

Condutores moleculares

RUI TEIVES HENRIQUES*, MANUEL ALMEIDA**

Resumo

A condutividade electrónica está habitualmente associada a metais ou a semicondutores inorgânicos, materiais em que existe uma forte ligação química entre os átomos constituintes. Contudo, a condutividade electrónica pode também estar associada a compostos moleculares, apesar de a interacção entre as moléculas ser relativamente mais fraca do que numa ligação química típica. Neste artigo é feita uma análise da evolução nesta área

dos condutores “orgânicos” cristalinos, com especial atenção aos requisitos que estes compostos têm que satisfazer para exibirem comportamento do tipo metálico ou semicondutor. Outros fenómenos, como a supercondutividade e ordenamento magnético, que foram sendo também observados neste tipo de materiais desde o seu aparecimento (há cerca de 30 anos), são também abordados.

Introdução

Existe praticamente unanimidade em considerar que foi W. A. Little em 1964 [1] o responsável por um grande interesse na procura de sistemas baseados em compostos orgânicos capazes de exibir elevada condutividade eléctrica. Sugestivamente o título do seu artigo era “*Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor*”.

Uma teoria que veio a ser acolhida pela comunidade científica com enorme sucesso na explicação da supercondutividade, tinha sido publicada em 1957 por Bardeen, Cooper e Schrieffer [2] e ficou conhecida como teoria BCS. Little não sugere a supercondutividade orgânica como contraposição, mas pelo facto de reconhecer que a teoria BCS constituía um modelo explicativo das características essenciais de um supercondutor. Embora um pouco longa, vale a pena incluir a citação:

“Em particular, [a teoria BCS] prescreve certos critérios para um sistema que,

uma vez satisfeitos, devem levar ao estado supercondutor. A nossa abordagem é considerar como é que estes critérios devem ser aplicados para projectar uma molécula orgânica que, se a sua síntese for possível, deve exibir as características essenciais de um supercondutor e, como mostraremos, possuir também propriedades químicas notáveis. Um dos feitos interessantes acerca destas moléculas que investigamos em pormenor, é que devem ser supercondutoras à temperatura ambiente e, na verdade, até temperaturas bem acima da temperatura ambiente”.

Um “se” pode ser sinónimo de probabilidade muito pequena mas também pode significar um repto, neste caso dirigido fundamentalmente aos químicos e, talvez seja por isso que este domínio é partilhado com igual entusiasmo tanto pela comunidade da Física como da Química. A molécula-modelo proposta por Little consistia em duas partes, uma cadeia longa (polímero conjugado) a que chamou “espinha” e uma segunda parte formada por braços pendentes, que deveriam ter um estado excitado de

baixa energia de tal modo que as transições do estado fundamental para o excitado correspondessem a oscilações de carga de um extremo ao outro da molécula. E Little foi ao ponto de propor uma molécula concreta, basicamente poliacetileno no qual a metade dos átomos de carbono está ligado o catião de dietilcianina tendo I⁻ (iodeto) como contra-íão. A conclusão seria que as cadeias laterais teriam uma interacção atractiva mediada pelas oscilações da densidade electrónica na espinha, afinal uma variante da atracção entre electrões do par de Cooper (entidade responsável pelo transporte de carga num supercondutor segundo a teoria de BCS e cuja formação resulta da interacção entre os electrões e as vibrações da rede ou fonões).

Sabemos por alguns testemunhos que houve químicos a tentar sintetizar a molécula-modelo de Little. No entanto foram outras moléculas que vieram a despoletar maior interesse, alguns anos depois, se bem que desde 1954 fosse conhecido um complexo de perileno

* Instituto de Telecomunicações, Pólo de Lisboa e Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa (rth@ist.utl.pt)

** Instituto Tecnológico e Nuclear / CFMUL, Sacavém (malmeida@itn.pt)

com bromo com condutividade eléctrica elevada, embora insuficientemente caracterizado [3].

Em 1960 tinha sido sintetizada por Acker *et al* [4] a molécula de TCNQ (tetracianoquinodimetano), um bom aceitador de electrões, que durante a década de sessenta se verificou poder dar origem a sais com uma elevada condutividade. A possibilidade do TCNQ formar

empilhamentos segregados com alguns catiões planares como o quinolíno ou morfolíno, viria a ser considerada uma alternativa viável a essa concepção original de Little. Dez anos depois é sintetizada outra molécula, com características doadoras, o tetratíafulvaleno (TTF) [5], que iria ter importância primordial.

Um marco importante surgiu em 1973 com a obtenção de um composto por

combinação do aceitador TCNQ com o doador igualmente planar, tetratíafulvaleno (TTF) de modo a se obter um composto de estequiometria 1:1 (TTF-TCNQ). Na sua estrutura as moléculas de doador e de aceitador empilham-se separadamente e existe uma transferência de carga parcial (0,59) entre elas. Em monocristais deste composto a condutividade eléctrica à temperatu-

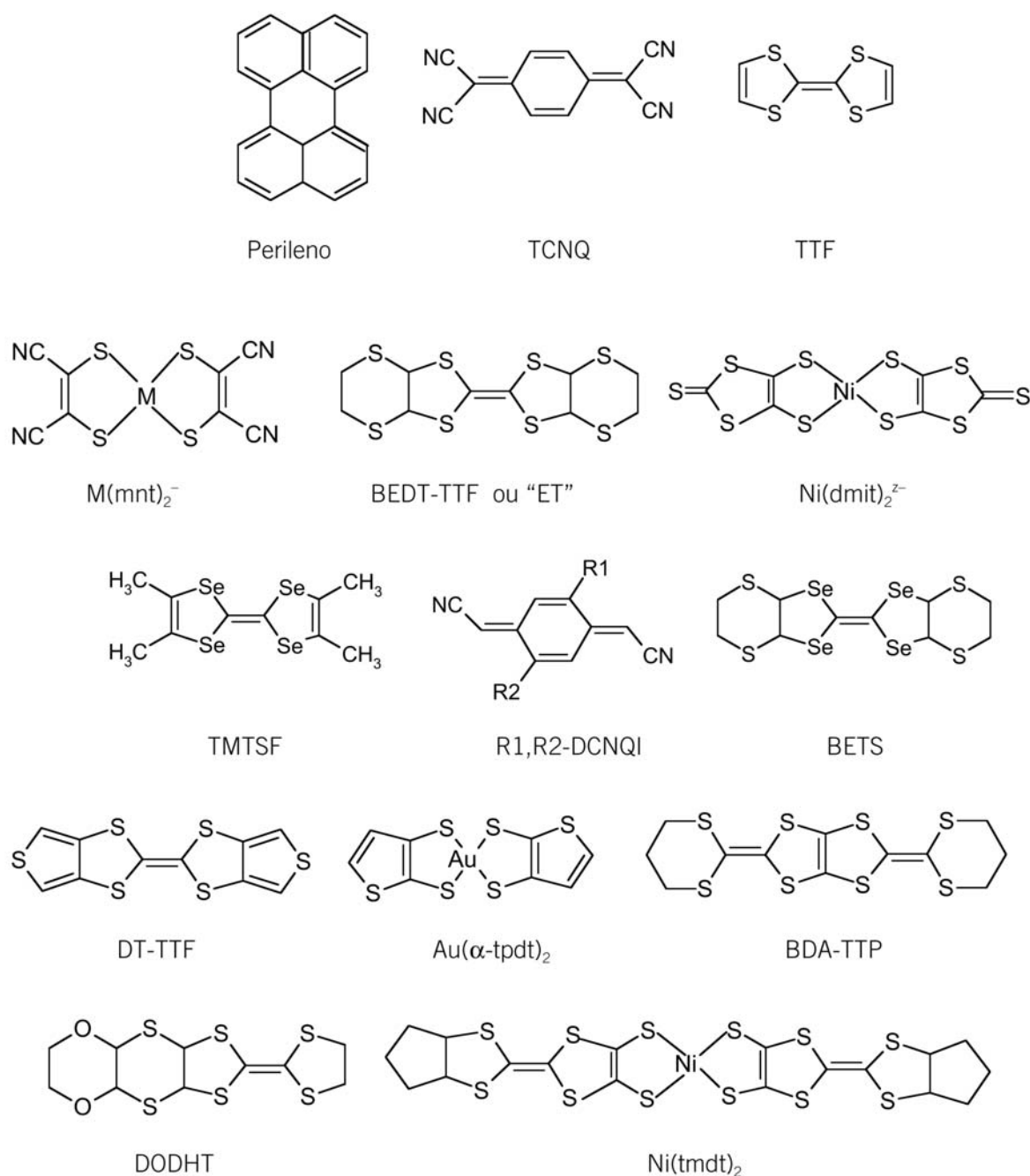


Figura 1 Moléculas e complexos usados na preparação de condutores e supercondutores.

ra ambiente é $\sigma=400 \text{ S cm}^{-1}$ e tem comportamento metálico até cerca de 60 K. A designação de “metais orgânicos”, “condutores orgânicos” ou “metais moleculares” começa então a ser utilizada.

