                | <b>0,86</b> |
|                                                     | <b>298K</b> | <b>B:</b> | 1,349 | 1,753 | 1,755 | 1,345                | <b>0,27</b> |
| <b>ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub></b>               |             |           |       |       |       |                      |             |
| <b>298K</b>                                         | <b>A:</b>   | 1,367     | 1,728 | 1,740 | 1,367 | 0,734                | <b>0,87</b> |
|                                                     | <b>B:</b>   | 1,345     | 1,757 | 1,762 | 1,332 | 0,842                | <b>0,06</b> |
| <b>10K</b>                                          | <b>A:</b>   | 1,360     | 1,748 | 1,748 | 1,360 | 0,776                | <b>0,56</b> |
|                                                     | <b>B:</b>   | 1,377     | 1,739 | 1,755 | 1,353 | 0,764                | <b>0,65</b> |

*Tableau VIII-7: estimation de la distribution des charges dans les sels de ET<sub>3</sub>CuBr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, évolution à basse température.*

Dans les deux sels, **les entités A et B portent des charges significativement différentes aux conditions ambiantes**, en accord avec les propriétés optiques.

Les chaînes de ET peuvent être schématiquement considérées comme une alternance de deux cations portant une charge et d'une molécule neutre de type **A<sup>1+</sup>A<sup>1+</sup>B<sup>0</sup>**.

L'entité B porte cependant une faible fraction des charges pour le sel ET<sub>3</sub>CuCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

A l'inverse, dans le sel ET<sub>3</sub>CuCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, les trois cations indépendants portent des charges faiblement différentes (A:0,70, B:0,54 et C:0,78).

Les moyennes des distances b, c, d apparaissent respectivement beaucoup plus proches dans les deux ET à 10K qu'aux conditions ambiantes. La différence de valeur du facteur  $\delta$  qui était de 0,108Å à 298K n'est plus que de 0,013Å à 10K. Le calcul de la charge conduit donc à des valeurs très proches pour A et B à 10K.

**Les deux entités portent une charge quasi identique à 10K. Les colonnes qu'elles forment apparaissent donc comme des chaînes régulières de type A<sup>2/3+</sup>A<sup>2/3+</sup>B<sup>2/3+</sup>.**

Les feuillets conducteurs forment alors des réseaux bidimensionnels de ce point de vue: on passe de feuillets comprenant des enchaînements 1<sup>+</sup>1<sup>+</sup>1<sup>+</sup>1<sup>+</sup> et des enchaînements 1<sup>+</sup>0 1<sup>+</sup>0 à des feuillets où toutes les entités sont chargées identiquement.

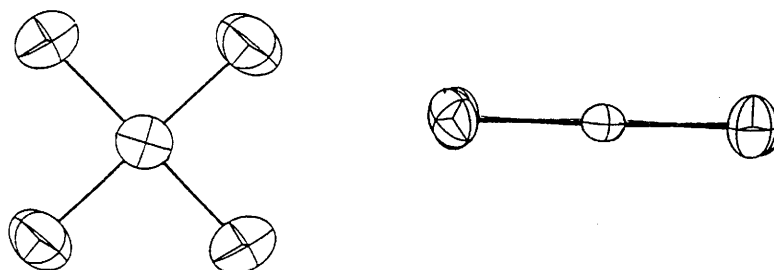
La délocalisation des charges portées par abaissement de température constitue, à notre connaissance, un comportement nouveau dans les sels de ET.

Par exemple, le refroidissement des sels  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hébrard, 1996) et  $\alpha'$ - $\text{ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  développe, ou accuse, une localisation des charges sur une partie des entités cationiques.

### III- Conformation de l'entité $\text{CuBr}_4^{2-}$

Notre étude à température ambiante montre que l'atome de cuivre est situé sur un centre d'inversion, en conséquence de quoi l'entité  $\text{CuBr}_4$  est strictement plane.

Le volume occupé par l'anion dans le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  ( $\approx 310 \text{ \AA}^3$ ) est supérieure à celui occupé dans les sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  ( $\approx 250 \text{ \AA}^3$ ),  $\text{ET}_3\text{CuCl}_4\text{H}_2\text{O}$  ( $\approx 210 \text{ \AA}^3$ ) et  $\text{ET}_2\text{CuCl}_4$  ( $\approx 220 \text{ \AA}^3$ ).



*Figure VIII-7 conformation de l'entité  $\text{CuBr}_4$ , ellipsoïdes d'agitation thermique.  
(90% de probabilité de présence)*

Cette conformation plan carré est exceptionnelle pour  $\text{CuBr}_4^{2-}$ . A notre connaissance, elle n'a jamais été observée dans un cristal organique, au contraire de l'anion  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (Halvorson, 1990),  $\text{AuCl}_4^-$  ou  $\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2^-$  (Geiser, 1990) par exemple.

Les longueurs des liaisons Cu-Cl (2,309 Å, 2,313 Å) et Cu-Br (2,389 Å, 2,394 Å) dans le sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  sont comprises entre les valeurs théoriques des longueurs des liaisons

Cu-Cl (2,300Å) et Cu-Br (2,450Å) pour des plans carrés (Waizumi, 1993). On remarquera que les deux liaisons Cu-Cl sont différentes, de même que les deux liaisons Cu-Br.

Les deux longueurs de liaisons indépendantes de l'anion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  apparaissent aussi significativement différentes (Tableau VIII-2).

Les entités anioniques n'adoptent donc pas une symétrie  $D_{4h}$  (plan carré parfait).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes constituant l'anion sont faibles dès les conditions ambiantes ( $1,9\text{Å}^2$  pour Cu et inférieurs à  $3,2\text{Å}^2$  pour Br).

Les deux longueurs de liaisons Cu-Br n'évoluent pas de 298K à 130K mais sont légèrement plus grandes à 10K.

| $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ | 298K  | 130K  | 10K   |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Cu-Br(10)                  | 2,407 | 2,407 | 2,413 |
| Cu-Br(20)                  | 2,421 | 2,424 | 2,437 |

*Tableau VIII-2 évolution des distances Cu-Br (Å) avec la température pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ .*

Notre étude infirme l'hypothèse avancée d'une transition de type Jahn-Teller suspectée à basse température engendrant le passage d'un ion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  plan carré vers un ion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  à caractère tétraédrique déformé ou parfait.

Cette proposition implique que l'atome de Cuivre n'est plus sur un centre de symétrie: soit le groupe d'espace reste  $P2_1/c$ , l'atome de cuivre n'est plus sur le centre mais en site général et possède un taux d'occupation de 1/2 soit l'organisation cristalline appartient à un groupe d'espace non centré. Ces diverses possibilités ont été envisagées:

\* Les cartes de Fourier densité électronique et Fourier différence calculées avec les seules entités ET et l'atome de cuivre ne montrent pas de densité électronique résiduelle significative hors du plan  $\text{CuBr}_4$  où les atomes de brome sont présents.

\* Les réflexions présentes à basse température satisfont toujours à la condition  $l=2n$  sur le plan réciproque  $h0l$  mais la condition relative à la rangée  $0k0$  n'a pu être vérifiée. L'absence de cette dernière conduirait au groupe non centré **Pc** dont l'unité asymétrique correspondrait à deux fois celle du groupe  $P2_1/c$ .

Nous avons affiné les positions atomiques dans le groupe d'espace **Pc** dans lequel l'atome de cuivre n'est plus sur un centre d'inversion et les 4 atomes de brome sont

indépendants. L'examen des angles obtenus avec un tel affinement montre que l'entité anionique demeure plane à basse température (angles de  $179(1)^\circ$ ).

Mais, la meilleure résolution de la structure dans le groupe  $P2_1/c$ , avec l'atome de cuivre sur un centre, nous a conduit à éliminer le groupe  $Pc$ .

\* L'hypothèse de la permanence du groupe d'espace  $P2_1/c$  mais avec l'atome de cuivre déplacé de son centre n'est pas retenue non plus, les atomes étant replacés sur le centre à l'issue de l'affinement des données.

\* De la même façon, la convergence de l'affinement vers une solution cohérente n'est pas assurée si une entité  $\text{CuBr}_4$  dont la conformation s'écarte du plan carré est introduite ( $R > 30\%$  et distances dénuées de sens). Un changement de position des atomes de brome modifie de façon très importante les facteurs de structures.

**Ainsi, l'entité  $\text{CuBr}_4^{2-}$  reste plane. La présence d'une transition de type Jahn-Teller pour l'anion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  à basse température est infirmée par l'étude structurale.**

A haute pression, une tentative a été faite également pour affiner les positions atomiques de l'entité  $\text{CuBr}_4$  en groupe non centré, les entités ET étant considérées comme des blocs rigides. Les distances et angles ainsi obtenus ne sont que peu vraisemblables, le faible nombre de réflexions ne permet pas une telle opération.

#### **IV- Arrangement cristallin.**

Dans la technique de traitement utilisé, dite d'affinement par blocs rigides, nous avons considéré trois ensembles anioniques: les 2 entités ET indépendantes et l'entité  $\text{CuBr}_4$ . La position de chaque ensemble est définie par 3 angles, formés par les axes du référentiel cristallin et ceux du référentiel moléculaire, et les coordonnées du vecteur séparant les origines des référentiels. Ces coordonnées n'évoluent que pour les groupes en position générale, ici l'entité ET A seulement.

Pour les entités ET, **A** et **B**, les variations sont de même sens que la contrainte soit la pression ou la température, sauf pour une coordonnée du vecteur. Elles sont faibles mais d'amplitude différente.

Les variations de ces angles sont continues: il n'y a pas de changement de comportement entre 130K et 10K d'une part et 4,5kbar et 10kbar d'autre part.

Il en est de même pour l'entité CuBr<sub>4</sub> pour laquelle on remarque toutefois la forte variation de l'angle  $\theta_2$  par effet de pression.

| Angles (°) et position<br>(298K, 1bar) |         | évolution sous contraintes ( $\Delta\theta$ ) |         |         |         |
|----------------------------------------|---------|-----------------------------------------------|---------|---------|---------|
|                                        |         | 130K                                          | 10K     | 4,5kbar | 10kbar  |
| Molécule A                             |         |                                               |         |         |         |
| $\theta_1$                             | 36,57   | -0,40                                         | -0,81   | -0,38   | -1,16   |
| $\theta_2$                             | -27,00  | +0,11                                         | +0,34   | +0,28   | +0,33   |
| $\theta_3$                             | -0,47   | -0,05                                         | -0,13   | -0,31   | -0,41   |
| u1                                     | 0,4387  | -0,0001                                       | +0,0004 | +0,0002 | +0,0002 |
| u2                                     | -0,0198 | +0,0001                                       | +0,0027 | -0,0006 | -0,0010 |
| u3                                     | 0,2831  | -0,0003                                       | -0,0003 | -0,0009 | -0,0009 |
| Molécule B                             |         |                                               |         |         |         |
| $\theta_1$                             | -31,74  | -0,70                                         | -1,25   | -0,90   | -1,01   |
| $\theta_2$                             | -27,67  | -0,42                                         | -0,88   | -0,76   | -0,75   |
| $\theta_3$                             | 0,00    | -0,02                                         | +0,01   | -0,01   | -0,01   |
| Entité CuBr <sub>4</sub>               |         |                                               |         |         |         |
| $\theta_1$                             | 55,65   | -0,35                                         | -0,42   | -0,34   | -0,55   |
| $\theta_2$                             | 39,54   | +0,36                                         | 0,59    | 1,60    | 1,59    |
| $\theta_3$                             | 67,91   | +0,01                                         | -0,04   | +0,49   | +0,94   |

*Tableau VIII-3 évolution sous contraintes de l'orientation et de la position des entités indépendantes assimilées à des ensembles rigides.*

Les variations sont faibles et se font, pour les entités **A** et **B**, dans le même sens sous contrainte de pression ou de basse température mais avec des différences d'amplitude.

Pour l'entité CuBr<sub>4</sub>, l'évolution de l'angle  $\theta_2$  est plus importante à haute pression qu'à basse température et ce dès 4,5kbar.

Ces seules observations ne permettent pas de préciser clairement l'évolution des interactions. Elles doivent être traduites en terme de variation de distances et angles interatomiques.

### **a-Interactions intracolonne.**

Les deux entités ET s'empilent selon la séquence AAB, B étant situé sur un centre de symétrie. Deux types de recouvrement différent sont donc générés. Ils sont analogues pour les deux sels considérés.

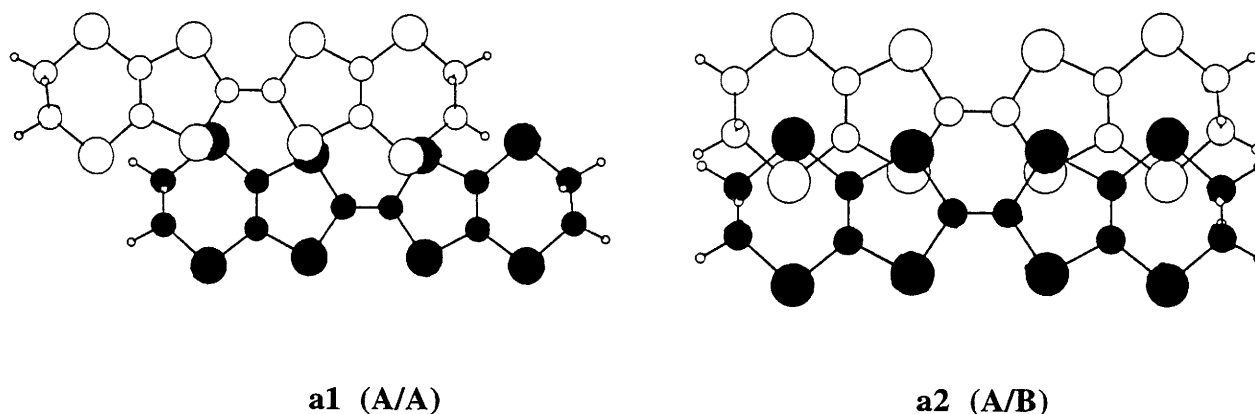


Figure VIII-8: modes d'empilement des sels  $ET_3CuBr_2Y_2$ .

- Chaque recouvrement est défini par les paramètres  $d$ ,  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\varphi$  et  $\theta$  (chapitre II).

Dans les deux modes de recouvrement, l'angle  $\theta$  formé par les projections des axes moléculaires sur un plan moyen est nul.

| Modes d'empilement                    |                | $ET_3CuCl_2Br_2$ | $ET_3CuBr_4$ |      |       |       |      |
|---------------------------------------|----------------|------------------|--------------|------|-------|-------|------|
|                                       |                | 298K             | 298K         | 130K | 10K   | 4,5kb | 10kb |
| A - A(1-x, -y, 1-z):<br><b>a1</b>     | $d$ (Å)        | 3,77             | 3,79         | 3,75 | 3,66  | 3,74  | 3,68 |
|                                       | $\Delta x$ (Å) | 3,28             | 3,29         | 3,23 | 3,29  | 3,22  | 3,10 |
|                                       | $\Delta y$ (Å) | 3,33             | 3,36         | 3,49 | 3,36  | 3,39  | 3,41 |
|                                       | $\varphi$ (°)  | 0                | 0            | 0    | 0     | 0     | 0    |
| A - B(x, 0,5-y, -0,5+z):<br><b>a2</b> | $d$ (Å)        | 3,70             | 3,66         | 3,62 | 3,62  | 3,57  | 3,53 |
|                                       | $\Delta x$ (Å) | 2,41             | 2,42         | 2,37 | 2,29  | 2,36  | 2,27 |
|                                       | $\Delta y$ (Å) | 0,05             | 0,05         | 0,11 | 0,10  | 0,10  | 0,11 |
|                                       | $\varphi$ (°)  | 5,3              | 5,3          | 5,0  | 5,7?? | 5,2   | 4,6  |

Tableau VIII-4: modes d'empilement dans les sels  $ET_3CuBr_2Y_2$ . Evolution sous contraintes.

Aux conditions ambiantes, les deux sels présentent un mode d'empilement semblable.

Celui correspondant à l'interaction **a1** est caractérisé par des décalages parallèles et transverses très importants. Les plans moyens des deux entités sont parallèles. La distance moyenne les séparant est élevée aux conditions ambiantes; elle décroît par application de contrainte mais demeure longue même à 10kbar (3,52Å pour  $ET_2Ag(CN)_2$  à 11kbar) et à 10K (3,42Å pour  $ET_3Cl_2(H_2O)_2$  à 12K).

Celui correspondant à l'interaction **a2**, entre les deux entités A et B, est caractérisé par le décalage perpendiculaire à l'axe moléculaire, le décalage parallèle étant quasi nul. La

distance interplanaire moyenne est plus faible que précédemment. L'angle formé par les plans moyens est faible et n'évolue que très peu sous contraintes.

Les distances moyennes correspondant à  $a_1$  et  $a_2$  sont proches à 10K ( $\Delta=0,04\text{\AA}$ ), beaucoup plus qu'aux conditions ambiantes ( $0,13\text{\AA}$ ) ou qu'à haute pression ( $0,15\text{\AA}$ ). On observe, ici aussi, un indice de régularisation des chaînes à basse température.

Ces modes de recouvrement intracolonne ne peuvent correspondre qu'à des **couplages électroniques excessivement faibles**; ils sont semblables à ceux rencontrés dans le sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

- Dans cette direction la qualité des interactions est fonction de la qualité du recouvrement des orbitales atomiques, particulièrement celles des atomes de soufre; on rappelle que le recouvrement est d'autant meilleur que la distance  $\text{S}\dots\text{S}$  est courte et que l'angle formé par cette direction et le plan moyen est élevé.

Ces distances sont identiques pour les deux sels aux conditions ambiantes. Elles sont, à 130K et 4,5kbar, intermédiaires entre celles obtenues aux conditions ambiantes et celles obtenues à 10K et 10kbar (respectivement). Le tableau suivant présente les distances et les angles à 298K, 10K et 10kbar.

Aux conditions ambiantes, pour chaque interaction, il existe trois distances  $\text{S-S}$  inférieures à 1,1 la somme des rayons de van der Waals mais toutes supérieures ou très supérieures à cette somme, particulièrement celles intervenant dans  $a_2$ . Ainsi, bien que les angles associés aient une valeur élevée, **l'interaction  $a_2$  est très faible**.

Un bon moyen de suivre l'évolution lorsqu'une contrainte est appliquée est d'examiner la distance moyenne  $\text{S}\dots\text{S}$ , à condition cependant que les angles ne varient pratiquement pas, ce qui est le cas ici.

Les valeurs moyennes **à 10K et 10kbar** restent élevées: **les interactions sont accusées mais restent faibles**.

L'effet de température abaisse légèrement la distance  $\text{S}\dots\text{S}$  relative à  $a_1$  ( $\approx 1,5\%$ ) mais n'affecte pas celle relative à  $a_2$ . Le caractère de dimérisation est accusée.

L'effet de pression affecte les deux recouvrements de la même façon, il est un peu plus important que l'effet de température.

**Les interactions intracolonne sont faibles et ce quelles que soient la température et la pression.**

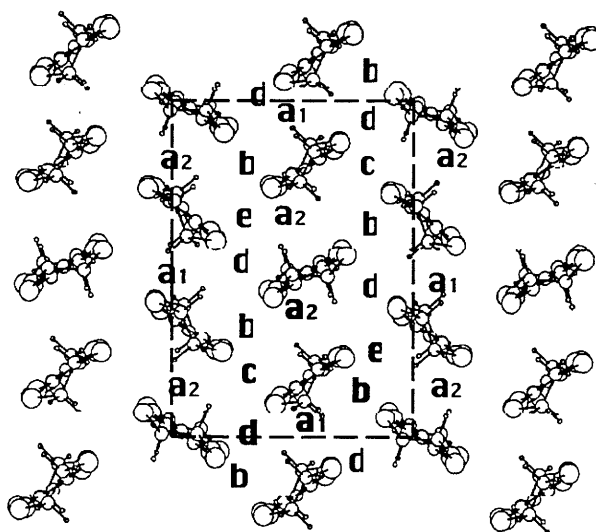


| Distances (Å)<br>Angle (°) |           | 298K     | 10K      | 10kbar |
|----------------------------|-----------|----------|----------|--------|
| <b>a<sub>1</sub></b>       | S110-S230 | 3,724(2) | 3,654(3) | 3,639  |
|                            |           | 83,2(1)  | 82,2(1)  | 81,1   |
|                            | S210-S210 | 3,790(2) | 3,663(3) | 3,681  |
|                            |           | 84,3(1)  | 85,07(1) | 86,0   |
| <b>a<sub>2</sub></b>       | S230-S110 | 3,724(2) | 3,654(3) | 3,639  |
|                            |           | 83,2(1)  | 82,2(1)  | 81,1   |
|                            | S220-S320 | 3,832(2) | 3,840(3) | 3,712  |
|                            |           | 77,5(1)  | 78,1(1)  | 77,9   |
| <b>a<sub>2</sub></b>       | S120-S410 | 3,813(2) | 3,775(3) | 3,696  |
|                            |           | 77,6(1)  | 77,5(1)  | 77,8   |
|                            | S140-S430 | 4,000(2) | 3,975(3) | 3,904  |
|                            |           | 70,6(1)  | 70,2(1)  | 70,3   |

*Tableau VIII-5 distances S-S courtes intracolonne et angles formés par la droite S-S et le plan moyen moléculaire, évolution sous contraintes.*

#### **b- Interaction intercolonnes.**

La figure VIII-9 donne la nomenclature des différentes interactions courtes générés par les entités voisines.



*Figure VIII-9: nomenclature des interactions dans les feuillets organiques vus le long de l'axe moléculaire de l'entité A.*

Le raisonnement fait pour établir la qualité des interactions à partir des valeurs des angles et des distances ne peut être tenu pour les interactions transverses présentes dans les deux sels étudiés. Il a été élaboré en supposant que les orbitales des atomes de soufre sont

d'axes parallèles ou sensiblement parallèles. Les interactions transverses peuvent être examinées, dans ce cas, qu'à partir des distances S...S.

Il existe sept distances courtes S-S pour chacune des 4 interactions intercolonnes. Le tableau VIII-5 présente la plus courte distance S-S pour chacune de ces interactions ainsi que la moyenne des sept distances inférieures à la 1,1 fois la somme des rayons de van der Waals.

| S-S intercolonne<br>(Å)             | (1)   | (2)   | 130K  | 10K   | 4,5kbar | 10kbar |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|
| écarts types (Å)                    | 0,002 | 0,002 | 0,009 | 0,003 | -       | -      |
| A-B, <b>d</b> :                     |       |       |       |       |         |        |
| S230-S420                           | 3,521 | 3,532 | 3,461 | 3,448 | 3,442   | 3,359  |
| dm                                  | 3,823 | 3,832 | 3,809 | 3,775 | 3,764   | 3,693  |
| A-A(1-x, 0.5+y, 0.5-z), <b>c</b> :  |       |       |       |       |         |        |
| S110-S240                           | 3,349 | 3,361 | 3,331 | 3,307 | 3,322   | 3,268  |
| dm                                  | 3,563 | 3,578 | 3,533 | 3,504 | 3,515   | 3,450  |
| A-B(x, -1+y, z), <b>b</b> :         |       |       |       |       |         |        |
| S120-S340                           | 3,529 | 3,537 | 3,495 | 3,462 | 3,484   | 3,339  |
| dm                                  | 3,708 | 3,724 | 3,687 | 3,652 | 3,636   | 3,597  |
| A-A(1-x, -0.5+y, 0.5-z), <b>e</b> : |       |       |       |       |         |        |
| S110-S240                           | 3,349 | 3,362 | 3,328 | 3,306 | 3,322   | 3,268  |
| dm                                  | 3,563 | 3,578 | 3,532 | 3,503 | 3,514   | 3,451  |

*Tableau VIII-5: distances (Å) S-S intercolonnes la plus courte et moyennes de ces distances pour chacune des interactions intercolonnes pour le sel  $ET_3CuCl_2Br_2$  (1) et  $ET_3CuBr_4$  (2); évolution sous contraintes.*

Aux conditions ambiantes, les plus courtes distances S-S sont inférieures à celles relatives aux interactions intracolonne. Les contacts sont de plus en plus nombreux. Les interactions transverses sont beaucoup plus fortes que les interactions normales.

