

# Dissertação de Mestrado

## Investigação das Propriedades de Transporte da Fase Ferroelétrica de Mott-Hubbard em Condutores Moleculares

Palavras-chave: Correlação eletrônica, Condutores Moleculares, Ordenamento de Carga,  
Magnetoeletricidade

Paulo Eduardo Menegasso Filho (mestrando)  
Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza (orientador)

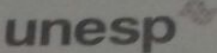
Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências  
Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Câmpus de Rio Claro

13 de maio de 2016

541.3 Menegasso Filho, Paulo Eduardo  
M541i      Investigação das propriedades de transporte da fase  
ferroelétrica de Mott-Hubbard em condutores moleculares /  
Paulo Eduardo Menegasso Filho. - Rio Claro, 2016  
70 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Valdeci Pereira Mariano de Souza

1. Físico-química. 2. Magnetoelasticidade. 3.  
Ordenamento de carga. 4. Correlação eletrônica. I. Título.

 unesp

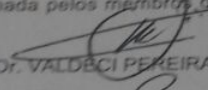
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

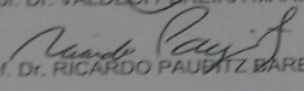
Câmpus de Rio Claro

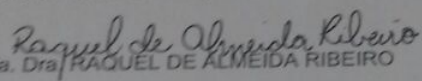


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de PAULO EDUARDO MENEGASSO FILHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS.

Aos 25 dias do mês de fevereiro do ano de 2016, às 09:30 horas, no(a) Sala de Seminários da Pós-Graduação - Departamento de Física, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. VALDECI PEREIRA MARIANO DE SOUZA do(a) Física / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS do(a) Física / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Profa. Dra. RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO do(a) - / CCNH/Universidade Federal do ABC/Santo André (SP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de PAULO EDUARDO MENEGASSO FILHO, intitulada **Investigação das Propriedades de Transporte da Fase Ferroelétrica de Mott-Hubbard em Condutores Moleculares**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. VALDECI PEREIRA MARIANO DE SOUZA

  
Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS

  
Profa. Dra. RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO

## Resumo

A investigação das propriedades da matéria condensada é atualmente uma das áreas de maior abrangência da Física de fronteira. No corpo deste trabalho de mestrado, além de aspectos fundamentais da Física de Estado Sólido, são apresentados resultados relevantes obtidos pelo grupo “Solid State Physics” da Unesp de Rio Claro com ênfase nas frentes de condutores moleculares e cálculo do parâmetro de Grüneisen. É reportada, pela primeira vez na literatura, uma fase magnetoeétrica induzida predominantemente por correlação eletrônica nos sais de Fabre. Também é apresentado o cálculo do parâmetro de Grüneisen para a transição de fase superfluido-líquido convencional no  $^4\text{He}$ , mostrando a divergência neste parâmetro em transições de fase em temperatura finita.

## Abstract

The investigation of condensed matter properties is one of the most vast fields of frontier Physics. In the frame of this master dissertation, besides some fundamental aspects of Solid State Physics, relevant results obtained by the Solid State Physics Group, from Unesp - Rio Claro, are presented. Mainly the molecular conductors and Grüneisen parameter calculations are highlighted. For the first time, a magnetoelectric phase induced by correlation is reported in the Fabre salts. The calculation of Grüneisen parameter for the superfluid-normal liquid phase transition in  $^4\text{He}$  is also presented, showing the divergence of this parameter in finite temperature phase transitions.

---

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos teóricos</b>	<b>8</b>
2.1	Física em baixas dimensões . . . . .	8
2.2	Transições de fase . . . . .	10
2.3	Teoria de Landau para as transições de fase . . . . .	11
2.4	Orbitais moleculares e integrais de transferência . . . . .	14
2.5	Modelo de Hubbard . . . . .	15
2.6	Cristalização eletroquímica . . . . .	16
2.7	Ordenamento de carga . . . . .	17
2.8	Piroeletricidade . . . . .	17
2.9	Multiferroicidade e magnetoeletricidade . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Aspectos experimentais</b>	<b>20</b>
3.1	Criogenia . . . . .	20
3.2	Transferência de calor . . . . .	20
3.3	Criostatos de ciclo fechado . . . . .	22
3.4	Criostatos de diluição . . . . .	24
3.5	Desmagnetização adiabática . . . . .	25
3.6	Experimentos de resistividade elétrica . . . . .	27
3.7	Corrente de despolarização e constante dielétrica . . . . .	28
3.8	<i>Loss</i> dielétrico . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Condutores moleculares de Fabre-Bechgaard</b>	<b>31</b>
4.1	Resultados da literatura . . . . .	31
4.2	Resultados obtidos neste trabalho . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Condutores moleculares quase-bidimensionais</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>Estudo da superfluidez do <math>^4\text{He}</math></b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>60</b>
<b>8</b>	<b><i>Outlook</i></b>	<b>61</b>
<b>9</b>	<b>Apêndice 1: Operadores criação e destruição</b>	<b>62</b>
9.1	Relação de comutação . . . . .	63
<b>10</b>	<b>Apêndice 2: Efeitos da expansão térmica na piroeletricidade</b>	<b>64</b>
<b>11</b>	<b>Apêndice 3: Cálculo do parâmetro de Grüneisen sob pressão</b>	<b>65</b>
<b>12</b>	<b>Participação em eventos científicos</b>	<b>66</b>
<b>13</b>	<b>Publicações</b>	<b>67</b>
<b>14</b>	<b>Bibliografia fundamental</b>	<b>71</b>
<b>15</b>	<b>Agradecimentos</b>	<b>72</b>

---

# 1 Introdução

O estudo do comportamento coletivo de objetos quânticos constitui um dos campos mais investigados dentro da Física do Estado Sólido. No século *XX*, a descoberta de fenômenos exóticos, dentre os quais convém citar a supercondutividade [1, 2], a superfluidez [3] e a condensação de Bose-Einstein [4], contribuiu para a formação desta área de pesquisa, nomeada sistemas fortemente correlacionados. Foi demonstrado que a correlação eletrônica, isto é, os efeitos da interação entre elétrons dominam o comportamento coletivo do sólido, podem levar ao aparecimento de novas fases, até então não observadas na natureza. Além da já mencionada supercondutividade, destaque especial é dado aos sistemas de “férmions pesados”, que consistem sistemas nos quais a massa efetiva dos elétrons torna-se até 3 ordens de grandeza maior, [5, 14], são exemplos cupratos (conhecidos também como supercondutores de alta temperatura crítica) [6] e condutores moleculares [7]. Nos últimos, a forte interação entre os graus de liberdade de carga e spin dá origem à um riquíssimo diagrama de fases, o que torna tais materiais excelentes para o estudo e compreensão da correlação eletrônica. Neste trabalho, interesse particular é destinado ao estudo da fase isolante de Mott [8], onde a energia coulombiana de repulsão eletrônica torna-se comparável ou maior do que a energia cinética do sistema [23, 24, 43].

Grande parte deste trabalho de mestrado foi dedicada ao estudo da família de condutores moleculares  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , onde TMTTF é uma molécula à base de carbono, que pode ser *tetrametiltetrafuvaleno* (que contém enxofre na estrutura) ou *tetrametiltetratiaselenofuvaleno* (que contém selênio), cuja estrutura é discutida posteriormente no capítulo 4. Além disso,  $X$  representa um íon monovalente com tendência de aceitar elétrons, exemplos são,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  e  $\text{PF}_6^-$  [9, 15, 23, 26, 43]. Tais sistemas são usualmente referidos na literatura como TMs e além do seu riquíssimo diagrama de fases, o alto grau de pureza e a tunabilidade destes sistema contribui para a utilização dos mesmos na pesquisa em Física fundamental [9]. Como exemplo, convém destacar o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , no qual a fase isolante de Mott ocorre concomitantemente com o ordenamento de carga [9, 10]. Em outras palavras, quando tal material sofre uma transição de fase de metal para isolante de Mott, os elétrons se localizam nos dímeros formados pelas moléculas TMTTF [9, 10].

Outra família de condutores moleculares de grande interesse na literatura são os sais quase-bidimensionais da série  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ , onde BEDT-TTF refere-se à molécula orgânica *bisetilenoditiatetrafuvaleno* e  $X$  à um contra-íon monovalente aceitador de elétrons, como por exemplo  $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  e  $\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$  [49]. Neste trabalho, a caracterização elétrica da última foi realizada. Estes sistemas são usualmente referidos na literatura como ETs.

Como dito anteriormente, a Física dos sistemas fortemente correlacionados não se restringe ao estudo da correlação entre elétrons. Neste contexto, parte deste trabalho é dedicado ao estudo teórico de superfluidos. Para tal estudo, considera-se o  $^4\text{He}$ , que, além de constituir um excelente sistema para a investigação de propriedades físicas, serve como gás refrigerante para criogenia.

O presente trabalho de mestrado se divide da seguinte forma:

- Capítulo 2: São discutidos os aspectos teóricos essenciais para o desenvolvimento dos tópicos subsequentes. Conceitos como transições de fase, ordenamento de carga e multiferroicidade são exemplos de tópicos deste capítulo.

- Capítulo 3: Aspectos experimentais e técnicos são discutidos em detalhes neste capítulo, que aborda desde a preparação de contatos elétricos para a realização de experimentos até a técnica envolvida em experimentos realizados numa faixa de temperatura de  $1.4 < T < 300$  K, com campos magnéticos de até 12 T. O tópico de criogenia é discutido nesse capítulo.

- Capítulo 4: Neste são discutidos alguns resultados já publicados na literatura sobre os condutores moleculares de Fabre-Bechgaard, bem como os resultados obtidos no corpo do projeto desta dissertação.

- Capítulo 5: Neste são discutidos alguns resultados já publicados na literatura sobre os condutores moleculares quase-bidimensionais  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ , assim como os resultados obtidos no corpo do projeto desta dissertação.

- Capítulo 6: Neste são discutidos alguns resultados já publicados na literatura para o isótopo  $^4\text{He}$  na sua fase superfluida, bem como os resultados obtidos no corpo do projeto desta dissertação. A transição de fase líquido-superfluido é discutida em detalhes. Também é discutido e calculado o parâmetro de Grüneisen para esta transição de fase.

- Capítulos 7 e 8: As principais conclusões e discussões são apresentadas no sétimo capítulo, enquanto os passos e projetos para continuação dos trabalhos no grupo de pesquisa *Solid State Physics*, em Rio Claro-SP, são apresentados no *outlook*.

---

## 2 Aspectos teóricos

Neste capítulo são tratados aspectos teóricos de relevância para o presente trabalho. Devido à ênfase dada aos sistemas quase-unidimensionais e quase-bidimensionais, uma discussão das peculiaridades da Física em baixas dimensões é apresentada. Também é abordado o tópico de transições de fase. Ênfase especial é dada à transição de fase metal-isolante de Mott. A teoria de Landau para transições de fase genéricas também é abordada. No final do capítulo são discutidos o ordenamento de carga e a magnetoeletricidade.

### 2.1 Física em baixas dimensões

Desde os cursos introdutórios em Física, o conceito de dimensionalidade é apresentado. Classicamente, os cursos de Mecânica tendem a começar com o estudo do movimento unidimensional antes de abordarem o movimento em três dimensões por uma questão de simplicidade. Isto pode criar a falsa impressão de que a Física de baixa dimensionalidade é sempre mais fácil ou menos interessante. Esta subseção tem por objetivo apresentar as peculiaridades da Física unidimensional. Inicialmente analisemos um caso que mostra como as propriedades físicas de um sistema podem ser alteradas de acordo com a sua dimensionalidade.

#### Dimensionalidade de alguns compostos à base de carbono

Um dos elementos mais abundantes na natureza é certamente o carbono. Com base nessa afirmação parece surpreendente que uma das pedras preciosas de maior valor seja o diamante, que é formado por átomos deste elemento. Entretanto, o diamante é apenas um exemplo de material que pode ser formado a partir do carbono, quando este se solidifica tridimensionalmente, como mostrado na Fig. 1a.

O carbono pode assumir uma configuração trivalente, onde apenas um trio de elétrons participam das ligações químicas. Neste caso, é observada a formação de redes planares do tipo *honeycomb*, com fraca interação entre as camadas. Esta é a configuração estrutural do grafite, apresentada na Fig. 1b, muito mais comum e menos valiosa que o diamante. As diferenças não se limitam ao valor comercial do material. Enquanto o primeiro é um bom condutor elétrico, mas extremamente quebradiço, o segundo constitui um bom isolante elétrico, com uma das maiores durezas conhecidas na natureza (Dureza absoluta de 1600 na escala Mohs [16]).

Com relação à natureza elétrica das ligações químicas, o carbono é um elemento com seis elétrons, que segundo a distribuição de Linus Pauling, assume a configuração  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , com quatro elétrons na camada de valência. O comportamento de isolante elétrico do diamante está relacionado ao fato de que os quatro elétrons livres do carbono estão envolvidos na ligação química, enquanto que para o grafite, o quarto elétron da valência não participa da ligação química e passa a ser um elétron livre na rede, contribuindo para a condutividade elétrica do material.

Ainda na Química Orgânica, grande foco é dado ao estudo das cadeias de carbono, que constituem um exemplo do carbono ordenando-se unidimensionalmente. Embora muitas dessas substâncias sejam líquidas à temperatura ambiente, elas podem se solidificar em condições apropriadas de temperatura e pressão. A Fig. 1c apresenta a estrutura atômica

---



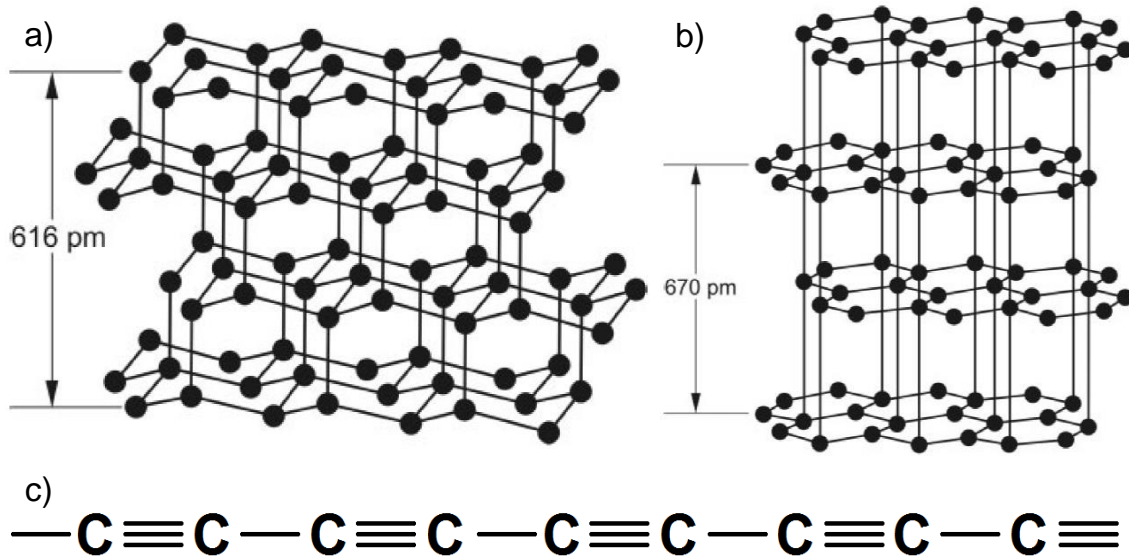


Figura 1: Estrutura atômica do a) diamante, b) grafite e estrutura esquemática do c) poliacarbino [11]. Cada ponto ou “C” representa um átomo de carbono [11].

do poliacarbino, substância que foi detectada na poeira estelar e foi obtido experimentalmente no interior de nanotubos de carbono.

Obviamente, grafite e poliacarbino não constituem os únicos exemplos de sistemas bidimensionais e unidimensionais, respectivamente. Incontáveis sistemas podem ser citados como exemplos [11]. As propriedades e a Física que deriva destes, tornando-os materiais de extremo interesse em pesquisa, são discutidas no que segue.

### Particularidades dos sistemas unidimensionais

Neste ponto convém mencionar que sistemas reais não são estritamente unidimensionais ou bidimensionais e o caso do grafite serve para exemplificar o motivo. O grafite é formado por camadas bidimensionais fracamente interagentes. Esta fraca interação é o que não permite que o sistema seja estritamente bidimensional, uma vez que neste as interações seriam estritamente planares. Atualmente, muito esforço experimental tem sido empenhado no sentido de sintetizar materiais estritamente unidimensionais. Os nanofios de carbono são exemplos de tentativas bem sucedidas. Entretanto, enquanto a obtenção de materiais estritamente unidimensionais em escala e pureza apropriada ainda parece estar distante, ainda é muito viável e interessante trabalhar com os ditos sistemas quase-unidimensionais. Estes são materiais volumétricos com forte interação intermolecular em uma direção cristalográfica e apenas um fraco acoplamento nas demais.

Obviamente o fato de uma rede ser estritamente unidimensional trás severas consequências ao comportamento do sólido. Do ponto de vista da Física do Estado Sólido é extremamente interessante observar a densidade de estados  $N(E)$  em função da energia  $E$ , visto que esta dá origem à propriedades fundamentais dos sólidos como condutividade elétrica, por exemplo. No caso de sistemas unidimensionais,  $N(E)$  apresenta uma singularidade em baixas energias, conforme apresentado na Fig. 2. Isto implica que estes estados podem ser altamente ocupados. Embora existam alguns exemplos de supercondutividade

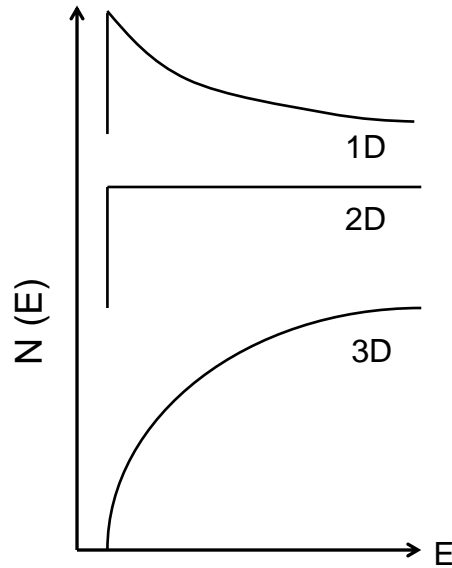


Figura 2: Densidade de estados para sistemas uni, bi e tridimensionais. Existe uma singularidade em baixas energias para sistemas 1D [11].

em materiais quase-unidimensionais [7], esta propriedade, até o presente momento, se resume a sistemas com baixa  $T_C$ . Segundo a teoria de Landau para transições de fase [13], estes sistemas seriam potenciais candidatos à supercondutores *high- $T_c$* , devido à baixa dimensionalidade. Isto se dá pois a singularidade em baixas energias favorece a formação de pares de Cooper [11].

### Redes quase-unidimensionais

As redes unidimensionais são as estruturas cristalinas mais simples possíveis. Pela própria definição de rede, os pontos estão dispostos linearmente e são equidistantes [14].

À primeira vista, este tratamento teórico faz parecer que as redes unidimensionais são triviais, o que não é verdade devido às falhas e imperfeições. Sólidos unidimensionais são muito sensíveis a mudanças na rede cristalina. Um simples defeito, por exemplo, pode causar um aumento residual significativo na resistividade do material. Para uma visualização mais fácil, podemos pensar na rede unidimensional como um cano e nos elétrons que fluem por ela como água, se houver um estrangulamento nesse cano, a água encontrará mais resistência para atravessá-lo. De maneira semelhante, um corte no cano interrompe o fornecimento de água de uma extremidade à outra.

## 2.2 Transições de fase

Sob a variação de determinadas condições externas, tais como temperatura, pressão ou campo magnético aplicado, um sistema pode alterar abruptamente suas propriedades físicas. Um exemplo clássico desta alteração é o congelamento da água em temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$  e sob pressão atmosférica. Este fenômeno físico, bem como outros fenômenos semelhantes, recebe a denominação de transição de fase. Existe um grande número de classes ou tipos de transições de fase. Exemplos são a já mencionada transição líquido-sólido [18], a transição paraelétrico-ferroelétrico [19], metal-isolante de Mott [15, 43] e metal convencional-supercondutor [1], entre inúmeros outros.

Embora de natureza distinta, a grande maioria destas transições obedece a teoria de Landau, discutida posteriormente neste capítulo. Essencialmente, as transições de fase podem ser classificadas como de primeira ou segunda ordem [17].

Em uma transição de fase de primeira ordem, a derivada da energia livre em função de alguma grandeza termodinâmica apresenta uma descontinuidade próxima ao ponto de transição. Adicionalmente, é observada transferência de calor latente entre o sistema e o meio externo. Esta presença de calor latente ocasiona a manifestação de histerese nas propriedades físicas.

Nas transições de fase de segunda ordem, entretanto, a primeira derivada da energia livre é contínua, enquanto a descontinuidade se manifesta na segunda derivada da energia. Não há calor latente ou histerese associada a este tipo de transição de fase.

É importante ressaltar que, para materiais reais, existem exemplos de coexistência entre as fases. Isto significa que, em condições externas específicas, é possível encontrar um mesmo material em duas fases distintas. Um exemplo claro é obtido no chamado ponto triplo da água, onde as fases sólida, líquida e gasosa coexistem [18]. Também existem casos mais sutis, como por exemplo no sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , estudado no corpo deste projeto de mestrado. Este sistema apresenta uma transição metal-isolante de Mott em torno de 157 K [15, 19], entretanto, foi observada corrente de despolarização (proveniente da aniquilação de dipolos elétricos) acima desta temperatura. Isto indica que mesmo acima de 157 K, onde é esperado que o sistema seja condutor, ainda há flutuação da fase isolante de Mott.

Como exemplo de tratamento matemático do fenômeno de uma transição de fase, o caso de um ferrolétrico é considerado a seguir. Nesta classe de materiais, a constante dielétrica  $\epsilon$  pode ser escrita em função da polarizabilidade da rede  $\alpha$ , segundo a equação de Clausius-Mossoti [14]:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i}. \quad (1)$$

Onde  $N$  representa o número de moléculas polarizadas na rede. Uma transição de fase ferrolétrica-paraelétrica, pode ser descrita pela bem conhecida lei de Curie [14], que diz que a constante dielétrica deve ser inversamente proporcional à temperatura.

$$\epsilon \approx \frac{C}{T - T_C}. \quad (2)$$

Onde  $C$  é uma constante de proporcionalidade. Esta expressão recupera a condição de divergência da constante dielétrica quando  $T \approx T_C$ . Na seção seguinte, é demonstrado que este resultado pode ser obtido a partir de uma teoria geral para transições de fase.

### 2.3 Teoria de Landau para as transições de fase

Landau foi responsável pelo desenvolvimento de grandes aspectos da Física Teórica. Sua contribuição para a elaboração de uma teoria completamente geral para as transições de fase foi expressiva. Inicialmente, o tratamento matemático para a transição de fase paraelétrica para ferrolétrica é apresentado.