Não seria pois de admirar que quando foram reportadas as medidas de condutividade eléctrica no TTF-TCNQ em 1973, o pico de condutividade eléctrica, observado a cerca de 60 K, ao arrefecer uma amostra monocristalina, fosse interpretado como devido a flutuações supercondutoras [6], embora na realidade precedessem antes a transição de um estado condutor para um estado isolador.

Em 1974, Alcácer e Maki [7] publicam os primeiros resultados em novos compostos baseados em perileno e bisditiolatos de metais de transição (Cu, Ni e Pd) que exibem condutividade eléctrica elevada embora não metálica. A coexistência de momentos magnéticos localizados nos bisditiolatos de metais de transição e boa condutividade eléctrica é mostrada pela primeira vez em sistemas de base molecular.

Outro marco importante surge em 1980 com a síntese dos chamados sais de Bechgaard [8]. Neste tipo de compostos, com fórmula geral $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, há apenas uma unidade planar, doadora de electrões, a molécula de tetrametiltras-selenafulvaleno (TMTSF), com um estado de oxidação parcial de 0,5, dado que cada duas moléculas perdem um electrão, sendo a neutralidade eléctrica assegurada através de aniões inorgânicos, X^- , que podem ser, octaédricos como PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , tetraédricos como ReO_4^- ou ClO_4^- ou mesmo de simetria inferior como SCN^- . Foi nesta classe de compostos que foi observada pela primeira vez a supercondutividade em sistemas de base molecular, nos compostos de PF_6^- e AsF_6^- , sob pressão de 12 kbar [9]. Pouco tempo depois observou-se também a supercondutividade no composto de ClO_4^- à pressão ambiente (de 1 bar), embora com uma temperatura crítica bastante baixa ($T_c = 1,1 \text{ K}$) [10].

Uns anos mais tarde (1984), surge uma nova família de supercondutores, basea-

da numa extensão da molécula de TTF, o bis(etilenoditio)tetratiafulvaleno, BEDT-TTF, sintetizado pela primeira vez por Mizuno em 1978 [11] mas praticamente esquecido até cerca de 1982, quando volta a ser utilizado pela equipa de Gunzi Saito como radical catião no composto $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4$ [12]. O primeiro supercondutor baseado nesta molécula foi obtido por Yagubskii *et al* [13], o $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, com uma temperatura crítica baixa (1,2 K), embora mais tarde, através de um ciclo térmico acompanhado de pressurização e despressurização, fosse possível elevar T_c para 8,1 K [14]. Stuart Parkin baptiza este doador como ET (o filme de Spielberg tinha saído em 1982), devido ao carácter estranho e multifacetado que os seus compostos com aniões simples apresentavam: diferentes fases, estados fundamentais desde isolador até supercondutor e extrema sensibilidade à pressão, e nos quais se podia induzir mudança de fase mediante determinado tratamento térmico [15]. As temperaturas críticas dos supercondutores baseados em ET subiram rapidamente, atingindo-se valores de dois dígitos. O grande número de átomos de enxofre na periferia da molécula conferia-lhe a possibilidade de promover contactos com os seus vizinhos de modo a formar redes bidimensionais, deixando espaços capazes de albergar aniões inorgânicos, simples como I_3^- , ou de carácter polimérico, ziguezagueando entre os radicais catiónicos de ET. O ET foi combinado praticamente com todos os aniões inorgânicos conhecidos, desde que houvesse solvente comum apropriado para a molécula orgânica e um sal desse anião. Os primeiros 10 anos de compostos de ET foram muito ricos conforme se pode apreciar na revisão exaustiva de Jack Williams *et al* [16]. Os supercondutores desta família com maior temperatura crítica são $k\text{-ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ com $T_c=11,6 \text{ K}$ à pressão ambiente [17] e $k\text{-ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ com $T_c=12,8 \text{ K}$ à pressão de 0,3 kbar [18].

Outras moléculas, quase todas contendo um esqueleto TTF (ou alternativa-mente com selénio em substituição do enxofre, como por exemplo o BETS) deram origem a supercondutores, bem como alguns ditiolatos de metais de

transição, $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ [19], que afinal podem ser considerados como análogos inorgânicos do TTF, em que o metal de transição substitui a dupla ligação C=C central. Recentemente foram sintetizados supercondutores baseados em unidades com anéis fundidos, quer idênticos, $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{AsF}_6$, PF_6 , SbF_6) com temperaturas críticas entre 6 e 8 K à pressão ambiente, quer diferentes, ou baseados em DODHT, mas neste caso apenas supercondutores sob pressão [20].

A base para a obtenção de condutores moleculares

Olhando do lado da Química...

O requisito principal para uma substância molecular ser um condutor não é diferente do existente para uma substância elementar. Devem possuir bandas de energia parcialmente preenchidas.

Este requisito não é, no entanto, fácil de preencher para a maioria dos compostos orgânicos, pois a energia da orbital não ocupada de menor energia (LUMO) está vários eV acima da energia da orbital ocupada de maior energia (HOMO). A sobreposição destas orbitais no estado sólido além de limitada aos vizinhos próximos, levaria a uma banda estreita completamente preenchida separada de uma outra completamente vazia por um hiato de energia. Obter-se-iam por isso materiais isoladores ou quando muito semicondutores.

A possibilidade de obter moléculas com número ímpar de electrões é bastante limitada, por exemplo, a alguns nitróxidos ou DPPH. No estado sólido, os radicais mais frequentes ou dimerizam ou, sendo mais estáveis devido a impedimentos estereoquímicos, dão origem a interações fracas.

Uma outra possibilidade, e de facto aquela que tem sido mais frequentemente explorada, é oxidar ou reduzir, de preferência parcialmente, uma molécula orgânica, e procurar estabilizar no estado sólido o radical (catiônico ou aniônico) assim formado. As energias de ionização de sistemas π deslocalizados são em geral menores do que as de compostos com cadeias alifáticas e as elec-

troafinidades maiores, daí que a escolha tenha recaído em moléculas desse tipo. Por outro lado, as moléculas planares proporcionam uma maior sobreposição entre orbitais π de moléculas vizinhas. A introdução de heteroátomos numa molécula com sistema π deslocalizado contribui simultaneamente para a diminuição da energia de ionização e o aumento das possibilidades de interacção com os vizinhos próximos. Exemplos de radicais catiónicos são os formados pelas moléculas de perileno, TTF ou ET e de radicais aniónicos pelo TCNQ ou DCNQI.

A obtenção da espécie planar oxidada (ou reduzida) pode ser feita por mais de uma via, e uma delas é a transferência parcial de carga entre doador e aceitador. É o caso do TTF-TCNQ em que o composto é obtido por mistura das soluções de cada um dos constituintes neutros, ficando no sólido uma espécie com uma carga parcial de $+0,59e$ (TTF) e outra com $-0,59e$ (TCNQ) [21]. A energia de ionização do TTF em fase gasosa é de 6,83 eV e a electroafinidade do TCNQ também em fase gasosa é de 2,8 eV [22]. Por serem mais facilmente acessíveis e mesmo de maior interesse prático são utilizados como parâmetros indicadores potenciais electroquímicos de meia onda, 0,27 V para o TTF e 0,17 V para o TCNQ (versus eléctrodo saturado de calomelanos, em acetonitrilo, com $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ como electrólito de suporte). Poder-se-ia ser tentado a pensar que o óptimo seria a combinação de um bom doador com um forte aceitador. Porém nesses casos formam-se sais iónicos, com transferência de carga total, e em que no sólido se tem pares doador-aceitador, DA, mais ou menos isolados uns dos outros. Ao contrário, a situação que ocorre no TTF-TCNQ é que as moléculas (parcialmente ionizadas) de cada um deles formam empilhamentos segregados DDD... e AAA... permitindo-lhes uma sobreposição das orbitais π ao longo da direcção de empilhamento e dando origem a duas bandas de energia, uma de doador e outra de aceitador, com o mesmo nível de Fermi.