Les valeurs obtenues à 130K et 4,5kbar sont respectivement intermédiaires de celles obtenues à 298K et 10K d'une part et à 1bar et 10kbar d'autre part. **L'évolution de ces interactions est continue.**

Les distances sont réduites assez faiblement par effet de température, davantage par effet de pression. Notamment, la réduction d'une distance intervenant dans b est spectaculaire (0,29Å à 10kbar).

Ces observations semblent indiquer que les interactions transverses évoluent de la même façon lorsque la température décroît mais faiblement. En revanche, l'interaction b devrait augmenter fortement lorsque la pression croît: **l'application d'une forte**

pression rapproche considérablement les molécules dans la direction correspondant à l'axe *b*, direction principale de conduction.

Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation régulière de la conductivité selon l'axe *b* avec la pression et peuvent expliquer le passage d'un état presque métallique à un état métallique.

Les valeurs obtenues à **10K** correspondent, là aussi, à celle relatives à une pression d'environ **5kbar**.

L'angle formé par les plans moyens des ET voisins intercolonnes ( $67,09(4)^\circ$ ) décroît sous contraintes jusqu'à une valeur plus faible à 10K ( $65,79(6)^\circ$ ) qu'à 4,5kbar ( $67,0(9)^\circ$ ) et même 10kbar ( $66,2(9)^\circ$ ).

### c- Interactions anion-cation.

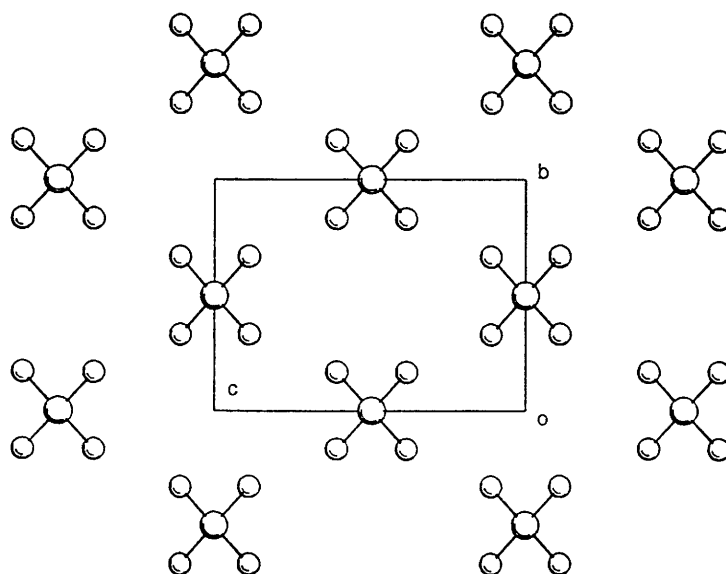


Figure VIII-10: vue des feuillets anioniques.

- Les feuillets anioniques sont parallèles au plan *bc* . Ils sont tels que chaque entité  $\text{CuBr}_4^{2-}$  est entourée de 6 homologues, 4 par le plan de glissement, 2 par la période *b*.

Ces entités sont nettement séparées comme le montre la distance de 4,18Å des atomes de brome les plus proches à température ambiante (distance de van der Waals: 4Å).

Elles se rapprochent lorsqu'une contrainte est appliquée, très nettement sous haute pression, plus faiblement à basse température:

| (Å)     | 293K, 1bar | 10kbar | 10K  |
|---------|------------|--------|------|
| Cu...Cu | 8,71       | 8,45   | 8,59 |
| Cu...Br | 6,36       | 6,16   | 6,25 |
| Br...Br | 4,18       | 3,94   | 4,05 |

On notera que les valeurs des distances Cu-Cu sont grandes, de l'ordre de celles obtenues pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (8,576Å) supérieures à celles obtenues pour les sels  $\text{ET}_2\text{CuCl}_2$  (6,676Å) et  $\text{ETCuCl}_2$  (5,781Å) (respectivement Geiser, 1987 et Kawamoto, 1987), dans ces deux sels les anions sont linéaires.

L'angle entre le plan de l'entité anionique et le plan *bc* est égal à 12,75(3)° pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  et 13,18(1)° pour le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ . Ce dernier augmente faiblement à 10K (13,46(4)°) et plus significativement à 10kbar (14,1°).

- Il est courant de rencontrer dans les sels de ET des distances courtes entre atomes des anions et atomes des cations auxquelles on peut associer des interactions, c'est le cas des sels étudiés ici. L'influence de ces interactions, non encore comprise, apparaît essentielle sur la nature des propriétés structurales et des propriétés physiques (Williams, 1992).

Les anions  $\text{CuBr}_4^{2-}$  ont le même environnement. Leur situation particulière, dans le prolongement des entité ET, permet l'existence à des **distances courtes entre l'atome de cuivre et les extrémités éthyléniques**.

Deux types d'interactions sont à considérer:

### 1-Interactions de type $\text{H}_2\text{C}\cdots\text{Cu}$

Le tableau suivant consigne les distances courtes séparant atomes de cuivre et atomes de carbone des extrémités des ET en distinguant l'entité B de l'entité A ainsi que les deux extrémités de cette dernière.

| Entité |        | (1)          | (2)          | (2) 130K     | (2) 10K      | (2) 4,5kbar  | (2) 10kbar   |
|--------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| A2     | Cu-C29 | <b>3,423</b> | <b>3,469</b> | <b>3,432</b> | <b>3,439</b> | <b>3,436</b> | <b>3,375</b> |
| A2     | Cu-C28 | <b>3,927</b> | <b>3,978</b> | <b>3,974</b> | <b>3,960</b> | <b>3,980</b> | <b>3,941</b> |
| A1     | Cu-C19 | 4,815        | 4,846        | 4,795        | 4,776        | 4,807        | 4,863        |
| A1     | Cu-C18 | 5,616        | 5,627        | 5,554        | 5,527        | 5,556        | 5,774        |
| B      | Cu-C38 | 4,677        | 4,674        | 4,619        | 4,540        | 4,568        | 4,461        |
| B      | Cu-C39 | 4,732        | 4,725        | 4,699        | 4,622        | 4,624        | 4,519        |

*Tableau VIII-7: distances séparant les atomes de cuivre des atomes de carbones des extrémités éthyléniques. (1):  $ET_3CuCl_2Br_2$ , (2):  $ET_3CuBr_4$ .*

Deux distances sont courtes, l'une particulièrement. Elles n'intéressent que l'une des extrémités de A. L'angle formé entre C290...Cu et le plan CuBr<sub>4</sub> est de 95°.

La géométrie de l'arrangement autour du cuivre est celle de la coordinence 6 que présentent par exemple les sels hydratés [CuBr<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

**A ces distances très courtes doivent être associées de fortes interactions dès la température ambiante.**

Cela est encore plus marqué pour le sel  $ET_3CuCl_2Br_2$  dont les contacts Cu-C les plus courts correspondent à ceux du sel  $ET_3CuBr_4$  contraints à environ 5kbar.

L'autre extrémité de A n'établit pas d'interactions évidentes avec l'atome de cuivre. Il en est de même de l'entité B.

Toutes ces distances diminuent par refroidissement. Elles ne sont pas affectées de la même façon: pour les distances courtes intéressant A, la variation est faible, pour les autres distances elle est plus importante.

Sous haute pression les distances sont réduites fortement à l'exception de celles intéressant l'une des extrémités de A qui augmentent.

Pour les autres extrémités les valeurs des distances obtenues à 10K correspondent à celles attendues pour une pression de 5kbar.

## **2-Interactions de type C-H...Br**

Le tableau suivant rapporte les caractères de l'arrangement des atomes de brome et des groupes CH<sub>2</sub>.

Les atomes Br(10) et Br(20) sont situés à courte distance des atomes de carbone C(28 et C(38), C(39) et C(29) respectivement. Les arrangements C28-H ...Br10 et C39-H...Br20

ont la géométrie caractéristique de la liaison hydrogène: angle C-H...Br peu différent de 180°, distances Br...C < 3,80Å et Br...H < 3Å, valeurs habituellement retenues comme distance de van der Waals.

|    |             | 293K, 1bar | 130K | 10K   | 4,5kbar | 10kbar |
|----|-------------|------------|------|-------|---------|--------|
| A2 | Br10...C28  | 3,804      | 3,79 | 3,767 | 3,670   | 3,681  |
|    | Br10...H281 | 2,846      | 3,0  | 2,837 | 2,855   | 2,759  |
|    | Br...H-C    | 157,2      | 159  | 161,7 | 157     | 154    |
| A2 | Br20...C29  | 3,741      | 3,71 | 3,681 | 3,673   | 3,641  |
|    | Br20...H291 | 2,876      | 3,0  | 2,856 | 2,793   | 2,797  |
|    | Br...H-C    | 141,2      | 146  | 122   | 147     | 143    |
| B  | Br10...C38  | 3,802      | 3,76 | 3,681 | 3,671   | 3,598  |
|    | Br10...H381 | 3,056      | 3,2  | 3,046 | 2,991   | 2,899  |
|    | Br...H-C    | 129,0      | 113  | 119,4 | 126     | 128    |
| B  | Br20...C39  | 3,817      | 3,78 | 3,753 | 3,789   | 3,732  |
|    | Br20...H391 | 2,806      | 3,0  | 2,794 | 2,796   | 2,740  |
|    | Br...H-C    | 169,4      | 160  | 168,7 | 170     | 169    |

Tableau VIII-8: distances (Å) Br...CH<sub>2</sub> les plus courtes dans ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub>.  
 $\sigma(\text{distances}) < 0,005\text{\AA}$  à l'ambiante,  $< 0,02\text{\AA}$  à 130K et  $< 0,007\text{\AA}$  à 10K.

Chaque ion CuBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> établit donc, par l'intermédiaire de ces 4 atomes de brome, 4 liaisons à caractère hydrogène avec les groupes éthyléniques, 2 avec l'entité B, 2 avec l'entité A.

Les deux autres arrangements s'écartent de la géométrie linéaire, néanmoins, vu les faibles valeurs des distances Br...C, l'existence d'interactions fortes ne peut être exclue.

Toutes les distances diminuent de façon nette par refroidissement. Elles diminuent beaucoup plus par application de pression. Les arrangements restent linéaires.

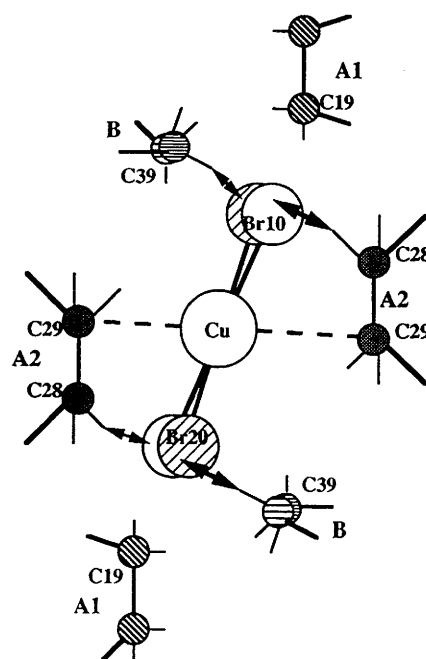


Figure VIII-11: environnement d'un anion CuBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>, liaisons hydrogènes et contacts Cu...C.

En conclusion, chaque anion établit, par ses atomes de cuivre et de brome, avec les extrémités éthyléniques deux types d'interactions. Ces interactions sont nettement renforcées lorsqu'une contrainte est appliquée. L'effet de pression est particulièrement important.

## V- Couplages électroniques

Les valeurs des intégrales de transfert sont issues d'un calcul de type Hückel étendu en base double- $\zeta$ . Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau VIII-9.

- Les intégrales de transfert sont semblables pour les deux sels aux conditions ambiantes.

Les interactions intracolonne sont faibles et les interactions transverses fortes, surtout  $b$ , en accord avec l'analyse structurale.

Il est fréquent que les interactions intracolonne soient régies par de faibles couplages électroniques, dans  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hébrard, 1996) et  $\text{ET}_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kurmoo, 1992) par exemple. Les valeurs des interactions intrachaînes et interchaînes de ce dernier sont très proches de celles que nous obtenons dans cette étude.

- **Les interactions intercolonnes augmentent sous contrainte**, en accord avec l'analyse structurale.

L'augmentation des valeurs des intégrales de transfert à 10kbar est significative mais ne semble pas traduire l'extraordinaire changement de propriétés de conduction sous pression.

La valeur de l'interaction  $b$  à 10kbar apparaît plus faible que celle à 10K. Ce résultat contredit l'analyse structurale et n'est pas en accord avec les propriétés physiques qui annoncent un état très fortement conducteur à cette pression.

Mais il convient d'être prudent quant à l'interprétation de ces valeurs calculées; en effet, nous n'avons pas eu accès aux informations intramoléculaires à haute pression, la prise en compte de changements éventuels pourrait avoir une influence sur la valeur des intégrales; en cas de délocalisation des charges, par exemple, la valeur calculée des interactions A-B augmenterait.

- **Les interactions intracolonne** n'évoluent que peu par effet de température et décroissent par application de pression. Ce dernier résultat est surprenant et contredit l'analyse structurale.

- La valeur nulle de  $a_2$  pourrait s'expliquer par la différence importante des charges portées par A et B: si on place une entité de type A au centre de gravité de l'entité de type B voisine, la valeur calculée de l'intégrale correspondante est alors proche de 30meV.

L'obtention d'une valeur non nulle de  $a_2$  à 10K pourrait être liée à l'harmonisation des charges portées par A et B.

De même, l'évolution du facteur  $\Delta$  est cohérente avec l'évolution des valeurs des charges portées. Il correspond à la différence des énergies de sites des deux entités

concernées (annexe III) et rend compte des **différences d'environnement** et donc notamment de la **différence des charges** portées par les deux entités.

Aux conditions ambiantes, la valeur élevée du facteur  $\Delta$  (annexe III) confirme que les charges portées par A et B sont différentes. Cette différence entre molécule A et B persiste à 130K mais disparaît à 10K, confirmant ainsi l'harmonisation des charges portées à très basse température.

Ces observations sont, par contre, en accord avec les résultats issus de l'analyse structurale à partir des distances intramoléculaires.

- Le rapport des moyennes des interactions intercolonnes à l'interaction intracolonne la plus forte croît de 1,5 aux conditions ambiantes à 2,0 à 10K et 3,3 à 10kbar en passant par des valeurs intermédiaires à 130K et 4,5kbar (1,8 et 1,9 respectivement).

Les valeurs obtenues à **10K**, mise à part celle de  $a_2$ , ne sont pas loin de celles attendues pour une pression de **5kbar**.

| <b>intégrale t</b>                            | ET <sub>3</sub> CuCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | ET <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub> |      |      |       |      |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|------|------|-------|------|
| Interaction                                   | 298K                                              | 298K                              | 130K | 10K  | 4,5kb | 10kb |
| A-A(1-x,-y,1-z):<br><b>a<sub>1</sub></b>      | 54                                                | 54                                | 50   | 44   | 45    | 29   |
| A-B(x, 0,5-y,-0,5+z):<br><b>a<sub>2</sub></b> | 0                                                 | 0                                 | 0    | 25   | 0     | 0    |
| A-B(x,y,z):<br><b>d</b>                       | 50                                                | 49                                | 58   | 50   | 57    | 63   |
| A-A(1-x, 0,5+y, 0,5-z):<br><b>c</b>           | 76                                                | 66                                | 74   | 73   | 71    | 80   |
| A-B(x,-1+y,z):<br><b>b</b>                    | 140                                               | 134                               | 151  | 162  | 145   | 152  |
| A-A(1-x,-0,5+y,0,5-z):<br><b>e</b>            | 71                                                | 68                                | 69   | 73 { | 71    | 85   |
| $\Delta$                                      | 400                                               | 400                               | 400  | 0    | -     | -    |

*Tableau VIII-9: valeurs des intégrales de transfert  $t$  {meV} et du facteur  $\Delta$ {meV} pour le sel ET<sub>3</sub>CuCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> et ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub> aux conditions ambiantes; évolution à haute pression et basse température.*

La structure de bande calculée par le formalisme de Hückel correspond à celle d'un semi-métal quelle que soit la contrainte exercée alors que ce sel présente un comportement semi-conducteur à pression ambiante.



## CHAPITRE IX

### Effet de la pression et de la température sur la maille cristalline du sel $ET_3CuBr_4$ .

#### I-Effet de la pression: compressibilité isotherme.

Comme nous l'avons déjà souligné, la faiblesse des intensités de Bragg nous a considérablement gênée dans notre étude.

De plus, le déroulement de l'investigation a été perturbé en son début après une augmentation incontrôlée de la pression, de 4,6 à 6,5 kbar (vraisemblablement due au fluage du joint de béryllium), nous avons constaté une forte baisse de toutes les intensités. Nous avons alors relâché la pression et constaté que ce phénomène n'était pas réversible. Nous avons repris le cours de l'étude sans constater d'autres anomalies.

L'explication a été obtenue en fin d'étude après réouverture de la cellule: l'application d'une pression forte a provoquée la cassure du cristal vraisemblablement en raison d'une micro-fracture préexistante.

#### a- Evolution des paramètres de maille avec la pression:

| Pression (kbar)    | a(Å)         | b(Å)         | c(Å)         | $\beta(^{\circ})$ | V(Å <sup>3</sup> ) |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------------|
| 0,001              | 17,007       | 10,142       | 14,200       | 102,74            | 2389               |
| 1,2                | 16,952       | 10,120       | 14,078       | 102,55            | 2357               |
| 2,7                | 16,949       | 10,106       | 14,077       | 102,50            | 2354               |
| 3,8                | 16,946       | 10,082       | 13,990       | 102,46            | 2334               |
| 4,6                | 16,909       | 10,053       | 13,995       | 102,31            | 2314               |
| 5,0                | 16,895       | 10,039       | 13,882       | 102,18            | 2301               |
| 5,9                | 16,885       | 10,018       | 13,834       | 102,08            | 2288               |
| 6,3                | 16,881       | 10,014       | 13,826       | 102,07            | 2285               |
| 7,0                | 16,860       | 10,014       | 13,803       | 102,06            | 2279               |
| 8,0                | 16,844       | 9,999        | 13,773       | 102,05            | 2269               |
| 8,5                | 16,833       | 9,967        | 13,716       | 101,90            | 2252               |
| 9,2                | 16,817       | 9,967        | 13,697       | 101,87            | 2247               |
| 9,7                | 16,793       | 9,963        | 13,675       | 101,82            | 2239               |
| 10,1               | 16,797       | 9,960        | 13,664       | 101,85            | 2237               |
| 10,9               | 16,783       | 9,935        | 13,641       | 101,78            | 2227               |
| 11,6               | 16,788       | 9,914        | 13,617       | 101,73            | 2219               |
| 12,7               | 16,786       | 9,870        | 13,574       | 101,72            | 2202               |
| 13,5               | 16,770       | 9,868        | 13,567       | 101,60            | 2199               |
| $\sigma$ , min,max | 0,005, 0,015 | 0,004, 0,017 | 0,004, 0,017 | 0,01, 0,05        | 3, 10              |

Tableau IX-1: variation des paramètres de maille du sel  $ET_3CuBr_4$  en fonction de la pression.

Les écarts types maximaux sont obtenus à 13,5kbar, les maximums des pics d'intensité étant difficiles à estimer à cette pression.

Les variations relatives sont les suivantes:

|                                        |                                                               |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $\Delta a/a = -1,4 \cdot 10^{-2}$ soit | $\Delta a/(a\Delta P) = -1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ |
| $\Delta b/b = -2,7 \cdot 10^{-2}$ soit | $\Delta b/(b\Delta P) = -2,0 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ |
| $\Delta c/c = -4,5 \cdot 10^{-2}$ soit | $\Delta c/(c\Delta P) = -3,3 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ |
| $\Delta V/V = -7,9 \cdot 10^{-2}$ soit | $\Delta V/(V\Delta P) = -5,9 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ |

La compressibilité de la maille cristalline est fortement **anisotrope**:

-la variation la plus importante affecte le paramètre  $c$  qui correspond à l'axe des colonnes de ET.

-la variation la plus faible affecte le paramètre  $a$ , elle correspond à la direction inter-feuillet et traduit le rapprochement entre anions et cations.

Ce comportement est classique et se retrouve dans les sels de BEDT-TTF, qui s'organisent en colonnes, déjà étudiés en variation de pression.

Les valeurs de ces variations sont faibles, la variation relative du volume est la moins importante pour tous les sels étudiés jusqu'à présent (Tableau IX-2).

L'angle  $\beta$  ne varie que d'environ un degré sur tout le domaine étudié.

**La maille du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  est donc très faiblement compressible.**

La figure IX-1 montre les variations relatives des paramètres. Elle met en évidence l'anisotropie et l'importance de la variation relative selon l'axe  $c$  qui gouverne la courbe d'évolution du volume.

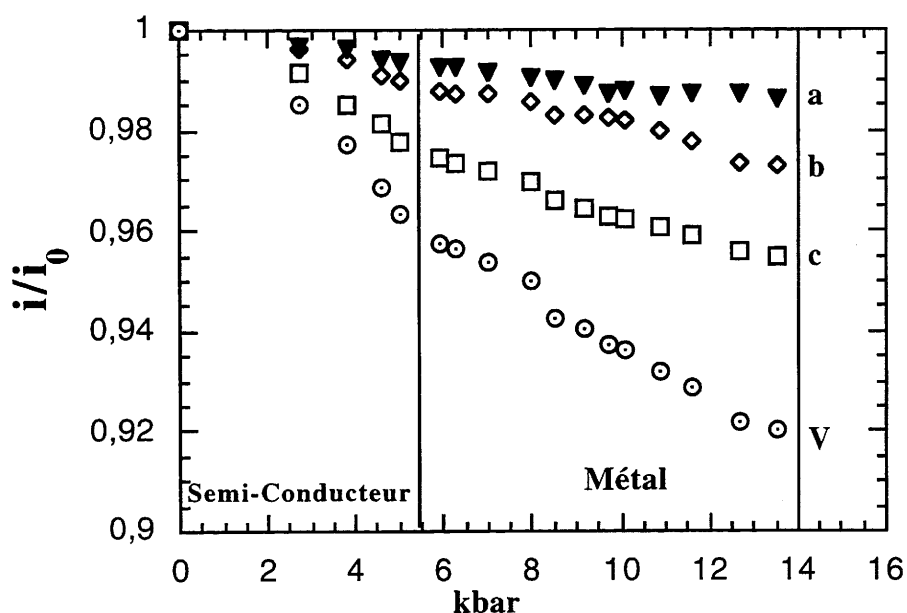


Figure IX-1: évolution relative des paramètres de maille du sel  $ET_3CuBr_4$  en variation de pression (1bar  $\rightarrow$  14kbar).