A energia  $F$  do cristal que sofre a transição de fase pode ser expandida em termos de uma série de Taylor [14]:

$$F(P, T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots, \quad (3)$$

onde  $P$  representa a polarização da rede,  $E$  o campo elétrico externo aplicado e  $T$  a temperatura. Os  $g_i$  são coeficientes que não dependem da polarização, mas podem depender da temperatura. Os termos ímpares da série são desprezados se o cristal apresenta simetria na fase não polarizada [14].

Tomando a derivada de  $F$  em relação à polarização, é obtida a condição de minimização da energia do cristal:

$$\frac{\partial F(P, T, E)}{\partial P} = -E + g_2P + g_4P^3 + g_6P^5 + \dots = 0. \quad (4)$$

Para garantir a existência da fase ferroelétrica é necessário que o coeficiente  $g_2$  da equação 3 se anule em uma dada temperatura  $T_0$ . Desta forma, este coeficiente pode ser expresso como [13]:

$$g_2 = \gamma(T - T_0), \quad (5)$$

onde  $\gamma$  é uma constante e  $T_0$  deve ser menor do que a temperatura de transição de fase  $T_C$ . Um valor positivo de  $g_2$  indica que a rede não polarizada é estável, entretanto, se este valor for próximo de zero, a rede está próxima da instabilidade. Um valor negativo de  $g_2$  indica que a rede não polarizada é instável, ou seja, o sólido encontra-se polarizado.

A variação de  $g_2$  com a temperatura se deve às interações anarmônicas dos átomos da rede cristalina. Estas interações também são responsáveis por dar origem ao fenômeno físico da expansão térmica [14, 20].

O parâmetro  $g_4$  classifica a ordem da transição de fase. Se este parâmetro for negativo, uma transição de primeira ordem é observada. Entretanto, se  $g_4$  for positivo, a transição de fase é caracterizada como de segunda ordem [21]. Desprezando os termos de ordem superior, para uma transição de fase de segunda ordem, no estado de mínima energia tem-se:

$$\gamma(T - T_0)P_S + g_4P_S^3 = 0, \quad (6)$$

onde  $P_S$  representa a polarização de estabilidade, ou seja, o valor da polarização que minimiza a energia. No caso de uma transição ferroelétrica, a polarização é o chamado parâmetro de ordem da transição. O comportamento deste parâmetro nas imediações da transição de fase pode também determinar se esta é de primeira ou segunda ordem. A solução não trivial para esta equação é:

$$|P_S| = \sqrt{\frac{\gamma}{g_4}}(T_0 - T)^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Para este caso é observado que a polarização é contínua e atenua-se conforme a temperatura tende ao valor de  $T_C$ , conforme mostrado na Fig. 3b.

No caso de  $g_4 < 0$ , é necessário tomar a expansão até o termo  $g_6$ , caso contrário, ocorre uma divergência na energia livre de Helmholtz (Eq. 3) do cristal. Neste caso, para  $E = 0$ , é obtida a expressão

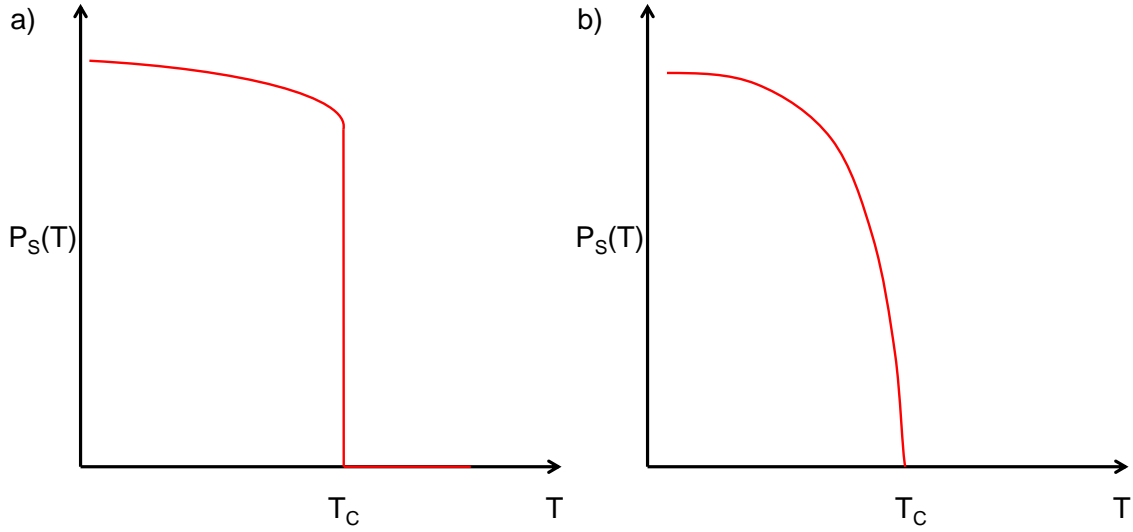


Figura 3: Comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura para uma transição de fase de a) primeira ordem e b) de segunda ordem.  $T_C$  representa a temperatura de transição de fase [14].

$$\gamma(T - T_0)P_S - |g_4|P_S^3 + g_6P_S^5 = 0. \quad (8)$$

As soluções matemáticas não triviais para esta equação são:

$$|P_S| = \sqrt{\frac{-|g_4| \pm \sqrt{|g_4|^2 - 4g_6 - \gamma(T - T_0)}}{2g_6}}. \quad (9)$$

O valor de  $P_S$  nesta classe de transições de fase sofre um decréscimo acentuado em  $T = T_C$ , conforme mostrado na Fig. 3a.

Para temperaturas acima de  $T_C$  os termos  $g_4$  e  $g_6$  podem ser desprezados. Deste modo, a Eq. 4 torna-se:

$$0 = -E + \gamma(T - T_0)P. \quad (10)$$

Ou seja,

$$\frac{P}{E} = \frac{1}{\gamma(T - T_0)}. \quad (11)$$

Uma vez que a constante dielétrica  $\epsilon$  pode ser escrita em termos do campo elétrico e da polarização, é possível obter o valor de  $\epsilon$  em termos de  $\gamma$  e da temperatura:

$$\epsilon(T > T_C) = 1 + \frac{4\pi}{\gamma(T - T_0)}. \quad (12)$$

É notório que se  $\frac{4\pi}{\gamma(T - T_0)} \gg 1$ , que sempre ocorre acima da transição de fase, recupere-se o resultado da Eq. 2.

Conforme já mencionado anteriormente, em uma transição ferroelétrica a polarização é o parâmetro de ordem. Para estender a teoria de Landau a outros tipos de transições de fase, basta substituir este parâmetro de ordem e escrever a energia livre da maneira

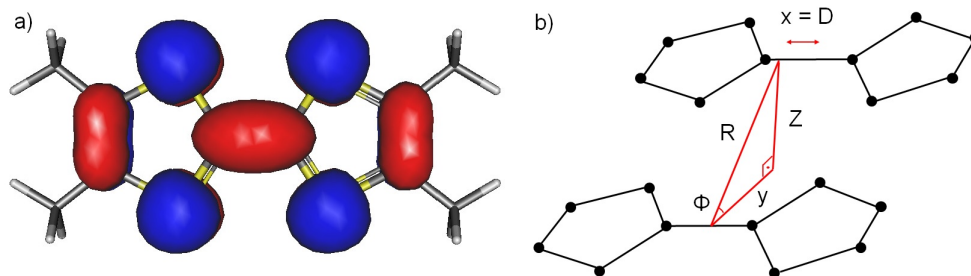


Figura 4: a) Orbitais moleculares da molécula TMTSF. Quando várias moléculas são empilhadas, a condução se dá através dos elétrons  $\pi$  [9]. b) Representação do sistema de coordenadas  $(R, D, \Phi)$ , usualmente utilizado nos cálculos de MOs [23].

apropriada. Outros exemplos de parâmetros de ordem são a densidade, para transições líquido-gás, e a magnetização, para transições ferromagnéticas [14].

## 2.4 Orbitais moleculares e integrais de transferência

Para entender as propriedades elétricas dos sistemas de interesse é fundamental conhecer sua estrutura eletrônica. Em geral, um bom começo é fazer uso da teoria de bandas com uma abordagem apropriada: *nearly free electrons model* para materiais condutores e *tight binding* para sistemas semicondutores e com ordenamento de carga. Nos TMs é mais apropriado o uso do segundo modelo, onde a estrutura eletrônica é calculada através do *overlap* das funções de onda moleculares.

Desta maneira, é necessário conhecer os orbitais moleculares (OM) de cada molécula do sólido. Os OMs podem ser vistos como uma região da molécula na qual pode ser encontrados elétrons de condução, em outras palavras, a densidade de probabilidade da função de onda é não-nula dentro dos orbitais. OMs são obtidos considerando os elétrons de valência delocalizados, então, uma combinação linear entre os orbitais  $s$  e  $p$  é feita, resultando em orbitais híbridos  $\sigma$  e  $\pi$  para tais elétrons. Os orbitais  $\sigma$  são mais energéticos e estão localizados na direção da ligação química, enquanto os elétrons  $\pi$  são perpendiculares ao plano de ligação e tem uma energia de ligação relativamente menor, tendendo a se delocalizar mais facilmente [23].

Em geral, é suficiente considerar apenas os orbitais moleculares mais energéticos (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbitals*) ou os orbitais moleculares menos energéticos (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*), que refere-se ao primeiro nível de elétrons desocupado. Os orbitais  $\pi$  são tratados no potencial formado pelos núcleos, orbitais  $\sigma$  e elétrons das camadas atômicas internas. Esta é a chamada aproximação dos elétrons  $\pi$  [23].

A partir dos OMs, é possível a determinação dos orbitais intermoleculares, responsáveis pela interação entre as moléculas. As moléculas doadoras tem a tendência de se alinhar, causando um *overlap* dos elétrons  $\pi$  na direção de maior condutividade elétrica. Como exemplo, os OMs do TMTSF são apresentados na Fig. 4a. A configuração relativa das moléculas é feita com relação às coordenadas  $(R, D, \Phi)$ , conforme a Fig. 4b. As integrais de transferência são dependentes da posição relativa entre as moléculas, essencialmente do ângulo  $\Phi$ .

A partir das integrais de *overlap*  $S_{i,j}$ , a energia de transferência  $t_{i,j}$  entre sítios, ou energia de *hopping*, pode ser calculada através do método de Hückel estendido:

$$t_{i,j} = 0.835(E_i + E_j)S_{i,j} \quad (13)$$

Onde  $E_i$  é a energia de ionização do  $i$ -ésimo sítio. Os termos  $t_{i,j}$  são de extrema relevância no modelo de Hubbard estendido, que descreve fenômenos de correlação eletrônica, como a fase isolante de Mott e de ordenamento de carga.

## 2.5 Modelo de Hubbard

Para muitos sistemas a teoria de bandas não é suficiente para descrever a Física dos elétrons. Uma vez que a teoria de bandas leva em conta apenas o potencial atômico, sistemas com interação elétron-elétron necessitam de um tratamento mais específico. No caso de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, uma descrição mais apropriada é obtida através do modelo de Hubbard estendido. Este trata-se de um hamiltoniano que, no caso unidimensional pode ser escrito da forma [43]

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger + c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_{i,j} n_i n_j. \quad (14)$$

No qual  $t_{i,j}$  são as integrais de transferência entre os sítios, calculadas através do método de Hückel, o termo  $c_{i,\sigma}^\dagger$  representa o operador criação, responsável pelo surgimento de um elétron com spin  $\sigma$  no sítio  $i$ , enquanto  $c_{j,\sigma}$  é o operador destruição, que remove um elétron com spin  $\sigma$  do sítio  $j$ .  $U$  representa a repulsão de Coulomb em um sítio da rede, respeitando o princípio de exclusão de Pauli, enquanto  $V$  representa a repulsão Coulombiana entre sítios vizinhos. Por fim, os operadores de número para spin *up* e spin *down* são representados respectivamente por  $n_{i,\uparrow}$  e  $n_{i,\downarrow}$ . Os conceitos básicos dos operadores criação e destruição são discutidos no apêndice 1. Uma representação esquemática das interações do modelo de Hubbard estendido é apresentada na Fig. 5.

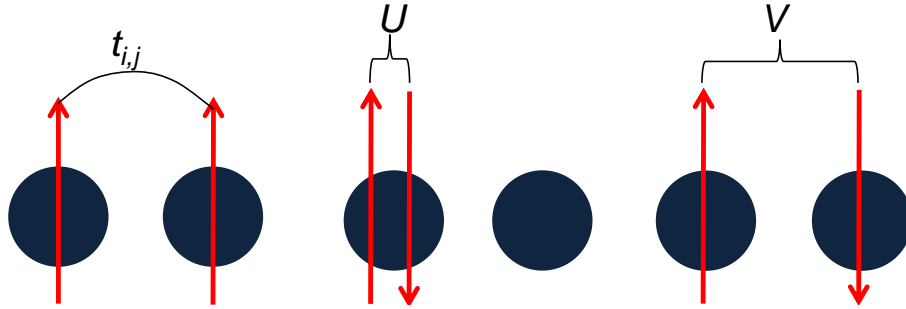


Figura 5: Representação esquemática dos parâmetros do Hamiltoniano de Hubbard estendido em uma rede cristalina unidimensional.

No caso dos sistemas orgânicos quase-unidimensionais de Fabre-Bechgaard, o modelo de bandas prevê um comportamento metálico, uma vez que as bandas não estão completamente preenchidas [9, 43]. Entretanto, como será apresentado adiante, alguns representantes desta família apresentam uma fase isolante em baixas temperaturas, não explicada pela teoria de bandas. Esta fase isolante não é exclusiva dos sistemas orgânicos foi prevista teoricamente pelo físico britânico Sir Nevill Mott [8], prêmio Nobel de Física em 1977, e batizada em sua homenagem como “fase isolante de Mott”. Ocorre que o modelo de Hubbard, em particular o aparecimento das chamadas bandas de Hubbard, consiste uma teoria apropriada para explicar a transição metal-isolante de Mott.

A densidade de estados de um sistema sem correlação eletrônica ( $U = 0$ ) tem a forma de uma meia elipse centrada na energia de Fermi e com largura de banda  $W$ , conforme a Fig. 6a. Com uma correlação fraca, os elétrons ainda estão quase-livres, com a densidade de estados ligeiramente diferente da densidade sem interação. Com o aumento da interação ocorre o aparecimento de dois picos adicionais na densidade de estados, denominados *upper Hubbard band* (para  $E > E_F$ ) e *lower Hubbard band* (para  $E < E_F$ ). Mesmo com a aparição destas bandas, ainda há um pico estreito em torno de  $E_F$ , conferindo característica metálica ao sistema. É visível que a interação elétron-elétron estreita este pico, podendo eventualmente aniquilá-lo, quando a correlação eletrônica torna-se grande (Fig. 6d). Neste ponto, as duas bandas de Hubbard estão bem definidas, bem como um *gap* de módulo  $U$  entre o centro delas. Este *gap* induzido por correlação eletrônica causa o aparecimento da fase isolante de Mott.

## 2.6 Cristalização eletroquímica

Nesta seção o método para obtenção de amostras de sistemas orgânicos é apresentado. As amostras medidas no corpo deste projeto foram sintetizadas nos grupos de Orsay (J.-P. Pouget) e Argonne (John Schlueter), através do método descrito aqui.

A obtenção de cristais de alta qualidade requer uma reação lenta, que pode chegar a algumas semanas, além de condições favoráveis como um ambiente escuro, livre de vibrações e com temperatura constante.

O processo de síntese por cristalização eletroquímica é utilizado na obtenção de amostras orgânicas e é separado essencialmente em duas fases: a síntese das moléculas doadoras, que pode ser feita por diversos processos distintos [25] e a oxidação destas moléculas em um ambiente rico de ânions. Esta segunda parte é realizada a uma taxa de oxidação constante. A síntese é feita em uma célula eletroquímica, mostrada na Fig. 7. O anodo e o cátodo são separados por uma película de vidro que impede a passagem de materiais reagidos. Em ambos os lados são ligados eletrodos através dos quais uma corrente constante é aplicada. A célula é então selada em um ambiente com gás inerte de alta pureza, para evitar reação química indesejadas.

Embora o método de corrente constante seja mais utilizado, aplicar uma tensão constante nos eletrodos também leva a cristais de alta qualidade [23]. O controle da temperatura é de extrema importância, uma vez que a concentração das moléculas doadoras aumenta com a temperatura, mas a qualidade do cristal tende a diminuir, devido à formação de vacâncias na rede. Os cristais são colhidos quando os reagentes mudam de cor, indicando baixa concentração de moléculas doadoras na célula.

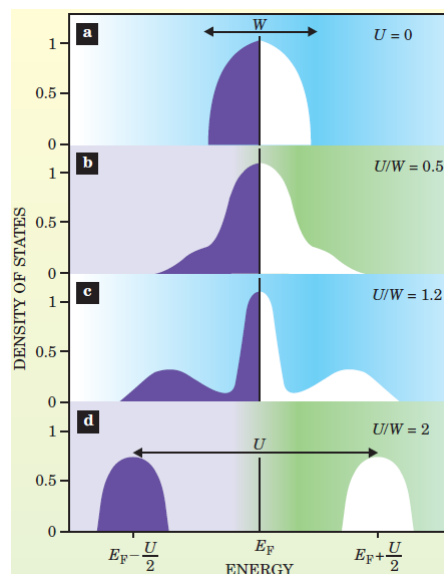


Figura 6: Formação das bandas de Hubbard, que são induzidas por correlação eletrônica. Conforme a correlação  $U$  aumenta, ocorre a separação entre as bandas de valência e de condução. Os resultados estão na referência [24] e foram obtidos através de *Density Function Theory* e *Dynamical Mean Field Theory*, métodos matemáticos apropriados para tratar problemas de muitos corpos.





Figura 7: Célula eletroquímica utilizada na síntese de condutores orgânicos. É possível observar a formação de cristais no eletrodo direito [23].

## 2.7 Ordenamento de carga

O fenômeno de ordenamento de carga emerge da forte correlação eletrônica [24], tornando apropriada a descrição desta fase em termos do modelo de Hubbard. Essencialmente, quando o termo  $V$  de repulsão coulombiana é suficientemente maior que  $t$ , o sistema se comporta como um isolante com localização de carga [43].

Os condutores moleculares, tanto quase-unidimensionais como quase-bidimensionais, apresentam a fase de carga ordenada (CO) [9]. No caso dos sistemas  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , esta fase, também chamada na literatura de desproporcionalidade de carga, induz o aparecimento de ferroeletricidade. Na estrutura dos TMs, as duas moléculas doadoras são equivalentes fora da fase de CO. A transição de fase induz uma quebra de simetria, tornando uma das moléculas mais carregada do que a outra, gerando assim um dipolo elétrico permanente e uma fase ferroelétrica. Interações entre cadeias fazem com que a ordem ferroelétrica se estabeleça nas três direções cristalográficas [23].

Existem distintos padrões de ordenamento de carga que podem ser estabelecidos de acordo com o sistema de interesse, detalhes em [9]. Em redes unidimensionais, a condição que minimiza a energia eletrostática é que cada elétron seja localizado em sítios com distâncias  $\frac{1}{\rho}$ , onde  $\rho$  é o número médio de elétron em cada sítio molecular. No caso dos TMs, temos  $\rho = \frac{1}{2}$ . Em particular, o sólido  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , a transição de CO ocorre concomitantemente com a transição metal-isolante de Mott.

## 2.8 Piroeletricidade

Polarizar um material é o processo de causar o aparecimento de dipolos elétricos neste [14]. Como foi discutido na seção anterior, o ordenamento de carga nos condutores moleculares quase-unidimensionais induz o aparecimento de dipolos, causando a pola-

rização da amostra. A propriedade de um material de se polarizar espontaneamente com a variação da temperatura é chamada piroeletricidade e uma medida da intensidade dessa polarização espontânea é o coeficiente piroelétrico  $p_S$ , definido como [28]:

$$p_S = \frac{dP}{dT}. \quad (15)$$

Onde  $P$  é a polarização do sistema, que pode ser escrita em termos da carga  $q$  e da área da amostra  $A$ , levando a:

$$p_S = \frac{dq}{AdT}. \quad (16)$$

Da Física Básica [18] é conhecido que  $dq = idt$ , onde  $i$  é a corrente que flui pela amostra em um intervalo de tempo  $dt$ . O que leva diretamente a:

$$p_S = \frac{i}{A \frac{dT}{dt}}. \quad (17)$$

Na ausência de um campo elétrico aplicado, a única corrente no sistema provém da ativação térmica, ou “quebra” dos dipolos elétricos, para esta corrente, dá-se o nome de corrente de despolarização  $i_D$ . Desta forma, a Eq. 17 fornece uma relação direta entre a corrente de despolarização e o coeficiente piroelétrico. Mais detalhes sobre a técnica para se obter a corrente de despolarização são apresentados no capítulo 3.

## 2.9 Multiferroicidade e magnetoeletricidade

O termo multiferróico é usado para descrever materiais que apresentam simultaneamente mais de uma fase ferróica. As fases ferróicas conhecidas na literatura são [31]:

- Ferromagnética: Apresenta magnetização espontânea e histerese mediante campos magnéticos aplicados. Ocorre forte interação entre spins da rede [31];
- Ferroelétrica: Apresenta polarização espontânea e histerese mediante campos elétricos aplicados. Ocorre forte interação entre os dipolos elétricos da rede [31];
- Ferroelástica: Apresenta deformação elástica espontânea e histerese mediante pressão aplicada [31].

Nos sistemas multiferróicos ocorre o acoplamento dos parâmetros de ordem. Um exemplo é o acoplamento entre polarização e magnetização, descrito nessa seção [29, 30]. Resultados discutidos no corpo deste projeto de mestrado mostram que, para os condutores moleculares quase-unidimensionais dentro da fase ferroelétrica, a polarização é afetada pelo campo magnético. É importante ressaltar que no estado da arte, ordem ferromagnética ainda não foi observada para tais sistemas.

Quando a polarização de um sistema é afetada pelo campo magnético externo, é dito que este apresenta acoplamento magnetoelétrico (ME). Este é o comportamento observado nos sais de Fabre-Bechgaard, discutidos nas seções posteriores e pode ser descrito teoricamente através da teoria de Landau para transições de fase, escrevendo a energia livre  $F$  como [31]:

$$F(H, E) = -\frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{i,j}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{i,j}H_iH_j - \alpha_{i,j}E_iH_j - \frac{\beta_{i,j,k}}{2}E_iH_jH_k - \frac{\gamma_{i,j,k}}{2}H_iE_jE_k. \quad (18)$$

Na qual  $E_i$ ,  $E_j$  e  $E_k$  são as componentes do campo elétrico aplicado, analogamente  $H_i$ ,  $H_j$  e  $H_k$  representam componentes do campo magnético, enquanto  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{i,j}$ ,  $\mu_0$  e  $\mu_{i,j}$  representam respectivamente a permissividade elétrica do vácuo, permissividade relativa do material, permeabilidade magnética do vácuo e permeabilidade magnética do material. O primeiro termo do lado direito está relacionado exclusivamente ao canal elétrico, enquanto o segundo exclusivamente ao campo magnético. No terceiro termo, o coeficiente tensorial  $\alpha_{i,j}$  é responsável pelo acoplamento magnetoelétrico de primeira ordem, enquanto  $\beta_{i,j,k}$  e  $\gamma_{i,j,k}$  no quarto e quinto termos, são responsáveis por interações de segunda ordem.