Outra via possível de oxidação é através de um agente oxidante que não ficará no sólido, combinando-se a espécie oxi-



Figura 2 Fotografia de cristais em crescimento sobre um eléctrodo de platina segundo a técnica de electrocristalização.

dada com um anião presente em solução. Por exemplo, adicionando uma solução de iodo molecular a uma solução de perileno e $n\text{-Bu}_4\text{NM}(\text{mnt})_2$ em diclorometano foi possível obter os compostos $(\text{perileno})_2\text{M}(\text{mnt})_2$, nomeadamente com $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$ e Pt .

Um caso curioso é a obtenção de $\text{Cu}(\text{DCNQI})_2$: a dicianoquinonadiimina neutra pode ser reduzida na simples presença de um eléctrodo de cobre (sem corrente ou potencial imposto), originando o composto, que tem elevada condutividade eléctrica. Cada ião cobre está coordenado tetraedricamente às iminas, mas estas ficam no sólido com os seus planos paralelos umas às outras formando empilhamentos [23].

O método mais utilizado actualmente é o da electrocristalização (ver Figura 2), em que a oxidação do doador neutro se dá no ânodo de uma célula electroquímica na presença do contra-ião em so-

lução. O radical formado combina-se rapidamente com o contra-ião, e deposita-se no eléctrodo. O processo de nucleação não está muito bem conhecido e o crescimento dos cristais depende de múltiplos factores para além dos potenciais de oxidação das espécies envolvidas. O solvente é muito importante, bem como o estado da superfície do eléctrodo (os eléctrodos mais utilizados são os de platina, com tratamento prévio), a concentração das espécies, a densidade de corrente ou o potencial imposto, a temperatura e agitação do meio, etc... Os primeiros cristais formados servem eles próprios de eléctrodo, a partir dos quais se podem criar novos centros de nucleação, ou haver apenas simples crescimento. Apesar de alguns progressos nesta área muitos dos químicos envolvidos na síntese por electrocristalização consideram-na ainda uma arte...

Embora não se conheçam em pormenor todos os processos envolvidos na electrocristalização, os radicais formados não são muito estáveis em solução. Por isso e sobretudo porque a solubilidade dos sais é em geral muito baixa, a recristalização fica interdita como via de purificação destes sais. Assim, os reagentes e solventes devem à partida ser sujeitos à melhor purificação possível. São conhecidas algumas surpresas de formação de cristais com componentes que à partida se julgava não estarem presentes no meio reaccional...

... e da Física

A escolha do tipo de moléculas usadas para a obtenção dos chamados metais moleculares – moléculas planas, com sistemas π deslocalizados – traz uma outra consequência. Na direcção do empilhamento (mais ou menos perpendicular ao plano das moléculas), a sobreposição é forte mas lateralmente não tanto. O sistema torna-se do ponto de vista electrónico bastante anisotrópico. A razão das condutividades eléctricas, longitudinal e transversa pode atingir valores da ordem de 10^3 . Em termos físicos, diz-se que se trata de um sistema electrónico quasi-unidimensional.

Os sistemas unidimensionais, tanto electrónicos como de *spin*, têm sido desde há muito intensamente objecto de estudo da Física Teórica, onde os modelos teóricos são à partida mais simples. No entanto existem modelos teóricos com determinado tipo de previsões que esperaram nalguns casos algumas dezenas de anos por um sistema real em que pudessem ser confirmadas. A transição de Peierls é um bom exemplo.

O físico inglês R. Peierls mostrou teoricamente que uma banda unidimensional de electrões não pode existir ao zero absoluto [24]. Qualquer deformação periódica com um vector de onda adequado (igual ou múltiplo de $2k_F$, em que k_F é o vector de onda de Fermi), pode introduzir hiatos (bandas proibidas) na banda de energia no nível de Fermi, tornando impossível a existência de um metal unidimensional a 0 K. Experimentalmente este fenómeno foi observado pela primeira vez em cristais de $K_2Pt(CN)_4BrO_3 \cdot xH_2O$, e descrito como

anomalia de Jahn-Teller gigante [25]. No TTF-TCNQ, a transição observada na condutividade eléctrica, na qual em arrefecimento um pico precede a passagem de um regime metálico ($d\sigma/dT$ negativa) para um regime de semiconductor verificou-se ter a mesma origem [26].

Um fenómeno semelhante pode ocorrer em cadeias unidimensionais de *spins*, com interacção antiferromagnética de Heisenberg. Uma distorção da rede favorece um estado fundamental não magnético (singuleto). Por analogia, a esta transição deu-se o nome de transição de *spin*-Peierls [27]

Associados com a transição de Peierls surgem uma série de novos fenómenos físicos muito interessantes, como anomalias de Kohn gigantes e efeitos não lineares do transporte eléctrico. A este propósito deve referir-se que os sistemas de baixa dimensionalidade, em particular os de base molecular, têm sido responsáveis pela grande maioria dos novos fenómenos da Física do Estado Sólido. Os sólidos moleculares têm sido ainda os sistemas protótipos para estudar uma grande variedade de transições de fase, como as devidas a formações de ondas de densidade de *spin* ou de carga, a separação ou localização de carga versus o ordenamento magnético, etc., segundo modelos que a Física teórica prevê para os sistemas mais simples com dimensionalidade reduzida. Os modernos livros de Física do Estado Sólido não têm como exemplos o Cu ou o Si, como acontecia no passado, mas sim compostos moleculares e sais de transferência que, embora quimicamente complexos, ilustram os diferentes conceitos dos mais simples aos mais complexos [28, 29].

Um caso muito especial: os condutores à base de perileno

Em meados dos anos setenta, enquanto o TTF-TCNQ era já considerado um composto modelo, é publicado um artigo por Alcácer e Maki reportando condutividade eléctrica elevada em compostos obtidos por combinação do perileno (Per) com aniões bis(maleonitriloditiolato) de metais de transição de fórmula geral $Per_2M(mnt)_2$ com $M=Cu, Ni$ e Pd [7].

Embora de condutividade eléctrica elevada, esta não tinha uma dependência com a temperatura do tipo metálico, ou seja, diminuía por diminuição da temperatura. Alcácer e Maki chamaram a atenção para a particularidade de os compostos de $M=Ni$ e Pd apresentarem momentos magnéticos localizados, levando a que a susceptibilidade magnética tivesse uma contribuição quer destes (contribuição do tipo de Curie, variando em $1/T$) quer dos radicais de perileno, onde as cargas se encontram deslocalizadas e a contribuição é independente da temperatura (susceptibilidade de Pauli).

Alguns anos mais tarde (1979) são apresentados os resultados da condutividade eléctrica e da susceptibilidade magnética num novo composto desta família com $M=Pt$. A condutividade eléctrica à temperatura ambiente, cerca de $700 S cm^{-1}$, é mais elevada do que a dos compostos precedentes e, mais importante, exhibe um comportamento metálico até baixas temperaturas com um máximo na condutividade eléctrica à volta de 15 K e uma transição metal-isolador $T_{MI}=8K$ [30]. Era na altura um dos compostos de base molecular com mais extensa gama de condutividade eléctrica do tipo metálico.

Seguiu-se a síntese de compostos análogos com diferentes metais de transição, além de terem sido revisitados os compostos preparados inicialmente por Alcácer. A investigação exaustiva dos membros desta série, baseada numa combinação da síntese química e da caracterização das propriedades de transporte eléctrico e magnéticas, aliada à análise estrutural, prolongou-se por mais de uma década e foi objecto de três teses de doutoramento. Uma revisão desta família e de outros condutores baseados em perileno foi feita por Almeida e Henriques [31].

Foi possível estabelecer que para a mesma estequiometria 2:1, isto é, correspondente à formulação $Per_2M(mnt)_2$, existem duas fases (α e β) em que os membros da fase α têm uma condutividade eléctrica entre 10^2 e $10^3 S cm^{-1}$, uma gama extensa de temperatura em que o regime é metálico e transições para um estado isolador a temperaturas

variando desde 8 K no composto de Pt até 73K no composto de Co (v. Tabela 1). Existe um padrão estrutural comum (Fig 3) embora alguns cambiantes sejam importantes, nomeadamente o facto dos compostos de Fe e Co terem os seus complexos aniónicos dimerizados, por contraste com as cadeias regulares nos compostos de Au, Cu, Ni, Pd e Pt.

Os cristais da fase β estão insuficientemente caracterizados do ponto de vista estrutural por serem desordenados. No entanto, apresentam uma condutividade eléctrica activada com a temperatura, embora de pequeno hiato de energia. Curiosamente, os primeiros membros desta série, dos trabalhos de Alcácer e Maki, pertenciam de facto a esta fase β depois das publicações de Gama *et al* [32].