#### b- Tenseur de compressibilité.

- Les coefficients du terme d'ordre 2 des polynômes de régression linéaire sont faibles, citons par exemple l'équation relative à la variation du volume:

$$V = 2393,999 - 18,831P + 0,311P^2$$

- Les trois directions de compressibilité principales sont définies par les vecteurs  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ , leur signification est commune à tous les sels de ET développant des organisations en colonne:

- la direction  $k_2$  qui, ici, est nécessairement parallèle à l'axe b (système monoclinique), correspond à la direction inter-colonnes au sein d'un feuillet. Son amplitude rendra compte du rapprochement des colonnes de ET au sein d'un même feuillet.

- la direction  $k_3$  et la direction  $k_1$  appartiennent au plan bc.  $k_3$  forme un angle de  $18^\circ$  avec l'axe c aux conditions ambiantes. Son amplitude rend compte du rapprochement des entités ET intracolonne.

-la direction **k<sub>1</sub>** correspond à celle des axes moléculaires des BEDT-TTF, son amplitude rend compte des rapprochements inter-feuillet.

On retrouve donc les caractères généraux obtenus lors de l'étude des sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X (chapitre IV).

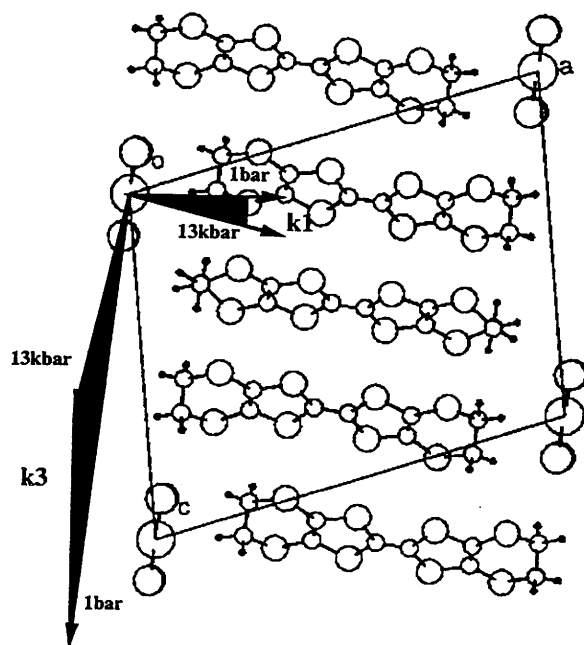


Figure IX-2: direction de compressibilité principale du sel  $ET_3CuBr_4$ , évolution de 1 bar à 13,5 kbar.

Les directions de compressibilité n'évoluent que peu avec la pression, les angles formés par les axes a et c et les directions de **k<sub>1</sub>** et **k<sub>3</sub>** augmentent respectivement de 6° de 1 bar à 13,5 kbar (14° dans les sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X).

- L'amplitude de **k<sub>3</sub>** est la plus importante aux conditions ambiantes et caractérise une très **forte anisotropie**: (**k<sub>1</sub>**: **k<sub>2</sub>**: **k<sub>3</sub>**)=(**0,18**: **0,34**: **1**). Elle exprime, comme dans les autres études réalisées sur des BEDT-TTF, que l'espace moléculaire intracolonne est le plus compressible sous faible pression.

Cette amplitude qui gouverne l'évolution de la compressibilité volumique **k<sub>v</sub>**, décroît fortement de 1 bar à 13,5 kbar et devient du même ordre que l'amplitude de **k<sub>2</sub>**:

Cette dernière a augmenté mais faiblement, dans le domaine de pression ce qui peut paraître étonnant lors d'une compression. Cette évolution n'est pas forcément significative, il n'en faut retenir que le caractère faiblement compressible de l'arrangement dans cette direction.

L'amplitude de  $k_1$  est également très faible et quasiment constante dans tout le domaine.

L'anisotropie de compressibilité est réduite avec l'augmentation de la pression du fait de la proximité des valeurs de  $k_3$  et  $k_2$  (0,18: 1,15: 1), le cristal apparaît donc également compressible dans les directions intra et inter colonnes à 13,5kbar, pression à partir de laquelle nous avons observé la baisse progressive des intensités de Bragg.

**Le module volumique B** ( $k_V^{-1}$ , chapitre IV) aux conditions ambiantes, égal à **127kbar**, traduit le caractère peu compressible des cristaux. Sa valeur, **210kbar** à haute pression, est la plus élevée de tous les sels étudiés (tableau IX-2). Ces valeurs sont proches de celles du sel métallique  $\kappa$ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ .

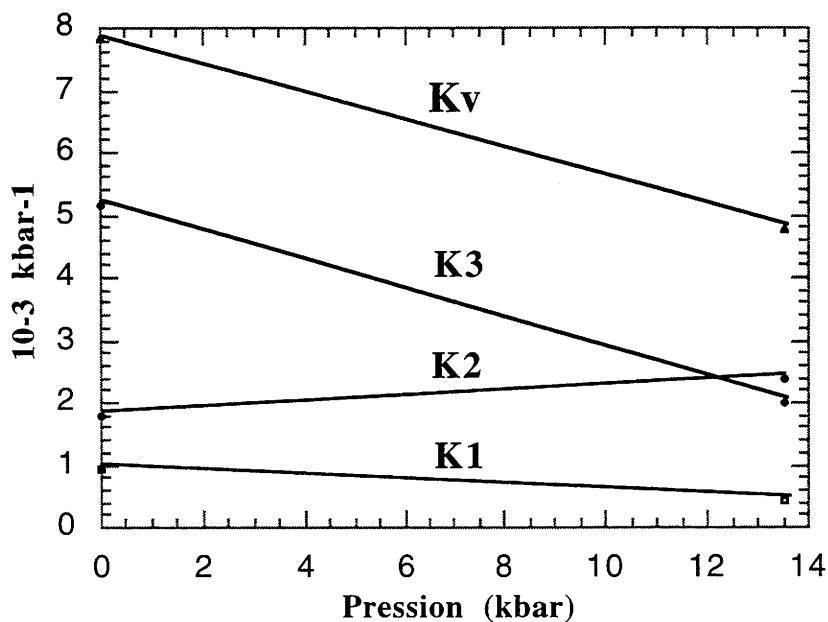


Figure IX-3: évolution des amplitudes de compressibilités principales dans le sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ .

#### c-Perte de l'état cristallin.

A 14kbar, les réflexions de Bragg ne sont plus décelables au diffractomètre. Cette perte d'intensité est, semble-t-il, irréversible, des clichés de diffraction réalisés trois mois après l'ouverture de la cellule n'ont pas montré la présence de tâches de diffraction.

La figure IX-4: montre l'évolution du profil de l'intensité d'une réflexion forte:

- à 4,5kbar, le profil est de type "gaussien".
- à 10,0kbar, il l'est encore; le changement observé est expliqué par la réduction du volume diffractant ( voir en début de chapitre).
- à 13,5kbar, il a évolué et montre la présence de 2 domaines préférentiels légèrement désorientés.
- à 14,0kbar, le pic d'intensité n'est plus qu'un massif qui caractérise la perte du caractère monocristallin.

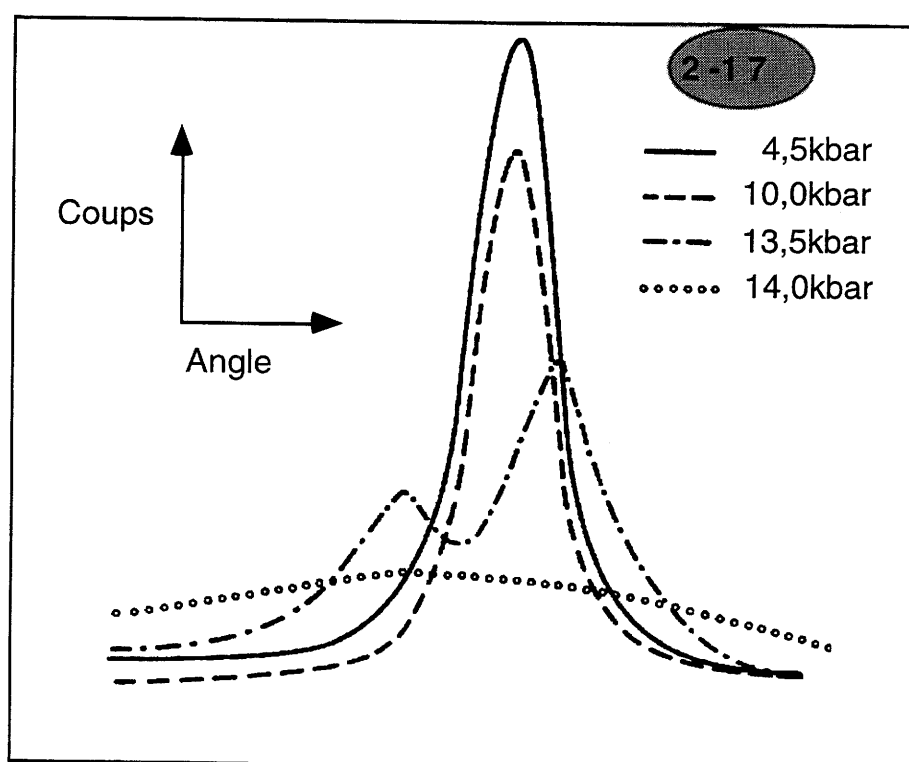


Figure IX-4: évolution du profil de la réflexion 2, -1, 7 avec la pression (échelle arbitraire).

Tous les sels organiques étudiés jusqu'à présent en variation de pression ont présenté cette perte d'intensité, et ce à des pressions voisines. Le plus souvent, une anomalie ou transition a lieu à une pression inférieure

Une explication de ce phénomène a été proposée (Rahal, 1993): après une réduction maximale des espaces intermoléculaires, une réorganisation structurale peut intervenir, elle permet une nouvelle réduction de ces espaces. Au delà, la pression va affecter la construction

même du cristal: la mosaïcité augmente progressivement et très fortement. Le cristal acquiert en quelque sorte un certain caractère polycristallin. Ce phénomène ne peut pas être réversible.

Cependant, Schultz et coll. (1993) ont observé la réversibilité totale de la perte d'intensité entre 11,4 et 11,8kbar dans le cas du sel  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu(N(CN)<sub>2</sub>)Cl.

Le tableau suivant rapporte, pour les sels étudiés à haute pression, les valeurs de la variation relative du volume sur l'intervalle étudié ( $\Delta V/(V\Delta P)$ ), la valeur du module volumique aux conditions ambiantes ( $B_{\text{ambiant}}$ ), la valeur de la pression pour laquelle des changements propriétés structurales ont été confirmés ( $P_t$ ), la valeur de la pression de perte de l'état cristallin ( $P_{\text{limit}}$ ) et la valeur du module volumique à cette pression ( $B_{\text{limit}}$ ).

| Sels                                                | Références      | $\Delta V/(V\Delta P)$<br>(10 <sup>-3</sup> kbar <sup>-1</sup> ) | $B_{\text{ambiant}}$<br>(kbar) | $P_t$<br>(kbar) | $P_{\text{limit}}$<br>(kbar) | $B_{\text{limit}}$<br>(kbar) |
|-----------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub>      | (Rahal, 1993)   | 8,5                                                              | 87                             | 8               | 13                           | 188                          |
| $\alpha'$ -ET <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>        | (Houbib, 1988)  | 8,3                                                              | 91                             | 7               | 11-14                        | 180                          |
| $\kappa$ -ET <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub>      | (Rahal, 1993)   | 6,5                                                              | 122                            | -               | 13                           | 200                          |
| $\kappa$ -ET <sub>2</sub> Cu(N(CN) <sub>2</sub> )Cl | (Schultz, 1993) | 6,5                                                              | ?                              | 8               | 11                           | ?                            |
| ET <sub>3</sub> CuBr <sub>4</sub>                   | (Ce travail)    | 5,9                                                              | 127                            | -               | 14                           | 210                          |
| (TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>                | (Gallois, 1987) | 7,9                                                              | 96                             | 11              | 12                           | 132                          |
| TTF-TCNQ                                            | (Filhol, 1981)  | 7,8                                                              | 114                            | ?               | ?                            | ?                            |
| (TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>               | (Gallois, 1987) | 7,7                                                              | 127                            | 11              | 14                           | 121                          |

*Tableau IX-2: données relatives à la compressibilité isotherme des sels organiques étudiés en variation de pression à ce jour.*

On constate que la valeur de la variation relative du volume est semblable pour un même type d'arrangement moléculaire, les phases  $\alpha'$  apparaissent plus facilement compressibles que les phases  $\kappa$  et assimilées.

Les modules volumiques limites des sels de ET apparaissent plus élevés que ceux des sels TMTSF.

- Du point de vue expérimental, les valeurs relativement faibles des pressions limites permettront d'utiliser, dans les prochaines investigations, des cavités de haute pression plus grandes qui interdisent les très hautes pressions mais permettent l'utilisation de cristaux plus volumineux. On aura ainsi accès à un nombre supérieur de réflexions observées et à un relatif confort expérimental inexistant jusqu'à présent.

## II-Effet de la température: dilatation isobare.

### a-Evolution des paramètres par refroidissement.

Comme nous l'avons déjà signalé, cette étude a été considérablement gênée par la qualité des premiers cristaux présentant une ou plusieurs micro-fractures qui tendent à s'accuser lorsque la température décroît, rendant très difficile l'obtention d'une maille cohérente.

Ainsi, nous avons réalisé cinq déterminations de la maille aux conditions ambiantes sur cinq cristaux différents, des collectes ultérieures (haute pression, basse température ou ambiante) ont permis de s'assurer de la composition du sel. Nous avons observé des écarts importants sur tous les paramètres et en particulier le paramètre  $c$ , jusqu'à  $0,06\text{\AA}$ . Le volume obtenu variant de  $2381$  à  $2391\text{\AA}^3$ , on rappelle le volume du sel  $\text{ET}_3\text{CuCl}_2\text{Br}_2$ ,  $2358\text{\AA}^3$ , et du sel de Mori,  $2372\text{\AA}^3$ . Bien qu'il soit difficile de distinguer la part de l'expérimentation, ces écarts traduisent le caractère imparfait des cristaux.

Celui ci a été confirmé par l'examen des profils d'intensité dont la plupart sont dédoublés aux conditions ambiantes.

Parmi toutes les déterminations de maille réalisées nous ne présenterons ici que les résultats de la campagne conduite de  $298\text{K}$  à  $100\text{K}$  (9 points) sous jet d'azote qui a abouti à la structure à  $130\text{K}$  et les trois déterminations de mailles ( $298\text{K}$ ,  $80\text{K}$  et  $10\text{K}$ ) précédant la collecte des intensités à  $10\text{K}$ .

| Température (K)                   | a(Å)        | b(Å)         | c(Å)        | $\beta(^{\circ})$ | V(Å <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------------|--------------------|
| Jet d'azote, par refroidissement. |             |              |             |                   |                    |
| 298                               | 16,980      | 10,128       | 14,190      | 102,64            | 2384               |
| 276                               | 17,010      | 10,127       | 14,170      | 102,71            | 2381               |
| 250                               | 16,998      | 10,132       | 14,164      | 102,70            | 2379               |
| 220                               | 16,978      | 10,094       | 14,122      | 102,64            | 2361               |
| 200                               | 16,982      | 10,101       | 14,092      | 102,65            | 2358               |
| 180                               | 16,980      | 10,092       | 14,083      | 102,65            | 2354               |
| 160                               | 16,974      | 10,088       | 14,066      | 102,66            | 2349               |
| 130                               | 16,964      | 10,073       | 14,044      | 102,61            | 2342               |
| 100                               | 16,962      | 10,061       | 14,031      | 102,60            | 2336               |
| $\sigma_{\text{min,max}}$         | 0,007, 0,03 | 0,003, 0,006 | 0,004, 0,03 | 0,03, 0,04        | 3, 10              |
| Helium, par refroidissement.      |             |              |             |                   |                    |
| 298                               | 17,013      | 10,147       | 14,133      | 102,65            | 2381               |
| 88                                | 16,956      | 10,098       | 13,947      | 102,68            | 2330               |
| 10                                | 16,954      | 10,027       | 13,925      | 102,53            | 2311               |

Tableau IX-3 évolution des paramètres de maille du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  avec la température.



Les variations relatives globales dans le domaine 298K-10K traduisent la forte **anisotropie** du cristal vis à vis de la dilatation:

$$\begin{aligned} \Delta a/(a\Delta T) &= 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} & \Delta b/(b\Delta T) &= 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \Delta c/(c\Delta T) &= 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} & \Delta \beta/(\beta\Delta T) &= 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ \text{et} \quad \Delta V/(V\Delta T) &= 10,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

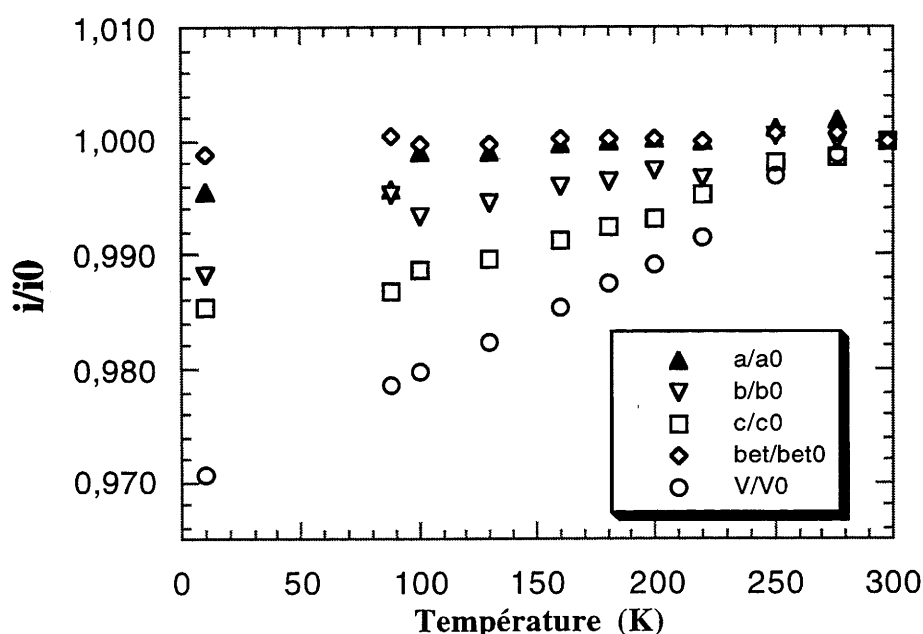


Figure IX-5: variations avec la température des paramètres et du volume de la maille du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ .

- Le paramètre  $a$  et l'angle  $\beta$  ne varient que peu avec la température. La variation du volume est essentiellement guidée par celle du paramètre  $c$ .

La variation du volume est comparable à celle du sel  $\text{ET}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) et inférieure à celle des sels  $\alpha'\text{-ET}_2\text{X}$  ( $12,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).

Comme dans les études précédentes, la valeur du volume diminue d'environ 3% des conditions ambiantes à 10K.

- Ces caractères généraux de l'évolution sont proches de ceux de l'évolution par application de pression.

Au regard du volume de la maille cristalline, le refroidissement à **10K** est équivalent à l'application d'une pression proche de **5kbar**. On notera que l'analyse des propriétés structurales nous a conduits à la même conclusion sur la plupart des critères.

- La figure IX-5 montre une **variation quasi-linéaire** du volume de 220 à 100K, les valeurs du volume obtenues à 88K et 10K sur un autre cristal sont cohérentes avec la droite ainsi définie.

Cependant, l'évolution des paramètres de maille aux très basses températures est amortie (étude  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>, ET<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et ET<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O par exemple), on ne peut donc pas tenir compte de ces valeurs dans un paramétrage qui se trouverait ainsi biaisé.

Nous n'avons pas tenu compte non plus des 3 valeurs de l'intervalle 295K-250K, les axes de zones (liés aux micro-fractures) n'étant pas suffisamment distincts dans cet intervalle.

Compte tenu des restrictions précédentes, le calcul du tenseur de dilatation n'a été réalisé que dans l'intervalle **200-100K**. Il ne fera pas l'objet d'une discussion approfondie.

#### **b-Tenseur de dilatation.**

- Les directions des amplitudes de dilatation principale sont comparables à celles des amplitudes de compressibilité principale.

L'angle formé par la direction de  $\alpha_3$  et l'axe  $\underline{c}$  est égal à  $+8^\circ$  à 200K et  $+30^\circ$  à 100K. Cette variation est supérieure à celle constatée en variation de pression mais cohérente avec ce qui a été observé pour d'autres sels de ET en variation de température.

- **L'allure générale de l'évolution des amplitudes correspond à celle obtenue sous pression:**  $\alpha_3$  et  $\alpha_v$  croissent avec la température alors que  $\alpha_2$  croît et  $\alpha_1$  n'évolue que très peu.

- L'évolution de l'**anisotropie** de dilatation de 200K (0,3: 0,6 : 1) à 100K (0,1: 1,1: 1) traduit que l'expansion suivant  $\underline{b}$  devient prépondérante vers 120K. Des conclusions semblables ont été obtenues pour le sel  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

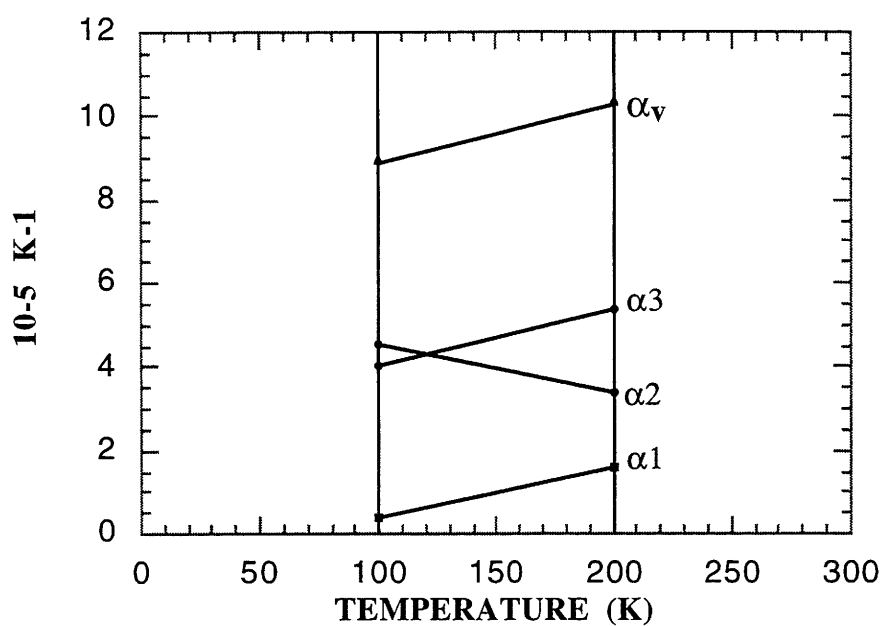


Figure IX-6: évolution des amplitudes de dilatation principales.