Tomando as derivadas da energia livre em relação a  $E_i$  e  $H_i$ , polarização e magnetização são obtidas:

$$P_i = +\frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_{i,j}E_j + \alpha_{i,j}H_j + \frac{\beta_{i,j,k}}{2}H_jH_k, \quad (19)$$

$$\mu_0M_i = \frac{1}{2}\mu_0\mu_{i,j}H_j + \alpha_{j,i}E_j + \frac{\gamma_{i,j,k}}{2}E_jE_k. \quad (20)$$

Neste contexto, tanto a polarização como a magnetização dependem de ambos os campos aplicados,  $E$  e  $H$ . Entretanto, é importante observar que magnetoelétricidade e multiferroicidade são fenômenos distintos. Na segunda, tanto a ordem magnética quanto a ordem elétrica devem ocorrer simultaneamente no sistema, enquanto na primeira, a polarização pode ser afetada pelo campo magnético mesmo na ausência de ordem magnética, conforme apresentado na Fig. 8.

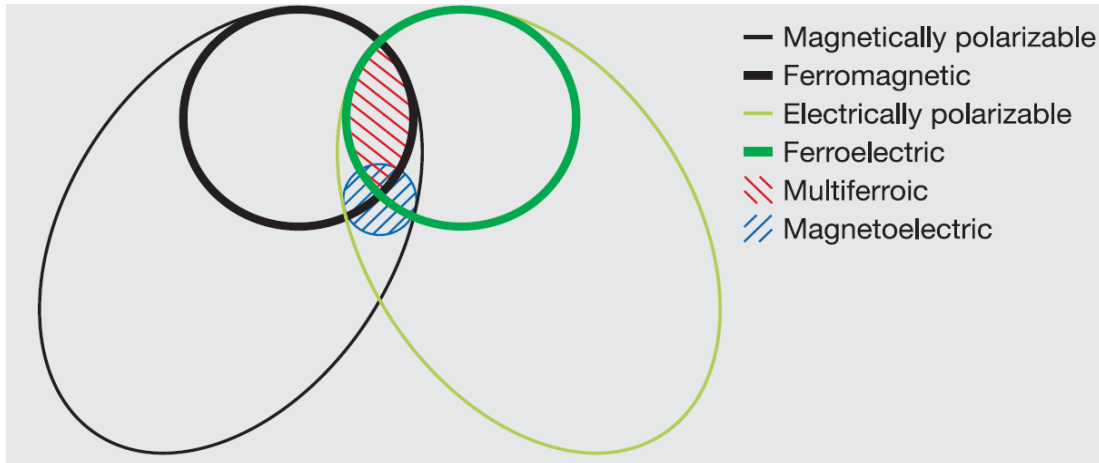


Figura 8: Relações entre ferroeletricidade e ferromagnetismo. Quando ambas as ordens são estabelecidas o sistema é dito multiferroico, entretanto, a magnetoelétricidade pode ocorrer com apenas uma das ordens estabelecidas ou mesmo sem nenhuma ordem, basta que o sistema seja polarizável magneticamente [31].

### 3 Aspectos experimentais

A Física estuda essencialmente o comportamento e as interações fundamentais da matéria. Embora muitos grupos se dediquem ao respeitável trabalho teórico de prever algumas propriedades em determinadas classes de materiais, a Física é uma Ciência empírica, que só pode ser construída a partir da realização de experimentos para confirmar tais previsões. Neste contexto, o avanço técnico-instrumental obtido no último século com o desenvolvimento da teoria quântica é de importância fundamental para o avanço da Ciência, com o desenvolvimento de novas técnicas e aprimoramento das já conhecidas.

Neste capítulo, os detalhes técnicos experimentais necessários para a realização deste trabalho são discutidos, com ênfase dada à criogenia e a preparação de contatos elétricos.

#### 3.1 Criogenia

É bem conhecido que muitas propriedades físicas da matéria se manifestam apenas no regime de baixas temperaturas, no qual os efeitos quânticos são significativamente mais expressivos. Exemplos destas propriedades são a supercondutividade [1] e a condensação de Bose-Einstein [4]. Neste contexto, a exploração das propriedades físicas sempre esteve fortemente atrelada à criogenia, bem como a outros aspectos tecnológicos desenvolvidos pela humanidade. Não é coincidência que Heike K. Onnes tenha descoberto o fenômeno da supercondutividade no mercúrio apenas três anos após liquefazer o hélio [38]. Entretanto, a criogenia começou anteriormente, com Michael Faraday, que na primeira metade do século XIX obteve sucesso na liquefação da amônia [38], atingindo a até então impressionante temperatura de 240 K.

Com o resfriamento de gases proposto por Faraday, foi possível obter ar, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, por fim, hélio líquido, cuja temperatura de liquefação é 4,2 K [38], duas ordens de grandeza menor que a temperatura obtida por Faraday. Em paralelo às técnicas de resfriamento, James Dewar aperfeiçoou o armazenamento dos líquidos frios em recipientes que futuramente foram batizados em sua homenagem. Neste contexto, a humanidade no início do século XX já era capaz de produzir e armazenar baixas temperaturas.

Nos anos 30, o isótopo raro  $^3\text{He}$  foi liquefeito, aumentando o recorde de baixas temperaturas para a faixa dos milikelvin. Recorde este que seria posteriormente quebrado em muitas ordens de grandeza pelas técnicas de desmagnetização adiabática e também com a mistura dos isótopos  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$ . O diagrama de temperatura em função do ano de obtenção, encontrado na referência [38], é apresentado na Fig 9.

As técnicas de criogenia necessárias para se obter tais temperaturas se dividem essencialmente em compressão de gases, diluição de misturas de  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$  e desmagnetização adiabática. Enquanto as duas primeiras permitem manter baixas temperaturas por um longo período de tempo, a terceira é denominada uma técnica “*one shot*”, uma vez que as temperaturas ultra-baixas atingidas por esta técnica se mantêm por um curto período de tempo. As três técnicas são discutidas nesta seção, nos capítulos que seguem.

#### 3.2 Transferência de calor

É de conhecimento comum que manter baixas temperaturas é impossível quando o sistema frio não está termicamente isolado do meio ambiente. Do mesmo modo, é conhe-

---

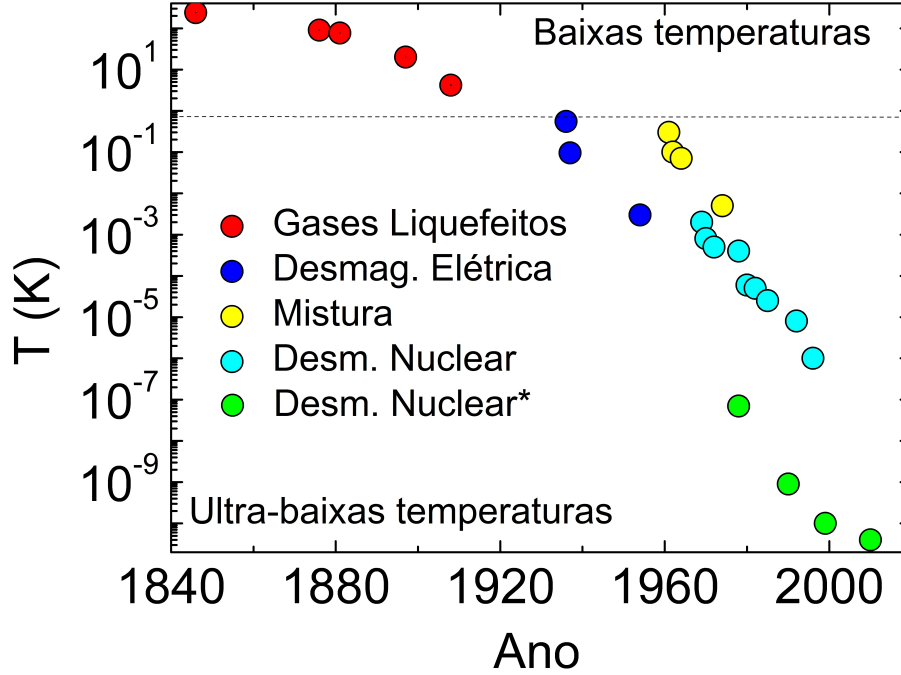


Figura 9: Gráfico de mais baixa temperatura obtida em função do ano. Com o desenvolvimento da tecnologia, houve uma diminuição expressiva da temperatura. Esta figura é uma adaptação da Fig. 1.2 da referência [38]. Os pontos em verde representam a desmagnetização adiabática nuclear de metais [39].

cido que tal isolamento não é perfeito e conduções de calor indesejadas podem ocorrer se o acoplamento térmico entre o meio frio e o ambiente não for apropriado.

Dos processos conhecidos da Física básica para transferência de calor, os relevantes na criogenia são a condução e radiação. O primeiro é drasticamente reduzido com a utilização do vácuo como isolante térmico, uma vez que o fluxo de calor  $Q$  é proporcional à pressão  $P$  no recipiente entre a fonte quente e a fonte fria [38]:

$$Q = 0,02aAP\Delta T, \quad (21)$$

onde  $A$  representa a área de contato e  $a$  é definido como coeficiente de acomodação e depende da rugosidade das paredes do recipiente e do gás remanescente nesse recipiente. Observa-se facilmente que a redução da pressão em algumas ordens de grandeza acarreta numa diminuição drástica do fluxo de calor.

A transferência de calor por radiação constitui na maior fonte de perda de calor na maioria dos criostatos, uma vez que esta se dá mesmo no vácuo. Segundo equação de Stefan-Boltzmann [38], o fluxo de calor obedece uma lei de potência de quarta ordem:

$$Q = 5,67 \cdot 10^{-12} A (T_q^4 - T_f^4), \quad (22)$$

na qual  $T_q$  representa a temperatura na fonte quente e  $T_f$  a temperatura na fonte fria. Um recurso que pode ser utilizado para reduzir ganhos de calor nos criostatos é utilizar um banho de nitrogênio ( $T = 77 \text{ K}$ ) entre o meio interno frio e o meio externo, de modo que o gradiente de temperatura e conseqüentemente a troca térmica são reduzidos.

### 3.3 Criostatos de ciclo fechado

Os criostatos de gás podem ser divididos duas grandes categorias: ciclo aberto e ciclo fechado. Como o nome sugere, nos criostatos de ciclo aberto ocorre perda do líquido criogênico. Essencialmente, este primeiro tipo de criostato consiste basicamente em um recipiente isolado do meio externo com um orifício, pelo qual o líquido criogênico é inserido. A troca de calor com a amostra e também a energia cedida pelo meio ambiente aumentam a temperatura do banho, fazendo com que parte deste evapore e mais líquido seja necessário no recipiente para que baixas temperaturas sejam mantidas.

Embora o preço, as dimensões e o gasto de energia elétrica destes aparelhos ser menor, a longo prazo, os gastos com líquido criogênico são consideráveis. Embora estes valores dependam da região e do mercado econômico, os preços giram em torno de 5 dólares por litro de  $^4\text{He}$  e 0,10 dólares por litro de  $\text{N}_2$  [38] (atualizado em 2007).

Os criostatos de ciclo fechado por sua vez são mais econômicos no sentido de que todo o material criogênico é reaproveitado, mantendo as perdas ao longo do tempo praticamente nulas. O gás criogênico mais utilizado nestes tipos de sistema é o  $^4\text{He}$ , devido a sua capacidade de atingir temperaturas extremamente baixas (aproximadamente 1.3 K) [38]. Estes criostatos serão discutidos em detalhes na seção abaixo.

#### Criostato de $^4\text{He}$

Para uma maior eficiência, a maioria dos criostatos de ciclo fechado de  $^4\text{He}$  trabalham com o sistema de tubos pulsados [38]. A troca de calor nesses tubos pulsados é feita em um processo quase-adiabático, com pequenas variações de pressão no tubo, que são obtidas com um pistão, movimentando-se com alta frequência (Stirling) ou baixa frequência (Gifford-McMahon). Um reservatório de calor é conectado à parte fria do tubo pulsado, enquanto a parte quente deste tubo é conectada ao reservatório de  $^4\text{He}$ , através de um orifício. Uma representação esquemática é apresentada na Fig. 10.

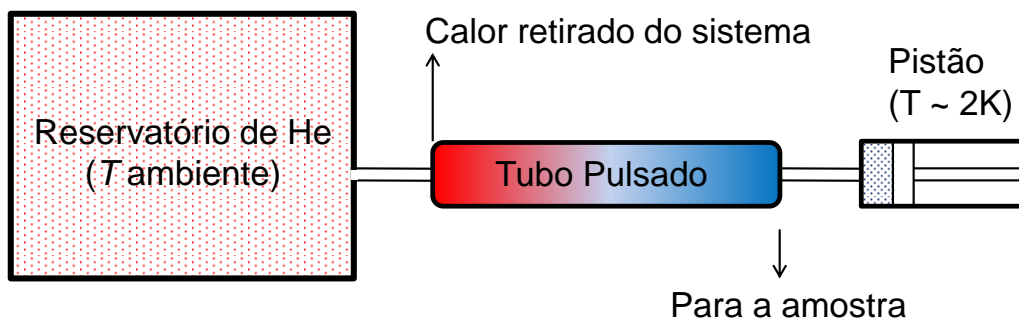


Figura 10: Representação esquemática do ciclo de gás para um criostato de  $^4\text{He}$ . Desenho inspirado por [38].

Durante a compressão, o gás flui do pistão para o reservatório, parte do gás no tubo pulsado entra no reservatório de hélio, levando o calor retirado do sistema, que é dissipado geralmente em uma fonte de água fria. Durante a expansão, o sentido de deslocamento do gás é invertido e o calor é retirado da parte fria do tubo pulsado, que faz contato térmico com a amostra.

É importante ressaltar que o tubo pulsado deve ser longo o suficiente para que, durante a movimentação, o gás que se encontra na parte fria não se desloque até a parte quente do tubo. Desta forma, uma parte do gás jamais deixará o tubo e funcionará como um gradiente de temperatura entre o lado quente e o lado frio. Uma vantagem do uso de criostatos de ciclo fechado com tubo pulsado é a capacidade de manter o lado frio em temperaturas próximas de 2 K, o que permite o acoplamento de magnetos supercondutores ao sistema, permitindo experimentos com altíssimos campos magnéticos (aproximadamente 10 T) em regime permanente sem que haja necessidade de inserir mais hélio líquido no sistema. Além disso, em geral, não existem partes móveis acopladas ao tubo pulsado, com exceção do pistão, de modo que a vibração impressa ao porta amostra seja reduzida [38].

Os resultados apresentados no corpo deste projeto foram inteiramente obtidos num criostato TeslatronPT, produzido pela Oxford Instruments, do tipo descrito nessa seção. É importante ressaltar que seria desejável o menor número possível de vibrações na amostra, desta forma, um sistema adicional de redução de vibrações foi confeccionado para nossos experimentos.

### Criostatos de $^3\text{He}$

O  $^3\text{He}$  é um isótopo raro do gás hélio, geralmente encontrado na proporção de  $1:10^6$  átomos de  $^4\text{He}$ . Embora a temperatura para a transição gás-líquido desse sistema seja muito mais baixa (cerca de 3,3 K, à pressão atmosférica), é inviável a produção de um criostato que trabalhe exclusivamente com hélio 3, devido ao seu altíssimo preço (maior do que 2000 dólares por litro [36]). Desta forma, o que geralmente é feito é a inserção de um sistema de refrigeração de  $^3\text{He}$  dentro de um criostato de  $^4\text{He}$ , de modo que o hélio 3 só é utilizado quando o sistema já está em baixas temperaturas.

A obtenção de temperaturas abaixo de 1 K é importante na exploração de propriedades físicas como a supercondutividade, bem como na exploração das chamadas transições de fase quânticas, que constituem transições de fase induzidas por um parâmetro externo como pressão ou dopagem, próximas do zero absoluto [65].

Embora seja sofisticado na prática, o princípio de funcionamento de um criostato de  $^3\text{He}$  é relativamente simples. O recipiente com o isótopo raro é colocado em contato térmico com um banho de  $^4\text{He}$ , que é constantemente bombeado e mantém a temperatura de cerca de 1.3 K. Esta temperatura é baixa o suficiente para liquefazer o  $^3\text{He}$ , que então é bombeado e atinge temperaturas de até 0,3 K.

Além das baixas temperaturas, outra vantagem no uso de sistemas com  $^3\text{He}$  é que a temperatura

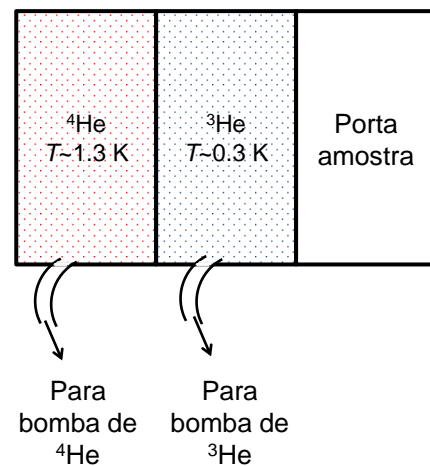


Figura 11: Representação esquemática de um criostato de  $^3\text{He}$ . As paredes permitem a troca de calor, mas não a troca de partículas [38].

de operação fica acima da fase su-

perfluida, que se manifesta apenas abaixo de 1 mK [38]. Uma representação esquemática deste criostato é apresentada na Fig. 11. É importante ressaltar que acima da temperatura de liquefação do  $^3\text{He}$ , este se comporta como um gás de troca, que ficará na temperatura do banho de  $^4\text{He}$ .

As paredes representadas na Fig. 11 permitem a troca de calor entre os gases, mas não a troca de partículas. Desta forma, não há contato ou mistura entre os gases.

### 3.4 Criostatos de diluição

Enquanto os criostatos de  $^3\text{He}$  trabalham com os isótopos separados, a base de funcionamento dos criostatos de diluição está na mistura entre  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$ . Atualmente, os criostatos de diluição são capazes de atingir e manter temperaturas da ordem de alguns  $\mu\text{K}$  [38]. Outra vantagem destes sistemas é que seu funcionamento não é perturbado por altíssimos campos magnéticos, que pode afetar o funcionamento das bombas em outros criostatos [38].

O diagrama de fases da mistura é apresentado na Fig. 12, onde  $x$  representa a concentração do isótopo  $^3\text{He}$ , dada por:

$$x = \frac{n_3}{n_3 + n_4}, \quad (23)$$

onde  $n_3$  e  $n_4$  representam respectivamente o número de partículas de  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$ . A concentração dos isótopos na fase mista em função da temperatura é dada por:

$$x = 0,066(1 + 8,3T^2), \quad (24)$$

$$x_4 = 0,85T^{(\frac{3}{2})}e^{-\frac{0,56}{T}}. \quad (25)$$

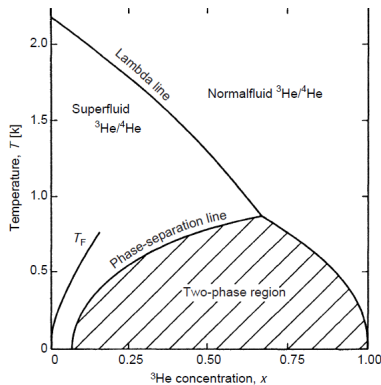


Figura 12: Diagrama de fase da mistura dos isótopos do hélio. Na região de duas fases ocorre a separação da mistura [38].

Uma representação do criostato de diluição é apresentada na Fig. 13.

Um aspecto de extrema importância para o funcionamento do criostato de diluição é que sempre há  $^3\text{He}$  não diluído, mesmo nas proximidades do zero absoluto, pois o resfriamento neste tipo de criostato ocorre com a passagem de um átomo de  $^3\text{He}$  de uma fase pura para uma fase diluída em  $^4\text{He}$ .

Atualmente, os criostatos de diluição constituem a única maneira de se obter temperaturas menores que 0,3 K de maneira contínua. Entretanto, a criogenia não se limita a técnicas contínuas para a obtenção de baixas temperaturas. As técnicas “one-shot”



permitem a obtenção de temperaturas da ordem de  $\mu\text{K}$ , mas que não podem ser mantidas por muito tempo. Um exemplo de técnica é a desmagnetização adiabática, que será discutida mais detalhadamente na seção seguinte.

### 3.5 Desmagnetização adiabática

As técnicas de criogenia discutidas até o momento são capazes de produzir e manter baixas temperaturas pelo tempo necessário, desde que o sistema disponha de energia elétrica. Entretanto, existem técnicas “*one-shot*” que são capazes de abaixar a temperatura de um material de interesse durante um curto intervalo de tempo. Uma dessas formas é a chamada desmagnetização adiabática, que consiste basicamente em aplicar e retirar o campo magnético de um material magnetizável, realizando um ciclo de Carnot invertido, que retira calor da amostra em contato térmico com o referido material. É importante mencionar que utilizar tal técnica só faz sentido se a amostra e o magneto estiverem na mesma temperatura, dentro de um criostato de diluição previamente resfriado.

Essencialmente, a técnica consiste em alinhar os spins do material paramagnético (pode-se também utilizar o spin nuclear, de modo a se obter temperaturas mais baixas, como discutido na sequência), processo que, se realizado adiabaticamente, reduz a entropia e conseqüentemente a temperatura. É realizado então o acoplamento térmico entre a amostra quente e o material frio, de modo que o resfriamento de amostra ocorre neste processo devido à Lei zero da Termodinâmica. O acoplamento com a amostra é então desfeito e o campo magnético retirado do material, que torna a esquentar até a temperatura de funcionamento do criostato, restaurando o magneto à sua condição inicial. Um desenho esquemático é apresentado na Fig. 14.

A desmagnetização adiabática pode ser realizada com spins eletrônicos ou nucleares. Enquanto a primeira requer campos magnéticos menos intensos, devido à relativa facilidade de alinhar os spins dos elétrons, a temperatura final obtida é mais alta do que a técnica nuclear, da ordem de grandeza de alguns mK [38]. A desmagnetização nuclear requer campos magnéticos maiores, porém é capaz de reduzir a temperatura para a escala de  $\mu\text{K}$  [38].

Apesar de “*one-shot*” ambos os processos, realizados de maneira cíclica, podem efetivamente manter a temperatura baixa por um tempo longo o suficiente na escala de experimentos em Física do Estado Sólido.