Tabela 1. Propriedades de $\text{Per}_2\text{M}(\text{mnt})_2$ (adaptado da ref. 31)

M	σ_{TA} (Scm^{-1})	T_{P} (K)	S	$\chi_{\text{P}}(\text{TA})$ (emu mol^{-1})
Au	700	12,2	0	$1,8 \times 10^{-4}$
Cu	700	32	0	$1,8 \times 10^{-4}$
Pt	700	8,2	1/2	$15,5 \times 10^{-4}$
Pd	300	28	1/2	9×10^{-4}
Ni	700	25	1/2	13×10^{-4}
Co	200	73	0	$2,6 \times 10^{-4}$
Fe	200	58	3/2	15×10^{-4}
Cu(β)	50		0	$4,5 \times 10^{-4}$
Ni(β)	50		1/2	12×10^{-4}

σ_{TA} = condutividade eléctrica à temperatura ambiente;
 T_{P} = Temperatura da transição de Peierls; S= spin da unidade $\text{M}(\text{mnt})_2^-$; $\chi_{\text{P}}(\text{TA})$ = susceptibilidade paramagnética molar à temperatura ambiente

Figura 3 Estrutura cristalina da fase α de $\text{Per}_2\text{Au}(\text{mnt})_2$. a) Projecção no plano perpendicular a **b**; b) Vista perpendicular à direcção de empilhamento.

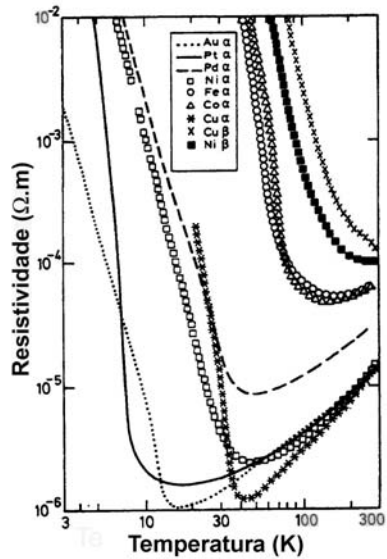
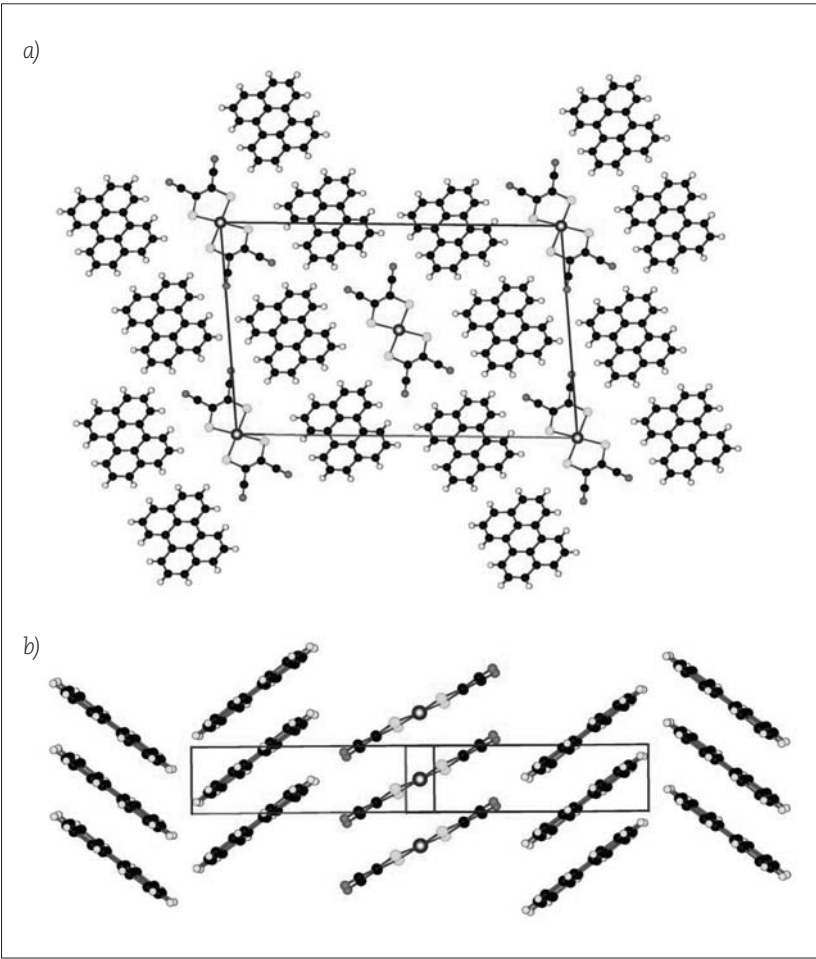


Figura 4 Resistividade em função da temperatura para os vários compostos das fases α e β de $\text{Per}_2\text{M}(\text{mnt})_2$.

A originalidade desta série de compostos residia no facto de poderem apresentar simultaneamente no mesmo sólido dois tipos de cadeias, condutoras e magnéticas em mútua interacção e de se dispor de pares isoestruturais, em que um dos membros formava um complexo metálico paramagnético e o outro diamagnético, por exemplo Pt-Au, Ni-Cu e Fe-Co, cuja comparação permitia melhor estudar essa interacção. Assim, os primeiros (com os iões paramagnéticos Pt^{3+} , Ni^{3+} e Fe^{3+}) apresentavam uma susceptibilidade magnética que era a soma de duas contribuições, a dos iões metálicos e a dos radicais de perileno, enquanto os outros ($M=\text{Au}$, Cu , Co) tinham apenas a segunda contribuição. Esta é do tipo de Pauli, indicando a presença de electrões deslocalizados, responsáveis pela condução. Esta não é a única indicação de que no sólido as cadeias condutoras são de perileno. Efectivamente, o poder termoeléctrico é positivo, indicando que a maioria dos transportadores são buracos. Como devido à estequiometria, existe uma carga positiva por cada duas moléculas de perileno, isto corresponde a uma banda de electrões 3/4 preenchida, ou 1/4 preenchida por buracos. O cálculo de bandas mostra também maior sobreposição para o perileno e, além disso, a teoria prevê que a formação de uma banda pelas cadeias de metal bis-ditiolato daria um grau de preenchimento de 1/2 o que favorece o comportamento de isolador (dito isolador de Mott).

A natureza das transições observadas foi durante algum tempo motivo de especulação, tendo o par Pt/Au sido o primeiro a ser estudado. No entanto, mais tarde, quando Vasco da Gama estudou outros membros desta família [31] tornou-se claro que além da transição de Peierls (abertura de um hiato de energia acompanhada de uma distorção da rede cristalina com vector de onda $2k_F$) devido a uma tetramerização das cadeias de perileno, observada em todos os membros da fase α , nos compostos com aniões paramagnéticos (de Ni, Pt e Pd) ocorria em simultâneo uma transição de *spin*-Peierls por dimerização nas cadeias aniónicas. Obtinha-se uma imagem unificada, em boa parte possível também pelo facto de se terem obtido

amostras de melhor qualidade. Foi o caso do composto de Au, em que a transição metal-isolador apareceu mais notória, com uma máximo na curva da derivada de $\log\sigma$ em relação ao inverso da temperatura, $d(\log\sigma)/d(1/T)$, a 12K, não claramente patente nas primeiras amostras estudadas.

A confirmação de que a passagem de condutor a isolador se devia à instabilidade de Peierls ocorreu através das medidas de efeitos não-lineares na condução eléctrica realizadas por Elsa Lopes em colaboração com Jean Dumas, em amostras dos compostos de Au e Pt [33]. Efectivamente, acima de determinados limiares de campo eléctrico, uma onda de densidade de carga pode ser desancorada da rede (“depinned”) e posta em movimento dando origem a uma contribuição adicional para a condução eléctrica, acompanhada do aparecimento de ruído de banda larga e banda estreita. Este fenómeno, previsto para temperaturas abaixo da transição de Peierls, tinha sido observado pela primeira vez em sistemas inorgânicos (NbSe_3) por Monceau *et al* [34] e pesquisado em sistemas orgânicos, mas não tão claramente observados como nestes compostos de $\text{Per}_2\text{M}(\text{mnt})_2$. Em algumas amostras foi possível observar ruído de banda estreita excepcionalmente bem definido, cuja frequência era proporcional à corrente, em excelente acordo com o previsto para uma onda de densidade de carga (ODC) de tetramerização, e demonstrando o seu movimento coerente em toda a amostra.