• Les valeurs des modules volumiques obtenus sont élevées, respectivement 9700K et 11200K à 200K et 100K, comparées à celles obtenues aux mêmes températures des sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>, 5200K et 8100K, et plus proches de celles du sel ET<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 8000K et 12700K.

Les cristaux de ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub> sont donc peu compressibles par application de pression et/ou de température.

## **Conclusion à l'étude des sels $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2$**

Cette étude nous a donc permis de stigmatiser le comportement structural des sels  $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Y}_2$  aux conditions ambiantes et celui du sel  $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$  en **différents points** du diagramme de phase.

Les structures cristallographiques aux conditions ambiantes ont révélé un arrangement structural proche des phases  $\alpha$  qui demeure sous contraintes.

La conformation plan carré de l'anion  $\text{CuX}_4^{2-}$  constitue une première dans ce type de sels.

Elle avait été mise en cause pour expliquer le comportement magnétique à basse température et une distorsion de type Jahn-Teller était attendue. Elle est infirmée par la présente étude, l'anion conserve une conformation plane à basse température.

Nous avons mis en évidence l'existence de fortes interactions anions-cations. Elles se renforcent sous contrainte.

L'évolution de l'arrangement structural trahit un rapprochement continu et très important de toutes les entités à haute pression. Ce développement des contacts apparaît particulièrement fort à 10kbar et peut expliquer l'augmentation de la conductivité sous pression.

A basse température, les charges portées par les différentes entités ET s'harmonisent; c'est un comportement nouveau.

Certains aspects des propriétés physiques de ces deux sels les démarquent de la série des sels de ET: augmentation extraordinaire de la conductivité sous pression, chute brutale de la susceptibilité à basse température, évidence pour une interaction entre moments des électrons de conduction et ceux de l'anion.

Nous avons montré que les propriétés structurales font de ces sels un cas à part dans la série: conformation de l'anion, fortes interactions anions-cations, absence de désordre dynamique, interaction intracolonne nulle, délocalisation des charges à basse température.

## *Conclusion Générale*

*Cette conclusion n'a pas pour objectif de reprendre en détail celles inhérentes à chaque étude particulière réalisée dans ce travail, nous renvoyons pour cela le lecteur aux conclusions partielles qui interviennent tout au long de ce texte.*

Les apports de ce travail ont été de différentes natures:

☞ Au plan expérimental, nous avons utilisé les différents appareillages de diffraction X classiques ou de conception nouvelle dans des environnements contraints (basse température ou haute pression) et montré aussi le fort potentiel de cette voie d'investigation dans la connaissance des propriétés structurales des composés moléculaires et, en particulier, la caractérisation des transitions structurales.

☞ Nous avons apporté des résultats de qualité grâce à des expérimentations à **basse température** nouvellement mises au point et qui devraient connaître un essor significatif comme le laissent penser de récentes publications ( Burgin, 1995 et Kobayashi, 1995, par exemple).

☞ Les investigations à **haute pression** restent délicates et donc rares, nous avons montré, une fois de plus, que les sels organiques perdaient leur caractère monocristallin autour de 15kbar; dans cette gamme de pression, des cavités plus grandes, autorisant un volume diffractant plus important, peuvent donc être utilisées.

☞ Nous avons présenté, pour la première fois, un travail expérimental sur un même sel à basse température et sous haute pression.

☞ Les sels de BEDT-TTF apparaissent d'une extrême diversité de propriétés physiques, nous avons, pour notre part, contribué à la connaissance des propriétés structurales et électroniques.

☞ Le développement d'une méthode permettant l'estimation de la **valeur des charges portées** par chaque cation dans ces sels nous a permis d'avoir accès à ce paramètre important.

☞ Nous avons analysé les propriétés structurales des sels **ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>** et **η-ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>** aux conditions ambiantes et montré que leur comportement semi-conducteur provient d'une forte **dimérisation** (intracolonne et intercolonne respectivement) qui favorise la localisation de charges.

☞ Nous avons mis en évidence et obtenu avec précision les phases basse température des sels **α'-ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>** et **d8-ET<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>D<sub>2</sub>O**. Le refroidissement de ces sels engendre un **doublement** du volume de la maille à une température proche de la transition vers un état moins conducteur. Cette transition s'accompagne de changements communs à ces deux sels:

-évolution **anisotrope** des distances séparant les entités.

-**disparition du désordre** des extrémités éthyléniques qui existait aux conditions ambiantes.

-**localisation préférentielle des charges** sur l'un des cations cristallographiquement indépendants.

☛ L'analyse des propriétés structurales, obtenues avec précision, du sel **ET<sub>3</sub>CuBr<sub>4</sub>** à **basse température** et **haute pression** a permis de répondre aux questions que soulèvent l'interprétation des propriétés physiques quant à son évolution structurale sous contrainte:

-la géométrie de l'anion  $\text{CuBr}_4^{2-}$  est identique aux conditions ambiantes et à très basse température.

-il n'y a pas de transition structurale à basse température

-l'évolution vers un comportement métallique à haute pression peut s'expliquer par un raccourcissement très important des distances séparant les cations au sein des feuillets.

Si ce sel se démarquait de la série par l'originalité de ses propriétés physiques, nous avons montré qu'il en allait de même de ces propriétés structurales (absence de désordre, interactions fortes anion/cation, ...) en particulier, **la délocalisation des charges** observée à basse température constitue un comportement nouveau.

☛ Nous avons contribué à prouver par l'exemple l'échec des calculs des structures de bande des sels semi-conducteurs.

☞ Les études réalisées à basse température et haute pression montrent certains aspects généraux de l'influence de la température et de la pression:

- le refroidissement agit fortement au niveau moléculaire et se traduit par une évolution du désordre et un changement de la répartition des charges portées.
- l'application d'une pression sur les sels de ET détruit le pouvoir diffractant des cristaux pour des valeurs relativement faibles de la pression, 11-15kbar.
- la variation de température a des effets anisotropes sur l'organisation structurale des entités; il en va de même de l'application d'une pression.
- la contraction volumique à 10K est équivalente à celle induite par une pression d'environ 5kbar; toutefois il a été mis en évidence des différences de comportement par refroidissement ou par application de pression au sein de l'arrangement structural.

Ces résultats rendent encore plus exaltant le prochain défi, déjà lancé, qui consiste à pouvoir accéder aux structures cristallines en tout point du diagramme de phase pression-température. Des résultats encourageants à ce sujet ont été récemment obtenus.

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*



- André, A.**, Fourme, R., Renaud, M., *Acta. Cryst.*, **B27**, 2371-2380, **1971**. (Orion)
- Abderrabba, A.**, thèse d'état n°926, Bordeaux I, **1987**.
- Abdoud, K.A.**, Clevenger, M.B., Oliveira, G.F., Talham, D.R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1560-1562, **1993**.
- Amberger, E.**, Fuchs, H., Polborn, K., *Synth. Met*, **19**, 605-610, **1987**.
- Aso, Y.**, Yui, K., Ishida, H., Otsubo, T., Ogura, F., Kawamoto, A., Tanaka, J., *Chem. Lett.*, 1069-1072, **1988**.
- Bender, K.**, Dietz, K., Endres, H., Helberg, H.W., Henning, I., Keller, H.J., Schafer, H.W., Scwitzer, D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **107**, 45, **1984**.
- Beno, M.A.**, Geiser, U., Kostka, K.L., Wang, H.H., Webb, K.S., Firestone, M.A., Carlson, K.D., Nunez, L., Wang, H.H., Williams, J.M., *Inorg. Chem.*, **26**, 1912-1920, **1987**.
- Bloch, D.**, Voiron, J., de Jongh, L.J., *High Field magnetism*, North Holland, **19**, **1983**.
- Beno, M.A.**, Cox, D.D., Williams, J.M., Kwak, J.F., *Acta Cryst.*, **C40**, 1334-1337, **1984**.
- Beno, M.A.**, Firestone, M.A., Leung, P.C.W., Sowa, L.M., Wang, H.H., Williams, J.M., *Solid State Commun.*, **57**, 735-739, **1986**.
- Beno, M.A.**, Wang, H.H., Soderholm, L., Carlson, K.D., Hall, L.N., Nunez, L., Rummens, H., Anderson, B., Schlueter, J.A., Williams, J.M., Whangboo, M.H., Evain, M., *Inorg. Chem.*, **28**, 150-154, **1989**.
- Bray, J.W.**, Hart, H.R., Interrante, L.V., Jacobs, I.S., Kaspar, J.S., Watkins, G.D., Wee, S.H., Bonner, C.J., *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 744, **1975**.
- Bray, J.W.**, Interrante, L.V., Jacobs, Bonner, C.J., *Extended Linear Chain Compounds*, ed J.S. Miller, **3**, **1983**.
- Brossard, L.**, Ribault, M., Valade, L., Cassoux, P., *J. Phys.*, **50**, 1521, **1989**.
- Bryce, M.R.**, *J. Mater. Chem.*, **5** (10), 1481-1496, **1995**.
- Bu, X.**, Coppens, P., Naughton, M.J., *Acta Cryst.*, **C46**, 1609-1612, **1990**.
- Bu, X.**, Su, Z., Coppens, P., *Acta Cryst.*, **C47**, 279-282, **1991**.
- Bu, X.**, Cisarova, I., Coppens, P., *Acta Cryst.*, **C48**, 1558-1566, **1992**.
- Burgin, T.**, Miebach, T., Huffman, J.C., Montgomery, L.K., Paradis, J.A., Rovira, C., Whangbo, M.H., Magonov, S.N., Khan, S.I., Strouse, C.E., Overmyer, D.L., Schirber, J.E., *J. Mater. Chem.*, **5** (10), 1659-1669, **1995**.
- Burla, M.C.**, Camalli, M., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R., Viterbo, J., *J. appl. Crystallogr.*, **22**, 389-393, **1989**.
- Caufield, J.**, thèse de l'Université d'Oxford, **1994**. (1)
- Caufield, J.**, Lubczynski, W., Pratt, F.L., Singleton, J., Ko, D.Y.K., Hayes, W., Kurmoo, M., Day, P., *J. Phys. Cond. Matter.*, **6**, 2911, **1994**. (2)



- Chasseau, D.**, Gaultier, J., Rahal, M., Ducasse, L., Kurmoo, M., Day, P., *Synth. Met.*, 41-43, 2039, **1991**.
- Chasseau, D.**, Gaultier, J., Bravic, G., Ducasse, L., Kurmoo, M., Day, P., *Proc. R. Soc. Lond. A*, 442, 207, **1993**.
- Chasseau, D.**, Guionneau, P., Rahal, M., Bravic, G., Gaultier, J., Ducasse, L., Kurmoo, M., Day, P., *Synth. Met.*, 70, 545-546, **1995**.
- Day, P.**, Kurmoo, M., Mallah, T., Marsden, I.R., Friend, R.H., Pratt, F.L., Hayes, W., Chasseau, D., Bravic, G., Ducasse, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10722, **1992**.
- Demiralp, E.**, Goddard, W.A., *J. Phys. Chem.*, 94, 9781-9785, **1995**
- Ducasse, L.**, Abderrabba, A., Hoarau, J., Pesquer, M., Gallois, B., Gaultier, J. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 19, 3805, **1985**.
- Ducasse, L.**, Fritsch, A., *Solid State Commun.*, 91, 201-204, **1994**.
- Emge, T.J.**, Bryden, W.A., Wiygul, F.M., Cowan, D.O., Kistenmacher, T.J., Bloch, A.N., *J. Chem. Phys.*, 77, 3188, **1982**.
- Emge, T.J.**, Leung, P.C.W., Beno, M.A., Wang, H.H., Firestone, M.A., Webb, K.S., Carlson, K.D., Williams, J.M., Venturini, E.L., Azevedo, L.J., Schirber, J.E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 132, 363-383, **1986**.
- Enoki, T.**, Imaeda, K., Kobayashi, M., Inokuchi, H., Saito, G., *Phys. Rev. B*; 33, 1553, **1986**.
- Ferraris, J.**, Cowan, D.O., Bloch, A.N., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 95, 948, **1973**.
- Fettouhi, M.**, Ouahab, L., Grandjean, D., Toupet, L., *Acta Cryst.*, B48, 275, **1992**.
- Fettouhi, M.**, Ouahab, L., Grandjean, D., Toupet, L., *Acta Cryst.*, B49, 685, **1993**.
- Filhol, A.**, Bravic, G., Gaultier, J., Chasseau, D., Vettier, C., *Acta Cryst.*, B37, 1225, **1981**.
- Filhol, A.**, Thèse d'état n° 835, Université Bordeaux 1, **1985**.
- Filhol, A.**, Organic conductors, éd. J.P. Farges, 147-224, **1994**.
- Flandrois, S.**, Chasseau, D., *Acta Cryst.*, B33, 2744-2750, **1977**.
- Fritsch, A.**, Ducasse, L., *J. Phys. I*, 1, 855-880, **1991**.
- Gallois, B.**, Gaultier, J., Bechtel, F., Filhol, A., Vettier, C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 148, 279, **1987**.
- Gallois, B.**, Thèse d'état n° 914, Université Bordeaux 1, **1987**.
- Geiser, U.**, Wang, H.H., Gerdorn, L.E., Firestone, M.A., Sowa, L.M., Williams, J.M., Whangbo, M.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 8305-8307, **1985**.
- Geiser, U.**, Wang, H.H., Hammond, C.E., Firestone, M.A., Beno, M.A., Carlson, C.A., Nunez, L., Williams, J.M., *Acta Cryst.*, C43, 656-659, **1987**. (1)
- Geiser, U.**, Wang, H.H., Williams, J.M., Whangbo, M.H., *Synth. Met.*, 19, 599-604, **1987**. (2)



- Geiser, U., Wang, H.H., Schlueter, J.A., Hallenbeck, S.L., Allen, T.J., Chen, M.Y., Kao, H.C., Carlson, K.D., Gerdorf, L.E., Williams, J.M., *Acta Cryst.*, **C44**, 1544-1547, **1988**. (1)
- Geiser, U., Beno, M.A., Kini, A.M., Wang, H.H., Schultz, A.J., Gates, S.D., Cariss, C.S., Carlson, K.D., Williams, J.M., *Synth. Met.*, **27**, A235-A241, **1988**. (2)
- Geiser, U., Wang, H.H., Rust, P.R., Tonge, L., Williams, J.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181**, 117-133, **1990**. (1)
- Geiser, U., Wang, H.H., Budz, S.M., Lowry, M.J., Williams, J.M., Ren, J.R., Whangbo, M.H., *Inorg. Chem.*, **29**, 1611-1614, **1990**. (2)
- Geiser, U., Anderson, B.A., Murray, A., Pipan, C., Rohl, C.A., Wang, H.H., Williams, J.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181**, 105-116, **1990**. (3)
- Gilmore, C.J., *J. Appl. Cryst.*, **17**, 42, **1984**.
- Gomez-Garcia, C.J., Giménez-Saiz, C., Triki, S., Coronado, E., Le Magueres, P., Ouahab, L., Ducasse, L., Sourisseau, C., Delhaes, P., *Inorg. Chem.*, **34**, 4139-4151, **1995**.
- Grant, P.M., *Phys. Rev. B.*, **26**, 6888, **1982**.
- Grant, P.M., *J. Phys. Colloq.*, **44**, C3-847, **1983**.
- Guionneau, P., Bravic, G., Gaultier, J., Chasseau, D., Kurmoo, M., Kanazawa, D., Day, P., *Acta Cryst.*, **C50**, 1894-1896, **1994**.
- Guionneau, P., Rahal, M., Bravic, G., Gaultier, J., Mellado, J.M., Chasseau, D., Ducasse, L., Kurmoo, M., Day, P., *J. Mater. Chem.*, **5**(10), 1639-1645, **1995**.
- Halvorson, K.E., Patterson, C., Willet, R.D., *Acta Cryst.*, **B46**, 508-519, **1990**.
- Hase, I., Teresaki, I., Uchinokura, K., *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3651, **1993**.
- Hasegawa, S., Nagori, Y., Oonishi, T., Kobayashi, N., Miyake, T., Murakami, S., Ishii, Y., Hanawa, D., Ino, S., *Phase Transitions*, **53**, 87-114, **1995**.
- Hébrard, S., Bravic, G., Gaultier, J., Chasseau, D., Kurmoo, M., Kanazawa, D., Day, P., *Acta Cryst.*, **C50**, 1892-1894, **1994**.
- Hébrard, S., Thèse n° 1332, Université Bordeaux I, **1996**.
- Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397, **1963**.
- Houbib, H., Thèse n° 235, Université bordeaux I, **1988**.
- Inoue, M.B., Bruck, M.A., Carducci, M., Fernando, Q., *Synth. Met.*, **38**, 353, **1990**.
- Kahlich, S. et al., *Sol. State Commun.*, **80**, 191-195, **1991**.
- Kato, R., Kobayashi, H., Kobayashi, A., Moriyama, S., Nishio, Y., Kajita, K., Sasaki, W., *Chem. Lett.*, 2017, **1986**.
- Kawamoto, A., Tanaka, J., Tanaka, M., *Acta Cryst.*, **C43**, 205-207, **1987**.
- Kepert, C.J., Ph. D., Royal Institution of Great Britain, University of London, **1996**.
- Kikuchi, K., *Solid State Commun.*, **66**, 405, **1988**.
- Korotkov, V.E., Molchanov, V.N., Shibaeva, R.P., *Kristallografiya*, **37**, 1437-1448, **1992**.



- Kobayashi, H.**, Mori, T., Kato, R., Kobayashi, A., Sasaki, Y., Saito, G., Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, 581, **1983**.
- Kobayashi, H.**, Kobayashi, A., Sasaki, Y., Saito, G., Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, 179-186, **1984**.
- Kobayashi, H.**, *Chem. Lett.*, 1293, **1985**.
- Kobayashi, H.**, Udagawa, T., Tomita, H., Bun, K., Naito, T., Kobayashi, A., *Chem. Lett.*, 1559-1562, **1993**.
- Kobayashi, H.**, Kawano, K., Naito, T., Kobayashi, A., *J. Mater. Chem.*, 5(10), 1681-1687, **1995**.
- Kurmoo, M.**, Talham, D.R., Day, P., Parker, I.D., Stringer, A.M., Howard, A.J.K., Friend, R.H., *Solid State Commun.*, 61, 459-464, **1987**.
- Kurmoo, M.**, Talham, D.R., Pritchard, K.L., Day, P., Stringer, A.M., Howard, J.A.K., *Synth. Met.*, 27, 177-182, **1988**. (1)
- Kurmoo, M.**, Talham, D.R., Day, P., Howard, J.A.K., Stringer, A.M., Obertelli, D.S., Friend, R.H., *Synth. Met.*, 22, 415-418, **1988**. (2)
- Kurmoo, M.**, Prichard, K.L., Talham, D.R., Day, P., Stringer, A.M., Howard, J.A.K., *Acta Cryst.*, B46, 348-354, **1990**.
- Kurmoo, M.**, Kanazawa, D., Day, P., Marsden, I.R., Allan, M., Friend, R.H., *Synth. Met.*, 55-57, 2347-2352, **1993**. (1)
- Kurmoo, M.**, Day, P., Stringer, A.M., Howard, J.A.K., Ducasse, L., Pratt, F., Singleton, J., Hayes, W., *J. Mater. Chem.*, 3, 1161-1170, **1993**. (2)
- Kurmoo, M.**, communication privée, à publier, **1995**.
- Kurmoo, M.**, Graham, A.W., Day, P., Coles, S.J., Hursthouse, M.B., Caulfield, J.M., Singleton, J., Ducasse, L., Guionneau, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12209, **1996**. (1)
- Kurmoo, M.**, Day, P., Guionneau, P., Chasseau, D., Bravic, G., Ducasse, L., Mitani, T., Kitagawa, H., Shimoda, H., Yoshida, D., *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 69, 5, **1996**. (2)
- Kurmoo, M.**, Day, P., Guionneau, P., Bravic, G., Chasseau, D., Ducasse, L., Allan, M.L., Marsden, I.D., Friend, R.H., *Inorg. Chem.*, sous presse, **1996**. (3)
- Lacoe, R.C.**, Wolf, S.A., Chaikin, P.M., Wuld, F., Aharon, E., *Phys. Rev.*, B27, 1947, **1983**.
- Lamcharfi, T.**, thèse n°28, Université Bordeaux I, **1986**.
- Laversanne, R.**, Amiell, J., Delhaes, P., Chasseau, D., Hauw, C., *Solid State Commun.*, 52, 177, **1984**.
- Leung, P.C.W.**, Beno, M.A., Blackman, G.S., Coughlin, B.R., Miderski, C.A., Joss, W., Crabtree, G.W., Williams, J.M., *Acta Cryst.*, C40, 1331-1334, **1984**.
- Loumrhari, H.**, thèse n°1864, Université Bordeaux I, **1983**.
- Lyubovskaya, R.N. et coll.**, *JETP Lett.*, 42, 380, **1985**.
- Mallah, T.**, Hollis, C., Bott, S., Day, P., Kurmoo, M., *Synth. Met.*, 27, 1738-1386, **1988**.