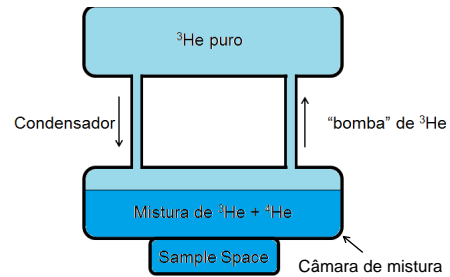


Figura 13: Representação esquemática de criostato de diluição. O  $^3\text{He}$  puro funciona como uma bomba que retira as partículas mais energéticas da mistura, resfriando-a. A mistura por sua vez está em contato térmico com a amostra. O criostato tem um condensador que faz com que o  $^3\text{He}$  puro volte para a câmara da mistura [38].

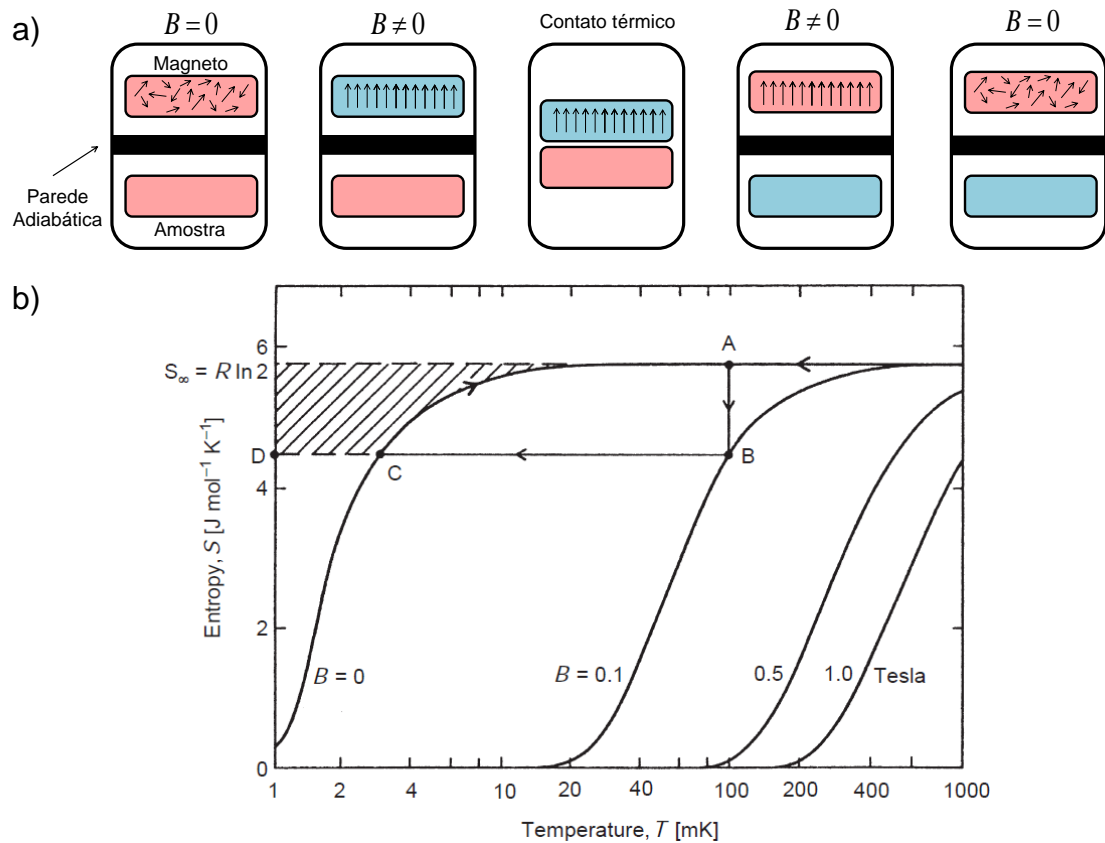


Figura 14: a) Representação esquemática do processo de desmagnetização adiabática. O magneto representa um material magnetizável, que é submetido a um campo magnético  $B$ , que causa uma diminuição da entropia e conseqüentemente da temperatura do sistema. O magneto é então colocado em contato térmico com a amostra de interesse, que então é resfriada. O isolamento térmico é reestabelecido e o magneto, então quente, é desmagnetizado, voltando ao seu estágio inicial. b) Diagrama de entropia contra temperatura para sal paramagnético. As linhas representam processos termodinâmicos a campo magnético constante e a área hachurada é proporcional ao *cooling power*. Figura extraída de [38].

### 3.6 Experimentos de resistividade elétrica

A caracterização das propriedades físicas básicas de um novo sistema consiste no primeiro passo para a exploração da física fundamental que rege o comportamento deste. Neste contexto, um dos aspectos básicos a se conhecer é a resistividade elétrica dos sistemas de interesse.

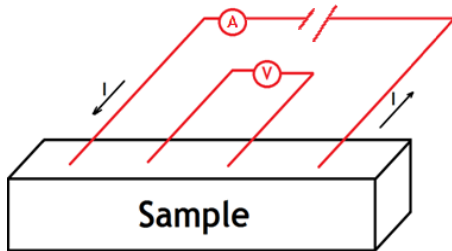


Figura 15: Representação esquemática do método de quatro pontos. A corrente é aplicada através dos contatos externos enquanto a tensão é medida nos contatos internos.

A resistividade elétrica  $\rho$  é a grandeza microscópica que caracteriza quão resistente um material é à passagem de corrente elétrica. Esta grandeza pode ser deduzida classicamente a partir do modelo de Drude para sólidos [20]. Entretanto, macroscopicamente somos capazes de medir a resistência elétrica  $R$ , que é um parâmetro extensivo e está associado à resistividade através da primeira lei de Ohm, bem conhecida dos cursos básicos de Física [18].

O experimento mais básico a se fazer para determinação da resistividade é através de um multímetro convencional. Conecta-se as pontas de prova do aparelho em dois pontos distintos do material de interesse, e tem-se a resistividade elétrica entre tais pontos. Embora razoável para sistemas isolantes, este método, conhecido como método de dois pontos, apresenta problemas sérios para a medição de bons metais, ainda que a resolução do aparelho seja altíssima. Tais problemas originam-se do fato do cabo do multímetro possuir resistência elétrica finita, que é medida em série com a resistência de interesse. Desta forma, torna-se complexo separar as contribuições espúrias do valor de interesse.

Para resolver este problema, é utilizado um método de medida de resistividade denomi-

Com relação a resistência do material à corrente elétrica, é bem conhecido que os sistemas podem ser classificados como condutores ou semicondutores. Nos primeiros, em geral, ocorre um aumento da resistividade elétrica em função do aumento da temperatura. Isto se dá devido ao fato de que a resistência nesse sistemas vem do espalhamento de elétrons pela rede cristalina ou defeitos, que aumenta com a temperatura. Nos semicondutores, a resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura e isto se dá pelo fato de que a energia dos elétrons é aumentada com a temperatura (ativação térmica), de modo que o *gap* entre as camadas de valência e condução é transposto.

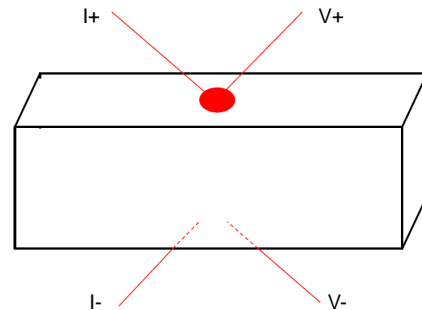


Figura 16: Representação esquemática do método de quase quatro pontos. A corrente e a tensão são aplicadas no mesmo ponto, mas mensuradas através de cabos diferentes.

nado método de quatro pontos, que é ilustrado na Fig. 15, onde os dois contatos externos feitos sobre a amostra são utilizados para aplicação de uma corrente elétrica muito bem conhecida, enquanto os contatos centrais são ligados a um voltímetro de altíssima precisão, de modo que é possível medir a tensão entre estes dois pontos. A também muito conhecida segunda lei de Ohm permite que a resistência elétrica seja extraída destes dois parâmetros.

Alternativamente, para amostras pequenas nas quais a confecção de quatro pontos para contatos elétricos torna-se inviável, é possível utilizar o método de “quase-quatro pontos”, mostrado esquematicamente na Fig. 16, na qual o mesmo contato é utilizado para aplicação de corrente e medição de tensão.

Experimentos de resistividade são de extrema importância também na detecção de transições de fase. Um exemplo é a assinatura na resistividade para os sistemas  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , que, conforme será discutido posteriormente neste trabalho, é evidência de uma transição metal-isolante de Mott [15]. No contexto deste trabalho, os experimentos de resistividade elétrica foram utilizados para a caracterização do sistema  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$ .

### 3.7 Corrente de despolarização e constante dielétrica

Experimentos de corrente de despolarização são de extrema importância pois fornecem acesso ao comportamento dos dipolos elétricos no interior do sólido. Realizar estes experimentos exige uma preparação cuidadosa da amostra a ser explorada para minimização de efeitos espúrios.

Superfícies opostas da amostra de interesse devem ser completamente cobertas com uma camada de tinta carbono, a qual deve ser fina para minimizar efeitos de borda. É importante ressaltar a relevância de se cobrir completamente a superfície da amostra: uma vez que um campo elétrico será utilizado para polarizar a amostra, defeitos na camada de tinta carbono podem induzir linhas de campo não homogêneas.

Fios de ouro com diâmetro de  $20\ \mu\text{m}$  são fixados às superfícies com a finalidade de realizar as conexões elétricas para os equipamentos.

Com a amostra já preparada, o sistema é resfriado, dois métodos podem ser aplicados:

- Resfriamento com campo polarizador: uma tensão elétrica, contínua ou alternada, é aplicada aos terminais da amostra, ocasionando o aparecimento de um campo elétrico  $E$  sobre o sistema. Este foi o tipo de polarização empregado nos experimentos realizados neste projeto.
- Resfriamento sem campo (*Zero Field Cooling*): os terminais da amostra são curto-circuitados para garantir que não haja nenhum tipo de campo aplicado sobre a mesma. É importante ressaltar que se os contatos da amostra fossem abertos durante o resfriamento, devido à própria diferença de potencial (DDP) atmosférica, um pequeno campo elétrico poderia ser induzido na amostra.

Com o sistema já resfriado, a amostra é ligada a um nanoamperímetro, nos experimentos realizados no corpo deste projeto, foi utilizado um eletrômetro Keithley 613, capaz de medir correntes da ordem de picoamperes.

A corrente de despolarização medida  $i_D$  se relaciona com o coeficiente piroelétrico  $p$ , descrito na secção 2.8 pela Eq. 17. Experimentos de corrente de despolarização foram realizados nos sistemas  $(TMTTF)_2X$ , com  $X = SbF_6, AsF_6$  e  $PF_6$ . A partir da Eq. 17 é notável que, uma vez que uma taxa de variação de temperatura constante seja estabelecida, o coeficiente piroelétrico é inversamente proporcional à área da amostra. No corpo desta trabalho, os resultados apresentados levam em conta que a área da amostra é constante. Entretanto, os resultados podem ser analisados considerando a expansão térmica do sistema, conforme a teoria desenvolvida no apêndice 2.

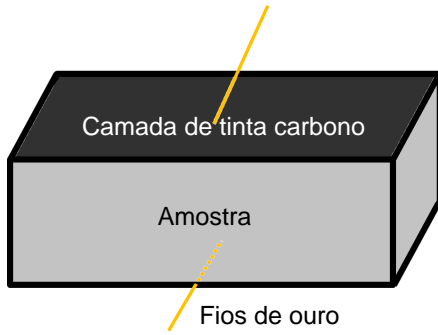


Figura 17: Representação esquemática do método capacitivo de dois pontos. A amostra se comporta como um dielétrico entre duas placas condutoras paralelas. Esta técnica é apropriada para experimentos de constante dielétrica e polarização.

Com a mesma configuração de contatos descrita nesta seção e apresentada na Fig 17, deste ponto em diante referida como configuração capacitiva de contatos, é possível realizar experimentos para a determinação da constante dielétrica. Esta propriedade física é complementar ao coeficiente piroelétrico para a exploração do comportamento da carga de um sólido. Enquanto o segundo associa-se com a polarização espontânea através da equação [28]:

$$p = \frac{dP_S}{dT}, \quad (26)$$

o primeiro pode ser associado à polarizabilidade da rede, através da equação de Clausius-Mossotti (Eq. 1) [14].

Com a configuração elétrica descrita, a amostra se comporta como um dielétrico de um capacitor de placas paralelas. Assim, existe uma relação bem conhecida entre a constante dielétrica e a capacitância do sistema. Esta última pode ser medida utilizando uma ponte de capacitância de altíssima resolução AH2550A, fornecida pela Ander Hargeling, capaz de medir capacitâncias da ordem de  $10^{-6}$  pF. Conhecendo a capacitância e as dimensões da amostra, a constante dielétrica é dada por [18]:

$$\epsilon = \frac{Cd}{A}, \quad (27)$$

onde  $d$  representa a espessura da amostra e  $A$  a área coberta por tinta carbono.

A medida da capacitância nos sistemas orgânicos quase-unidimensionais constitui um desafio experimental devido à alta condutividade dos mesmos em altas temperaturas, que aumenta o *Loss* destes, impossibilitando uma medida precisa de capacitância. Para resolver este problema, um capacitor comercial de valor muito bem conhecido foi inserido em série entre a ponte e a amostra. Desta forma, o *Loss* total medido pela ponte será dado pela soma do sistema, conforme Eq. 28. A contribuição da amostra  $C_S$  para a capacitância obtida é:

$$Loss_{Total} = Loss_{Sample} + Loss_{Capacitor}, \quad (28)$$

$$C_S = \frac{C_M C_C}{C_C - C_M}, \quad (29)$$

onde  $C_C$  representa a capacitância do capacitor em série, enquanto  $C_M$  refere-se à capacitância medida pela ponte.

Experimentos de constante dielétrica em função da temperatura e do campo magnético foram realizados nos sistemas  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  e  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ . Para melhorar a resolução dos experimentos e tornar possível sua realização, um capacitor de 42734,8 pF foi utilizado para o primeiro e 3020,5 pF para os demais, em série com a amostra. Experimentos foram realizados em aquecimento e resfriamento para todos os sistemas respectivamente nas taxas de 12 K/h, 9 K/h e 12 K/h respectivamente. O sistema com fósforo foi medido em uma faixa de temperatura mais baixa, daí vem a necessidade de utilizar uma taxa de variação mais lenta, de modo a se obter um controle mais eficaz da temperatura, ou seja, um melhor acoplamento térmico. Na mesma taxa de variação de temperatura, experimentos com campo magnético paralelo ao eixo  $b'$  dos sistemas foram feitos. A polarização e constante dielétrica foram medidas ao longo do eixo  $c^*$ , discutidos mais apropriadamente na próxima seção.

### 3.8 Loss dielétrico

O *loss*, ou perda de um capacitor é uma grandeza física que mede quanto um capacitor real desvia-se do comportamento de um capacitor ideal. É conhecido que um capacitor ideal não deve ter fluxo de carga entre suas placas, em outras palavras, a corrente elétrica entre as placas do capacitor é nula e não há perda de energia por efeito Joule, toda a tensão aplicada no capacitor ideal é utilizada na separação de cargas, dada pela relação  $Q = C.V$ , onde  $Q$  representa a carga,  $C$  a capacitância e  $V$  a tensão.

Entretanto, em um capacitor real ocorre um fluxo espúrio de corrente entre as placas. Parte da tensão aplicada é dissipada por efeito Joule devido a esta corrente. Desta forma, um capacitor real, com a mesma capacitância de um ideal vai armazenar menos cargas (ou equivalentemente, menos energia), visto que parte da tensão é perdida. É possível assim considerar o capacitor real como sendo um capacitor ideal, de capacitância mais baixa em série com um resistor e a condutividade deste é definida como *loss* dielétrico.

Quando uma amostra é utilizada como um capacitor, se esta é condutora, o *loss* pode ser tão alto que impossibilita a realização de experimentos de constante dielétrica. Colocar um capacitor convencional em série com a amostra diminui o *loss* resultante do circuito, tornando possível a realização de experimentos.

---

## 4 Condutores moleculares de Fabre-Bechgaard

Os condutores moleculares quase-unidimensionais da série  $(\text{TMTTF})_2X$ , referidos como TMs, também conhecidos na literatura como sais moleculares de Fabre-Bechgaard ou sais de transferência de carga constituem sistemas apropriados para a exploração de propriedades físicas em matéria condensada, em particular para sistemas com forte correlação eletrônica. Os graus de liberdade de carga e spin dão origem a um riquíssimo diagrama de fases [9]. O alto grau de pureza e a alta tunabilidade entre as diversas fases são fatores que favorecem a utilização dos TMs como sistemas de interesse na exploração da física fundamental.

Nesta seção do trabalho, a literatura e o estado da arte para estes sistemas são apresentados. Posteriormente, os resultados obtidos no corpo deste projeto de mestrado são apresentados e discutidos em detalhes.

### 4.1 Resultados da literatura

O bloco fundamental para a construção dos TMs são as moléculas  $\text{TMTCF}$ . Nesta,  $C$  equivale à selênio, formando a molécula  $\text{TMTTF}$ , apresentada na Fig 18a, ou enxofre, dando origem à molécula  $\text{TMTSF}$ , isoestrutural à primeira. Duas destas moléculas possuem um elétron a mais na sua estrutura e se ligam a um contra-íon  $X$  com facilidade de aceitar elétrons, formando uma estrutura  $D_2A$ , onde  $D$  representam um doador e  $A$  um aceitador de elétrons. Exemplos de ânions são  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$  e  $\text{SbF}_6$ , que são centrosimétricos enquanto outros como  $\text{BrO}_4$  e  $\text{SCN}$  são não-centrosimétricos. Os parâmetros da rede para os sistemas medidos neste trabalho são apresentados na Tabela 1.

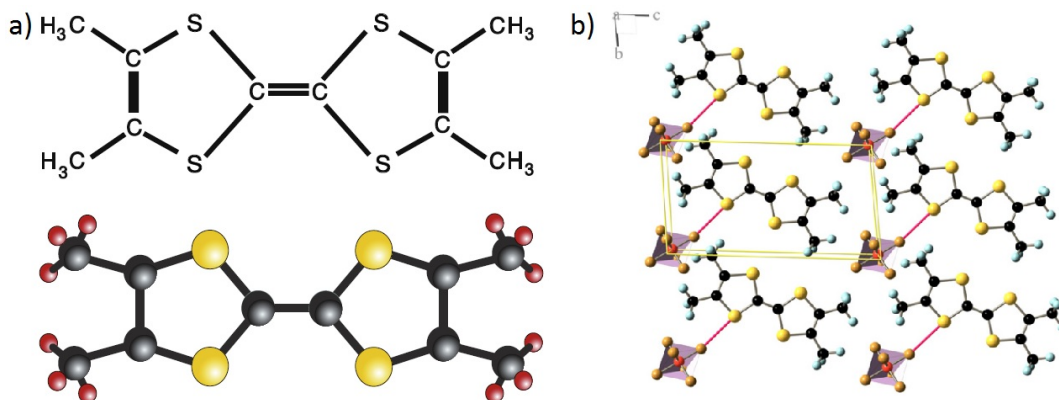


Figura 18: a) Molécula de  $\text{TMTTF}$ , três duplas ligações entre carbonos podem ser observadas. A dupla ligação central é responsável por modos vibracionais  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  e  $\nu_{28}$ , conforme [37]. b) Rede cristalina dos TMs centrosimétricos. A célula primitiva é mostrada em amarelo. Figuras reproduzidas de [43].

A alteração do ânion  $X$  é equivalente à aplicação de um pressão sobre o sistema e tem implicações nas propriedades do sólido. O diagrama de fases para esta família é apresentado na Fig. 19. A observação de supercondutividade no sistema  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sob pressão deu origem ao primeiro supercondutor orgânico observado na literatura [7].

Em geral, existe anisotropia nas propriedades físicas destes sistemas, exemplos podem ser encontrados na resistividade elétrica [15] e na expansão térmica [10, 43] medida para estes sólidos, conforme mostra a Fig. 20. Na primeira, observa-se uma resistividade menor

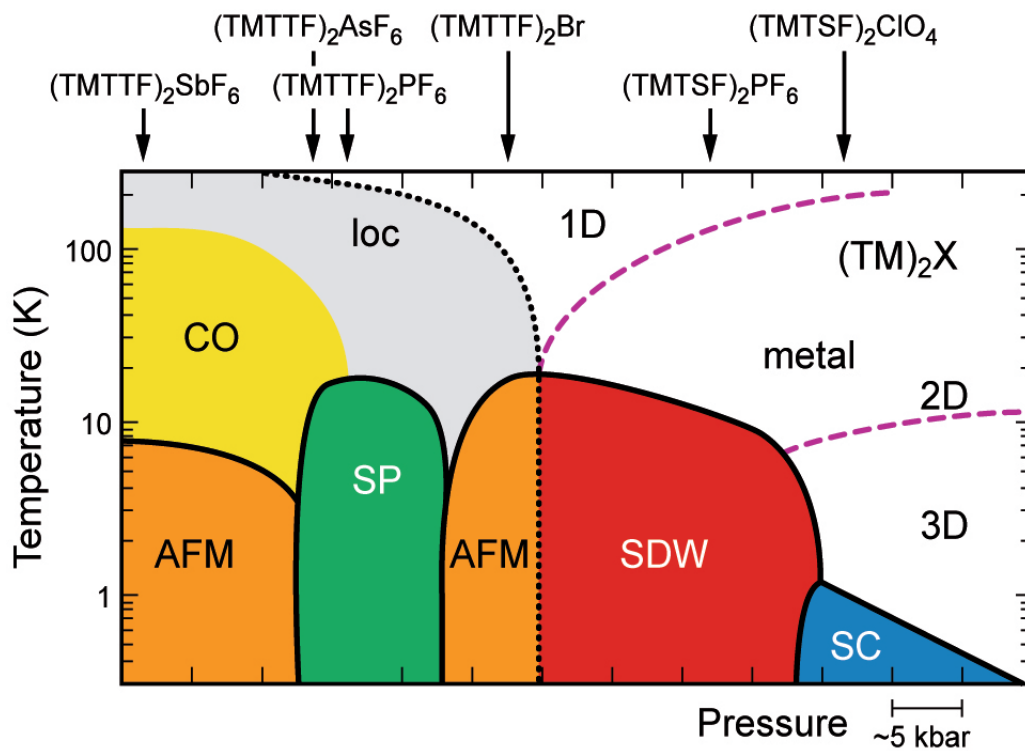


Figura 19: Diagrama  $T \times P$  da família de Fabre-Bechgaard. No diagrama, loc representa carga localizada, CO carga ordenada, AFM antiferromagnetismo, SP Spin-Peierls e SC supercondutividade. A aplicação de pressão externa é equivalente à substituição do contração, fazendo a chamada pressão química. 1D representa a quase-unidimensionalidade do sistema, enquanto 2D e 3D representam, respectivamente, sistemas bidimensionais e tridimensionais [9].