A circunstância feliz das temperaturas de transição destes compostos serem relativamente baixas permitiu testar pela primeira vez num sistema real de ODC a variação da temperatura de transição de Peierls (T_p) com o campo magnético aplicado (B), algo que fora também tentado no TTF-TCNQ mas cuja temperatura de transição elevada (~60K) não permitiu obter resultados sensíveis. Os trabalhos de Grégoire Bonfait e Manuel Matos em amostras dos compostos de Pt e Au, sob campos até 18 Tesla, permitiram verificar o abaixamento de T_p com B^2 , o que a teoria previa, embora com um coeficiente diferente do previsto e variável segundo a direcção cristalográfica

segundo a qual o campo magnético estava aplicado, bem como com pequenas diferenças entre o composto de Pt e de Au, o que foi atribuído ao facto de o complexo de platina ser paramagnético e o de ouro diamagnético [35]. De facto a teoria prevê para as cadeias magnéticas $\text{Pt}(\text{mnt})_2$ que sofrem uma transição de *spin*-Peierls uma dependência da transição com o campo magnético mais rápida do que para uma transição de Peierls.

Apesar de ter sido há mais de um quarto de século que os primeiros resultados sobre o composto de Pt foram divulgados, o sistema continua a suscitar muito interesse, sobretudo no estudo da Física, e alguns resultados recentes atestam-no bem. Mas isso veremos mais adiante. Para vermos a importância da Química nesta área, convém voltar à história.

A mudança do paradigma e os novos fenómenos

Em 1987, a descoberta dos supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica (T_c) criou uma onda de entusiasmo na comunidade científica, com grandes repercussões entre químicos e físicos do estado sólido, além dos desafios que colocou aos físicos teóricos.

Como se repercutiu tal descoberta entre os investigadores numa área em que o paradigma era a descoberta de supercondutividade a altas temperaturas, baseada na ideia original de Little? Embora essa comunidade não ficasse imune ao síndrome do pescador à linha, de abandonar o local onde estava a pescar para ir para aquele onde outro pescou o peixe grande, houve um novo olhar sobre os temas e as propriedades dos sistemas de base molecular até então estudados. Mais do que procurar um acréscimo de alguns décimos de Kelvin em T_c , houve uma valorização daquilo que era verdadeiramente novo nos condutores de base molecular.

Os saís de Bechgaard, $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, exibem um diagrama de fases (Temperatura, Pressão, Campo magnético) muito rico. O estado fundamental supercondutor existe na vizinhança de um estado em que há ordenamento antiferromag-

nético (transição de Néel) em alguns casos descrito como a formação duma onda de densidade de *spin*, uma característica que ocorre também nos supercondutores de elevada temperatura crítica. A situação é um pouco mais complicada nos casos em que o anião X não é centrossimétrico, porque há um efeito de ordenamento do ião com consequências drásticas na condutividade. Este conjunto de verificações experimentais levou, por um lado a formulações teóricas sobre um diagrama de fases universal, em que se previa o estado fundamental do sistema em função de parâmetros que definem certas interações e por outro a procurar, através da composição química, um efeito semelhante ao da variação desse parâmetros de interação por alterações físicas, por exemplo por aplicação de pressão.

No entanto, os novos fenómenos observados nestes compostos que lhe conferiram maior notoriedade são as transições de fase induzidas pelo campo magnético, por exemplo as chamadas *ondas* de densidade de *spin* induzidas pelo campo (FISDW), observadas primeiramente por Ribault [36] no $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ e posteriormente no $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, e explicadas teoricamente por Montambaux *et al* [37]. As particularidades da superfície de Fermi destes sistemas foram correlacionadas com estas descobertas em muitos artigos teóricos. Paul Chaikin, considerou o composto $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ o mais estimulante para a Física e não é de admirar que tenha escrito um livro de Física do Estado Sólido com grande parte dos exemplos baseados em compostos de base molecular [28]. Ele próprio afirma que pode dar todo o curso de Física do Estado Sólido tomando como exemplo apenas aquele composto onde tudo (ou quase tudo) acontece.

Embora a supercondutividade a alta temperatura deixasse de ser o paradigma da investigação nesta área, continuaram a ser descobertos novos supercondutores “orgânicos” ou mais propriamente de base molecular. A esmagadora maioria era baseada no ET ou em moléculas semelhantes contendo o esqueleto de TTF. Foram tentadas e estabelecidas muitas correlações, nomeadamente com o tra-

manho dos contra-íons inorgânicos, com o volume das cavidades deixadas livres pelo arranjo das moléculas de ET ou pela rede de contactos que se podiam estabelecer entre a componente orgânica por um lado e entre esta e os contra-íons por outro. Este esforço, em que é justo destacar o trabalho de equipas como a de Jack Williams nos EUA ou Gunzi Saito no Japão, serviu mais para classificar os supercondutores, do que propriamente no trabalho de previsão, que seria afinal o objectivo principal. Deu, no entanto, uma grande relevância à Química, como um instrumento *a priori* para obter novos compostos em que uma determinada interacção devesse ser mais favorável ou contendo motivos que impeçam a ocorrência de transições para um estado isolador. A serendipidade ganha de certeza a esta pesquisa programada mas como é óbvio se não existirem os novos materiais e se não forem testados para uma propriedade procurada, nenhuma descoberta de acaso poderá ser feita. Com a variedade química e estrutural (é muito frequente a obtenção de sistemas multifásicos) surge também a necessidade de tentar compreender mais profundamente as correlações que se podem estabelecer.

Os compostos baseados no ET, supercondutores ou não, foram objecto de estudos profundos de fermiologia, isto é o estudo experimental da superfície de Fermi, através das oscilações tanto da magnetorresistência como da magnetização, quando em amostras a baixa temperatura se analisa a dependência daquelas propriedades com o campo magnético aplicado, que podem ser cotados com os cálculos teóricos obtidos a partir do conhecimento da estrutura cristalina. Curiosamente os cálculos de bandas feitos em aproximações mais simples como a de Hückel generalizada, revelaram-se capazes de descrever adequadamente as superfícies de Fermi observadas. O desenvolvimento computacional por um lado, e o tecnológico que permite a existência de magnetes permanentes da ordem de 20 Tesla ou pulsados a campos muito mais elevados, têm contribuído para um conhecimento muito mais aprofundado nesta área. Actualmente todos os exemplos de superfícies de Fermi mais simples podem ser

ilustrados com sais de ET, e descritos por cálculos de bandas simples, que ilustram já os livros de texto, contrariamente às superfícies de Fermi muito complexas dos metais elementares.

Um outro fenómeno curioso foi observado em compostos moleculares de duas componentes, sintetizados dentro do âmbito da coexistência de momentos magnéticos localizados e condutividade elevada. Trata-se da supercondutividade induzida pelo campo magnético, fenómeno aparentemente contra natura dado que se sabe que a supercondutividade é destruída pela aplicação de campos magnéticos. No entanto, no composto $(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ foi observada a supercondutividade a 18 Tesla, subsistindo até cerca de 41 Tesla [38]. A supercondutividade surge quando o campo magnético aplicado compensa o campo interno devido ao ordenamento ferromagnético do ferro nos iões FeCl_4^- . Em termos simples, pode dizer-se que é a esse valor do campo aplicado que o campo local sentido pelos electrões é nulo e existem condições para a formação dos pares de Cooper, como noutros sistemas nos quais não existem momentos magnéticos localizados.

É difícil ser exaustivo na enumeração dos fenómenos novos, ou que sendo conhecidos de sistemas elementares ou inorgânicos, foram observados muito mais claramente nestas classes de compostos de base molecular, projectados para serem condutores metálicos ou supercondutores. Na secção seguinte, abordaremos brevemente alguns aspectos relevantes.

Desenvolvimentos recentes

Compostos com *spins* em escada

O novo olhar sobre os compostos obtidos quando se perseguia a obtenção de novos supercondutores, incidiu também nos sistemas moleculares ditos de duas componentes, por exemplo uma cadeia condutora e uma cadeia magnética, como a já mencionada família de $\text{Per}_2\text{M}(\text{mnt})_2$, por nós estudada. Por um lado, a riqueza de propriedades destes compostos faz com que o seu estudo permaneça longe de concluído. Por outro, levou-nos a procurar outros siste-

mas de duas cadeias em que tal coexistência pudesse também ocorrer mas com doadores que permitissem contactos laterais, diminuindo a possibilidade de ter instabilidades de Peierls.