- Mallah, T.**, Hollis, C., Bott, S., Kurmoo, M., Day, P., Allan, M., Friend, R.H., *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 859, **1990**.
- Marsden, I.R.**, Allan, M.L., Friend, R., Kurmoo, M., Kanazawa, D., Day, P., Bravic, G., Chasseau, D., Ducasse, L., Hayes, W., *Phys. Rev. B*, **50**, 2118-2127, **1993**.
- Mizuno, M.**, Garito, A.F., Cava, M.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 18, **1978**.
- Montgomery, L. K.**, Wang, H.H., Schlueter, J.A., Geiser, U., Carlson, K.D., Williams, J.M., Rubinstein, R.L., Brennan, T.D., Stupka, D.L., Whitworth, J.R., Jung, D., Whangbo, M.H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181**, 197-208, **1990**.
- Mori, H.**, Hirabayashi, I., Tanaka, S., Mori, T., Maruyama, Y., Inokuchi, H., *Synth. Met.*, **55-57**, 2437-2442, **1993 (1)**.
- Mori, H.**, Hirabayashi, I., Tanaka, S., Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2156-2159, **1993 (2)**.
- Mori, T.**, Sakai, F., Saito, G., Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, 1589-1592, **1986. (1)**
- Mori, T.**, Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, 2069-2072, **1986. (2)**
- Mori, T.**, Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, 1657-1660, **1987. (1)**
- Mori, T.**, Inokuchi, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 402-404, **1987. (2)**
- Mori, T.**, Wang, P., Maeda, I., Enoki, T., Inokuchi, H., *Sol. State Commun.*, **64**, 733-737, **1987. (3)**
- Mori, T.**, Sakai, F., Saito, G., Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, 927-930, **1987. (4)**
- Mori, T.**, Inokuchi, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 591-593, **1988**.
- Nagomi, Y.**, Kagoshima, S., Anzai, H., Tokumoto, M., Mori, N., Kinoshita, N., Saito, G., *J. Phys. Rev. Lett.*, **38**, 715, **1977**.
- Naito, T.**, Ph D thesis, Toho University, Japan, **1994**.
- Northby, J.A.**, Groenendijk, L.J., Jongh, L.J., Bonner, I.S., Jacobs, I.S., Interrante, L.V., *Phys. Rev.*, **B25**, 3215, **1982**.
- Ouahab, L.**, Ducasse, L., communication privée, **1995**.
- Obertelli, S.D.**, Friend, R.H., Talham, D.R., Kurmoo, M., Day, P., *Synth. Met.*, **27**, 375-380, **1988**.
- Obertelli, S.D.**, Friend, R.H., Talham, D.R., Kurmoo, M., Day, P., *J. Phys.: Condens. Mat.*, **1**, 5671-5680, **1989**.
- Papavassiliou, G.C.**, *Synth. Met.*, **27**, B379, **1988**.
- Parker, I.D.**, Friend, R.H., Kurmoo, M., Day, P., *Synth. Met.*, **27**, 433-438, **1988**.
- Parkin, S.S.P.**, Engler, E.M., Lee, V.Y., Schumaker, R.R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **119**, 375-387, **1985**.
- Porter, L.C.**, Wang, H.H., Miller, M.M., Williams, J.M., *Acta Cryst.*, **C43**, 2201-2203, **1987**.
- Pouget, J.P.**, Moret, R., Comes, R., Bechgaard, K., *J. Physique Letters*, **42**, L543-L546, **1981**.
- Pratt, F.L.**, Hayes, W., Kurmoo, M., Day, P., *Synth. Met.*, **27**, 439-444, **1988**.



- Qian, M., Wang, X., Zhu, Y., Zhu, D., Li, L., Ma, B., Duan, H., Zhang, D., *Synth. Met.*, 27, A277, **1988**.
- Qian, M., Rudert, R., Luger, P., Ge, C., Wang, X., *Acta Cryst.*, C47, 2358-2362, **1991**.
- Rahal, M., *Thèse Bordeaux I*, n° 906, **1993**.
- Rosseinsky, J.M., Kurmoo, M., Talham, D.R., Day, P., Chasseau, D., Watkin, D., *J. Chem. Soc. Commun.*, 88-90, **1988**.
- Rosseinsky, J.M., Kurmoo, M., Day, P., Marsden, I.R., Friend, R., Chasseau, D., Gaultier, J., Bravic, G., Ducasse, L., *J. Mater. Chem.*, 3(8), 801, **1993**.
- Saito, G., Yamochi, H., Nakamura, T., Komatsu, T., Matsukawa, N., Inoue, T., Ito, H., Ishiguro, T., Kusunoki, M., Sakaguchi, K., Mori, T., *Synth. Met.*, 56, 2883, **1993**.
- Schirber, J.E. et coll., *Physica C*, 161, 412, **1989**.
- Schultz, A.J., Wang, H.H., Williams, J.M., Filhol, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7853, **1986**.
- Schultz, A.J., Geiser, U., Wang, H.H., Williams, J.M., Finger, L.W., Hazen, R.M., *Physica C*, 208, 277-285, **1993**.
- Sheldrick, G.M., SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, **1976**.
- Sheldrick, G.M., SHELX86, Program for the Solution of Crystal Structure, Univ. of Cambridge, **1985**.
- Shibaeva, R.P., Kaminskii, V.F., Yagubski, E.B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 119, 361-373, **1985**.
- Shibaeva, R.P., Lobkovskaya, R.M., Kaminskii, V.F., Lindeman, S.V., Yagubskii, E.B., *Kristallografiya*, 31, 920, **1986**.
- Shibaeva, R.P., Lobkovskaya, R.M., Rozenberg, L.P., Buravov, L.I., Ignatiev, A.A., Kushch, N.D., Laukhina, E.E., Makova, M.K., Yagubskii, E.B., Zvarykina, A.V., *Synth. Met.*, 27, 189-195, **1988**.
- Shibaeva, R.P., Rozenberg, L.P., *Kristallografiya*, 39 (5), 825-831, **1994**. (1)
- Shibaeva, R.P., Rozenberg, L.P., *Kristallografiya*, 39 (1), 55-60, **1994**. (2)
- Special Issue on Molecular Conductors, *J. Mater. Chem.*, 5(10), **1995**.
- Sugano, T., Saito, G., Kinoshita, M., *Phys. Rev B*, 34, 117, **1986**.
- Sugano, T., Saito, G., Kinoshita, M., *Phys. Rev B*, 35, 6554, **1987**.
- Suzuki, K., Yamaura, Sugiyasu, N., Enoki, T., Saito, G., *Synth. Met.*, 55-57, 2191-2197, **1993**.
- Tokumoto, M., Murata, K., Kinoshita, N., Yamaji, K., Anzai, H., Tanaka, Y., Hayakawa, Y., Nagasaka, K., Sugawara, Y., *Mol. Cryst. Liq.*, 181, 295-304, **1990**.
- Triki, S., Ouahab, L., Grandjean, D., Fabre, J.M., *Acta Cryst.*, C47, 645-648, **1991**.
- Ugawa, A., Yakushi, K., Kuroda, H., Kawamoto, A., Tanaka, J., *Chem. Lett.*, 1875, **1986**.



- Ugawa, A.**, Yakushi, K., Kuroda, H., Kawamoto, A., Tanaka, J., *Synth. Met.*, 22, 305, **1988**.
- Umland, T.C.**, Allie, S., Kuhlmann, T., Coppens, P., *J. Phys. Chem.*, 92, 6456-6460, **1988**.
- Urayama, H.**, Saito, G., Kawamoto, A., Tanaka, J., *Chem. Lett.*, 1753-1756, **1987**.
- Waizumi, K.**, Masuda, H., Einaga, Fukushima, N., *Chem. Lett.*, 1145-1148, **1993**.
- Wang, H.H.**, Beno, M.A., Geiser, U., Firestone, M.A., Webb, K.S., Nunez, L., Crabtree, G.W., Carlson, K.D., Williams, J.M., *Inorg. Chem.*, 24, 2465, **1985**.
- Wang, H.H.** et al., *Physica C*, 166, 57, **1990**.
- Williams, J.M.**, Wang, H.H., Emge, T. J., Geiser, U., Beno, M.A., Leung, P.C.W., Carlson, K.D., Thorn, R.J., Schultz, A.J., *Prog. Inorg. Chem.*, 35, 51-218, **1987**.
- Williams, J.M.**, Kini, A.M., Wang, H.H., Carlson, K.D., Geiser, U., Montgomery, L.K., Pyrkka, G.L., Watkins, D.M., Kommers, J.M., Boryschuk, S.J., Strieby, A.V., Kwok, W.K., Schirber, J.E., Overmyer, D.L., Jung, D., Whangbo, M.H., *Inorg. Chem.*, 29, 3272, **1990**.
- Williams J.M.**, Ferraro, J.R., Thorn, R.J., Carlson, K.D., Geiser, U., Wang, H.H., Kini, A.M., Whangbo, M.H., dans *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Grimes, R.N., Ed; Prentice hall: Englewood Cliffs, **1992**.
- Yagubskii, E.B.**, Shchegolev, I.F., Laukhin, V.N., Kononovich, P.A., Kartsovnik, M.V., Zvarykina, A.V., Burarov, L.I., *JETP Lett.*, 39, 12, **1984**.

# ANNEXES

- I- Coordonnées atomiques.*
- II- Approche cristallographique.*
- III- Approche théorique. Structure de Bande.*
- IV- Lexique Chimique.*
- V- Liste des figures.*



# Annexe I

## Coordonnées atomiques.

Les noms et numéros des atomes sont suivis des coordonnées atomiques en fraction de maille (x/a, y/b, z/c) et du facteur d'agitation thermique équivalent  $B_{eq}$  avec  $B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$ .

### 1- La molécule de ET.

- Coordonnees atomiques fractionnaires.

|       | x         | y          | z          | Beq     |
|-------|-----------|------------|------------|---------|
| S(1)  | 0.9151(1) | 0.48291(6) | 0.28598(4) | 3.12(3) |
| S(2)  | 1.2596(1) | 0.38335(5) | 0.51652(4) | 2.77(3) |
| S(3)  | 1.3419(1) | 0.50638(5) | 0.34697(4) | 2.91(3) |
| S(4)  | 0.8327(1) | 0.35913(5) | 0.45464(4) | 2.92(3) |
| S(5)  | 1.2420(1) | 0.22936(6) | 0.64804(5) | 3.84(4) |
| S(6)  | 0.7616(1) | 0.20250(6) | 0.57956(5) | 3.65(3) |
| S(7)  | 1.4778(1) | 0.57998(7) | 0.18563(5) | 4.18(4) |
| S(8)  | 0.9680(1) | 0.55251(7) | 0.11132(4) | 3.76(4) |
| C(11) | 1.1212(5) | 0.2931(2)  | 0.5640(1)  | 2.5(1)  |
| C(12) | 1.0812(4) | 0.5238(2)  | 0.2119(1)  | 2.4(1)  |
| C(13) | 0.9281(5) | 0.2821(2)  | 0.5360(1)  | 2.5(1)  |
| C(14) | 1.0720(4) | 0.4036(2)  | 0.4342(1)  | 2.3(1)  |
| C(15) | 1.1068(4) | 0.4557(2)  | 0.3643(1)  | 2.3(1)  |
| C(16) | 1.2758(4) | 0.5354(2)  | 0.2397(1)  | 2.5(1)  |
| C(17) | 1.0434(7) | 0.2185(4)  | 0.7187(2)  | 6.8(3)  |
| C(18) | 0.8333(6) | 0.2214(3)  | 0.6902(2)  | 4.7(2)  |
| C(19) | 1.3652(6) | 0.5802(2)  | 0.0782(2)  | 4.3(2)  |
| C(20) | 1.1627(6) | 0.6237(3)  | 0.0691(2)  | 4.5(2)  |

- Coordonnees des atomes d'hydrogene.

[B = 2.96 Å<sup>2</sup>.]

|        | x        | y        | z        |
|--------|----------|----------|----------|
| H(171) | 1.067(5) | 0.156(2) | 0.738(2) |
| H(172) | 1.085(5) | 0.239(2) | 0.764(2) |
| H(181) | 0.821(5) | 0.292(2) | 0.704(2) |
| H(182) | 0.756(4) | 0.186(2) | 0.727(2) |
| H(201) | 1.104(4) | 0.628(2) | 0.005(2) |
| H(202) | 1.185(5) | 0.685(2) | 0.095(2) |
| H(191) | 1.460(4) | 0.611(2) | 0.047(2) |
| H(192) | 1.350(5) | 0.521(2) | 0.061(2) |

## 2- Le sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>.

|         | X/a         | Y/b         | Z/c         | Beq    |
|---------|-------------|-------------|-------------|--------|
| Ga(10)  | 0.01818(6)  | 0.2232 (1)  | 0.6409 (3)  | 3.6(1) |
| Cl(20)  | 0.0763 (1)  | 0.2379 (3)  | 0.7907 (7)  | 4.6(2) |
| Cl(30)  | -0.0154 (2) | 0.3392 (3)  | 0.6940 (8)  | 4.7(2) |
| Cl(40)  | -0.0210 (1) | 0.1342 (3)  | 0.7707 (8)  | 4.7(2) |
| Cl(50)  | 0.0314 (2)  | 0.1898 (3)  | 0.3167 (7)  | 5.3(2) |
| Ga(60)  | 0.50294(6)  | 0.7865 (1)  | 0.2676 (3)  | 3.8(1) |
| Cl(70)  | 0.4919 (2)  | 0.8260 (3)  | 0.5919 (7)  | 5.3(2) |
| Cl(80)  | 0.4436 (1)  | 0.7654 (3)  | 0.1331 (7)  | 4.4(2) |
| Cl(90)  | 0.5378 (1)  | 0.6710 (3)  | 0.2198 (8)  | 4.6(2) |
| Cl(100) | 0.5384 (2)  | 0.8767 (3)  | 0.1265 (8)  | 5.9(3) |
| S(110)  | 0.2805 (1)  | 0.8985 (3)  | 0.3093 (6)  | 2.8(2) |
| C(160)  | 0.3285 (4)  | 0.9445 (9)  | 0.355 (2)   | 2.8(7) |
| S(130)  | 0.3613 (1)  | 0.9494 (3)  | 0.1353 (7)  | 3.6(2) |
| C(180)  | 0.4082 (6)  | 0.997 (1)   | 0.232 (3)   | 7.1(9) |
| C(190)  | 0.4180 (6)  | 0.988 (1)   | 0.434 (3)   | 5.4(9) |
| S(140)  | 0.3806 (1)  | 1.0205 (3)  | 0.6418 (7)  | 3.6(2) |
| C(170)  | 0.3355 (5)  | 0.9715 (8)  | 0.547 (2)   | 2.7(6) |
| S(120)  | 0.2958 (1)  | 0.9565 (3)  | 0.7358 (6)  | 2.6(2) |
| C(150)  | 0.2625 (4)  | 0.9065 (8)  | 0.564 (2)   | 1.9(6) |
| C(250)  | 0.2282 (5)  | 0.8700 (8)  | 0.626 (2)   | 3.0(7) |
| S(210)  | 0.1954 (1)  | 0.8143 (3)  | 0.4502 (6)  | 3.0(2) |
| C(260)  | 0.1550 (4)  | 0.7938 (9)  | 0.629 (2)   | 2.6(7) |
| S(230)  | 0.1122 (1)  | 0.7404 (3)  | 0.5301 (7)  | 3.5(2) |
| C(280)  | 0.0815 (5)  | 0.713 (1)   | 0.756 (3)   | 3.8(8) |
| C(290)  | 0.1056 (6)  | 0.7099 (9)  | 0.941 (2)   | 3.4(8) |
| S(240)  | 0.1274 (1)  | 0.8074 (3)  | 1.0371 (7)  | 3.9(2) |
| C(270)  | 0.1612 (5)  | 0.8213 (9)  | 0.827 (2)   | 3.1(7) |
| S(220)  | 0.2086 (1)  | 0.8695 (3)  | 0.8794 (6)  | 2.7(2) |
| S(310)  | 0.2706 (1)  | 0.1135 (3)  | 0.2365 (6)  | 2.7(2) |
| C(360)  | 0.3158 (4)  | 0.1703 (8)  | 0.284 (2)   | 2.2(6) |
| S(330)  | 0.3482 (2)  | 0.1834 (3)  | 0.0667 (7)  | 4.4(2) |
| C(380)  | 0.3775 (5)  | 0.271 (1)   | 0.163 (3)   | 4.5(9) |
| C(390)  | 0.3976 (4)  | 0.261 (1)   | 0.357 (3)   | 4.8(9) |
| S(340)  | 0.3629 (1)  | 0.2576 (3)  | 0.5790 (7)  | 4.1(2) |
| C(370)  | 0.3222 (4)  | 0.199 (1)   | 0.477 (2)   | 3.5(7) |
| S(320)  | 0.2840 (1)  | 0.1731 (3)  | 0.6616 (6)  | 3.1(2) |
| C(350)  | 0.2526 (4)  | 0.1172 (9)  | 0.495 (2)   | 2.8(7) |
| C(450)  | 0.2166 (4)  | 0.0832 (9)  | 0.554 (2)   | 2.2(6) |
| S(410)  | 0.1827 (1)  | 0.0299 (3)  | 0.3862 (6)  | 3.1(2) |
| C(460)  | 0.1418 (4)  | 0.0168 (9)  | 0.570 (2)   | 2.7(6) |
| S(430)  | 0.0966 (1)  | -0.0247 (3) | 0.4804 (7)  | 4.5(2) |
| C(480)  | 0.0687 (5)  | -0.046 (1)  | 0.709 (3)   | 4.7(9) |
| C(490)  | 0.0693 (5)  | 0.015 (1)   | 0.891 (3)   | 4.4(9) |
| S(440)  | 0.1186 (1)  | 0.0388 (3)  | 0.9903 (7)  | 3.8(2) |
| C(470)  | 0.1499 (4)  | 0.0438 (9)  | 0.770 (2)   | 2.4(6) |
| S(420)  | 0.1996 (1)  | 0.0861 (3)  | 0.8083 (6)  | 3.1(2) |
| S(510)  | 0.1558 (1)  | 0.5348 (3)  | 0.5830 (6)  | 3.1(2) |
| C(560)  | 0.1197 (5)  | 0.4974 (8)  | 0.408 (2)   | 2.5(6) |
| S(530)  | 0.0724 (1)  | 0.4635 (3)  | 0.5070 (7)  | 4.4(2) |
| C(580)  | 0.0477 (6)  | 0.424 (1)   | 0.279 (3)   | 6.7(9) |
| C(590)  | 0.0567 (6)  | 0.449 (1)   | 0.090 (3)   | 5.9(9) |
| S(540)  | 0.1071 (2)  | 0.4610 (4)  | -0.0072 (7) | 6.3(3) |
| C(570)  | 0.1336 (5)  | 0.498 (1)   | 0.212 (2)   | 4.1(9) |
| S(520)  | 0.1833 (1)  | 0.5368 (3)  | 0.1533 (6)  | 3.4(2) |
| C(550)  | 0.1930 (5)  | 0.5649 (8)  | 0.405 (2)   | 2.2(6) |
| C(650)  | 0.2288 (4)  | 0.6051 (9)  | 0.464 (2)   | 2.4(6) |
| S(610)  | 0.2387 (1)  | 0.6351 (3)  | 0.7153 (6)  | 2.8(2) |
| C(660)  | 0.2859 (5)  | 0.6867 (9)  | 0.660 (2)   | 2.6(6) |
| S(630)  | 0.3080 (1)  | 0.7361 (3)  | 0.8776 (7)  | 3.7(2) |
| C(680)  | 0.3608 (5)  | 0.742 (1)   | 0.778 (3)   | 5.3(9) |
| C(690)  | 0.3696 (6)  | 0.764 (1)   | 0.585 (3)   | 5.9(9) |
| S(640)  | 0.3465 (1)  | 0.7185 (3)  | 0.3642 (7)  | 4.0(2) |
| C(670)  | 0.2989 (5)  | 0.6820 (9)  | 0.470 (3)   | 3.4(8) |
| S(620)  | 0.2691 (1)  | 0.6269 (3)  | 0.2866 (6)  | 3.1(2) |
| S(710)  | 0.2451 (1)  | 0.4009 (3)  | 0.6672 (6)  | 2.8(2) |

# Le sel ET<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> (suite).

|        |            |            |            |        |
|--------|------------|------------|------------|--------|
| C(760) | 0.2165 (4) | 0.3401 (8) | 0.479 (2)  | 2.1(6) |
| S(730) | 0.1717 (1) | 0.2954 (3) | 0.5840 (7) | 3.6(2) |
| C(780) | 0.1480 (8) | 0.260 (2)  | 0.365 (4)  | 13 (2) |
| C(790) | 0.1595 (6) | 0.266 (1)  | 0.173 (3)  | 6.6(9) |
| S(740) | 0.2072 (1) | 0.2965 (3) | 0.0703 (7) | 3.6(2) |
| C(770) | 0.2308 (4) | 0.3443 (8) | 0.285 (2)  | 2.8(7) |
| S(720) | 0.2737 (1) | 0.4018 (3) | 0.2363 (6) | 2.8(2) |
| C(750) | 0.2837 (4) | 0.4279 (8) | 0.494 (2)  | 2.2(6) |
| C(850) | 0.3195 (4) | 0.4661 (8) | 0.547 (2)  | 2.2(6) |
| S(810) | 0.3585 (1) | 0.4920 (3) | 0.3696 (6) | 2.8(2) |
| C(860) | 0.3956 (4) | 0.5205 (9) | 0.551 (2)  | 2.2(6) |
| S(830) | 0.4437 (1) | 0.5527 (3) | 0.4423 (7) | 4.1(2) |
| C(880) | 0.4667 (5) | 0.6034 (9) | 0.669 (3)  | 3.6(8) |
| C(890) | 0.4627 (5) | 0.5570 (9) | 0.845 (3)  | 3.0(8) |
| S(840) | 0.4108 (1) | 0.5497 (3) | 0.9563 (7) | 4.2(2) |
| C(870) | 0.3837 (4) | 0.5188 (9) | 0.745 (2)  | 1.8(5) |
| S(820) | 0.3315 (1) | 0.4893 (3) | 0.8004 (6) | 3.1(2) |
|        |            |            |            |        |
| H(182) | 0.433 (4)  | 0.969 (7)  | 0.14 (2)   |        |
| H(183) | 0.409 (4)  | 1.054 (7)  | 0.22 (2)   |        |
| H(192) | 0.445 (4)  | 1.017 (7)  | 0.46 (2)   |        |
| H(193) | 0.423 (4)  | 0.927 (7)  | 0.44 (2)   |        |
| H(282) | 0.059 (4)  | 0.760 (7)  | 0.79 (2)   |        |
| H(283) | 0.066 (4)  | 0.663 (7)  | 0.71 (2)   |        |
| H(292) | 0.131 (4)  | 0.669 (7)  | 0.91 (2)   |        |
| H(293) | 0.089 (4)  | 0.688 (7)  | 1.06 (2)   |        |
| H(382) | 0.399 (4)  | 0.286 (7)  | 0.06 (2)   |        |
| H(383) | 0.356 (4)  | 0.319 (7)  | 0.20 (2)   |        |
| H(392) | 0.420 (4)  | 0.302 (7)  | 0.39 (2)   |        |
| H(393) | 0.413 (4)  | 0.204 (7)  | 0.33 (2)   |        |
| H(482) | 0.038 (4)  | -0.058 (7) | 0.69 (2)   |        |
| H(483) | 0.081 (4)  | -0.096 (7) | 0.76 (2)   |        |
| H(492) | 0.049 (4)  | -0.003 (7) | 1.01 (2)   |        |
| H(493) | 0.057 (4)  | 0.066 (7)  | 0.85 (2)   |        |
| H(582) | 0.015 (4)  | 0.431 (7)  | 0.32 (2)   |        |
| H(583) | 0.053 (4)  | 0.363 (7)  | 0.25 (2)   |        |
| H(592) | 0.042 (4)  | 0.416 (7)  | -0.02 (2)  |        |
| H(593) | 0.044 (4)  | 0.509 (7)  | 0.10 (2)   |        |
| H(682) | 0.374 (4)  | 0.687 (7)  | 0.76 (2)   |        |
| H(683) | 0.377 (4)  | 0.779 (7)  | 0.88 (2)   |        |
| H(692) | 0.359 (4)  | 0.827 (7)  | 0.60 (2)   |        |
| H(693) | 0.400 (4)  | 0.767 (7)  | 0.55 (2)   |        |
| H(782) | 0.148 (4)  | 0.199 (7)  | 0.35 (2)   |        |
| H(783) | 0.119 (4)  | 0.278 (7)  | 0.38 (2)   |        |
| H(792) | 0.138 (4)  | 0.308 (7)  | 0.13 (2)   |        |
| H(793) | 0.152 (4)  | 0.214 (7)  | 0.08 (2)   |        |
| H(882) | 0.496 (4)  | 0.613 (7)  | 0.63 (2)   |        |
| H(883) | 0.452 (4)  | 0.657 (7)  | 0.71 (2)   |        |
| H(892) | 0.481 (4)  | 0.586 (7)  | 0.96 (2)   |        |
| H(893) | 0.474 (4)  | 0.500 (7)  | 0.81 (2)   |        |