$X$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(\text{deg})$	$\beta(\text{deg})$	$\gamma(\text{deg})$	$V(\text{Å}^3)$
PF <sub>6</sub>	7.146	7.583	13.218	82.69	84.87	72.42	676
AsF <sub>6</sub>	7.148	7.610	13.317	82.03	95.75	107.11	687
SbF <sub>6</sub>	7.180	7.654	13.51	81.24	83.42	74.00	702.9

Tabela 1: Parâmetros de rede, ângulos e volume para os TMs. Estes são mostrados por uma questão de completeza, para justificar a rede triclinica dos sais [40–42].

no eixo  $a$ , no qual ocorre um empilhamento das moléculas de TMTTF. Ao longo do eixo  $c^*$ , que passa pelos contra-íons, o transporte elétrico é dificultado, aumentando assim a resistividade [15]. A razão para esta anisotropia encontra-se nos termos de *hopping* (ou integrais de *overlap*)  $t_i$  do sólido, que para os sistemas (TMTTF)<sub>2</sub>X obedece uma razão aproximada de 10 : 1 : 0,1 entre  $t_a$ ,  $t_b$  e  $t_c$ , com  $t_a$  estimado entre 0,1 e 0,24 eV [44].

Nota-se uma transição de ordenamento de carga associada a uma transição metal-isolante de Mott para os sistemas centrosimétricos. Tal transição é observada com a mudança da inclinação de  $\frac{d\rho}{dT}$  e ocorre nas temperaturas  $T_{CO} = 67, 102$  e  $157$  K, respectivamente para os sistemas com  $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$  e  $\text{SbF}_6$  [9, 10, 15, 43]. Acima de  $T_{CO}$  ocorre a localização dos elétrons itinerantes em sítios da rede (leia-se os dímeros de moléculas), dando origem ao estado de carga localizada (loc). Este estado se difere da carga ordenada, uma vez que no primeiro não existe formação de dipolos elétricos nas amostras, enquanto no segundo, observam-se sítios com maior densidade de carga e outros com menores densidades. A desproporcionalidade de carga pode ser medida através de espectroscopia Raman apresentada na Fig. 20.

Neste contexto, podemos classificar o ordenamento de carga como uma fase ferroelétrica, enquanto acima de  $T_{CO}$ , não é observada diretamente uma fase com desproporcionalidade de carga, entretanto, existe a proposta teórica de que pode haver a formação de dipolos flutuantes na fase de carga localizada e eventualmente na fase metálica [45]. A existência de uma fase ferroelétrica, comprovada pelo pico na constante dielétrica reportado na literatura [19, 22], exige quebra de simetria na transição de fase de ordenamento de carga. Entretanto, efeitos estruturais só foram observados a partir de experimentos de expansão térmica [10].

Experimentos recentes de <sup>19</sup>F NMR apontam para a possibilidade de uma transição de fase em dois passos distintos para sistema (TMTTF)<sub>2</sub> SbF<sub>6</sub>, em 135 K e 210 K [32]. Isto significa que a fase de ordenamento de carga aparece como uma flutuação entre 135 e 210 K, estabelecendo-se completamente apenas abaixo da primeira temperatura. Este resultado está de acordo com a predição teórica de formação de dipolos elétricos acima de  $T_{CO}$  e também com resultados de corrente de despolarização realizados no corpo do projeto de iniciação científica do mestrando [46].

## 4.2 Resultados obtidos neste trabalho

Desde a iniciação científica do mestrando, os sistemas da família (TMTCF)<sub>2</sub>X vem sendo explorados. Recentemente, com a montagem do laboratório de Física do Estado Sólido, experimentos com campo magnético externo de até 12 T, na faixa de temperatura  $0 < T < 300$  K podem também ser realizados. Com isso, foi possível passar a explorar a

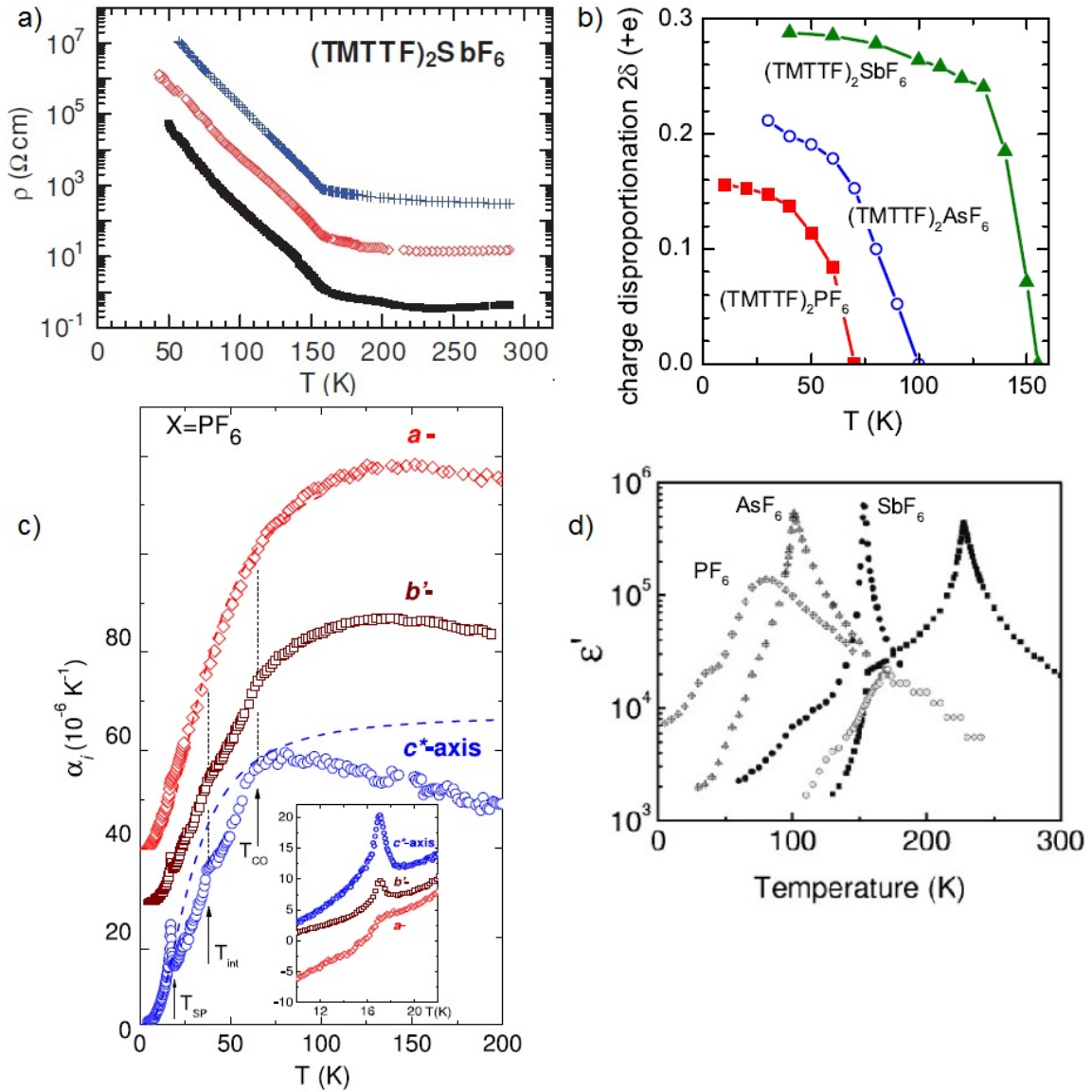


Figura 20: *a*) Resistividade em função da temperatura para o sistema (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, pronunciada anisotropia entre os eixos cristalográficos é observada [15]. *b*) Desproporcionalidade de carga para os sistemas (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> e (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. Esta grandeza está diretamente associada com a robustez do ordenamento de carga nos sólidos [37]. *c*) Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, um desvio no comportamento é observado ao longo do eixo  $c^*$  [43].  $T_{CO}$ ,  $T_{int}$  e  $T_{SP}$  representam respectivamente as temperaturas de ordenamento de carga, ordenamento de íons e Spin Peierls. *d*) Constante dielétrica em função da temperatura para (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> e (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. Um máximo observado na transição de ordenamento de carga é evidência de ferroelectricidade [19].

proposta de multiferroicidade nos sistemas da família de Fabre-Bechgaard [26, 27]. Para tal, experimentos de constante dielétrica e corrente de despolarização foram realizados. Os resultados mostram que o campo magnético tem forte influência na fase de ordenamento de carga, enfraquecendo-a, sobretudo no sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . Esta redução do ordenamento de carga, que também ocorre nos sistemas com  $X = \text{SbF}_6$  e  $\text{AsF}_6$ , está em linha com resultados teóricos da literatura, que prevêm multiferroicidade nos sais de Fabre [26, 27].

### Constante dielétrica

De maneira geral, foi observada a redução da fase de ordenamento de carga para todos os sistemas com o aumento do campo magnético. Os efeitos foram mais expressivos no sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , conforme mostram os resultados da Fig 21. Nota-se claramente um pico associado à transição para a fase ferroelétrica de Mott-Hubbard, que é atenuado com a aplicação de campo magnético externo. Os resultados para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  são apresentados na Fig 22, estes revelam histerese na transição de fase de ordenamento de carga, indicando uma transição de fase de primeira ordem. Resultados para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  são apresentados na Fig 23. É possível observar a diminuição da constante dielétrica nos três sistemas com o aumento no campo magnético.

As observações experimentais sem campo magnético estão em linha com o comportamento de máximo observado para esta grandeza física reportado na literatura [19]. Além disso, os experimentos de constante dielétrica mostram histerese no ordenamento de carga para o sistema com ânion  $\text{SbF}_6$ , indicando uma transição de fase de primeira ordem. O mesmo não foi observado nos dois outros sais.

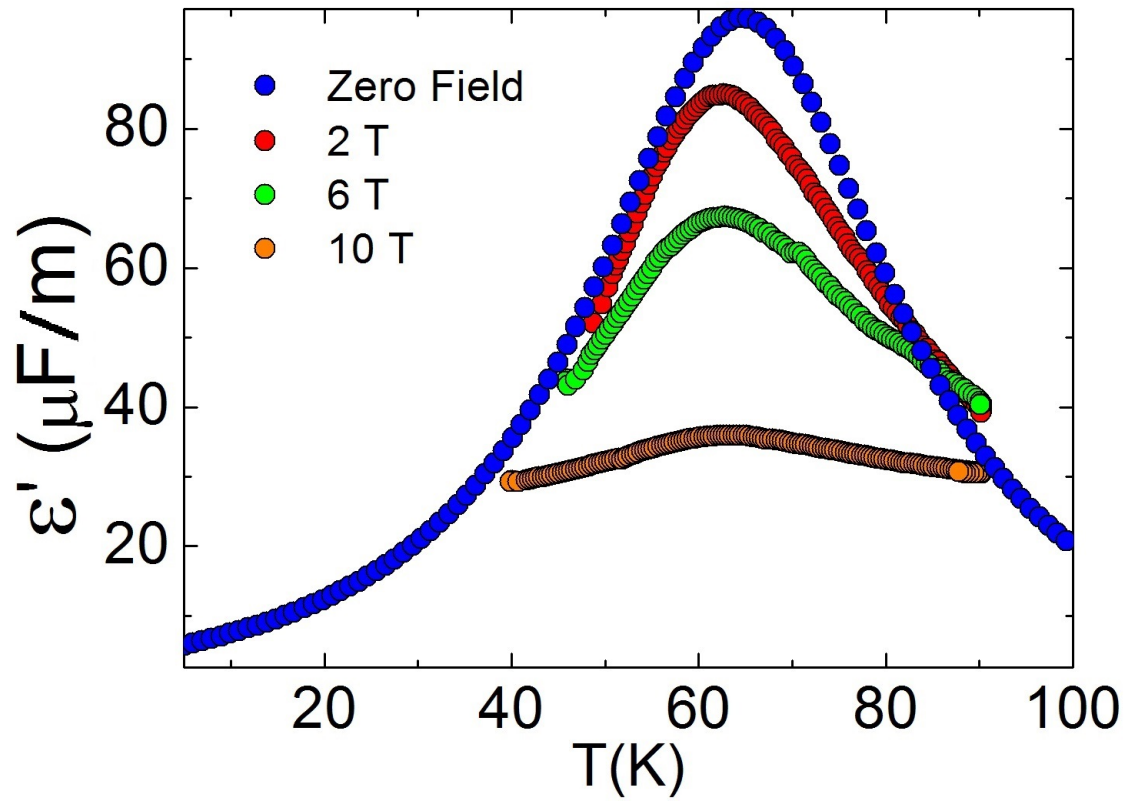


Figura 21: Constante dielétrica para o  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . Nota-se diminuição da constante dielétrica em função da temperatura com o aumento de campo magnético. O máximo em  $T_{CO}$ , reportado na literatura [19,22] é reduzido com o campo.

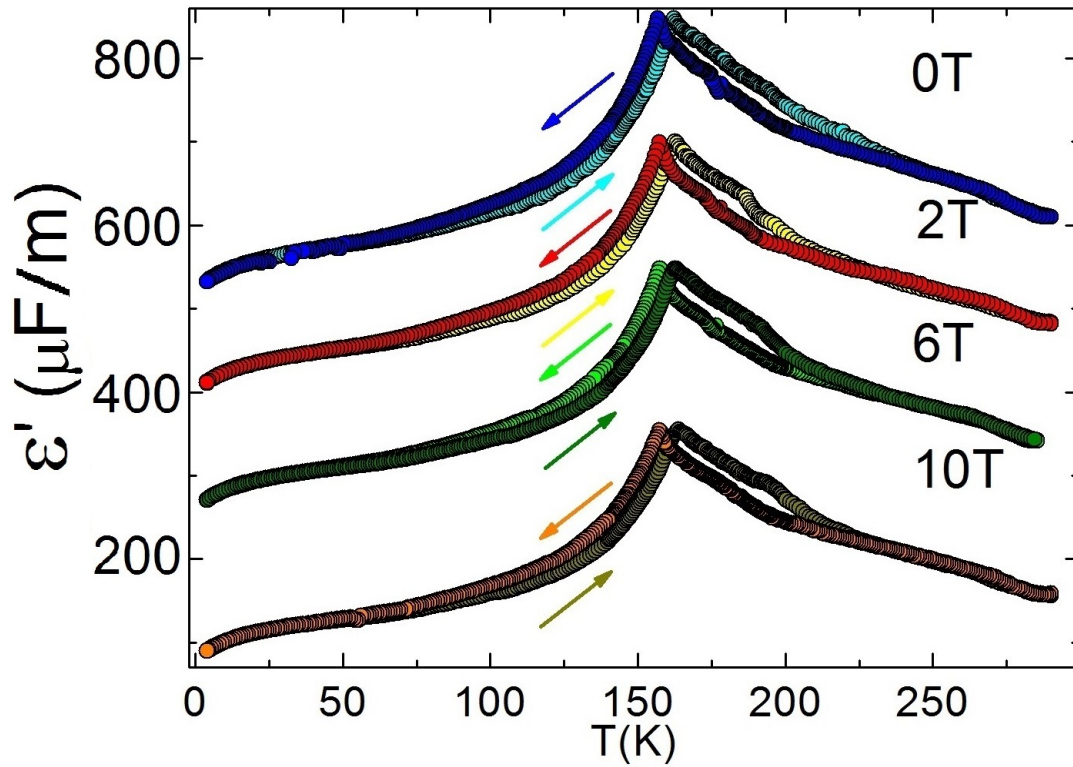


Figura 22: Constante dielétrica para o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Embora menor do que nos outros casos, a redução da constante dielétrica com campo magnético também é observada. A histerese na transição de CO indica uma transição de fase de primeira ordem. Os resultados com campo estão deslocados para melhor visualização.

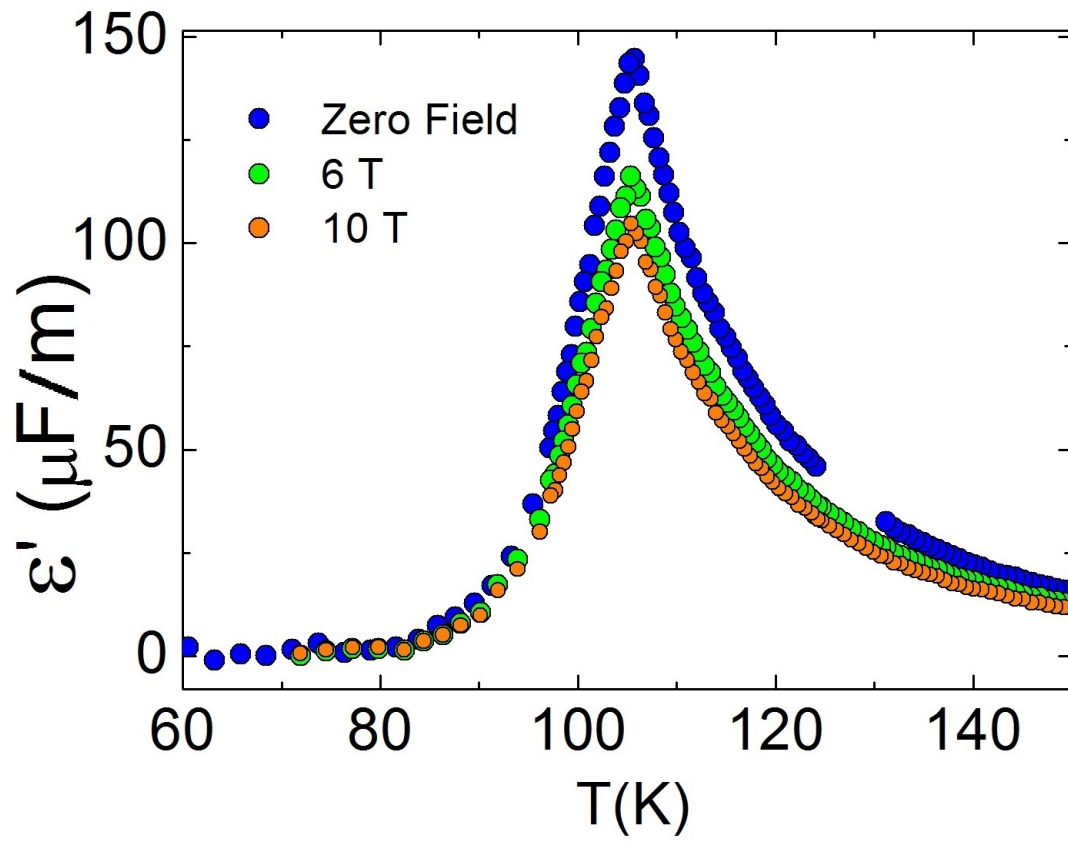


Figura 23: Constante dielétrica para o  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ . A constante dielétrica é reduzida com a aplicação de campo magnético.

## Corrente de despolarização

A sensibilidade dos experimentos de corrente de despolarização torna possível a exploração do desbalanço de cargas elétrica através desta técnica, tais experimentos foram realizados nos sistemas  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  e  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Nestes experimentos, a taxa de aquecimento da amostra é de extrema relevância uma vez que quanto maior  $dT/dt$ , maior será a ativação térmica dos dipolos elétricos e conseqüentemente a corrente obtida, ou seja, quanto maior esta taxa, mais rapidamente os dipolos elétrico são quebrados e valores mais elevados de corrente de despolarização são observados. Nas Figs. 24, 25 e 26, são apresentados os resultados, que foram obtidos na taxa de 40 K/h. Esta taxa foi escolhida depois de uma série de experimentos por melhorar significativamente o sinal obtido na corrente de despolarização, uma vez que uma taxa de variação de temperatura relativamente alta pode “quebrar” mais dipolos elétricos e aumentar a corrente fornecida pela amostra.

O comportamento de um máximo na corrente de despolarização, observado nos três sistemas, indica que em  $T_{CO}$  ocorre a máxima aniquilação de dipolos elétricos, indicando que acima desta temperatura, a fase metálica predomina no sistema.

Através da corrente de despolarização é possível determinar a polarização da rede, utilizando a equação:

$$\Delta P = \frac{1}{A \frac{dT}{dt}} \int_{T_0}^{T_f} i_D(t) dT. \quad (30)$$

Na qual  $i_D$  representa a corrente de despolarização medida enquanto  $A$ , a área da amostra. Para uma transição de fase de segunda ordem é esperado que a polarização apresente o comportamento previsto pela teoria de Landau, descrita no capítulo 2. Tal comportamento foi observado para os sistemas medidos, conforme mostra a Fig. 24.

As Figs. 25 e 26 apresenta a polarização em função da temperatura para vários campos magnéticos para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . O campo elétrico polarizador utilizado foi de 50 mV/cm, que está dentro do regime de resposta linear reportado na literatura para os TMs [19]. Os experimentos foram realizados aplicando este campo tanto direta como inversamente e os resultados obtidos foram similares, com o sinal invertido, indicando que a polarização troca de sinal com o campo elétrico, como esperado para sistemas polarizáveis. Essencialmente, os resultados apresentados nessa seção mostram que a polarização é diretamente afetada pelo campo magnético para estes sistemas, indicando uma fase magnetoelétrica.

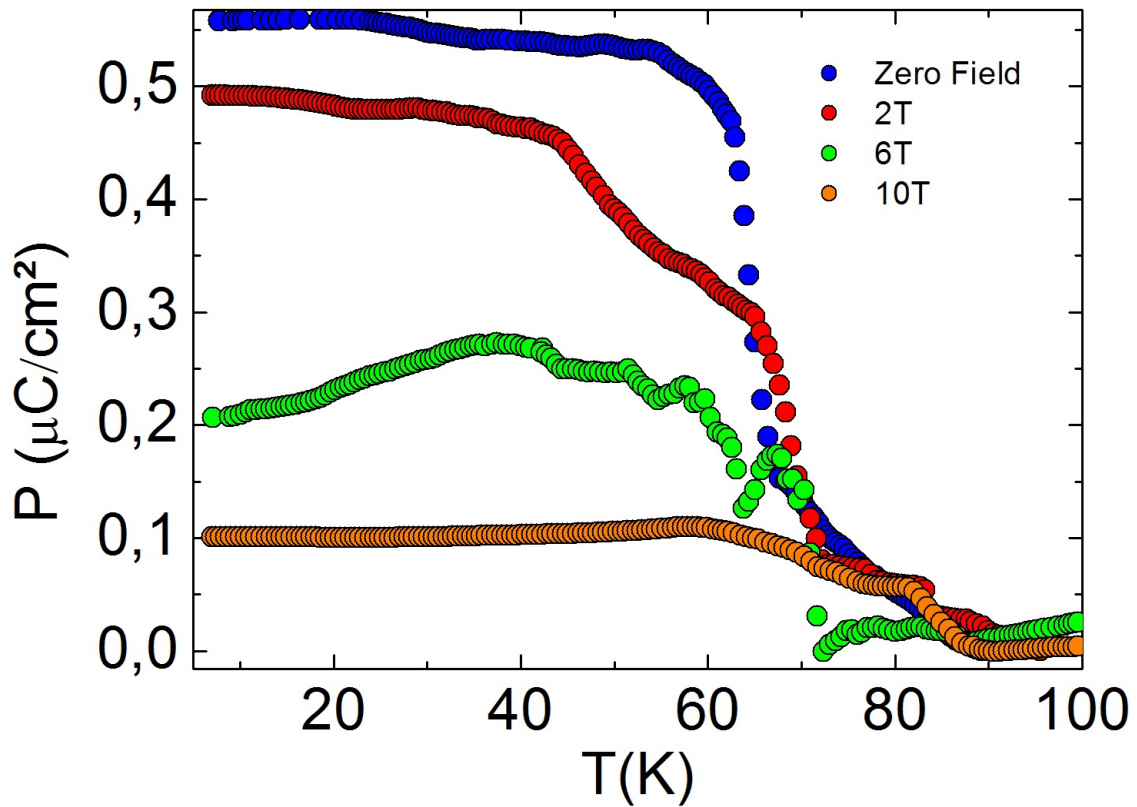


Figura 24: Polarização para o  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . Nota-se diminuição da grandeza em função da temperatura com o aumento de campo magnético. Na curva em 6 T, um comportamento anômalo é observado. Tal comportamento pode ser melhor explorado em trabalhos futuros, entretanto, a redução da polarização com o campo magnético é observada.