Mercê de uma colaboração estabelecida entre a equipa portuguesa de Sacavém e a do grupo de Concepció Rovira do Institut de Ciència de Materials del CSIC em Barcelona, nasceu uma nova família de compostos, $(\text{DT-TTF})_2\text{M}(\text{mnt})_2$, com base num doador multissulfurado deri-

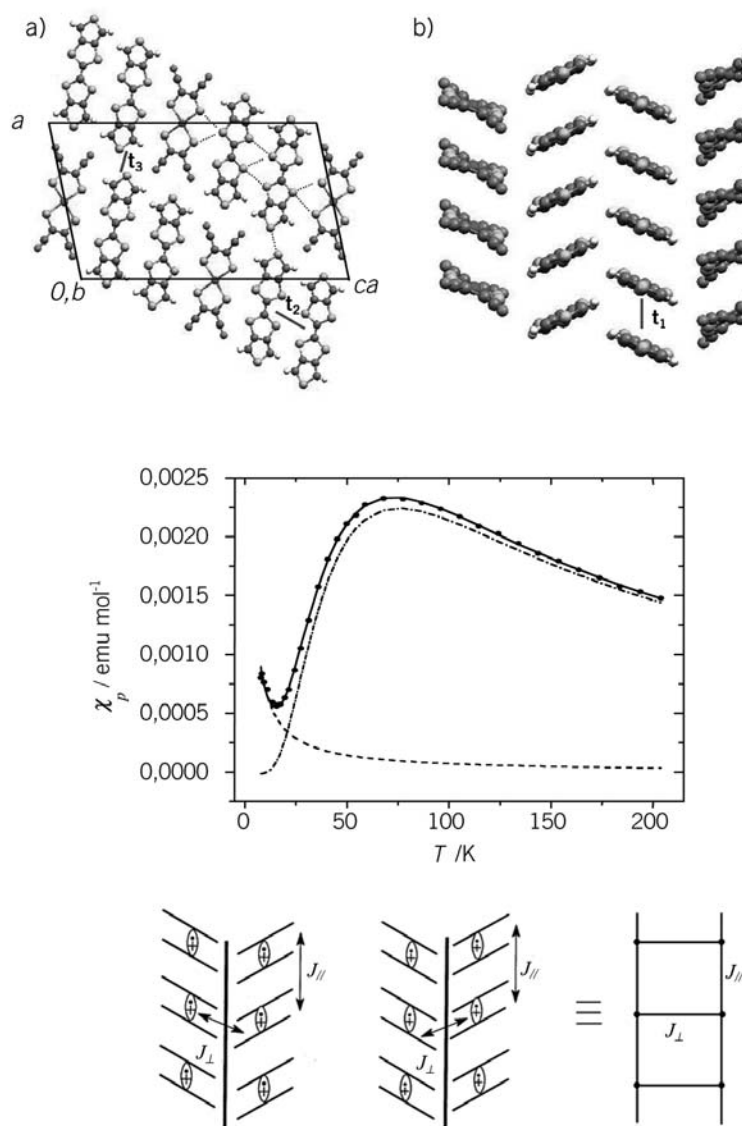
vado do TTF, sintetizado pela equipa de Barcelona, onde se pretendia alargar o estudo da interrelação entre condução electrónica e magnetismo.

Inicialmente foram obtidos três elementos dessa família, com $\text{M}=\text{Au}$, Ni e Pt . A sua condutividade eléctrica à temperatura ambiente era pelo menos uma ordem de grandeza menor do que a dos correspondentes compostos com perileno. Por arrefecimento exibiam transições para estados semicondutores/iso-

ladores a temperaturas acima de 200K. Isso era consequência de as interações entre doadores ao longo das cadeias serem mais fracas, insuficientes para se obter um regime deslocalizado e comportamento metálico. Porém, mais surpreendente era o comportamento da susceptibilidade magnética. Por um lado, a susceptibilidade do composto de ouro era mais elevada do que o de platina à temperatura ambiente, em aparente contradição com o facto de o complexo $\text{Au}(\text{mnt})_2^-$ ser diamagnético e o de Pt ser paramagnético. Por outro lado, a variação da susceptibilidade com a temperatura para o composto de ouro mostrava um máximo a determinada temperatura, abaixo da qual havia um decréscimo exponencial. Havia uma única contribuição, dos *spins* do doador DT-TTF, que não tinha o comportamento deslocalizado de Pauli, como no composto $\text{Per}_2\text{Au}(\text{mnt})_2$, o que estaria de acordo com a fraca condutividade e o seu comportamento activado na gama de temperatura abaixo de ca. 200 K na qual os dados de raios-X indicam a formação de dímeros $(\text{DT-TTF})_2^+$. Os modelos de interações antiferromagnéticas em cadeias unidimensionais ou em dímeros, não proporcionavam ajustes perfeitos. O tipo de estrutura, em que existem empilhamentos segregados de DT-TTF com contactos curtos S...S entre dois empilhamentos vizinhos sugeriu o comportamento do tipo escada de *spins*, com duas pernas. As escadas de *spins* eram já conhecidas, mas com os *spins* em espécies inorgânicas (óxidos metálicos), e havia modelos teóricos que exprimiam o comportamento da susceptibilidade em função dos acoplamentos antiferromagnéticos, J_{\parallel} (ao longo da perna) e J_{\perp} (ao longo do degrau). No caso em apreço os valores obtidos foram $J_{\parallel}/k_B = -83 \text{ K}$ e $J_{\perp}/k_B = -142 \text{ K}$ [39].

As escadas de *spins* são situações intermédias de sistemas magnéticos entre cadeias unidimensionais e redes bidimensionais XY, com a particularidade de terem comportamento distinto consoante o número de pernas seja par ou ímpar. O seu estudo e a procura destes sistemas têm sido motivados também pelo facto de se prever que as escadas de *spins* quando dopadas possam ser supercondutoras [40]. Assim foi enceta-

Figura 5 Estrutura cristalina do composto $(\text{DT-TTF})_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ (topo), susceptibilidade paramagnética em função da temperatura (χ_p , curva a traço contínuo) e modelo esquemático da escada de *spins*.



do um projecto para procurar deliberadamente outros sistemas moleculares com esse comportamento. Observou-se efectivamente comportamento análogo, mas apenas com pequenas modificações no aceitador: DT-TTF combinado com $\text{Cu}(\text{mnt})_2$ ou com $\text{Au}(\text{i-mnt})_2$ tendo sido a primeira vez que se obteve um conjunto isoestrutural de sistemas de *spins* em escada [41]. No entanto até hoje não foi ainda possível encontrar um meio de dopar as escadas de *spins* moleculares, e verificar se estas se tornam ou não supercondutoras como a teoria prevê.

Transições induzidas pelo campo magnético em $\text{Per}_2\text{Au}(\text{mnt})_2$ e $\text{Per}_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$

A acessibilidade a campos magnéticos intensos e a possibilidade única que se nos oferecia de com estes compostos, de transições relativamente baixas, testar os efeitos dos campos magnéticos intensos, entretanto previstos pela teoria, fez renascer o interesse por estes compostos, conhecidos há cerca de um quarto de século. O estímulo para o seu estudo provém de serem isoestruturais e terem transições de Peierls a baixa temperatura, 12K (Au), 8K (Pt) e do diferente carácter magnético dos seus contra-íons ($\text{S}=0$, Au; $\text{S}=1/2$, Pt).

A equipa de James Brooks realizou no *National High Magnetic Field Laboratory*, em Tallahassee, Florida, um conjunto de medidas sob campos magnéticos intensos (até 60 Tesla) nestas amostras. Foi possível mostrar que a temperatura de transição para o estado isolador decresce com o campo magnético, sendo depois suprimida com a estabilização de um estado pouco resistivo para determinada gama de valores do campo magnético: no composto de Au inicia-se a 30 T [42], enquanto que no composto de Pt, ocorre a cerca de 20 T, tornando-se mesmo metálico abaixo de 1 K, seguindo-se para campos mais elevados uma cascata de transições induzidas pelo campo (ondas de densidade de carga induzidas pelo campo, ODCIC) que, no entanto, acima de 45 T desaparecem dando lugar a um estado pouco resistivo, embora termicamente activado [43].