### 3- Le sel $\eta$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>.

|       | x          | y         | z           | Beq     |
|-------|------------|-----------|-------------|---------|
| Ag(1) | 0.5000     | 0.5000    | 0.5000      | 5.48(3) |
| C(2)  | 0.5082(1)  | 0.730(1)  | 0.4246(2)   | 4.5(3)  |
| N(3)  | 0.5133(1)  | 0.850(1)  | 0.3822(2)   | 5.6(2)  |
| S(11) | 0.22611(3) | 0.1759(3) | 0.17075(5)  | 3.18(5) |
| S(12) | 0.22624(3) | 0.4774(4) | 0.05118(5)  | 3.21(5) |
| S(13) | 0.14043(3) | 0.1740(3) | 0.13531(5)  | 3.05(5) |
| S(14) | 0.14077(3) | 0.5181(4) | -0.00991(5) | 3.35(5) |
| C(15) | 0.25347(9) | 0.334(1)  | 0.1273(2)   | 2.5(2)  |
| C(16) | 0.18046(9) | 0.273(1)  | 0.1128(2)   | 2.3(2)  |
| C(17) | 0.1805(1)  | 0.407(1)  | 0.0576(2)   | 2.4(2)  |
| C(18) | 0.1006(1)  | 0.364(1)  | 0.0717(2)   | 3.4(2)  |
| C(19) | 0.1011(1)  | 0.315(1)  | 0.0043(2)   | 3.4(2)  |
| S(21) | 0.32156(3) | 0.1748(3) | 0.22529(5)  | 2.86(5) |
| S(22) | 0.32038(2) | 0.4954(4) | 0.10699(5)  | 3.06(5) |
| S(23) | 0.40793(3) | 0.1761(3) | 0.28803(5)  | 3.15(5) |
| S(24) | 0.40589(3) | 0.5572(3) | 0.14558(5)  | 3.10(5) |
| C(25) | 0.29359(9) | 0.337(1)  | 0.1507(2)   | 2.4(2)  |
| C(26) | 0.36714(9) | 0.281(1)  | 0.2207(2)   | 2.5(2)  |
| C(27) | 0.36642(9) | 0.425(1)  | 0.1661(2)   | 2.4(2)  |
| C(28) | 0.4471(1)  | 0.363(1)  | 0.2711(2)   | 4.9(3)  |
| C(29) | 0.4460(1)  | 0.367(1)  | 0.2058(2)   | 4.8(3)  |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 3.00 Å<sup>2</sup>.]

|        | x     | y     | z      |
|--------|-------|-------|--------|
| H(181) | 0.075 | 0.284 | 0.074  |
| H(182) | 0.102 | 0.594 | 0.081  |
| H(191) | 0.104 | 0.083 | -0.003 |
| H(192) | 0.075 | 0.386 | -0.029 |
| H(291) | 0.445 | 0.134 | 0.191  |
| H(292) | 0.471 | 0.453 | 0.203  |
| H(281) | 0.447 | 0.594 | 0.285  |
| H(282) | 0.473 | 0.272 | 0.301  |

#### 4- Le sel $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> à 340K.

|        | x         | y         | z          | Beq     |
|--------|-----------|-----------|------------|---------|
| S(1)   | 0.9644(2) | 0.3507(2) | 0.82479(4) | 3.56(8) |
| S(2)   | 0.8971(2) | 0.7675(2) | 0.80113(4) | 4.07(9) |
| S(3)   | 0.7110(2) | 0.2167(2) | 0.73243(4) | 3.85(8) |
| S(4)   | 0.6560(2) | 0.6346(2) | 0.70760(4) | 3.79(8) |
| S(5)   | 0.1359(2) | 0.4228(2) | 0.91643(5) | 4.21(9) |
| S(6)   | 0.0646(3) | 0.9208(2) | 0.88927(5) | 4.69(9) |
| S(7)   | 0.4590(3) | 0.0647(2) | 0.65406(5) | 5.4(1)  |
| S(8)   | 0.4021(2) | 0.5572(2) | 0.62415(5) | 3.89(8) |
| C(11)  | 0.8563(8) | 0.5206(8) | 0.7865(2)  | 3.2(3)  |
| C(12)  | 0.7508(7) | 0.4643(8) | 0.7472(2)  | 3.2(3)  |
| C(13)  | 0.0345(7) | 0.5261(8) | 0.8660(2)  | 3.0(3)  |
| C(14)  | 0.0028(8) | 0.7173(8) | 0.8552(2)  | 3.1(3)  |
| C(15)  | 0.5580(8) | 0.2695(8) | 0.6836(2)  | 3.2(3)  |
| C(16)  | 0.5334(7) | 0.4602(7) | 0.6720(2)  | 3.0(3)  |
| C(17)  | 0.2169(8) | 0.6370(9) | 0.9494(2)  | 4.1(3)  |
| C(18)  | 0.2532(8) | 0.8154(8) | 0.9252(2)  | 3.8(3)  |
| C(19)  | 0.368(1)  | 0.345(1)  | 0.5895(2)  | 6.7(5)  |
| C(20)  | 0.413(2)  | 0.164(1)  | 0.6035(2)  | 11.5(8) |
| Ag(21) | 0.0000    | 0.0000    | 0.0000     | 5.56(4) |
| N(23)  | 0.3432(8) | 0.2586(9) | 0.0174(2)  | 7.1(4)  |
| C(22)  | 0.2234(9) | 0.1684(9) | 0.0115(2)  | 5.0(4)  |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 3.00 Å<sup>2</sup>.]

|        | x     | y     | z     |
|--------|-------|-------|-------|
| H(171) | 0.127 | 0.680 | 0.965 |
| H(172) | 0.325 | 0.599 | 0.972 |
| H(181) | 0.340 | 0.773 | 0.907 |
| H(182) | 0.317 | 0.920 | 0.947 |
| H(191) | 0.233 | 0.331 | 0.577 |
| H(192) | 0.413 | 0.375 | 0.563 |
| H(201) | 0.530 | 0.147 | 0.593 |
| H(202) | 0.330 | 0.069 | 0.583 |

# 5- Le sel $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> à 298K.

|        | x         | y         | z          | Beq     |
|--------|-----------|-----------|------------|---------|
| S(1)   | 1.9644(1) | 0.3506(1) | 0.82480(2) | 3.36(4) |
| S(2)   | 1.8971(1) | 0.7677(1) | 0.80110(3) | 3.79(5) |
| S(3)   | 1.7110(1) | 0.2166(1) | 0.73251(3) | 3.64(5) |
| S(4)   | 1.6564(1) | 0.6348(1) | 0.70764(3) | 3.56(5) |
| S(5)   | 2.1357(1) | 0.4229(1) | 0.91663(3) | 3.96(5) |
| S(6)   | 2.0642(1) | 0.9215(1) | 0.88943(3) | 4.39(5) |
| S(7)   | 1.4585(2) | 0.0644(1) | 0.65419(3) | 5.09(6) |
| S(8)   | 1.4021(1) | 0.5572(1) | 0.62409(3) | 3.63(4) |
| C(11)  | 1.8563(4) | 0.5204(4) | 0.78656(9) | 3.0(2)  |
| C(12)  | 1.7506(4) | 0.4635(4) | 0.74712(9) | 3.0(2)  |
| C(13)  | 2.0342(4) | 0.5258(4) | 0.86615(9) | 2.8(1)  |
| C(14)  | 2.0035(4) | 0.7166(5) | 0.85528(9) | 3.0(2)  |
| C(15)  | 1.5580(4) | 0.2693(5) | 0.68397(9) | 3.1(2)  |
| C(16)  | 1.5339(4) | 0.4600(4) | 0.67208(9) | 2.8(1)  |
| C(17)  | 2.2181(5) | 0.6367(5) | 0.9496(1)  | 4.0(2)  |
| C(18)  | 2.2549(5) | 0.8140(5) | 0.9252(1)  | 3.9(2)  |
| C(19)  | 1.3721(7) | 0.3440(6) | 0.5895(1)  | 7.3(3)  |
| C(20)  | 1.412(1)  | 0.1627(6) | 0.6032(1)  | 15.2(7) |
| Ag(21) | 1.0000    | 0.0000    | 0.5000     | 5.23(2) |
| N(23)  | 0.3436(5) | 0.2579(5) | 0.0171(1)  | 6.4(2)  |
| C(22)  | 0.2228(5) | 0.1679(6) | 0.0117(1)  | 4.5(2)  |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 2.99 Å<sup>2</sup>.]

|        | x        | y        | z         |
|--------|----------|----------|-----------|
| H(201) | 1.480(3) | 0.173(4) | 0.5965(7) |
| H(202) | 1.386(3) | 0.056(4) | 0.5854(7) |
| H(191) | 1.264(3) | 0.339(4) | 0.5836(7) |
| H(192) | 1.363(3) | 0.390(4) | 0.5614(7) |
| H(171) | 2.134(3) | 0.663(4) | 0.9632(7) |
| H(172) | 2.332(3) | 0.585(4) | 0.9698(7) |
| H(181) | 2.330(3) | 0.778(4) | 0.9086(7) |
| H(182) | 2.293(3) | 0.914(4) | 0.9425(7) |

# 6- Le sel $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub> à 120K.

|        | x          | y          | z          | Beq     |
|--------|------------|------------|------------|---------|
| S(1)   | 0.3076(3)  | 0.5748(1)  | 0.17359(6) | 1.38(8) |
| S(2)   | 0.2913(3)  | 0.3640(1)  | 0.19918(6) | 1.58(8) |
| S(3)   | 0.2385(3)  | 0.6460(1)  | 0.26611(6) | 1.50(8) |
| S(4)   | 0.2362(3)  | 0.4340(1)  | 0.29255(6) | 1.49(8) |
| S(5)   | 0.2655(3)  | 0.5359(1)  | 0.08034(6) | 1.95(9) |
| S(6)   | 0.2559(3)  | 0.2865(1)  | 0.10843(6) | 1.9(1)  |
| S(7)   | 0.1280(3)  | 0.7217(1)  | 0.34421(7) | 1.98(9) |
| S(8)   | 0.1345(3)  | 0.4749(1)  | 0.37432(6) | 1.55(8) |
| C(11)  | 0.273(1)   | 0.4889(6)  | 0.2131(2)  | 1.6(3)  |
| C(12)  | 0.247(1)   | 0.5195(5)  | 0.2515(2)  | 1.2(5)  |
| C(13)  | 0.281(1)   | 0.4854(5)  | 0.1320(2)  | 1.3(3)  |
| C(14)  | 0.273(1)   | 0.3889(6)  | 0.1437(2)  | 1.5(3)  |
| C(15)  | 0.172(1)   | 0.6200(6)  | 0.3138(2)  | 1.5(3)  |
| C(16)  | 0.174(1)   | 0.5240(5)  | 0.3263(2)  | 1.3(3)  |
| C(17)  | 0.296(1)   | 0.4292(6)  | 0.0474(2)  | 1.6(3)  |
| C(18)  | 0.384(1)   | 0.3394(5)  | 0.0743(2)  | 1.4(3)  |
| C(19)  | 0.159(1)   | 0.5827(6)  | 0.4112(3)  | 2.1(4)  |
| C(20)  | 0.246(1)   | 0.6749(6)  | 0.3977(2)  | 1.6(3)  |
| Ag(60) | 1.01860(9) | 0.74582(7) | 0.50029(3) | 2.03(2) |
| C(61)  | 0.818(1)   | 0.6609(6)  | 0.5122(3)  | 2.0(4)  |
| N(62)  | 0.706(1)   | 0.6152(6)  | 0.5188(2)  | 3.0(3)  |
| C(63)  | 1.222(1)   | 0.8322(6)  | 0.4890(3)  | 2.2(4)  |
| N(64)  | 1.331(1)   | 0.8801(5)  | 0.4832(2)  | 2.9(4)  |
| S(31)  | 0.6792(3)  | 0.5754(1)  | 0.32457(6) | 1.51(8) |
| S(32)  | 0.6990(3)  | 0.3655(1)  | 0.30152(6) | 1.66(8) |
| S(33)  | 0.7509(3)  | 0.6413(1)  | 0.23226(6) | 1.72(8) |
| S(34)  | 0.7470(3)  | 0.4310(1)  | 0.20722(6) | 1.61(8) |
| S(35)  | 0.6752(3)  | 0.5399(1)  | 0.41602(6) | 1.70(8) |
| S(36)  | 0.6941(3)  | 0.2868(1)  | 0.38886(7) | 1.99(9) |
| S(37)  | 0.8401(3)  | 0.7199(1)  | 0.15407(7) | 2.2(1)  |
| S(38)  | 0.8214(3)  | 0.4701(1)  | 0.12147(6) | 1.66(8) |
| C(41)  | 0.707(1)   | 0.4904(5)  | 0.2863(2)  | 1.3(3)  |
| C(42)  | 0.732(1)   | 0.5178(6)  | 0.2465(2)  | 1.4(3)  |
| C(43)  | 0.682(1)   | 0.4875(5)  | 0.3656(2)  | 1.2(3)  |
| C(44)  | 0.694(1)   | 0.3902(6)  | 0.3552(2)  | 1.5(3)  |
| C(45)  | 0.799(1)   | 0.6142(6)  | 0.1825(2)  | 1.5(3)  |
| C(46)  | 0.796(1)   | 0.5181(5)  | 0.1708(2)  | 1.4(3)  |
| C(47)  | 0.663(1)   | 0.4307(6)  | 0.4495(2)  | 2.0(4)  |
| C(48)  | 0.572(1)   | 0.3421(6)  | 0.4244(2)  | 1.6(3)  |
| C(49)  | 0.749(1)   | 0.5794(7)  | 0.0869(3)  | 2.8(5)  |
| C(50)  | 0.848(2)   | 0.6696(6)  | 0.1021(3)  | 3.8(7)  |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 2.00 Å<sup>2</sup>.]

|        | x        | y        | z        |
|--------|----------|----------|----------|
| H(171) | 0.185(9) | 0.413(6) | 0.029(2) |
| H(172) | 0.373(9) | 0.455(6) | 0.029(2) |
| H(181) | 0.510(9) | 0.348(6) | 0.091(2) |
| H(182) | 0.397(9) | 0.294(5) | 0.055(2) |
| H(201) | 0.381(9) | 0.661(6) | 0.401(2) |
| H(202) | 0.233(9) | 0.730(5) | 0.419(2) |
| H(191) | 0.053(9) | 0.598(6) | 0.419(2) |
| H(192) | 0.21(1)  | 0.557(5) | 0.440(2) |
| H(471) | 0.793(9) | 0.404(6) | 0.472(2) |
| H(472) | 0.615(9) | 0.451(6) | 0.469(2) |
| H(481) | 0.466(9) | 0.358(6) | 0.408(2) |
| H(482) | 0.585(9) | 0.282(5) | 0.446(2) |
| H(491) | 0.76(1)  | 0.552(5) | 0.057(2) |
| H(492) | 0.616(9) | 0.618(6) | 0.081(2) |
| H(501) | 0.787(9) | 0.720(5) | 0.083(2) |
| H(502) | 0.997(9) | 0.635(6) | 0.100(2) |

# 7- Le sel d8-ET4Cl2, 6D20 à 110K.

|         |            |            |            |      |
|---------|------------|------------|------------|------|
| Cl(201) | 0.5000     | -0.0472    | 0.2500     | 1.80 |
| Cl(202) | 0.0000     | 0.0475     | 0.7500     | 1.84 |
| O(220)  | 0.5000     | 0.1742     | 0.2500     | 8.09 |
| O(240)  | 0.0000     | -0.1649    | 0.7500     | 4.37 |
| O(230)  | 0.1530(6)  | 0.2113(5)  | 0.7322(2)  | 2.68 |
| O(210)  | 0.3446(7)  | -0.2117(6) | 0.2659(4)  | 2.78 |
| S(1)    | 0.1995(2)  | 0.1077(1)  | 0.44542(6) | 1.03 |
| S(2)    | 0.4105(2)  | 0.0670(1)  | 0.42726(6) | 0.86 |
| S(3)    | 0.3797(2)  | 0.0213(2)  | 0.34028(6) | 1.18 |
| S(4)    | 0.1249(2)  | 0.0668(2)  | 0.36222(7) | 1.76 |
| S(5)    | 0.2598(2)  | 0.1602(1)  | 0.53871(6) | 0.95 |
| S(6)    | 0.4720(2)  | 0.1279(1)  | 0.51937(6) | 0.95 |
| S(7)    | 0.2944(2)  | 0.2153(1)  | 0.62521(6) | 1.09 |
| S(8)    | 0.5498(2)  | 0.1805(2)  | 0.60012(6) | 1.54 |
| S(9)    | 0.3018(2)  | -0.0877(1) | 0.55204(6) | 1.02 |
| S(10)   | 0.0883(2)  | -0.0595(1) | 0.57277(6) | 1.08 |
| S(11)   | 0.1233(2)  | 0.0006(2)  | 0.65787(6) | 1.59 |
| S(12)   | 0.3767(2)  | -0.0378(2) | 0.63447(6) | 1.34 |
| S(13)   | 0.2408(2)  | -0.1395(1) | 0.45883(6) | 1.01 |
| S(14)   | 0.0260(2)  | -0.1294(1) | 0.48165(6) | 1.02 |
| S(15)   | 0.2012(2)  | -0.2033(1) | 0.37333(6) | 1.03 |
| S(16)   | -0.0513(2) | -0.2001(2) | 0.40414(7) | 2.25 |
| C(101)  | 0.3227(6)  | 0.1030(5)  | 0.4631(3)  | 0.92 |
| C(102)  | 0.2282(6)  | 0.0701(5)  | 0.3959(2)  | 0.81 |
| C(103)  | 0.3249(6)  | 0.0518(5)  | 0.3868(2)  | 0.73 |
| C(104)  | 0.2721(6)  | 0.0050(6)  | 0.3084(3)  | 1.73 |
| C(105)  | 0.1883(7)  | 0.0752(7)  | 0.3136(3)  | 1.95 |
| C(106)  | 0.3493(6)  | 0.1270(5)  | 0.5021(2)  | 0.64 |
| C(107)  | 0.3458(6)  | 0.1801(5)  | 0.5783(2)  | 0.70 |
| C(108)  | 0.4436(6)  | 0.1659(5)  | 0.5690(2)  | 0.74 |
| C(109)  | 0.4055(8)  | 0.2528(7)  | 0.6528(3)  | 2.65 |
| C(110)  | 0.4938(7)  | 0.1956(7)  | 0.6500(3)  | 2.73 |
| C(111)  | 0.1510(6)  | -0.1147(5) | 0.4968(2)  | 0.72 |
| C(112)  | 0.1524(6)  | -0.1717(5) | 0.4213(2)  | 0.82 |
| C(113)  | 0.0544(6)  | -0.1690(5) | 0.4321(2)  | 0.96 |
| C(114)  | 0.0893(7)  | -0.1843(6) | 0.3418(2)  | 1.32 |
| C(115)  | -0.0009(6) | -0.2362(5) | 0.3554(2)  | 1.13 |
| C(116)  | 0.1780(6)  | -0.0883(5) | 0.5351(2)  | 0.76 |
| C(117)  | 0.1767(6)  | -0.0331(5) | 0.6113(2)  | 0.93 |
| C(118)  | 0.2747(6)  | -0.0468(5) | 0.6015(2)  | 0.86 |
| C(119)  | 0.2307(7)  | 0.0051(7)  | 0.6914(3)  | 2.38 |
| C(110)  | 0.3152(7)  | -0.0631(7) | 0.6824(3)  | 2.40 |
| H(304)  | 0.2415(6)  | -0.0617(6) | 0.3150(3)  |      |
| H(314)  | 0.2968(6)  | 0.0076(6)  | 0.2767(3)  |      |
| H(305)  | 0.2200(7)  | 0.1428(7)  | 0.3109(3)  |      |
| H(315)  | 0.1337(7)  | 0.0646(7)  | 0.2894(3)  |      |
| H(309)  | 0.3858(8)  | 0.2582(7)  | 0.6850(3)  |      |
| H(319)  | 0.4256(8)  | 0.3194(7)  | 0.6411(3)  |      |
| H(300)  | 0.5505(7)  | 0.2246(7)  | 0.6699(3)  |      |
| H(310)  | 0.4730(7)  | 0.1288(7)  | 0.6612(3)  |      |
| H(404)  | 0.1065(7)  | -0.2039(6) | 0.3105(2)  |      |
| H(414)  | 0.0712(7)  | -0.1124(6) | 0.3428(2)  |      |
| H(405)  | -0.0588(6) | -0.2287(5) | 0.3323(2)  |      |
| H(415)  | 0.0199(6)  | -0.3072(5) | 0.3579(2)  |      |
| H(409)  | 0.2048(7)  | -0.0068(7) | 0.7225(3)  |      |
| H(419)  | 0.2621(7)  | 0.0729(7)  | 0.6892(3)  |      |
| H(400)  | 0.3700(7)  | -0.0595(7) | 0.7069(3)  |      |
| H(410)  | 0.2840(7)  | -0.1310(7) | 0.6810(3)  |      |
| H(211)  | 0.386(6)   | -0.165(6)  | 0.263(3)   |      |
| H(212)  | 0.331(9)   | -0.195(8)  | 0.265(6)   |      |
| H(222)  | 0.5000(0)  | 0.1386(0)  | 0.2500(0)  |      |
| H(231)  | 0.187(7)   | 0.233(6)   | 0.718(3)   |      |
| H(232)  | 0.039(6)   | 0.175(6)   | 0.244(3)   |      |
| H(241)  | 0.5000(0)  | 0.1386(0)  | 0.2500(0)  |      |



## 8- Le sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_2\text{Cl}_2$ à 298K et 1bar.

|        | x           | y          | z          | Beq       |
|--------|-------------|------------|------------|-----------|
| Cu(1)  | 0.0000      | 0.5000     | 0.0000     | 2.3400(0) |
| Br(10) | -0.01984(4) | 0.32965(8) | 0.10958(5) | 3.33(3)   |
| Cl(15) | -0.0189(1)  | 0.3353(2)  | 0.1060(1)  | 4.0(1)    |
| Br(20) | -0.02517(4) | 0.66382(8) | 0.11201(5) | 3.26(3)   |
| Cl(25) | -0.0237(1)  | 0.6587(3)  | 0.1083(2)  | 4.0(1)    |
| S(110) | 0.33294(5)  | 0.0975(1)  | 0.28930(6) | 2.50(4)   |
| S(120) | 0.35394(5)  | -0.1353(1) | 0.17682(7) | 2.79(4)   |
| S(130) | 0.15790(5)  | 0.1196(1)  | 0.21864(7) | 3.36(5)   |
| S(140) | 0.18058(5)  | -0.1651(1) | 0.08414(6) | 2.69(4)   |
| C(150) | 0.3984(2)   | -0.0195(4) | 0.2616(2)  | 2.2(1)    |
| C(160) | 0.2456(2)   | 0.0345(4)  | 0.2134(2)  | 2.1(1)    |
| C(170) | 0.2557(2)   | -0.0748(4) | 0.1613(2)  | 1.9(1)    |
| C(180) | 0.0817(2)   | -0.0003(4) | 0.1664(3)  | 2.7(2)    |
| C(190) | 0.0945(2)   | -0.0541(4) | 0.0715(3)  | 2.7(2)    |
| S(210) | 0.51928(5)  | 0.0966(1)  | 0.39333(6) | 2.70(4)   |
| S(220) | 0.54745(5)  | -0.1356(1) | 0.28302(7) | 2.96(5)   |
| S(230) | 0.68612(5)  | 0.1211(1)  | 0.50542(7) | 2.79(4)   |
| S(240) | 0.72093(5)  | -0.1593(1) | 0.37272(7) | 2.83(4)   |
| C(250) | 0.4793(2)   | -0.0200(4) | 0.3065(2)  | 2.2(1)    |
| C(260) | 0.6179(2)   | 0.0349(4)  | 0.4177(2)  | 2.1(1)    |
| C(270) | 0.6309(2)   | -0.0726(4) | 0.3659(2)  | 2.2(2)    |
| C(280) | 0.7733(2)   | 0.0138(4)  | 0.5255(2)  | 2.7(2)    |
| C(290) | 0.7941(2)   | -0.0398(4) | 0.4342(3)  | 2.7(2)    |
| S(310) | 0.39359(5)  | 0.3750(1)  | 0.49763(7) | 2.93(4)   |
| S(320) | 0.41584(5)  | 0.6251(1)  | 0.39887(7) | 3.03(4)   |
| S(330) | 0.21716(5)  | 0.3582(1)  | 0.41969(7) | 2.82(4)   |
| S(340) | 0.24459(5)  | 0.6584(1)  | 0.30403(7) | 3.14(4)   |
| C(350) | 0.4603(2)   | 0.4998(4)  | 0.4782(2)  | 2.5(1)    |
| C(360) | 0.3065(2)   | 0.4476(4)  | 0.4254(2)  | 2.3(1)    |
| C(370) | 0.3170(2)   | 0.5624(4)  | 0.3817(2)  | 2.3(1)    |
| C(380) | 0.1525(2)   | 0.4330(4)  | 0.3143(2)  | 2.8(2)    |
| C(390) | 0.1510(2)   | 0.5821(4)  | 0.3176(3)  | 3.0(2)    |

- Coordonnees des atomes d'hydrogene.