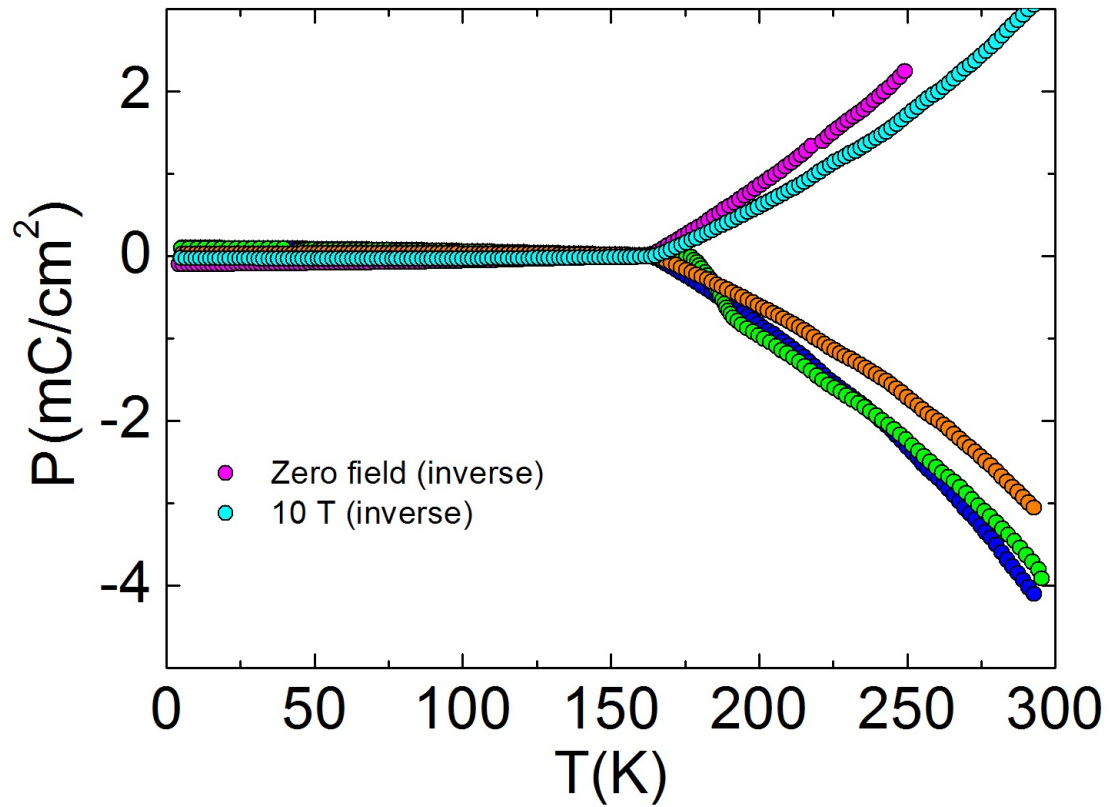


Figura 25: Polarização para o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Aqui resultados obtidos com campo polarizador aplicado no sentido inverso são apresentados. Os resultados são simétricos em relação à inversão do campo polarizador. A polarização apresenta altos valores em temperatura ambiente, indicando que o sistema está polarizado mesmo acima de  $T_{CO}$ .

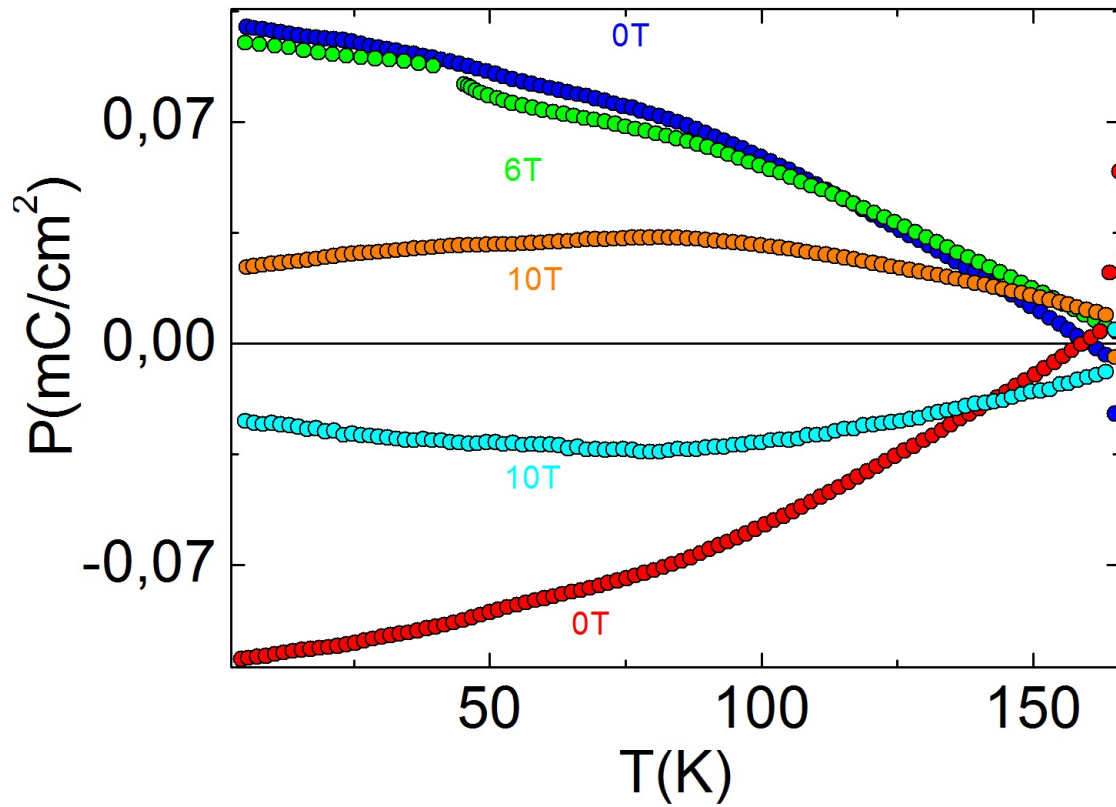


Figura 26: Polarização para o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  em  $T < T_{CO}$ . O comportamento de parâmetro de ordem da teoria de Landau é observado.

## Experimentos em função do campo magnético

Experimentos adicionais de constante dielétrica e corrente de despolarização em função do campo magnético mantendo a temperatura fixa foram realizados para os TMs, na faixa  $0 < B < 10$  T. Tais experimentos foram realizados em “*field up*”, ou seja, com campo magnético crescente, uma vez que esta configuração apresenta menos impacto sobre a temperatura da amostra ( $\Delta T < 10$  mK). Para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , os resultados mostram que a polarização é atenuada com o campo magnético, para várias temperaturas (Fig. 27). O mesmo comportamento é observado para a constante dielétrica, tanto na fase de CO como abaixo de 65 K. Na fase de spin-Peierls, nenhuma alteração mensurável é observada, conforme apresentado na Fig. 28. Experimentos adicionais de resistividade elétrica para campos de até 6 T foram realizados para que possíveis efeitos espúrios de magnetoresistência pudessem ser descartados [47]. Estes são apresentados na Fig. 29.

Para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , experimentos de constante dielétrica também indicam a atenuação desta para altos campos magnéticos na temperatura de ordenamento de carga, embora os mesmos efeitos não tenham sido observados acima ou abaixo da transição, conforme a Fig. 30.

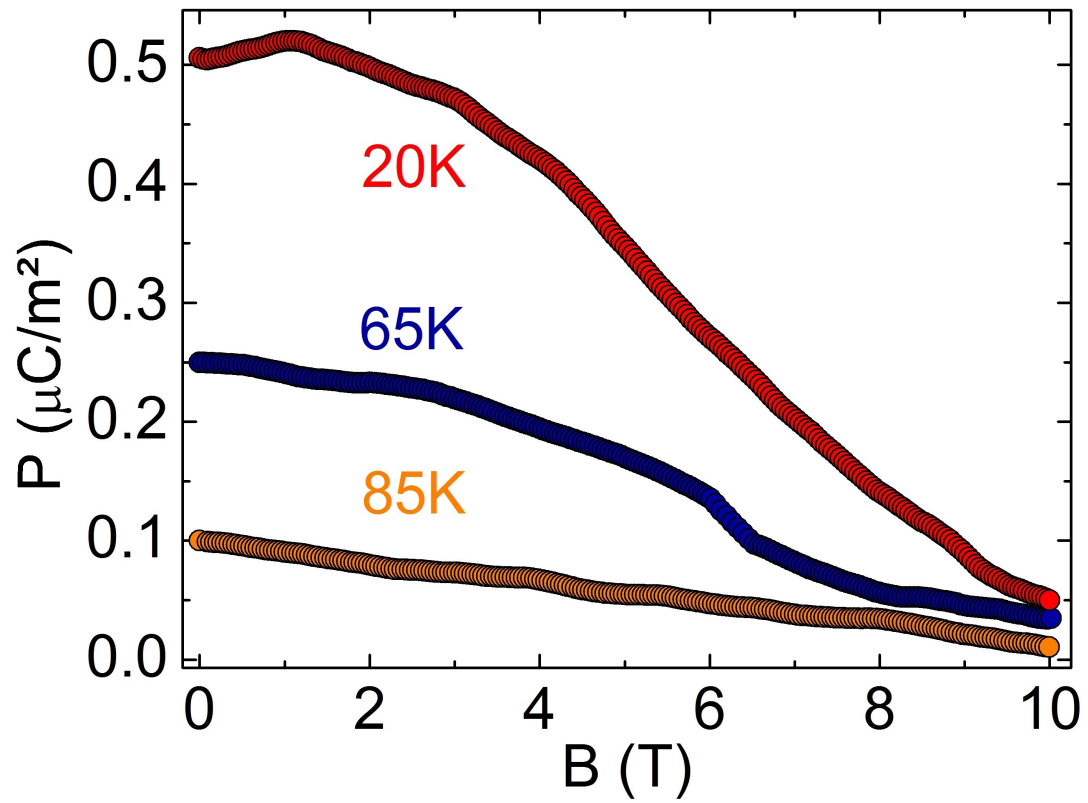


Figura 27: Polarização para o  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  em função do campo magnético para várias temperaturas. Nota-se diminuição da grandeza em função do campo magnético.

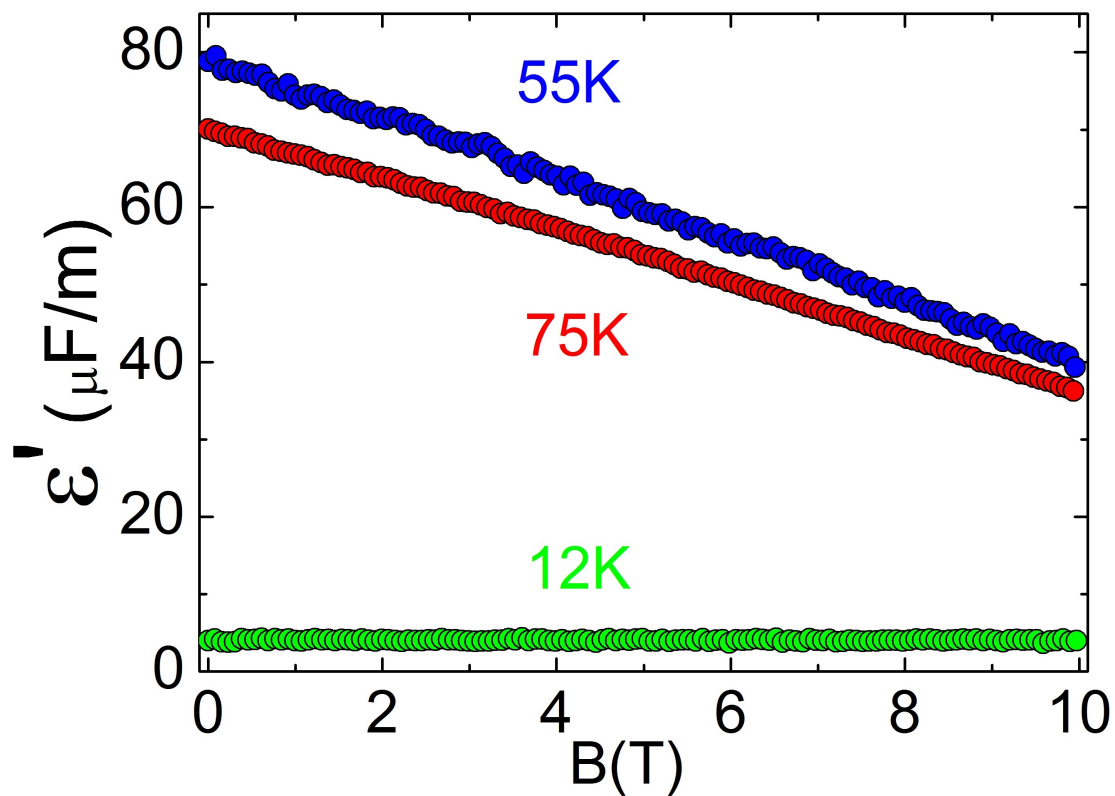


Figura 28: Constante dielétrica para o  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . A redução com o aumento do campo também é observada, exceto para a fase de spin-Peierls.

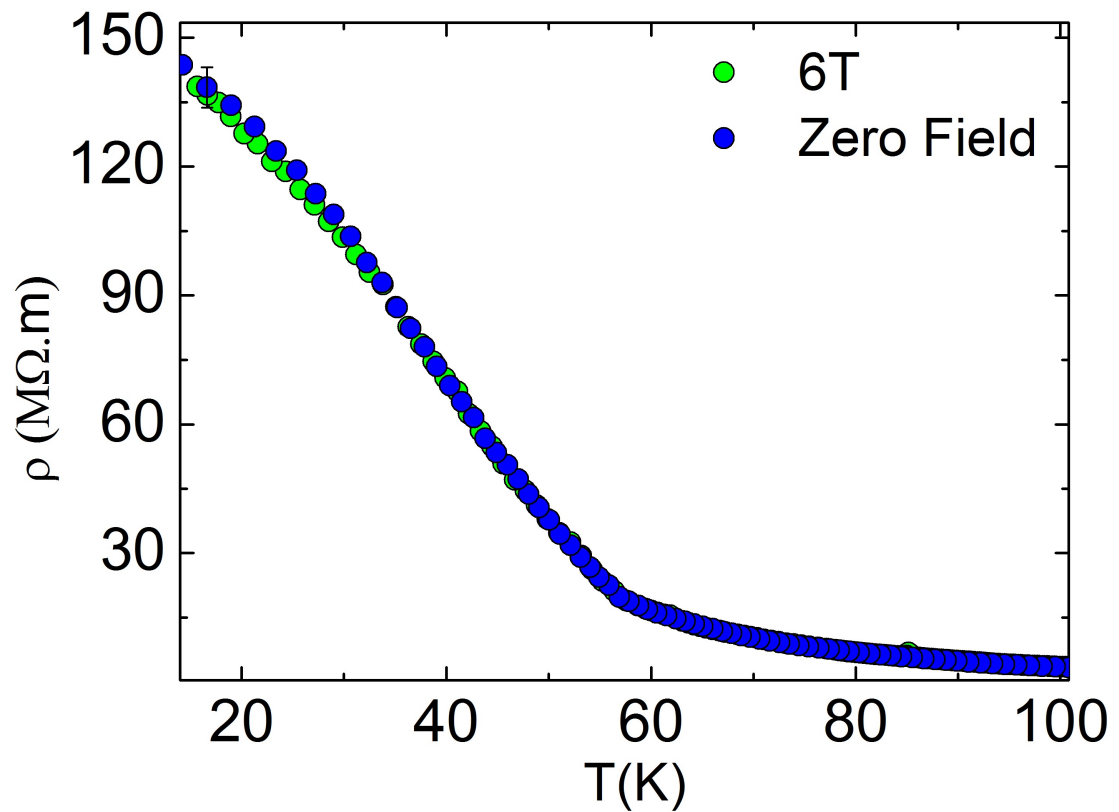


Figura 29: Resistividade em função da temperatura sem campo magnético e com campo de 6 T para o  $(TMTTF)_2PF_6$ . Resultados mostram que não há efeitos associados à magnetoresistência na faixa de temperatura de interesse ( $40 < T < 100$  K).

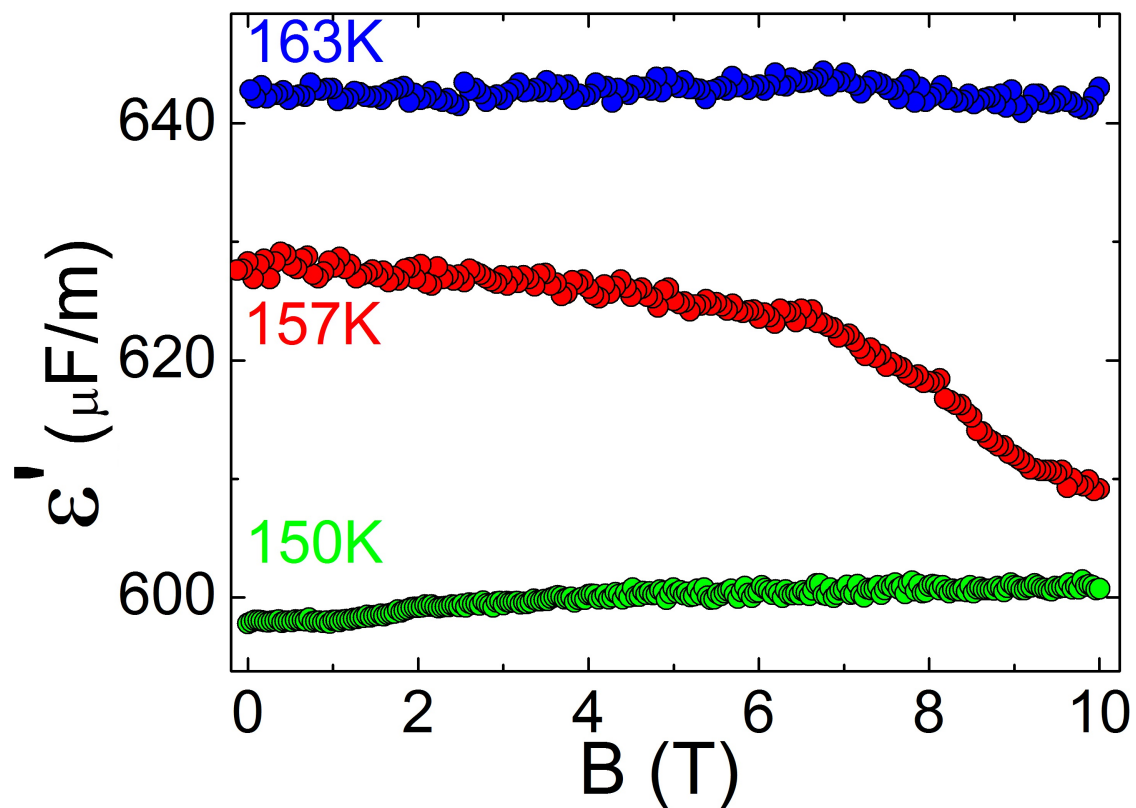


Figura 30: Constante dielétrica para o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  em função do campo magnético. Efeitos mensuráveis são observados apenas em 157 K.

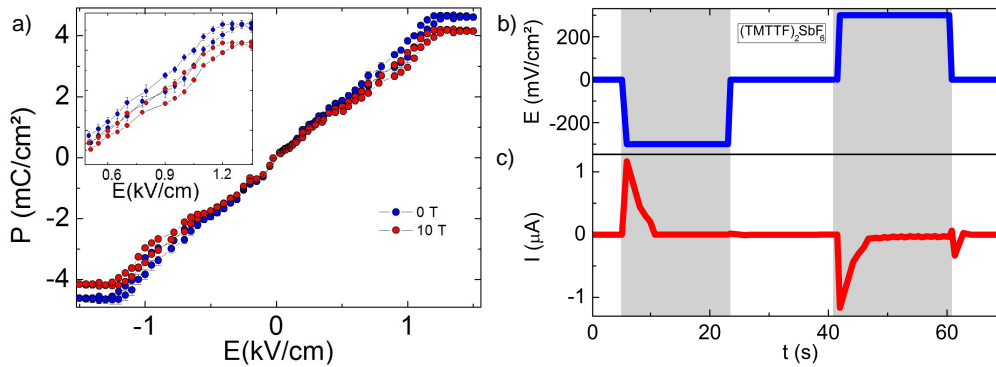


Figura 31: *a*) Polarização em função do campo elétrico para  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  em temperatura ambiente. A histerese em torno do campo de saturação é uma indicação de antiferroeletricidade. O *inset* apresenta um *zoom* na região de saturação para campos positivos. *b*) e *c*) Experimentos de PUND para  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  o campo elétrico mostrado é apenas uma representação. A corrente elétrica tem sinal inverso ao campo e é sensível apenas ao primeiro pulso. Os experimentos foram ambos realizados em temperatura ambiente.

### Antiferroeletricidade em temperatura ambiente para o $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$

Resultados de polarização em função da temperatura para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (Fig. 25) apresentam uma polarização elétrica robusta, jamais observada anteriormente em outros sistemas. Mais do que isso, há uma mudança no sinal da polarização em  $T_{CO}$ . *A priori*, tal comportamento pode estar associado com uma mudança no padrão microscópico de ordenamento de carga, que deve ser objeto de estudo de trabalhos futuros, através de medidas microscópicas e teoria.

Experimentos de polarização em função do campo elétrico foram realizados em temperatura ambiente, com campo magnético de 10 T e sem campo magnético. Tais experimentos foram realizados medindo-se, com o auxílio de um osciloscópio, a corrente de descarga da amostra, que foi previamente polarizada com um campo elétrico. A partir da integração desta corrente, a carga contida na amostra é obtida. Tomando esta e dividindo pela área, obtém-se a polarização, apresentada na Fig. 31*a*. Os resultados mostram uma histerese em valores de campo elétrico próximos da saturação, que é uma evidência da fase antiferroelétrica [48].