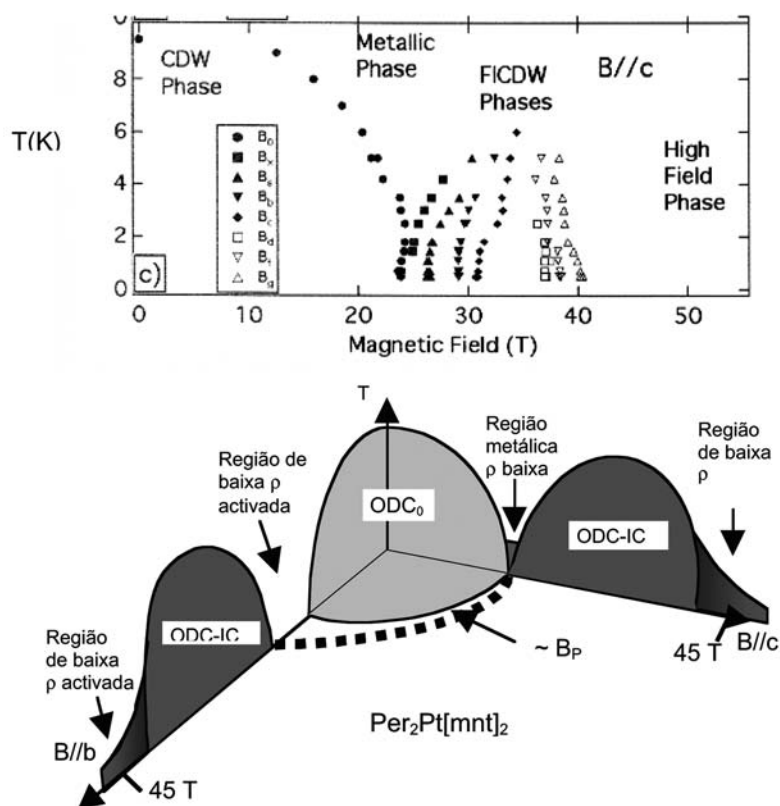


Figura 6 Ondas de densidade de carga induzidas pelo campo, ODCIC (ou FICDW) para $\text{Per}_2\text{Pt}(\text{mnt})_2$. Topo: Cascata de transições; Baixo: Diagrama de fases consoante a orientação do campo magnético B em relação ao eixo de empilhamento b . Note-se as regiões de baixa resistividade, ρ , (vales), e as zonas em que é isolador (picos). ODC₀- onda de densidade de carga observada na região de nulo e baixo campo; B_p - valor limite de Pauli do campo magnético.

Além disso existe uma anisotropia notável consoante o campo magnético está aplicado segundo o eixo cristalográfico b (eixo de empilhamento) ou no plano a^*, c^* (campo aplicado perpendicularmente a b). O diagrama de fases destes compostos é muito rico e de grande interesse na área da Física do Estado Sólido.

Os condutores de componente única

As linhas gerais do exposto na Secção 2, sobre os requisitos para obtenção de um condutor molecular, não constituem condições necessárias e suficientes. Efectivamente, muitos compostos obtidos por combinação de um aceitador e um doador não dão origem a metais moleculares, quer por razões de empilhamento molecular quer por os seus potenciais redox, e consequentemente o

grau de transferência de carga, não serem os adequados. A existência de duas componentes também não é uma condição necessária, como veremos a seguir, embora a realização prática de um metal molecular baseado numa única componente se possa considerar a excepção e ainda hoje represente um desafio.

Quando Dulce Belo obteve um pó microcristalino do complexo neutro $\text{Au}(\alpha\text{-tpdt})_2$, em que o ouro estaria num estado de oxidação formal +4, com cor e brilho característicos de outros sistemas condutores, mediram-se as propriedades de transporte eléctrico e a magnetização. Tanto a resistividade eléctrica como o poder termoeléctrico tiveram de ser medidos em amostras policristalinas. Um valor elevado da condutividade eléctrica (6Scm^{-1}) pouco

dependente da temperatura – as medidas em pastilhas comprimidas de bons condutores como o TTF-TCNQ dão frequentemente valores menores – e valores baixos do poder termoelétrico indicavam um comportamento metálico, confirmado por uma susceptibilidade magnética do tipo Pauli [44]. Infelizmente todas as tentativas de obter um monocristal para determinação da estrutura cristalina falharam e, consequentemente, os possíveis cálculos de bandas e outras medidas físicas deles dependentes não puderam ser feitas.

Maior sucesso tiveram pouco depois Akiko Kobayashi e colaboradores que, após reportarem resultados em pastilha comprimida do composto $\text{Ni}(\text{ptdt})_2$ que eram indicativos de comportamento metálico, conseguiram sintetizar um composto análogo $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$, do qual obtiveram cristais únicos em que a resistividade em função da temperatura mostrava comportamento metálico até 0,6 K, e em que foi possível determinar a estrutura cristalina por difracção de raios-X [45]. A molécula tem um esqueleto central semelhante ao TTF, em que o elemento metálico substitui a dupla ligação, mas possui uma periferia bastante estendida, com vários átomos de enxofre. Os autores japoneses racionalizaram do seguinte modo os requisitos para a obtenção deste tipo de condutores: é necessário um hiato HOMO-LUMO não muito grande e o reforço das interacções transversais entre as moléculas, de modo a que a largura de banda seja maior do que aquele hiato. Tal é conseguido em moléculas com esqueleto TTF e múltiplos átomos de enxofre ou selénio. O esqueleto TTF pode não ser essencial mas resulta pelo facto de, nas moléculas doadoras do tipo TTF, a HOMO ter o mesmo sinal em todos os átomos de calcogénio, fazendo com que os contactos S...S ou Se...Se contribuam para as interacções intermoleculares.

Conclusão

A riqueza dos comportamentos físicos dos compostos obtidos com o fito de serem condutores moleculares e os novos fenómenos observados surgem

como um dos resultados mais importantes da investigação nesta área.

A Química teve e tem um papel de relevo, na procura de novos sistemas que possam testar modelos teóricos ou procurar a modificação molecular para obter uma propriedade desejada. A investigação mantém um carácter predominantemente básico, mas com fortes interligações com a área dos polímeros condutores — em que a procura de aplicações é maior — cuja base interpretativa teórica e fenomenológica partilha. Outra área conexa é a dos ímanes moleculares, sobretudo pela utilização comum de determinadas unidades constitutivas, tanto doadores como aceitadores, de que os bisditiolatos metálicos são um exemplo paradigmático.

O desenvolvimento dos condutores de componente única, em que a exigência de intervenção de químicos de síntese é relevante, poderá significar um passo em frente muito grande, uma vez que torna mais acessível a possibilidade de manipular as moléculas nas suas periferias no sentido de obter determinadas propriedades electrónicas, bem como de as fixar a substratos em camada fina com arranjo ordenado, forma mais adequada para aplicação em electrónica molecular do que cristais únicos.

Caminhos bem diversos da via sugerida por Little, mas igualmente estimulantes, e que um dia poderão voltar a encontrar-se.

Referências:

- 1 W. A. Little, "Possibility of synthesizing an organic superconductor", *Physical Review* **134A** (1964) 1416.
- 2 J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, "Microscopic Theory of Superconductivity", *Physical Review* **106** (1957) 162 ; "Theory of superconductivity", *Physical Review* **108** (1957) 1175.
- 3 H. Akamatu, H. Inokuchi e Y. Matsunaga, "Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex", *Nature* **173** (1954) 168.
- 4 D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson e W. E. Mochel, "7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and its Electrically Conducting

Anion-Radical Derivatives", *Journal of the American Chemical Society* **82**(1960) 6408.