[B = 3.00 Å<sup>2</sup>.]

|        | x     | y      | z     |
|--------|-------|--------|-------|
| H(182) | 0.083 | -0.075 | 0.213 |
| H(183) | 0.028 | 0.043  | 0.154 |
| H(192) | 0.105 | 0.021  | 0.030 |
| H(193) | 0.046 | -0.103 | 0.039 |
| H(282) | 0.820 | 0.065  | 0.565 |
| H(283) | 0.761 | -0.062 | 0.567 |
| H(292) | 0.849 | -0.084 | 0.451 |
| H(293) | 0.797 | 0.035  | 0.389 |
| H(382) | 0.171 | 0.402  | 0.254 |
| H(383) | 0.095 | 0.398  | 0.308 |
| H(392) | 0.140 | 0.612  | 0.381 |
| H(393) | 0.107 | 0.618  | 0.264 |

# 9- Le sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ 298K et 1bar.

|        | X/a          | Y/b         | Z/c         | Beq     |
|--------|--------------|-------------|-------------|---------|
| Cu(1)  | 0.0000       | 0.5000      | 0.0000      | 1.94(3) |
| Br(10) | -0.02071 (3) | 0.33062 (5) | 0.11096 (3) | 3.19(2) |
| Br(20) | -0.02585 (3) | 0.66714 (5) | 0.11134 (3) | 3.08(2) |
| S(110) | 0.33371 (7)  | 0.0973 (1)  | 0.28839 (8) | 2.4(1)  |
| S(120) | 0.35470 (7)  | -0.1341 (1) | 0.17584 (8) | 2.7(1)  |
| S(130) | 0.15972 (7)  | 0.1191 (1)  | 0.21790 (9) | 3.2(1)  |
| S(140) | 0.18234 (7)  | -0.1633 (1) | 0.08249 (8) | 2.6(1)  |
| C(150) | 0.3987 (3)   | -0.0197 (4) | 0.2609 (3)  | 2.1(2)  |
| C(160) | 0.2468 (2)   | 0.0353 (4)  | 0.2126 (3)  | 1.9(2)  |
| C(170) | 0.2568 (2)   | -0.0733 (4) | 0.1596 (3)  | 1.8(2)  |
| C(180) | 0.0841 (2)   | 0.0005 (4)  | 0.1635 (3)  | 2.4(2)  |
| C(190) | 0.0966 (2)   | -0.0524 (4) | 0.0695 (3)  | 2.1(2)  |
| S(210) | 0.51910 (7)  | 0.0966 (1)  | 0.39283 (8) | 2.6(1)  |
| S(220) | 0.54725 (7)  | -0.1350 (1) | 0.28315 (9) | 2.8(1)  |
| S(230) | 0.68451 (7)  | 0.1207 (1)  | 0.50615 (8) | 2.8(1)  |
| S(240) | 0.71959 (7)  | -0.1589 (1) | 0.37375 (9) | 2.8(1)  |
| C(250) | 0.4787 (3)   | -0.0200 (4) | 0.3053 (3)  | 2.2(2)  |
| C(260) | 0.6170 (2)   | 0.0351 (4)  | 0.4178 (3)  | 1.9(2)  |
| C(270) | 0.6302 (2)   | -0.0735 (4) | 0.3659 (3)  | 2.1(2)  |
| C(280) | 0.7720 (3)   | 0.0141 (5)  | 0.5264 (3)  | 2.6(2)  |
| C(290) | 0.7924 (3)   | -0.0406 (5) | 0.4358 (3)  | 2.8(2)  |
| S(310) | 0.39397 (7)  | 0.3753 (1)  | 0.49644 (9) | 2.8(1)  |
| S(320) | 0.41676 (7)  | 0.6252 (1)  | 0.39875 (9) | 3.0(1)  |
| S(330) | 0.21883 (7)  | 0.3589 (1)  | 0.41770 (8) | 2.7(1)  |
| S(340) | 0.24652 (8)  | 0.6586 (1)  | 0.30291 (9) | 3.1(1)  |
| C(350) | 0.4606 (2)   | 0.4995 (5)  | 0.4783 (3)  | 2.3(2)  |
| C(360) | 0.3071 (3)   | 0.4489 (4)  | 0.4242 (3)  | 2.1(2)  |
| C(370) | 0.3184 (3)   | 0.5616 (4)  | 0.3807 (3)  | 2.3(2)  |
| C(380) | 0.1555 (3)   | 0.4345 (5)  | 0.3123 (3)  | 2.8(2)  |
| C(390) | 0.1540 (3)   | 0.5824 (5)  | 0.3156 (3)  | 2.9(2)  |
| H(182) | 0.083        | -0.075      | 0.213       |         |
| H(183) | 0.028        | 0.043       | 0.154       |         |
| H(192) | 0.105        | 0.021       | 0.030       |         |
| H(193) | 0.046        | -0.103      | 0.039       |         |
| H(282) | 0.820        | 0.065       | 0.565       |         |
| H(283) | 0.761        | -0.062      | 0.567       |         |
| H(292) | 0.849        | -0.084      | 0.451       |         |
| H(293) | 0.797        | 0.035       | 0.389       |         |
| H(382) | 0.171        | 0.402       | 0.254       |         |
| H(383) | 0.095        | 0.398       | 0.308       |         |
| H(392) | 0.140        | 0.612       | 0.381       |         |
| H(393) | 0.107        | 0.618       | 0.264       |         |

# 10- Le sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ à 298K et 4,5kbar.

|        | x          | y         | z         | Beq    |
|--------|------------|-----------|-----------|--------|
| Cu(40) | 0.0000     | 0.5000    | 0.0000    | 1.7(3) |
| Br(10) | -0.0190(5) | 0.332(1)  | 0.1163(6) | 2.3(2) |
| Br(20) | -0.0279(5) | 0.672(1)  | 0.1101(6) | 2.3(2) |
| S(11)  | 0.333(1)   | 0.099(2)  | 0.286(1)  | 1.9(6) |
| S(12)  | 0.356(1)   | -0.134(3) | 0.172(1)  | 1.9(5) |
| S(13)  | 0.159(1)   | 0.121(3)  | 0.213(1)  | 1.9(6) |
| S(14)  | 0.184(1)   | -0.164(3) | 0.076(1)  | 1.9(5) |
| S(21)  | 0.519(1)   | 0.099(2)  | 0.394(1)  | 1.9(5) |
| S(22)  | 0.549(1)   | -0.135(3) | 0.283(1)  | 1.9(5) |
| S(23)  | 0.684(1)   | 0.124(3)  | 0.510(1)  | 1.9(6) |
| S(24)  | 0.721(1)   | -0.158(3) | 0.376(1)  | 1.9(5) |
| C(15)  | 0.399(3)   | -0.02(1)  | 0.259(4)  | 1(2)   |
| C(16)  | 0.247(3)   | 0.037(9)  | 0.209(4)  | 1(2)   |
| C(17)  | 0.258(4)   | -0.073(8) | 0.155(4)  | 1(2)   |
| C(18)  | 0.084(3)   | 0.00(1)   | 0.158(4)  | 2(2)   |
| C(19)  | 0.097(4)   | -0.052(8) | 0.062(4)  | 2(2)   |
| C(25)  | 0.479(3)   | -0.02(1)  | 0.305(4)  | 1(2)   |
| C(26)  | 0.617(3)   | 0.037(9)  | 0.420(4)  | 1(2)   |
| C(27)  | 0.631(4)   | -0.072(8) | 0.368(4)  | 1(2)   |
| C(28)  | 0.772(3)   | 0.02(1)   | 0.531(4)  | 2(2)   |
| C(29)  | 0.793(4)   | -0.039(9) | 0.440(4)  | 2(2)   |
| S(31)  | 0.393(1)   | 0.374(3)  | 0.496(1)  | 1.9(5) |
| S(32)  | 0.417(1)   | 0.626(3)  | 0.397(1)  | 1.9(5) |
| S(33)  | 0.218(1)   | 0.358(3)  | 0.415(1)  | 2.1(5) |
| S(34)  | 0.247(1)   | 0.661(3)  | 0.299(1)  | 2.1(5) |
| C(35)  | 0.461(3)   | 0.50(2)   | 0.478(5)  | 3(2)   |
| C(36)  | 0.306(4)   | 0.449(9)  | 0.422(4)  | 3(2)   |
| C(37)  | 0.319(4)   | 0.562(8)  | 0.379(4)  | 3(2)   |
| C(38)  | 0.155(4)   | 0.436(8)  | 0.308(4)  | 2(2)   |
| C(39)  | 0.154(4)   | 0.584(8)  | 0.310(4)  | 2(2)   |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 1.50 Å<sup>2</sup>.]

|        | x     | y      | z     |
|--------|-------|--------|-------|
| H(181) | 0.085 | -0.075 | 0.204 |
| H(182) | 0.029 | 0.045  | 0.145 |
| H(191) | 0.048 | -0.102 | 0.029 |
| H(192) | 0.107 | 0.024  | 0.020 |
| H(281) | 0.819 | 0.069  | 0.568 |
| H(282) | 0.761 | -0.060 | 0.573 |
| H(291) | 0.847 | -0.083 | 0.459 |
| H(292) | 0.797 | 0.037  | 0.394 |
| H(381) | 0.175 | 0.407  | 0.248 |
| H(382) | 0.098 | 0.404  | 0.302 |
| H(391) | 0.141 | 0.612  | 0.374 |
| H(392) | 0.110 | 0.616  | 0.255 |

# 11- Le sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ à 298K et 10,0kbar.

|        | x          | y         | z         | Beq    |
|--------|------------|-----------|-----------|--------|
| Cu(1)  | 0.0000     | 0.5000    | 0.0000    | 1.60   |
| Br(10) | -0.0193(6) | 0.330(2)  | 0.1181(7) | 2.3(2) |
| Br(20) | -0.0302(6) | 0.672(1)  | 0.1121(7) | 2.3(2) |
| S(11)  | 0.332(1)   | 0.102(3)  | 0.285(1)  | 1.9(7) |
| S(12)  | 0.356(1)   | -0.136(4) | 0.171(1)  | 1.9(7) |
| S(13)  | 0.157(1)   | 0.123(3)  | 0.210(1)  | 1.8(7) |
| S(14)  | 0.183(1)   | -0.167(4) | 0.073(1)  | 1.8(6) |
| S(21)  | 0.518(1)   | 0.102(3)  | 0.394(2)  | 1.9(7) |
| S(22)  | 0.549(1)   | -0.136(4) | 0.284(2)  | 1.9(6) |
| S(23)  | 0.684(1)   | 0.128(3)  | 0.513(2)  | 1.8(7) |
| S(24)  | 0.722(1)   | -0.160(4) | 0.380(1)  | 1.8(6) |
| C(15)  | 0.399(4)   | -0.02(1)  | 0.258(4)  | 2(2)   |
| C(16)  | 0.246(4)   | 0.04(1)   | 0.206(4)  | 2(2)   |
| C(17)  | 0.257(4)   | -0.07(1)  | 0.153(5)  | 2(2)   |
| C(18)  | 0.078(4)   | 0.03(1)   | 0.154(4)  | 2(2)   |
| C(19)  | 0.101(4)   | -0.04(1)  | 0.057(5)  | 2(2)   |
| C(25)  | 0.479(4)   | -0.02(2)  | 0.305(4)  | 2(2)   |
| C(26)  | 0.617(4)   | 0.04(1)   | 0.422(4)  | 2(2)   |
| C(27)  | 0.631(4)   | -0.07(1)  | 0.370(5)  | 2(2)   |
| C(28)  | 0.775(4)   | 0.03(1)   | 0.541(4)  | 2(2)   |
| C(29)  | 0.796(4)   | -0.03(1)  | 0.437(4)  | 2(2)   |
| S(31)  | 0.393(1)   | 0.373(4)  | 0.495(1)  | 2.2(7) |
| S(32)  | 0.418(1)   | 0.628(4)  | 0.395(2)  | 2.2(7) |
| S(33)  | 0.217(1)   | 0.356(4)  | 0.412(2)  | 2.2(7) |
| S(34)  | 0.247(1)   | 0.662(4)  | 0.295(1)  | 2.2(7) |
| C(35)  | 0.461(3)   | 0.50(2)   | 0.478(5)  | 2(2)   |
| C(36)  | 0.306(4)   | 0.45(1)   | 0.420(4)  | 2(3)   |
| C(37)  | 0.318(4)   | 0.56(1)   | 0.376(5)  | 2(3)   |
| C(38)  | 0.154(4)   | 0.43(1)   | 0.304(5)  | 2(3)   |
| C(39)  | 0.153(4)   | 0.58(1)   | 0.307(5)  | 2(3)   |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 1.50 Å<sup>2</sup>.]

|        | x     | y      | z     |
|--------|-------|--------|-------|
| H(191) | 0.051 | -0.090 | 0.022 |
| H(192) | 0.116 | 0.028  | 0.012 |
| H(181) | 0.064 | -0.033 | 0.202 |
| H(182) | 0.030 | 0.095  | 0.132 |
| H(291) | 0.851 | -0.077 | 0.453 |
| H(292) | 0.796 | 0.040  | 0.388 |
| H(281) | 0.821 | 0.085  | 0.575 |
| H(283) | 0.767 | -0.048 | 0.587 |
| H(381) | 0.175 | 0.407  | 0.243 |
| H(382) | 0.097 | 0.402  | 0.298 |
| H(391) | 0.140 | 0.613  | 0.372 |
| H(392) | 0.109 | 0.617  | 0.250 |

## 12- Le sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ à 130K et 1bar.

|        | x          | y          | z         | Beq    |
|--------|------------|------------|-----------|--------|
| Br(10) | -0.0209(2) | 0.3304(3)  | 0.1127(2) | 1.5(1) |
| Br(20) | -0.0271(2) | 0.6687(3)  | 0.1117(2) | 1.5(1) |
| Cu(1)  | 0.0000     | 0.5000     | 0.0000    | 1.1(2) |
| S(110) | 0.3336(4)  | 0.0969(6)  | 0.2870(4) | 1.2(3) |
| S(120) | 0.3547(4)  | -0.1377(6) | 0.1734(4) | 1.4(3) |
| S(130) | 0.1586(4)  | 0.1192(6)  | 0.2156(4) | 1.5(3) |
| S(140) | 0.1820(4)  | -0.1662(7) | 0.0799(4) | 1.4(3) |
| S(210) | 0.5189(4)  | 0.0962(6)  | 0.3931(5) | 1.5(3) |
| S(220) | 0.5476(4)  | -0.1362(7) | 0.2826(4) | 1.6(3) |
| S(230) | 0.6849(4)  | 0.1227(6)  | 0.5083(4) | 1.4(3) |
| S(240) | 0.7205(4)  | -0.1601(7) | 0.3749(4) | 1.4(3) |
| C(150) | 0.399(1)   | -0.024(2)  | 0.260(1)  | 1(1)   |
| C(160) | 0.246(1)   | 0.034(2)   | 0.213(2)  | 1(3)   |
| C(170) | 0.256(1)   | -0.079(2)  | 0.159(1)  | 2      |
| C(180) | 0.083(1)   | -0.005(3)  | 0.164(1)  | 1(1)   |
| C(190) | 0.095(1)   | -0.055(2)  | 0.067(1)  | 1(2)   |
| C(250) | 0.478(1)   | -0.018(3)  | 0.306(1)  | 2(2)   |
| C(260) | 0.617(1)   | 0.035(2)   | 0.419(2)  | 2(1)   |
| C(270) | 0.629(1)   | -0.072(2)  | 0.365(2)  | 1(1)   |
| C(280) | 0.773(1)   | 0.017(3)   | 0.528(1)  | 1(1)   |
| C(290) | 0.795(1)   | -0.038(2)  | 0.436(1)  | 0.6(9) |
| S(310) | 0.3941(4)  | 0.3750(6)  | 0.4963(4) | 1.4(3) |
| S(320) | 0.4170(4)  | 0.6246(7)  | 0.3973(4) | 1.6(3) |
| S(330) | 0.2177(4)  | 0.3587(6)  | 0.4177(4) | 1.4(3) |
| S(340) | 0.2460(4)  | 0.6598(7)  | 0.3010(4) | 1.7(3) |
| C(350) | 0.4615(9)  | 0.496(3)   | 0.477(1)  | 2      |
| C(360) | 0.307(1)   | 0.452(2)   | 0.424(1)  | 0(2)   |
| C(370) | 0.318(1)   | 0.565(2)   | 0.380(2)  | 2(2)   |
| C(380) | 0.154(1)   | 0.440(2)   | 0.311(1)  | 0.8(9) |
| C(390) | 0.153(1)   | 0.592(2)   | 0.314(2)  | 2(2)   |

- Coordinates of hydrogen atoms .

[B = 1.50 Å<sup>2</sup>.]

|         | x     | y      | z     |
|---------|-------|--------|-------|
| H(3801) | 0.175 | 0.413  | 0.251 |
| H(3802) | 0.098 | 0.405  | 0.303 |
| H(3901) | 0.142 | 0.621  | 0.380 |
| H(3902) | 0.108 | 0.627  | 0.262 |
| H(1901) | 0.103 | 0.025  | 0.025 |
| H(1902) | 0.044 | -0.103 | 0.031 |
| H(1801) | 0.087 | -0.083 | 0.211 |
| H(1802) | 0.027 | 0.034  | 0.157 |
| H(2801) | 0.820 | 0.069  | 0.567 |
| H(2802) | 0.763 | -0.060 | 0.571 |
| H(2901) | 0.849 | -0.081 | 0.452 |
| H(2902) | 0.797 | 0.037  | 0.389 |

### 13- Le sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ à 10K et 1bar.

|        | x           | y          | z          | Beq     |
|--------|-------------|------------|------------|---------|
| Br(10) | -0.02063(4) | 0.33032(8) | 0.11427(5) | 0.58(3) |
| Br(20) | -0.02724(4) | 0.67057(8) | 0.11247(5) | 0.60(3) |
| Cu(1)  | 0.0000      | 0.5000     | 0.0000     | 0.43    |
| S(110) | 0.3340(1)   | 0.0988(2)  | 0.2859(1)  | 0.66(8) |
| S(120) | 0.3560(1)   | -0.1401(2) | 0.1721(1)  | 0.63(8) |
| S(130) | 0.1589(1)   | 0.1212(2)  | 0.2118(1)  | 0.71(8) |
| S(140) | 0.1826(1)   | -0.1670(2) | 0.0758(1)  | 0.61(8) |
| C(150) | 0.3997(4)   | -0.0218(7) | 0.2605(5)  | 0.54    |
| C(160) | 0.2471(4)   | 0.0332(7)  | 0.2077(5)  | 0.51    |
| C(170) | 0.2576(4)   | -0.0754(7) | 0.1558(5)  | 0.42    |
| C(180) | 0.0843(4)   | -0.0023(8) | 0.1608(5)  | 0.58    |
| C(190) | 0.0959(4)   | -0.0580(8) | 0.0630(5)  | 0.70    |
| S(210) | 0.5185(1)   | 0.0962(2)  | 0.3954(1)  | 0.62(8) |
| S(220) | 0.5486(1)   | -0.1408(2) | 0.2835(1)  | 0.64(8) |
| S(230) | 0.6844(1)   | 0.1206(2)  | 0.5112(1)  | 0.64(8) |
| S(240) | 0.7214(1)   | -0.1632(2) | 0.3781(1)  | 0.58(7) |
| C(250) | 0.4793(4)   | -0.0257(7) | 0.3065(5)  | 0.57    |
| C(260) | 0.6168(4)   | 0.0328(7)  | 0.4206(5)  | 0.63    |
| C(270) | 0.6302(4)   | -0.0782(7) | 0.3695(5)  | 0.44    |
| C(280) | 0.7732(4)   | 0.0143(8)  | 0.5328(5)  | 0.84    |
| C(290) | 0.7933(4)   | -0.0419(7) | 0.4392(5)  | 0.61    |
| S(310) | 0.3935(1)   | 0.3752(2)  | 0.4957(1)  | 0.63(8) |
| S(320) | 0.4163(1)   | 0.6269(2)  | 0.3988(1)  | 0.62(8) |
| S(330) | 0.2178(1)   | 0.3561(2)  | 0.4150(1)  | 0.64(8) |
| S(340) | 0.2464(1)   | 0.6607(2)  | 0.2984(1)  | 0.67(7) |
| C(350) | 0.4596(4)   | 0.5010(8)  | 0.4776(5)  | 0.64    |
| C(360) | 0.3074(4)   | 0.4483(7)  | 0.4225(5)  | 0.59    |
| C(370) | 0.3172(4)   | 0.5641(8)  | 0.3776(5)  | 0.61    |
| C(380) | 0.1539(4)   | 0.4321(7)  | 0.3072(5)  | 0.58    |
| C(390) | 0.1526(5)   | 0.5819(8)  | 0.3116(5)  | 0.85    |

- Coordonnees des atomes d'hydrogene.