Assim como no ordenamento de carga, a aplicação de campo magnético externo atenua a polarização. Os valores absolutos observados estão em acordo com aqueles medidos nos experimentos de polarização em função da temperatura. É importante ressaltar que polarizações elétricas desta magnitude jamais haviam sido observadas em outros materiais.

### Experimentos de PUND para o $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$

A realização de experimentos de PUND (*Positive Up Negative Down*) fornece uma evidência adicional da fase antiferroelétrica à temperatura ambiente no sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ .

Tal experimento consiste na aplicação de um pulso de campo elétrico alternado, geralmente de forma quadrada, na amostra, enquanto a resposta na corrente é medida através



de um eletrômetro. Um pico de corrente nestes experimentos indica a polarização da amostra.

Os resultados para o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à temperatura ambiente são apresentados na Fig. 31b, o campo elétrico é mostrado apenas de maneira esquemática. Além disso, devido às limitações experimentais, não foi possível a aplicação de um único pulso de campo elétrico, ao contrário, um campo elétrico oscilante de frequência 50 Hz foi aplicado. Entretanto, a amostra é sensível apenas ao primeiro ciclo deste sinal, uma vez que a partir daí, a mesma já se encontra polarizada. A aplicação de um campo elétrico na orientação inversa causa a alteração no sinal da corrente elétrica. A área sob o pico, que representa a carga armazenada na amostra deve ser a mesma. No caso do sistema em estudo, tensão e corrente tem sinais inversos, o que é uma indicação da fase antiferroelétrica.

## Discussão

Os resultados apresentados nesta seção indicam que o campo magnético altera as propriedades do ordenamento de carga na fase magnetoelétrica de Mott-Hubbard. Nesta subseção discutiremos qual o mecanismo pelo qual o ordenamento de carga é afetado.

Os TMs são compostos de cadeias unidimensionais de moléculas, que são representadas por esferas na Fig. 32. Acima da temperatura de ordenamento de carga, a densidade de carga é uniforme nessas moléculas e há equivalência de sítios no material. Com o ordenamento de carga, ocorre quebra de simetria e a densidade de carga torna-se inequivalente nas moléculas TMTTF. Esta inequivalência dá origem a spins descompensados, isto é, embora a orientação dos spins seja a mesma, o módulo do momento magnético é diferente. Com o alinhamento de tais spins através do campo magnético, os momentos magnéticos se compensam e conseqüentemente a densidade de carga torna-se uniforme, aniquilando o ordenamento de carga.

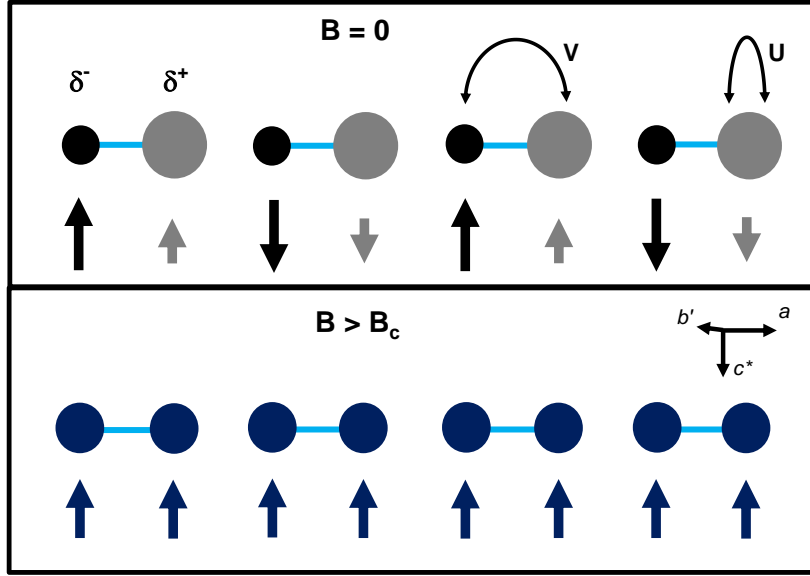


Figura 32: Modelo proposto para a magnetoeletricidade nos TMs, a) na fase de ordenamento de carga e b) fora da fase de ordenamento de carga. As esferas indicam as moléculas TMTTF e seu tamanho é proporcional à densidade de carga. As pequenas setas os momentos magnéticos.  $U$  e  $V$  são os termos do potencial de Hubbard discutidos previamente.

Os resultados de constante dielétrica mostram que o  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  é mais sensível ao campo magnético, enquanto o  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  é fracamente dependente. Isso se dá pelo fato de que a desproporcionalidade de carga do  $\text{SbF}_6$  é maior do que no  $\text{PF}_6$ , o que leva a uma fase de ordenamento de carga mais robusta no primeiro sal, tornando-o menos susceptível ao campo magnético. Ao mesmo tempo, a constante de acoplamento magnético  $J$  para o  $\text{PF}_6$  é maior. Tais parâmetros, extraídos da literatura, são apresentados na tabela 2.

X	$\text{PF}_6$	$\text{AsF}_6$	$\text{SbF}_6$
$T_\rho$ (K)	250	250	240
$T_{CO}$	67	102	157
$V$ (eV)	0.4	0.4	0.4
$U$ (eV)	2.2	2.2	2.2
$2\delta_{IR}$ (e)	0.096	0.170	0.290
$2\delta_{Raman}$ (e)	0.121 (10 K)	0.210 (20 K)	0.290 (40 K)
$2\delta_{NMR}$ (e) (30 K)	0.24	0.26	0.5
s.c.d. (300 K)	0.040	0.041	0.047
s.c.d. (4 K)	0.009	0.007	0.042
e.c.d. (300 K)	0.230	0.110	0.279
e.c.d. (4 K)	0.126	0.100	0.042
$J_{SP,AFM}$ (K)	420	410	400

Tabela 2: Parâmetros físicos selecionados para os sistemas  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . s.c.d. e e.c.d. representam dimerização estrutural e dimerização eletrônica respectivamente [27, 37].

Com base em tais resultados, um novo diagrama de fases para os sais de Fabre é proposto e apresentado na Fig. 33, incluindo a recém descoberta fase magnetoeletrica de

Mott-Hubbard, induzida por correlação eletrônica.

---

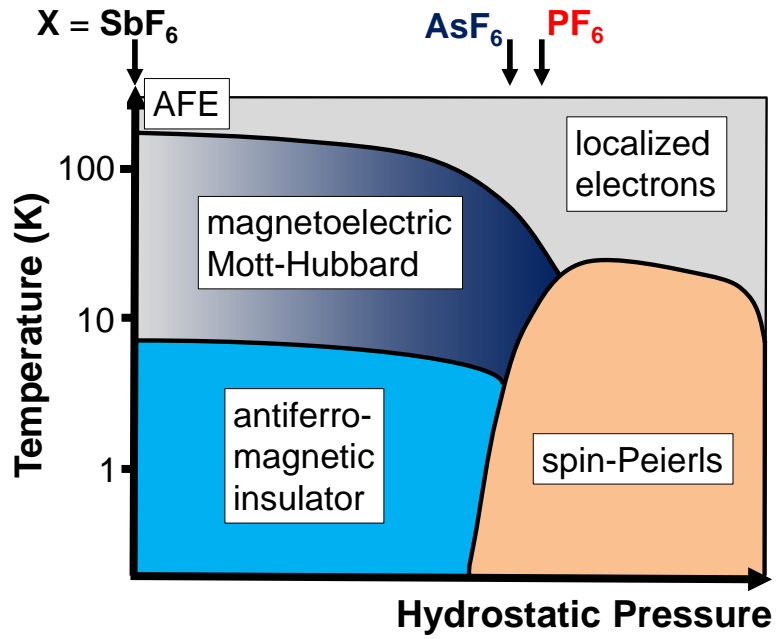


Figura 33: Diagrama de fases proposto para os sais de Fabre. A fase magnetoelétrica é mais robusta para o  $\text{PF}_6$  do que para o  $\text{SbF}_6$ . A antiferroeletricidade a temperatura ambiente também é destacada.

## 5 Condutores moleculares quase-bidimensionais

Assim como os condutores moleculares de Fabre-Bechgaard, descritos no capítulo anterior, os sais de transferência de carga quase-bidimensionais da família  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ , apresentados na Fig. 34, referidos na literatura como ETs, também são sistemas de interesse no estudo das propriedades emergentes da correlação eletrônica.

A família apresenta uma transição de fase metal-isolante de Mott, com um ponto crítico à temperatura finita, em torno de 35 K e reentrância de fase, como mostrado no diagrama de fases apresentado na Fig. 35 [49, 50]. A família ainda apresenta uma fase supercondutora coexistente com ordenamento antiferromagnético, que será discutida com mais detalhes a seguir.

A aplicação de pressão, assim como nos TMs, causa a diminuição da razão  $U/W$ , enfraquecendo a correlação eletrônica e dando origem ao estado metálico, conforme discutido no capítulo de aspectos teóricos. Ainda no contexto de transição de fase metal-isolante de Mott, o sistema  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  tem sido explorado com ênfase especial, uma vez que, mesmo à pressão ambiente, é possível induzir o comportamento metálico apenas variando a temperatura. A proximidade deste sistema com o ponto crítico do diagrama de fases também é notória [49, 51].

Outro ponto de interesse nesta família é a presença de alguns compostos com rede triangular, que apresentam frustração magnética [52]. Como exemplo, citamos o  $\kappa$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  [52]. A letra grega antes do nome do composto está associada com uma das várias possibilidades de cristalização das moléculas BEDT-TTF. Detalhes sobre esta nomenclatura não serão discutidos no escopo deste trabalho. Para referência consultar [49]. A seguir, a estrutura e diagrama de fases deste sistema serão discutidos.

### Estrutura molecular e diagrama de fases

Assim como os sais de Fabre-Bechgaard, os ETs também formam uma estrutura do tipo  $\text{D}_2\text{A}$ , com um elétron sendo doado por um par de moléculas BEDT-TTF, destacada na Fig. 34a. A estrutura é formada por uma rede quase-bidimensional, na qual a maioria dos contra-íons X leva a uma rede ortorrômbica, com forte dimerização das moléculas BEDT-TTF. A célula unitária do sistema é mostrada na Fig. 34b.

Além da dimensionalidade, outro fator que diferencia os ETs dos TMs vem do fato das moléculas do primeiro não se arranjam em um plano, dando origem à posições eclipsadas ou anti-eclipsadas dos grupos etileno. Existem propostas na literatura de que estes graus de liberdade possíveis para os grupos etileno podem dar origem à propriedades eletrônicas distintas [56].

A característica quase-bidimensional do sistema vem do fato de que apenas no plano  $ac$  as propriedades metálicas aparecem. Ao longo do eixo  $b$  o transporte de carga é reduzido em algumas ordens de grandeza, dependendo do contra-íon X [49]. Em outras palavras, os orbitais moleculares mais ocupados se sobrepõem ao longo do plano  $ac$ , mas não ao longo do eixo  $b$ .

Além das propriedades de correlação nos ETs, outro fator que contribuiu para a exploração desses sistemas foi a similaridade com o diagrama de fase dos cupratos. Uma

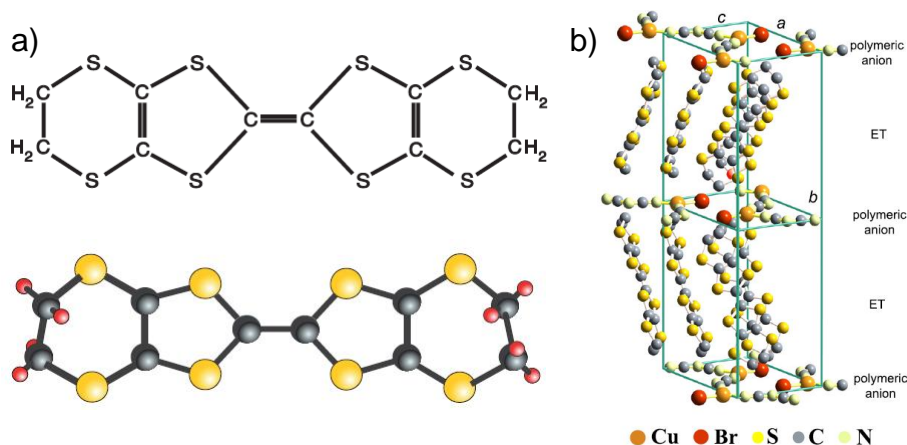


Figura 34: a) Molécula de BEDT-TTF, “building block” dos materiais da família  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ . b) Estrutura unitária do sistema  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  com os eixos cristalográficos representados [49, 53].

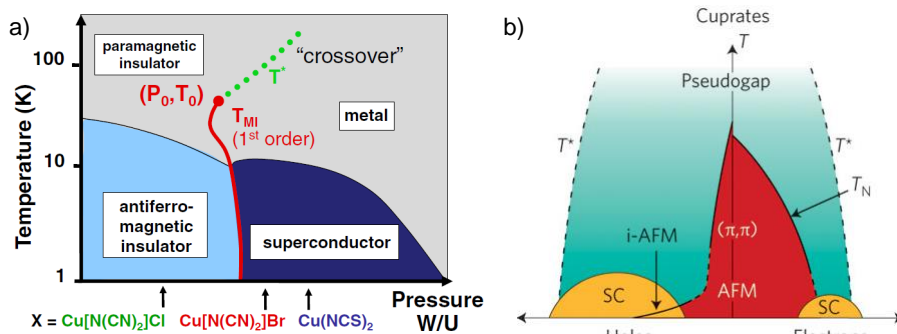


Figura 35: a) Diagrama de fase dos ETs. b) Diagrama de fase dos cupratos. A fase supercondutora nos dois diagramas é similar, visto que existe uma região de coexistência com o antiferromagnetismo e também um estado metálico em altas temperaturas [49, 55].

comparação é feita na Fig. 35 [49, 50, 55]. Em ambos observa-se a coexistência de supercondutividade com ordenamento antiferromagnético, fator que por muito tempo levou os cientistas da comunidade a cogitar sobre a possibilidade de supercondutores orgânicos de alta temperatura crítica na família dos BETs.

Entretanto, até o momento, não foi observada na literatura supercondutividade com  $T_C$  superior a 13 K para estes sistemas. Uma possível explicação pode ser o tipo de condutividade: enquanto nos ETs o estado metálico é atingido pela ativação térmica, os cupratos apresentam um estado metálico ativado por doping.

Com a finalidade de se compreender novos aspectos desta família e da Física fundamental, além de eventualmente ter a possibilidade de se descobrir o primeiro supercondutor orgânico “*high- $T_C$* ” da literatura, novos ETs tem sido sintetizados. Um exemplo é o  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$ , um dos mais novos sistemas orgânicos sintetizado, que foi caracterizado quanto a sua condutividade elétrica neste trabalho, conforme discutido na próxima seção.

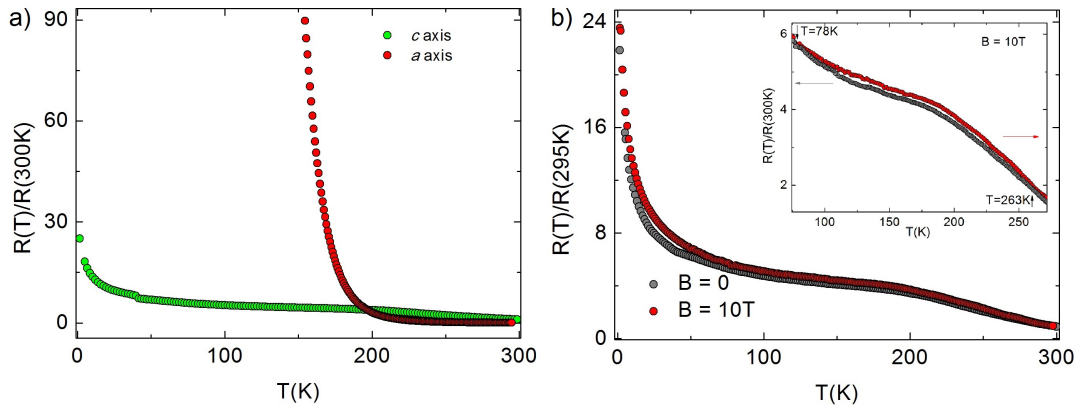


Figura 36: Experimentos de resistividade em função da temperatura para o sistema  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$ . Em *a*), uma comparação da resistividade entre os eixos cristalográficos *a* e *c* é apresentada, sendo o primeiro significativamente mais resistivo. Em *b*), a comparação entre *zero field* e 10 T é apresentada. Um pequeno desvio é observado em torno de 35 K. No inset, uma longa histerese é mensurável AS setas horizontais representam *warmup* e *cooldown*.

## Resultados

Experimentos de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizados no sistema  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$ . Os resultados são apresentados na Fig. 36 e mostram uma pronunciada anisotropia entre os eixos cristalográficos *a* e *c*, sendo *a* muito mais resistivo. Tal anisotropia é incomum na maioria dos sais da família BEDT-TTF devido ao carácter quase-bidimensional, entretanto, a possibilidade de um sistema quase-unidimensional ser observado nesta família não pode ser excluída pois uma vez que a célula unitária contém muitos átomos torna-se nada trivial determinar os orbitais moleculares do sistema e definir em qual direção cristalográfica os *overlaps* são favorecidos.

A aplicação de campo magnético de até 10 T não apresenta alterações expressivas no comportamento do sistema. A divergência observada entre 30 e 40 K pode estar associada ao deslocamento dos radicais etileno. Além disso, conforme mostrado no *inset* da Fig. 36, existe uma histerese em uma ampla faixa de temperatura, entre aproximadamente 80 e 260 K. Entretanto, o sistema deve ser mais investigado sistematicamente para que suas propriedades físicas sejam entendidas de maneira mais ampla e apropriada.

## 6 Estudo da superfluidez do $^4\text{He}$

É muito bem conhecido até mesmo do senso comum que ao resfriar-se um gás, à pressão ambiente, este torna-se um líquido. Reduzindo ainda mais a temperatura, ocorre a fusão, ou seja, a transição de fase para o estado sólido. Entretanto, o hélio em particular não apresenta esta transição à pressão ambiente, tanto para sua forma mais comum, o  $^4\text{He}$ , como para seu isótopo raro, o  $^3\text{He}$ . Esta particularidade do hélio vem do fato de que, em baixas temperaturas, onde deveria se manifestar a fase sólida, as flutuações quânticas não permitem a estabilidade desta fase à pressão ambiente [14, 38].

Os diagramas de fase do  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$  são apresentados na Fig. 37. Nota-se o aparecimento de uma fase superfluida.

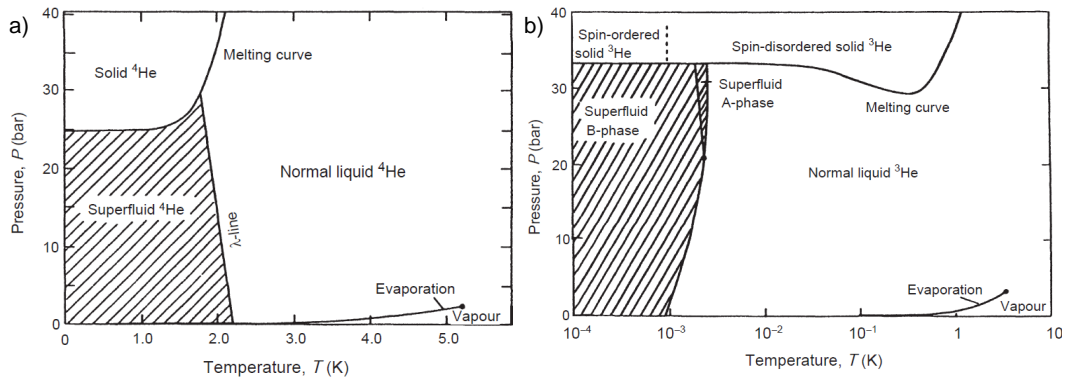


Figura 37: Diagrama de fases para os sistemas a)  $^4\text{He}$  e b)  $^3\text{He}$ . Ambos apresentando uma transição líquido normal-superfluido, reconhecida para o primeiro como transição de fase  $\lambda$ . O hélio consiste em um sistema espetacular de alto interesse na Física, pois além de permitir a obtenção de baixas temperaturas, pode ser utilizado para a exploração de propriedades físicas fundamentais.

Na transição de fase de um líquido convencional para um superfluido, a viscosidade  $\eta$  é reduzida para zero, ou seja, nesta fase exótica da matéria, o fluido pode escoar pelas laterais do recipiente que o contém sem dissipar energia, tornando impossível confiná-lo em um recipiente aberto, como esquematizado na Fig. 38.

A fase superfluida apresenta semelhanças marcantes a fase supercondutora dos sólidos: ambas são de origem puramente quântica e podem apresentar formação de vórtices. As semelhanças também se estendem para o modelo teórico utilizado para descrever ambas as fases. No início da década de 40, Tisza [67] e Landau [13] propuseram independentemente a utilização da teoria de dois fluidos para explicar a fase superfluida.

Segundo esta teoria, dado um sistema na fase superfluida, parte das suas partículas se comportaria como um fluido convencional. O número de partículas que se comportaria desta maneira é representado por  $n_N$ . As demais partículas se comportariam como superfluidas e são representadas por  $n_S$ . Desta forma, o número total de partículas no sistema,  $n$ , é dado por:

$$n = n_N + n_S. \quad (31)$$



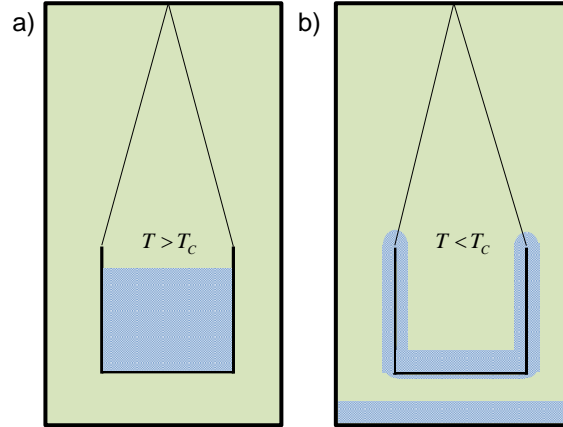


Figura 38: a) Fluido convencional contido em recipiente. Quando a temperatura é mais baixa e ocorre a transição de fase superfluida, em b), quando um recipiente aberto não pode mais conter o superfluido, devido à sua viscosidade nula.

Em temperaturas próximas à transição de fase, o número de partículas na fase normal deve ser maior, enquanto no zero absoluto, todas as partículas devem estar na fase superfluida. Desta forma, a razão  $\frac{n_s}{n}$  é comumente utilizada como parâmetro de ordem na teoria de transições de fase de Landau. O gráfico desta razão em função da temperatura para um superfluido genérico, apresentado na Fig. 3b.