- 5 F. Wudl, G. M. Smith e E. J. Hufnagel, *Chemical Communications* (1970) 1453.
- 6 L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. J. Yamagishi, A. F. Garito e A. J. Heeger, "Superconducting fluctuations and Peierls instability in an organic solid", *Solid State Communications* **12** (1973) 1125.
- 7 L. Alcácer e A. H. Maki, "Electrically conducting metal dithiolate-perylene complexes", *Journal of Physical Chemistry* **78** (1974) 215.
- 8 K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen e N. Thorup, "Properties of 5 highly conducting salts – $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , BF_4^- and NO_3^- , derived from tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF)", *Solid State Communications* **33** (1980) 1119.
- 9 D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault e K. Bechgaard, "Superconductivity in a synthetic organic conductor $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ", *Journal de Physique Lettres* **41** (1980) L95.
- 10 K. Bechgaard, K. C. Carneiro, F. Olsen e F. B. Rasmussen, "Zero-pressure organic superconductor – di-(tetramethyltetraselenafulvalenium)-perchlorate $[(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4]^+$ ", *Physical Review Letters* **46** (1981) 852.
- 11 M. Mizuno, A. F. Garito e M. P. Cava, "Organic metals – alkylthio substitution effects in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane charge-transfer complexes", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1978) 18.
- 12 G. Saito, T. Enoki e H. Inokuchi, "A novel behavior of electrical resistivity in a new two-dimensional organic metal, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4(1,1,2\text{-trichloroethane})_{0.5}$ ", *Chemistry Letters* (1982) 1345.
- 13 E. B. Yagubskii, I. F. Schegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovitch, M. V. Kartsovnik, A. V. Zvarykina e L. I. Buravov, "Normal pressure superconductivity in an organic metal $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3[\text{bis}(\text{ethylenedithio})\text{tetrathiafulvalene triiodide}]$ ", *JETP Letters* **39** (1984) 12.
- 14 F. Creuzet, G. Creuzet, B. Hamzic e D. Jérôme, "Superconductivity of β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ ", in "Low-dimensional conductors and superconductors" (Editores: D. Jérôme e L. Caron), NATO-ASI Series B: Physics Vol. **155**, Plenum Press, New York e London (1987), pp. 149-153.
- 15 S.S.P. Parkin, E.M. Engler, V. Y. Lee e R. R. Schumaker, "The many faces of ET", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **119** (1985) 375.
- 16 J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini e M.-H. Whangbo, "Organic Superconductors (Including Fullerenes: Synthe-

- sis, Structure, Properties, and Theory", Prentice Hall, Englewood Cliffs (1992).
- 17 A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung e M. H. Whangbo, "A new ambient-pressure organic superconductor, k -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, with the highest transition-temperature yet observed (inductive onset $T_C = 11.6$ K, resistive onset = 12.5 K)", *Inorganic Chemistry* **29** (1990) 2555.
 - 18 J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrk, D. M. Watkins, J. M. Komers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmeyer, D. Jung e M. H. Whangbo, "From semiconductor semiconductor transition (42K) to the highest-12.5 K organic superconductor, k -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl", *Inorganic Chemistry* **29** (1990) 3272.
 - 19 L. Brossard, M. Ribault, M. Bousseau, L. Valade e P. Cassoux, "A new type of molecular superconductor – TTF[Ni(DMIT)₂]I₂", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II* **302** (1986) 205.
 - 20 J. Yamada, "New approach to the achievement of organic superconductivity", *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 2951.
 - 21 D. Jérôme e H. J. Schulz, "Organic conductors and superconductors", *Advances in Physics* **31**(1982) 299. Este é um artigo de revisão de índole fundamentalmente física, cobrindo os compostos de TCNQ e os sais de Bechgaard.
 - 22 K. Bechgaard e J. R. Andersen, "Molecular properties of the molecules used in conducting organic solids", in "The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids" (Editor: L. Alcácer), NATO-ASI Series, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1980) pp.247-263.
 - 23 J. U. von Schutz, M. Bair, H. J. Gross, U. Langohr, H. P. Werner, H. C. Wolf, D. Schmeisser, K. Graf, W. Gopel, P. Erk, H. Meixner, S. Hunig, "The conducting salts of N,N'-dicyanoquinonediimine (DCNQI)", *Synthetic Metals* **27** (1988) B249-B256.
 - 24 R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Oxford University Press (1955).
 - 25 R. Comès, M. Lambert, H. Launois, H. R. Zeller, "Evidence for a Peierls distortion or a Kohn anomaly in one-dimensional conductors of type $K_2Pt(CN)_4BrO_3 \cdot xH_2O$ ", *Physical Review B* **8** (1973) 571.
 - 26 S. K. Khanna, J. P. Pouget, R. Comès, A. F. Garito e A. J. Heeger, "X-ray studies of 2K_F and 4K_F anomalies in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)", *Physical Review B* **16** (1977) 1468.
 - 27 J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs e J. C. Bonner, "The spin-Peierls transition", in "Extended Linear Chain Compounds" (Editor: J. S. Miller), Plenum Press, New York e London (1983), Vol. 3, pp.353-415. Este capítulo é uma revisão sobre este tipo de transição.
 - 28 P. M. Chaikin e T. C. Lubensky, "Principles of Condensed Matter Physics", Cambridge University Press (2000).
 - 29 J. Wosnitza, "Fermi Surfaces of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors", Springer-Verlag, Berlin e Heidelberg (1996).
 - 30 L. Alcácer, H. Novais, F. Pedroso, S. Flандrois, C. Coulon, D. Chasseau, J. Gaultier, "Synthesis, structure and preliminary results on electrical and magnetic properties of (Perylene)₂ [Pt(mnt)₂]", *Solid State Communications* **35** (1980) 945.
 - 31 M. Almeida e R. T. Henriques, "Perylene based conductors", in "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", (Editor: H. S. Nalwa), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (1997) Vol. I, Cap 2.
 - 32 V. Gama, M. Almeida, R. T. Henriques, I. C. Santos, A. Domingos, S. Ravy e J. P. Pouget, "Low-dimensional molecular conductors (Per)₂M(mnt)₂, M=Cu and Ni: Low- and high-conductivity phases", *Journal of Physical Chemistry* **95** (1991) 4263.
 - 33 E. B. Lopes, M. J. Matos, R. T. Henriques, M. Almeida e J. Dumas, "CDW non-linear transport in the organic systems (Per)₂M(mnt)₂", *Synthetic Metals* **70** (1995) 1267.
 - 34 P. Monceau, N. P. Ong, A. Portis, A. Meerschaut e J. Rouxel, "Electric-field breakdown of charge-density wave-induced anomalies in NbSe₃", *Physical Review Letters* **37** (1976) 602.
 - 35 M. Matos, G. Bonfait, R. T. Henriques e M. Almeida, "Modification of the magnetic field dependence of the Peierls transition by a magnetic chain", *Physical Review B* **54** (1996) 15307.
 - 36 M. Ribault, D. Jérôme, J. Tuchendler, C. Weyl e K. Bechgaard, "Low-field and anomalous high-field Hall-effect in (TMTSF)₂ClO₄", *Journal de Physique Lettres* **44** (1983) L953.
 - 37 G. Montambaux, M. Héritier, P. Lederer, "Spin effects in quasi-one-dimensional conductors under magnetic-field", *Journal de Physique Lettres* **45** (1984) L533.
 - 38 L. B. Balicas, J. S. Brooks, K. Storr, S. Uji, M. Tokumoto, H. Tanaka, H. Kobayashi, A. Kobayashi, V. Barzukin e L. P. Gor'kov "Superconductivity in an organic insulator at very high magnetic fields", *Physical Review Letters* **87** (2001) Art. #067002.
 - 39 C. Rovira, J. Veciana, E. Ribera, J. Tarres, E. Canadell, R. Rousseau, M. Mas, E. Molins, M. Almeida, R. T. Henriques, J. Morgado, J. P. Schoeffel e J. P. Pouget, "An organic spin-ladder molecular material", *Angewandte Chemie-International Edition English* **36** (1997) 2324.
 - 40 E. Dagotto e T. M. Rice "Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets: The ladder materials", *Science* **271** (1996) 618.
 - 41 J. C. Dias, E. B. Lopes, I. C. Santos, M. T. Duarte, R. T. Henriques, M. Almeida, X. Ribas, C. Rovira, J. Veciana, P. Foury-Leykian, J. P. Pouget, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, "Structural and electrical properties of (DT-TTF)(2)[Cu(mnt)(2)]", *Journal de Physique IV* **114** (2004) 497.
 - 42 D. Graf, J. S. Brooks, E. S. Choi, S. Uji, J. C. Dias, M. Almeida e M. Matos, "Suppression of a charge-density-wave ground state in high magnetic fields: Spin and orbital mechanisms", *Physical Review B* **69** (2004) Art. #125113.
 - 43 D. Graf, E. S. Choi, J. S. Brooks, M. Matos, R. T. Henriques e M. Almeida, "High magnetic field induced charge density wave state in a quasi-one-dimensional organic conductor", *Physical Review Letters* **93** (2004) Art. # 076406.
 - 44 D. Belo, H. Alves, E. B. Lopes, M. T. Duarte, V. Gama, R. T. Henriques, M. Almeida, C. Rovira e J. Veciana, "Gold complexes with dithiothiophene ligands: A metal based on a neutral molecule", *Chemistry – A European Journal* **7** (2001) 511.
 - 45 A. Kobayashi, H. Tanaka e H. Kobayashi, "Molecular design and development of single-component molecular metals", *Journal of Materials Chemistry* **11** (2001) 2078.