[B = 0.60 Å<sup>2</sup>.]

|        | x     | y      | z     |
|--------|-------|--------|-------|
| H(182) | 0.083 | -0.075 | 0.213 |
| H(183) | 0.028 | 0.043  | 0.154 |
| H(192) | 0.105 | 0.021  | 0.030 |
| H(193) | 0.046 | -0.103 | 0.039 |
| H(282) | 0.820 | 0.065  | 0.565 |
| H(283) | 0.761 | -0.062 | 0.567 |
| H(292) | 0.849 | -0.084 | 0.451 |
| H(293) | 0.797 | 0.035  | 0.389 |
| H(382) | 0.171 | 0.402  | 0.254 |
| H(383) | 0.095 | 0.398  | 0.308 |
| H(392) | 0.140 | 0.612  | 0.381 |
| H(393) | 0.107 | 0.618  | 0.264 |

## Annexe II

### Approche cristallographique.

L'étude cristallographique des conducteurs organiques par diffraction du rayonnement est réalisée à partir de la diffraction des neutrons, de la diffraction des électrons et plus couramment par diffraction des rayons X.

Ces techniques sont associées à différents environnements: conditions ambiantes, basse température, haute pression et application d'un champ magnétique.

Pour ce type de matériaux, il est plus aisé d'obtenir des poudres que des monocristaux de bonne qualité. Mais si les travaux sur poudres connaissent un essor certain et permettent désormais la détermination et l'affinement des structures cristallines (méthode de Rietveld), la plupart des études sont conduites sur monocristaux qui fournissent les résultats les plus précis à ce jour.

- Les clichés de diffraction aux conditions ambiantes, réalisés sur tous les cristaux étudiés, l'ont été sur des chambres Nonius classiques. Les clichés à basse température ont été réalisés sur une chambre de diffraction construite spécialement pour ce type d'étude dans notre laboratoire.

- Par ailleurs, trois types de diffractomètre ont été utilisés pour notre étude:

- le diffractomètre Nonius 4 cercles utilisant la géométries  $\kappa$ : les trois angles associés au cristal ( $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\Phi$ ) sont complétés par l'angle de rotation du détecteur ( $2\theta$ ) et permettent l'accès à une sphère complète de l'espace réciproque.

Cet appareillage a été utilisé pour nos investigations aux conditions ambiantes et celles à haute et basse température (340-100K). Dans ce dernier cas, des zones aveugles sont introduites par l'ensemble servant à véhiculer le jet d'azote vers le cristal (voir chapitre IV).

Nous avons aussi utilisé ce type de diffractomètre associé à un détecteur surfacique pour l'investigation à basse température de l'un des sels (chapitre V).

-le diffractomètre Huber 3 cercles à incidence normale: le cristal tourne uniquement autour de son axe vertical, la pertinence de ce type d'appareil pour des études sous contraintes de pression (Rahal, 1993) et de température (Hébrard, 1996) a été démontrée.

Nous l'avons utilisé pour nos études à très basse température (300K-10K) en l'équipant d'un cycle d'hélium fermé ainsi que pour une partie de nos études à haute pression (voir chapitre VII).

-le diffractomètre Stoe deux cercles: à géométrie d'équi-inclinaison, il est très bien adapté aux contraintes induites par la symétrie axiale de la cellule de pression (chapitre VII). Cependant, un centrage automatique des réflexions n'est pas possible, un réglage parfait de l'axe de zone du cristal est donc nécessaire.

Nous l'avons utilisé pour nos investigations à haute pression (1bar-15kbar).

- L'enregistrement des intensités intégrées est suivi d'une résolution de la structure. Résoudre une structure consiste à déterminer en tout point (x, y, z) de la maille la densité électronique dont les maximums correspondent aux atomes. La densité ( $\rho$ ) est donnée par la transformée de Fourier inverse de la distribution des facteurs de structures:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_0(hkl)| e^{i\phi(hkl)} \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)]$$

ou V est le volume de la maille,  $|F_0(hkl)|$  est le module du facteur de structure et  $\Phi(hkl)$  la phase du facteur de structure.

Les phases des facteurs de structures sont les seules inconnues puisque leurs modules sont accessibles à la mesure. Il existe des relations liants les phases des différents modules les uns aux autres, on peut donc les déterminer en se donnant des phases de départ et en procédant de proche en proche. Cette procédure constitue les méthodes directes.

On obtient alors les paramètres atomiques de position (x, y, z), un coefficient d'agitation thermique (B) et un facteur d'échelle moyen (k).



• Les paramètres approchés sont affinés par la méthode des moindres carrés; les valeurs les plus probables de ces paramètres sont celles qui minimisent la fonction:

$$\sum_i W_i (|F_0| - |F_c|)^2$$

ou  $W_i$  est le poids de la réflexion  $i$  et  $F_0$  et  $F_c$  les facteurs de structure observés et calculés.

La bonne résolution de la structure est alors signifiée par le facteur de fiabilité,  $R$ , le facteur de fiabilité pondéré,  $R_w$ , et le facteur  $S$ :

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad R_w = \left[ \frac{\sum w ||F_0| - |F_c||^2}{\sum w |F_0|^2} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad S = \left[ \frac{\sum w (|F_0| - |F_c|)^2}{m - n} \right]^{1/2}$$

ou  $(m-n)$  est la différence entre le nombre d'observations indépendantes et le nombre de paramètres affinés.

On juge par ailleurs de la fiabilité des informations structurales par les écarts types obtenus sur les paramètres atomiques et donc les distances interatomiques.

• Programmes utilisés:

Détermination des structures:

MITHRIL (Gilmore, 1984)  
SHELX86 (Sheldrick, 1986)  
SIR88 (Burla, 1989)

Affinement des paramètres:

ORION (André, 1971)  
SHELX76 (Sheldrick, 1976)  
AFFI (local)

## Annexe III

### Approche théorique: Structure de bande.

*Pour tous les sels étudiés dans ce travail, nous avons effectué les calculs des intégrales de transfert et des structures de bande à l'aide des logiciels développés par L.Ducasse (Lab. Physico-Chimie théorique, Bordeaux I).*

*Une description détaillée des modèles utilisés a déjà été reportée (Ducasse, 1985 ou Abderraba, 1987 par exemple). Nous ne donnons ici que les éléments essentiels et la trame de la méthode.*

Les propriétés électroniques d'un solide ordonné peuvent être décrites dans le cadre d'approches monoélectroniques à partir de la connaissance de leur structure de bande et de leur surface de Fermi (qui n'existe que dans le cas de composés métalliques).

**La structure de bande** correspond au diagramme d'énergie des orbitales cristallines en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

**La surface de Fermi** est la limite entre les états occupés et les états vides: sa forme conditionne les propriétés des métaux. Elle correspond à la surface de l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  d'énergie constante,  $E_f$ , égale à l'énergie du dernier niveau occupé à  $T=0K$  (niveau de Fermi).

La surface de Fermi sera obtenue à partir de la coupe de la structure de bande par le plan  $E=E_f$ .

#### I-Calcul de la structure de bande

Dans le cadre de la méthode des liaisons fortes, les énergies des orbitales de cristal, notées  $E(\vec{k})$ , sont obtenues par résolution de l'équation séculaire:

$$\left| H_{\mu\nu}(\vec{k}) - E_i(\vec{k})\delta_{\mu\nu}(\vec{k}) \right| = 0$$

$$\text{avec } H_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{mnp} H_{\mu\nu}^{mnp} \exp(i \cdot \vec{k}(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}))$$

où  $H_{\mu\nu}^{mnp}$  correspond à l'élément de matrice entre l'orbitale moléculaire de la maille origine et l'orbitale moléculaire  $\nu$  de la maille définie par la translation  $(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c})$ .

- Les interactions entre feuillets de molécules ne sont pas prises en compte: les propriétés de ce type de matériaux peuvent être décrites en ne considérant que les interactions à deux dimensions. Ainsi, la sommation précédente ne se fait que sur les deux indices correspondant aux feuillets moléculaires.

- Des calculs complets (Grant, 1982) montrent que, dans ces matériaux, les bandes dont les énergies sont les plus proches de l'énergie de Fermi ont des dispersions et des énergies comparables à celles obtenues en modélisant chaque molécule par sa plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO).

Alors, le terme de couplage  $H_{\mu\nu}^{mnp}$ , correspond aux interactions entre les HOMO des molécules voisines, c'est à dire aux intégrales de transfert.

**Ainsi, la structure de bande dépend des valeurs des intégrales de transfert.**

## II-Calcul des intégrales de transfert.

Par la méthode du "dimer splitting": la combinaison des deux orbitales HOMO des deux molécules en interaction génère deux niveaux d'énergie. L'écart énergétique entre ces deux niveaux, appelé "dimer splitting", correspond à deux fois la valeur de l'intégrale de transfert, notée  $t$ .

Le calcul des valeurs des intégrales de transfert se résume donc au calcul des niveaux d'énergie des combinaisons des orbitales moléculaires des molécules voisines.

Les orbitales moléculaires des dimères sont calculées au moyen de la **méthode de Hückel étendue** (Hoffmann, 1963). Elles sont décrites comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Les orbitales atomiques utilisés sont des orbitales de type Slater (STO). Elles peuvent être décrites comme une fonction simple (base simple- $\zeta$ ) ou une combinaison de plusieurs fonctions (base double- $\zeta$ ).

**Remarques:**

- Les signes des intégrales de transfert sont négatifs pour des interactions de type  $\pi$  et positifs pour des interactions de type  $\sigma$ .

- Un calcul en base double- $\zeta$  conduit à des valeurs des intégrales de transfert égale à environ le double de celles calculées en base simple- $\zeta$ .

Il convient donc de comparer des résultats obtenus dans le même mode de calcul.

Par ailleurs, il a été vérifié que ces deux types de calcul conduisent à des conclusions identiques dans la description de la topologie des interactions pour les systèmes étudiés ici (Ducasse, 1994).

- Il est possible de relier les valeurs calculées dans les deux bases à des valeurs expérimentales. La valeur expérimentale du rapport de conductivité dans deux directions est en accord avec le rapport des intégrales calculées:  $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \approx \frac{t_{\parallel}}{t_{\perp}}$ .

On vérifie ainsi que les valeurs appartiennent au bon domaine.

Cependant, des données expérimentales fiables manquent pour ajuster les valeurs calculées aux valeurs réelles.

**Les valeurs des intégrales de transfert ne sont pas univoques mais décrivent convenablement la topologie des interactions électroniques.**

- La méthode du dimer splitting présente l'avantage de donner accès à l'énergie de site des molécules concernées. En effet, lorsque les deux molécules du dimère sont reliées par un élément de symétrie, le dimer-splitting est simplement proportionnel à  $t$ . Dans le cas contraire, on montre qu'il fait également intervenir la différence entre les énergies de site des deux molécules. Cette différence d'environnement entre deux entités voisines est alors exprimée par le paramètre  $\Delta$  :

$$\Delta = \sqrt{(E_1 - E_2)^2 - 4t^2}$$

où  $E_1$  et  $E_2$  sont les énergies calculées des HOMO et HOMO-1.

La valeur de ce paramètre prend notamment en compte la différence de charge portée par les deux entités en interaction, plus cette valeur sera élevée plus la différence sera importante.

### III-Limites du modèle.

Les sels conducteurs organiques sont des systèmes à bandes partiellement remplies de par leur stoechiométrie. Ainsi, sauf cas rare de gap de symétrie, le comportement décrit par ce modèle sera celui d'un métal.

- **Ce modèle est pertinent pour décrire les métaux.** Il s'est avéré efficace pour décrire les propriétés des sels de Bechgaard, les phase  $\beta$  et  $\kappa$ , qui sont des sels à caractère fortement 2D.

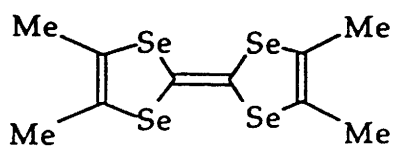
- Il a été proposé une approche de type Valence Bond (Fritsch, Ducasse, 1991) pour examiner l'importance des interactions électron-électron dans ces sels. Elle montre que, dans les systèmes 1D, l'effet de corrélation électronique est primordial quand la dimérisation du système conduit à une localisation de la distribution électronique. Cependant, cette approche est très lourde à mettre en oeuvre.

Il n'existe aucun modèle simple permettant d'interpréter les états semi-conducteurs de ces matériaux.

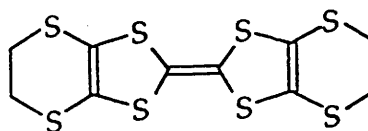
Cet échec de la description des comportements semi-conducteurs est illustrée par les études présentées dans ce travail.

## Annexe IV

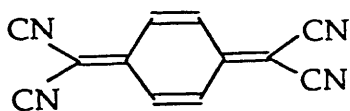
## Lexique chimique.



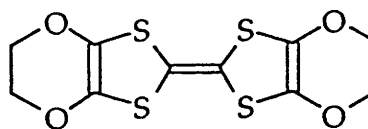
TMTSF



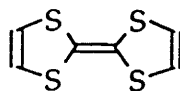
BEDT-TTF



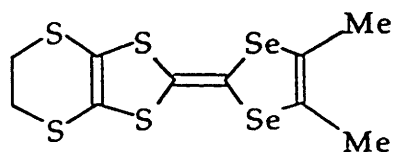
TCNQ



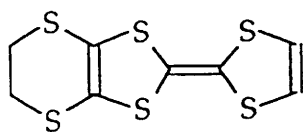
BEDO-TTF



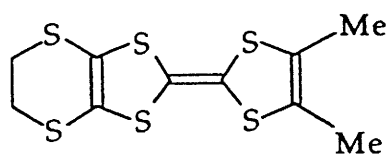
TTF



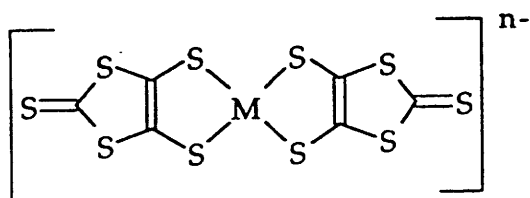
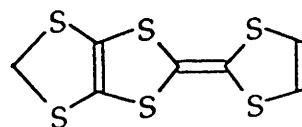
DMET



EDT-TTF



DMEDT-TTF

 $[M(dmit)_2]^{n-}$ 

MDT-TTF

## Annexe V

### Liste des figures

#### Chapitre I: les sels de BEDT-TTF: quinze ans d'investigation.

- I-1: la molécule de BEDT-TTF ou ET.
- I-2: conductivité du sel  $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub> en variation de température.
- I-3: variation de la résistivité du sel  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu(N(CN)<sub>2</sub>)Br avec la température.
- I-4: variation de la température critique avec la pression de différents sels de ET.
- I-5: conductivité normalisée du sel ET<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> en fonction de la température.
- I-6: diagramme de phase du sel ET<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>.
- I-7: susceptibilité de spin de 300K à 100K pour les sels ET<sub>2</sub>C(CN)<sub>3</sub> et ET<sub>2</sub>Au(CN)Cl<sub>2</sub>.
- I-8: évolution avec la température de la susceptibilité de spin des sels  $\alpha'$ -ET<sub>2</sub>X.
- I-9: exemple d'arrangement de type  $\beta$ .
- I-10: exemple d'arrangement de type  $\alpha$ .
- I-11: exemple d'arrangement de type  $\kappa$ .
- I-12: exemple d'arrangement de type  $\theta$ .
- I-13: exemple d'arrangement de type  $\gamma$ .
- I-14: exemple d'arrangement de type  $\delta$ .
- I-15: exemple d'arrangement de type  $\eta$ .
- I-16: exemple d'arrangement de type  $\varepsilon$ .

#### *Première partie: Les sels de BEDT-TTF, études dans les conditions ambiantes.*

#### Chapitre II: estimation de la charge portée.

- II-1: les molécules de TCNQ et TTF, nomenclature des liaisons.
- II-2: nomenclature des liaisons intramoléculaires dans la molécule de BEDT-TTF.
- II-3: longueurs de liaisons dans les cristaux moléculaires.
- II-4: mise en évidence de la variation linéaire de la distance et du rapport  $r$  avec la charge portée par les entités BEDT-TTF.

### Chapitre III: propriétés structurales de nouveaux sels de BEDT-TTF aux conditions ambiantes.

- III-1: résistivité du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  en variation de température à plusieurs pressions.
- III-2: vue des entités ET perpendiculairement à leurs plans moyens.
- III-3: longueurs de liaisons (Å) des entités ET dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .
- III-4: conformations des anions  $\text{GaCl}_4^-$ .
- III-5: vue de la maille cristalline du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$  le long de l'axe  $c$ .
- III-6: définition des paramètres caractérisant les recouvrements intermoléculaires.
- III-7: recouvrements intermoléculaires dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .
- III-8: vue d'un feuillet conducteur du sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .
- III-9: vue des quatre cations et des quatre anions les plus proches.
- III-10: visualisation de l'alternance des contacts courts entre anions et cations.
- III-11: intégrales de transfert au sein d'un feuillet conducteur dans le sel  $\text{ET}_2\text{GaCl}_4$ .
- III-13: structure de bande calculée à partir du formalisme de Hückel
- III-14: résistivité du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  en fonction de la température.
- III-15: longueurs de liaisons (Å) dans l'unité asymétrique du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .
- III-16: vue de la maille du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .
- III-17: mode d'empilement dans le sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .
- III-18: vue schématique d'un feuillet de cations du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  et nomenclature des interactions.
- III-19: environnement de l'anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  dans le sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .
- III-20: intégrales de transfert dans un feuillet conducteur du sel  $\eta\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

### *Deuxième partie: Transition à basse température dans les sels de BEDT-TTF*

#### Chapitre IV: phase basse température du sel $\alpha'\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .

- IV-1: variation de la conductivité en fonction de la température à plusieurs pressions.
- IV-2: évolution de la susceptibilité des sels  $\alpha'\text{-ET}_2\text{X}$  avec la température.
- IV-3: représentation schématique du diagramme de phase et des études réalisées.
- IV-4: évolution de l'intensité de trois réflexions de surstructure avec la température.
- IV-5: projection de la maille cristalline du sel  $\alpha'\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$  le long de  $a$ .
- IV-6: planéité des entités BEDT-TTF dans le sel  $\alpha'\text{-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .



- IV-7: longueurs et angles de liaisons intramoléculaires et évolution avec la température.
- IV-8: vue des deux modes de recouvrement générés par les colonnes de cations.
- IV-9: vue schématique d'un feuillet conducteur selon l'axe moléculaire.
- IV-10: environnement d'un anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  dans le sel  $\alpha\text{'-ET}_2\text{Ag}(\text{CN})_2$ .
- IV-11: évolution relative des paramètres de maille et du volume en fonction de la température.
- IV-12: évolution du volume de la maille cristalline par refroidissement et réchauffement.
- IV-13: directions de dilatation principales aux conditions ambiantes.
- IV-14: variation des angles formés par les directions de dilatation et les axes cristallographiques en fonction de la température.
- IV-15: évolution des amplitudes de dilatation principale et de la dilatation volumique.

### **Chapitre V: évolution structurale du sel $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$ à basse température.**

- V-1: évolution de la conductivité du sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$  avec la température à plusieurs pressions.
- V-2: pouvoir thermoélectrique du sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$ .
- V-3: susceptibilité magnétique statique du sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$ .
- V-4: évolution de l'intensité de trois réflexions de surstructure avec la température.
- V-5: projection de la maille cristalline du sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$  selon l'axe  $\underline{b}$ .
- V-6: vue schématique d'un feuillet conducteur dans la maille simple.
- V-7: vue schématique d'un feuillet conducteur dans la maille double.
- V-8: longueurs de liaisons à 110K des entités A et B du sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$ .
- V-9: modes d'empilement dans le sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$ .
- V-10: vue schématique du réseau anionique.
- V-11: vue schématique d'un détail du réseau anionique.
- V-12: structure de bande et surface de Fermi du sel  $(\text{d8-ET})_4\text{Cl}_2, 6\text{D}_2\text{O}$ .
- V-13: évolutions relatives des paramètres de maille avec la température.
- V-14: évolution des amplitudes de dilatation principales et de la dilatation volumique avec la température.

***Troisième partie: propriétés structurales à haute pression et haute température des sels  $ET_3CuBr_2Y_2$  ( $Y = Cl$  ou  $Br$ ).***

**Chapitre VI: des propriétés remarquables.**

- VI-1: évolution de la résistivité des sels  $ET_3CuY_4$  en fonction de la température.
- VI-2: évolution de la conductivité des sels  $ET_3CuY_4$  en fonction de la pression.
- VI-3: évolution de la conductivité des sels  $ET_3CuY_4$  en fonction de la température à plusieurs pressions.
- VI-4: pouvoir thermoélectrique des sels  $ET_3CuY_4$ .
- VI-5: spectres de réflectivité du sel  $ET_3CuBr_4$ .
- VI-6: susceptibilité magnétique statique des sels  $ET_3CuY_4$ .
- VI-7: spectre de R.P.E à différentes températures du sel  $ET_3CuBr_4$ .
- VI-8: évolution avec la température des valeurs du facteur g des sels  $ET_3CuY_4$ .
- VI-9: représentation schématique du diagramme de phase et des investigations conduites.

**Chapitre VII: données expérimentales relatives à l'étude des sels  $ET_3CuY_4$ .**

**Chapitre VIII: structures cristallographiques et évolutions sous contraintes.**

- VIII-1: projection de la maille du sel  $ET_3CuY_4$  suivant l'axe  $c$ .
- VIII-2: projection partielle de la maille du sel  $ET_3CuY_4$  suivant  $b$ .
- VIII-3: vue d'un feuillet conducteur.
- VIII-4: entités A et B: ellipsoïdes d'agitation thermique.
- VIII-5: angles et distances intramoléculaires des sels  $ET_3CuBr_4$  et  $ET_3CuBr_2Cl_2$  aux conditions ambiantes.
- VIII-6: angles et distances intramoléculaires du sel  $ET_3CuBr_4$  à 130K et 10K.
- VIII-7: conformation de l'entité  $CuBr_4$ .
- VIII-8: modes d'empilement dans les sels  $ET_3CuY_4$ .
- VIII-9: nomenclature des interactions au sein des feuillets organiques.
- VIII-10: vue des feuillets anioniques.
- VIII-11: Environnement d'un anion  $CuBr_4^{2-}$ .

## **Chapitre IX: effet de la température et de la pression sur la maille cristalline du sel $\text{ET}_3\text{CuBr}_4$ .**

IX-1: évolution relative des paramètres de maille en variation de pression.

IX-2: directions de compressibilité principales.

IX-3: évolution des amplitudes de compressibilité.

IX-4: évolution du profil de la réflexion 2, -1, 7 avec la pression.

IX-5: variation avec la température des paramètres de maille.

IX-6: évolution des amplitudes de dilatation isobare.



Reproduction  
Aquitaine Copie Service et Distribution  
571, cours de la Libération  
33400 TALENCE  
tél : 56 37 34 49