O intuito desse trabalho foi a exploração do parâmetro de Grüneisen [65] para o transição de fase superfluida para líquido normal no hélio, com a motivação de explorar o comportamento desta variável termodinâmica em uma transição de fase, visto que este parâmetro diverge em pontos críticos quânticos [65] e pontos críticos à temperatura finita [66].

### O parâmetro de Grüneisen

De maneira geral, as grandezas termodinâmicas são de extrema importância no estudo das transições de fase, sejam estas convencionais ou de origem quântica. Segundo os textos de Física básica [17], as transições de fase convencionais podem ser classificadas em dois tipos: primeira ou segunda ordem. No primeiro tipo, ocorre descontinuidade em grandezas termodinâmicas que sejam proporcionais à primeira derivada da energia livre. Em outras palavras, a primeira derivada da energia livre é descontínua. Também observa-se calor latente associado à transição, resultando em histerese nas propriedades físicas. Como exemplo, citamos os resultados apresentados neste trabalho para constante dielétrica no  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Nas transições de fase de segunda ordem ocorre divergência nas derivadas de ordem superior da energia livre. Nestas não há calor latente.

O parâmetro de Grüneisen (do inglês *Grüneisen Ratio*, GR) é a relação entre a expansão térmica e o calor específico à pressão constante e constitui uma forma de se avaliar a anarmonicidade do potencial interativo de um sistema.

$$\Gamma = \frac{\alpha}{c_p}. \quad (32)$$

Onde  $\Gamma$  representa o GR,  $\alpha$  a expansão térmica e  $c_p$  o calor específico à pressão constante.

É conhecido da literatura que o GR é universalmente divergente em pontos críticos quânticos [65], bem como a divergência desse parâmetro para pontos críticos à temperatura ambiente também já foi reportada na literatura [66].

Desta forma, a ideia inicial para este projeto foi calcular o GR para o ponto crítico do  $^4\text{He}$ . Entretanto, poucos resultados experimentais nesta região estão disponíveis na literatura. Desta forma, passamos a investigar a transição de fase  $\lambda$  do  $^4\text{He}$ , da fase superfluida para a fase líquido normal, para a qual a divergência do parâmetro de Grüneisen foi observada, conforme mostrado a seguir neste capítulo. Entretanto, previamente apresentaremos o cálculo do parâmetro de Grüneisen a partir dos resultados de expansão térmica, calor específico e entropia, que tornaram possível a obtenção do GR.

### Cálculo do parâmetro de Grüneisen

Com o intuito de obter-se o parâmetro de Grüneisen, definido pela Eq. 32, os resultados de expansão térmica [59] e calor específico [57] em função da temperatura, na região de interesse, disponíveis na literatura foram utilizados. As expressões foram obtidas através de ajustes teóricos para os experimentos e estão de acordo com observações de diversos grupos [58, 60–62]. As expressões são:

$$c = 4.55 - \log_{10} |T - T_\lambda| - 5.20\Delta, \quad (33)$$

$$\alpha = - \frac{(a_1 + b_1) + a_1 \ln |t| + (a_2 + 2b_2)t + 2a_2t \ln |t| + \sum_{n=3}^7 nb_n t^{(n-1)}}{1 + \sum_{i=1}^2 a_i t^i \ln |t| + \sum_{i=1}^7 b_i t^i} \quad (34)$$

Os coeficientes para a equação da expansão térmica são apresentados na tabela 3:

$i$	$a_i (T < T_\lambda)$	$a_i (T > T_\lambda)$	$b_i (T < T_\lambda)$	$b_i (T > T_\lambda)$
1	-0.00757537	-0.00794605	0.00379937	-0.0303511
2	0.00687483	0.00507051	0.00186557	-0.0102326
3	-	-	0.00488345	-0.00300636
4	-	-	-	0.00024072
5	-	-	-	-0.00245749
6	-	-	-	0.00153454
7	-	-	-	-0.00030818

Tabela 3: Parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  usados na expressão da expansão térmica para  $t > 0$  e  $t < 0$  [59].

A faixa de temperatura na qual os resultados de calor específico se adequam aos valores experimentais é  $|t| < 200$  mK [57], onde  $|t|$  representa a temperatura reduzida, dada por  $|T - T_\lambda|$ , onde  $T$  é a temperatura absoluta e  $T_\lambda$ , a temperatura de transição de fase. Os resultados de expansão térmica por sua vez são válidos para  $1.35 < T < 4.9$  K [59]. Os resultados obtidos neste trabalho estão em uma faixa de temperatura  $|t| < 10$  mK, e são apresentados na Fig. 39a.

Observa-se um pico no parâmetro de Grüneisen na temperatura de transição de fase. Os valores negativos devem-se ao fato da expansão térmica ser negativa, visto que o calor

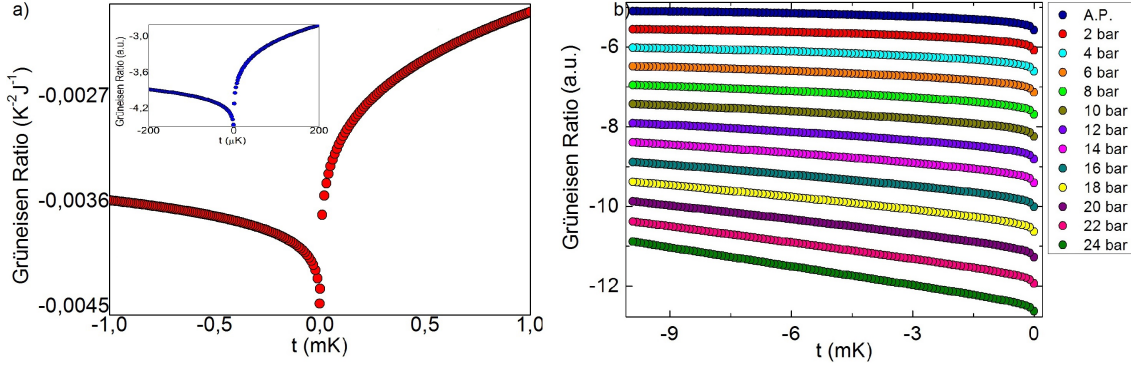


Figura 39: *a)* Parâmetro de Grüneisen em função da temperatura para o  $^4\text{He}$ . Um pico é claramente observado na temperatura de transição de fase. *a.u.* representa *arbitrary units*. Em *b)*, o GR é apresentado em função da temperatura e da pressão para a fase superfluida. Embora os resultados acima de  $T_\lambda$  sejam necessários para mostrar a divergência de  $\Gamma$ , um forte indício é que os resultados para pressão ambiente estão de acordo com aqueles apresentados na parte *a)*.

específico é uma grandeza estritamente positiva.

Também foi obtido o GR em função da temperatura e pressão para  $t < 0$  (fase superfluida) utilizando-se resultados da literatura para a entropia  $S$  do sistema [63]. É possível demonstrar que o GR pode ser escrito da forma (detalhes no Apêndice 3):

$$\Gamma = \frac{1}{V_m T} \frac{\partial S}{\partial P} \cdot \frac{\partial S}{\partial T}. \quad (35)$$

Na qual  $V_m$  é o volume molar da substância,  $P$  a pressão e  $T$  a temperatura.

Observa-se neste caso o aumento de  $\Gamma$  perto de  $t = 0$ , contudo, dados acima de  $T_\lambda$  seriam necessários para garantir a divergência de  $\Gamma$ . O aumento da pressão causa incremento no valor absoluto de GR, conforme apresentado na Fig. 39*b*, desta forma, é possível interpretar o parâmetro de Grüneisen como uma maneira indireta de se medir a interação molecular [64].

Os resultados obtidos neste trabalho estão em acordo com a teoria de rótons, proposta por Tisza [67]. Um róton é uma partícula composta por dois átomos de  $^4\text{He}$  superfluido, com graus de liberdade de rotação e translação. O aumento da temperatura causa o afastamento entre tais rótons, diminuindo a interação entre elas, enquanto o aumento da pressão confina os rótons em um volume menor, aumentando a interação e consequentemente o parâmetro de Grüneisen.

## 7 Conclusões

Os estudos realizados no corpo desta dissertação de mestrado constituem uma extensão da iniciação científica do mestrando. Em linhas gerais, todos os tópicos propostos pelo Prof. Mariano de Souza dentro do projeto deste trabalho de mestrado para estudo foram cobertos e os resultados contribuem para o entendimento de propriedades físicas no estado da arte em matéria condensada.

Os experimentos de constante dielétrica e polarização nos sais de transferência de carga de Fabre comprovaram a existência de uma fase magnetoelétrica [26,27] puramente induzida por correlação eletrônica, na qual o campo magnético diminui a polarização. Os resultados obtidos permitem afirmar que o ordenamento de carga é menor no sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , tornando-o mais susceptível ao efeito atenuador do campo magnético. Tal conclusão está de acordo com os resultados previamente observados na literatura por NMR, espectroscopia IR e Raman [37].

Os resultados de polarização no  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  mostram uma transição de fase em temperatura levemente maior do que a temperatura reportada para o ordenamento de carga neste sistema. Isso pode ser resultado da formação de dipolos flutuantes em temperaturas acima de  $T_{CO}$ . Este comportamento foi observado em outras propriedades, como por exemplo ressonância magnética nuclear [32] e resistividade [46], para outros sistemas da mesma família.

Em particular para o sistema  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , foi demonstrado que a transição de ordenamento de carga é de primeira ordem, através da histerese na constante dielétrica. Além disso, para o mesmo sal, antiferroeletricidade foi observada em temperatura ambiente, acima de  $T_{CO}$ .

Nos estudos do sistema bidimensional  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$  a caracterização elétrica foi feita, mostrando que o sistema é um isolante com anisotropia expressiva e pouco influenciável pelo campo magnético externo. Explorações adicionais com experimentos macroscópicos e microscópicos podem revelar aspectos mais fundamentais do sistema.

Ainda foi demonstrado nos estudos teóricos das propriedades do  $^4\text{He}$  que o parâmetro de Grüneisen apresenta divergência não apenas para pontos críticos, mas também para transições de fase em temperatura finita. Desta forma, fica evidenciado que o GR é uma excelente variável termodinâmica que pode ser aplicada no estudo e detecção de transições de fase para novos materiais.

---

## 8 *Outlook*

A descoberta de magnetoeletricidade nos sais de Fabre abre muitas possibilidades para estudo no campo dos condutores moleculares quase-unidimensionais. Experimentos microscópicos como calor específico sob campo magnético e espectroscopia podem dizer mais sobre os mecanismos de resposta dos sistemas à campos magnéticos. Experimentos de magnetização em função da temperatura e campo elétrico podem determinar se o mesmo tem influência sobre o canal magnético.

A anisotropia também pode ser amplamente explorada, uma vez que os resultados de constante dielétrica da literatura mostram valores muito maiores da grandeza ao longo do eixo  $a$ .

Experimentos de calor específico também seriam de extrema relevância no sistema  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{F}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{CH}_2\text{SO}_3$ , principalmente em torno de 35 K, com e sem campo magnético. Assim como os experimentos de expansão térmica, que poderiam determinar alterações estruturais da rede. Em posse de  $\alpha$  e  $c_P$ , seria possível calcular o parâmetro de Grüneisen para este sistema. Outro aspecto de relevância seria o cálculo de GR na transição de fase quântica superfluido-sólido dos isótopos de hélio.

---

## 9 Apêndice 1: Operadores criação e destruição

Neste apêndice, baseado na referência [68], uma introdução ao aparecimento dos operadores criação e destruição será apresentada. Tais operadores surgem com o intuito de facilitar o tratamento de problemas de muitos corpos, como é o caso do hamiltoniano de Hubbard. Posteriormente, a teoria será utilizada no exemplo canônico do oscilador harmônico.

Essencialmente, a teoria quântica de um corpo é apropriada para descrever o comportamento de um elétron. Com este formalismo, é possível resolver problemas como a partícula em uma caixa, barreiras de potencial, o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio. Também é possível utilizar este tratamento em problemas com fraca interação entre elétrons, nos quais a teoria de perturbações pode ser utilizada. Entretanto, no caso da correlação eletrônica, escrever um potencial que torne a equação de Schrödinger torna-se inviável. Neste caso, faz-se uso da teoria de muitos corpos, ou segunda quantização, na qual a descrição do problema por operadores substitui a descrição por funções de onda. Essencialmente, o tratamento passa de um número finito de graus de liberdade para um número infinito [68].

É possível definir os operadores criação e destruição partindo da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico quântico [69]. No caso deste problema, é comum na literatura que o operador criação receba o nome de elevador, enquanto o destruição é chamado de abaixador. Isto se dá pelo fato de que o primeiro adiciona um *quantum* de energia ao sistema, enquanto o segundo retira este *quantum*. No caso do hamiltoniano de Hubbard, estes operadores atuam sobre estados eletrônicos, criando ou destruindo tais estados.

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x), \quad (36)$$

onde  $\hbar$  representa a constante de Plank sobre  $2\pi$ ,  $x$  é a coordenada da posição,  $m$  a massa do oscilador,  $\omega$  sua frequência e  $E$  sua auto-energia. Tomando as substituições:

$$p = -\sqrt{\frac{\hbar^2}{m\omega}} \frac{d}{dx}, \quad (37)$$

e

$$q = \sqrt{m\omega} x, \quad (38)$$

o hamiltoniano da Eq. 36 pode ser reescrito da forma:

$$H = \frac{1}{2} \omega (p^2 + q^2). \quad (39)$$

Os operadores criação ( $a^\dagger$ ) e destruição ( $a$ ) são definidos a partir dos operadores  $p$  e  $q$ :

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (q + ip), \quad (40)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (q - ip), \quad (41)$$

onde  $i$  representa a unidade imaginária.

## 9.1 Relação de comutação

A seguir, segue o cálculo das relações de comutação envolvendo os operadores criação e destruição:

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2}[q + ip, q - ip] = \frac{1}{2}([q, q] + [q, -ip] + [ip, q] - [ip, ip]). \quad (42)$$

Tendo em mente as seguintes relações entre operadores [69]:

$$[A, A] = 0, \quad (43)$$

$$[A, B] = -[B, A], \quad (44)$$

$$[q, p] = i, \quad (45)$$

é possível escrever a Eq. 42 como:

$$[a, a^\dagger] = \frac{1}{2}([q, -ip] + [ip, q]) = \frac{i}{2}(-[q, p] + [p, q]) = -i[q, p] = -i^2 = 1. \quad (46)$$

## 10 Apêndice 2: Efeitos da expansão térmica na piroeletricidade

No Trabalho de Conclusão do Curso do mestrando [46], o coeficiente piroelétrico foi medido para alguns dos condutores moleculares apresentados nesta dissertação. Entretanto, naquele momento, efeitos de expansão térmica para a obtenção do coeficiente piroelétrico foram negligenciados. Neste apêndice serão desenvolvidos os cálculos para a aplicação dos efeitos da expansão térmica dos sistemas no coeficiente piroelétrico. Inicialmente, considera-se que duas medições são realizadas em momentos distintos, e dois pares de pontos  $(T_1, i(T)_1)$  e  $(T_2, i(T)_2)$  são tomados, com a taxa de variação da temperatura constante. De acordo com a Eq. 17, obtém-se os coeficientes piroelétricos:

$$p(T_1) = \frac{i(T_1)}{A(T_1) \frac{dT}{dt}}, \quad (47)$$

$$p(T_2) = \frac{i(T_2)}{A(T_2) \frac{dT}{dt}}. \quad (48)$$

Em função destes parâmetros, a variação do coeficiente piroelétrico  $\Delta p^0$ , considerando  $A(T_1) = A(T_2)$  é:

$$\Delta p^0 = p_2 - p_1 = \frac{i(T_2) - i(T_1)}{A(T_1) \frac{dT}{dt}}. \quad (49)$$

Uma vez que  $A(T_1) \neq A(T_2)$ , mais cuidado deve ser tomado no cálculo de  $\Delta p$ :

$$\Delta p = \frac{i(T_2)}{A(T_2) \frac{dT}{dt}} - \frac{i(T_1)}{A(T_1) \frac{dT}{dt}} \quad (50)$$

A diferença entre as áreas é bem conhecida da Física Básica [18] como  $A(T_2) = A(T_1)(1 + \alpha \Delta T)$ , onde  $\alpha$  representa o coeficiente de expansão térmica superficial e  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Substituindo este termo na Eq. 50 e efetuando os cálculos, obtém-se:

$$\Delta p = \frac{\Delta p^0}{1 + \alpha \Delta T} - \frac{i(T_1) \alpha \Delta T}{A(T_1) \frac{dT}{dt} (1 + \alpha \Delta T)} \quad (51)$$

Ainda nota-se que no limite em que  $\alpha$  tende a zero, a Eq. 49 é recuperada, ou seja,  $\Delta p = \Delta p^0$ .



## 11 Apêndice 3: Cálculo do parâmetro de Grüneisen sob pressão

Existem várias maneiras de se definir o parâmetro de Grüneisen, entre elas, podemos escrever  $\Gamma$  como [70]:

$$\Gamma = V \left( \frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = V \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}, \quad (52)$$

onde  $V$ ,  $U$ ,  $P$  e  $T$  representam respectivamente volume, energia interna, pressão e temperatura. Das relações termodinâmicas [17], sabe-se que  $U = TS$ , onde  $S$  é a entropia, de modo que o termo no denominador da Eq. 52 pode ser reescrito como:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial TS}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (53)$$

Para manipular o termo no numerador da Eq. 52 é necessário tomar as relações bem conhecidas dos diferenciais exatos:

$$\left( \frac{y}{x} \right)_z \cdot \left( \frac{z}{y} \right)_x \cdot \left( \frac{x}{z} \right)_y = -1, \quad (54)$$

e

$$\left( \frac{y}{x} \right)_z = - \left( \frac{x}{y} \right)_z, \quad (55)$$

além da relação de Maxwell [17]:

$$\left( \frac{S}{P} \right)_T = \left( \frac{V}{T} \right)_P. \quad (56)$$

Com estas relações, o numerador da Eq. 52 pode ser reescrito:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (57)$$

Uma vez que o volume e a pressão são variáveis conjugadas, a Eq. 52 se torna:

$$\Gamma \propto \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}, \quad (58)$$

utilizada na determinação do parâmetro de Grüneisen a partir da entropia, em função da temperatura e pressão, conforme definido no capítulo 6.

## 12 Participação em eventos científicos

- 03 à 08 de Agosto de 2014: Participação na Gordon Conference: Conductivity and Magnetism in Molecular Conductors, realizada em Lewiston, Maine, EUA.
  - 15 à 31 de Julho de 2015: Participação na Escola de Inverno do IFGW: Fenômenos Emergentes em Magnetismo e Supercondutividade.
-

## 13 Publicações

Durante meu trabalho de mestrado foram publicados os seguintes artigos de divulgação científica:

- As Propriedades da Matéria que Vêm do Frio: P. Menegasso, M. de Souza, *Ciência Hoje* **314**, 28 (2014).
- A Teoria da Relatividade: P. Menegasso, A. Seridonio, M. de Souza, *Ciência Hoje* **332**, 32 (2015) (Capa da revista).

Não diretamente relacionado ao meu tema de pesquisa, participei da elaboração de um trabalho que explora a conexão entre a mecânica de fluidos e a teoria cinética dos gases, que foi aceito para publicação na *Revista Brasileira do Ensino de Física*, em data ainda não definida.

O *paper* do qual os resultados do cálculo do parâmetro de Grüneisen fazem parte foi submetido para publicação e encontra-se disponível no Arxiv (<http://arxiv.org/abs/1601.00666>).

Os resultados e a teoria de magnetoelasticidade nos TMs também foram submetidos para publicação.

---

## Referências

- [1] H. K. Onnes, Proc. R. Netherlands Acad. Arts. Sci. **11** 168 (1909).
  - [2] D. Delft, P. Kes, Phys. Today **38** 43 (2010).
  - [3] P. Kapitza, Nature **141** 74 (1938).
  - [4] K. Davis, Phys. Rev. Lett. **75** 3969 (1995).
  - [5] F. Steglich Phys. Rev. Lett. **43** 1892 (1979).
  - [6] J. Bednorz, K. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
  - [7] D. Jérôme, Jour. Phys. Lett. **41** L95 (1982).
  - [8] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Taylor and Francis, Segunda Edição, Bristol (1990).
  - [9] M. Dressel, Naturwissenschaften, **94** (2007).
  - [10] M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, and M. Lang, Phys. Rev. Lett. **101** 216403 (2008).
  - [11] S. Roth, D. Carrol, One-Dimensional Metals, Wiley-VCH (2004).
  - [12] U. Bunz., Angewandte Chemie **106** 1127 (1994)
  - [13] L. Landau, E. Lifshitz, Theoretical Physics Vol. 7, (1984).
  - [14] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, 8ª Edição, LTC (2006).
  - [15] B. Köhler, E. Rose, M. Dumm, G. Untereiner, and M. Dressel, Phys. Rev. B **84** 035124 (2011).
  - [16] S. Mukherjee, Applied Mineralogy: Applications in Industry and Environment, Springer (2012).
  - [17] F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, 2<sup>nd</sup> Edition, Waveland press (2009).
  - [18] P. A. Tipler, G. Mosca, Física para cientistas e engenheiros, 6ª Edição, LTC (2011).
  - [19] F. Nad, P. Monceau, J. Phys. Soc. Japan, **75** 051005 (2006).
  - [20] N. W. Aschcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing, Estados Unidos (1976).
  - [21] C. Kittel, Thermal Physics, Freeman and Company, Estados Unidos (1980).
  - [22] H. Javadi, R. Laversanne, A. Epstein, Phys. Rev. B **37**, 4280(R) (1988).
  - [23] N. Toyota, M. lang, J. Müller, Low-Dimensional Molecular Metals, Springer (2007).
  - [24] G. Kotliar, D. Vollhardt, Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory, Phys. Today **30** 53 (2004).
  - [25] L. Montgomery, In Organic Conductors, Fundamentals and Applications, Ed. M. Dekker, New York (1994).
  - [26] G. Giovannetti, *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 205146 (2012).
  - [27] G. Giovannetti, *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 125130 (2015).
-

- [28] M. Lines, A. Glass, Principles and application of ferroelectrics and correlated materials, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [29] H. Schmid, Int. J. Magn. **4**, 337 (1973).
- [30] E. Ascher, H. Reider, H. Schmid, H. Stössel, J. Appl. Phys. **37**, 1404 (1966).
- [31] W. Eerenstein, N. Mathur, J. Scott, Nature **442** 759 (2006).
- [32] F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa, T. Nakamura, Phys. Rev. B **84** 115140 (2011).
- [33] S. B. Lang, Sourcebook of pyroelectricity, Gordon & Breach Science, London (1974).
- [34] W. Thomson, Phil. Mag. **5** 427-442 (1878).
- [35] S. Lang, Physics Today **10** 5 (2005).
- [36] <http://spectrum.ieee.org/biomedical/diagnostics/physics-projects-deflate-for-lack-of-helium3>, acessado em 18 de janeiro de 2016.
- [37] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, M. Masino, Crystals **2**, 2 528 (2012).
- [38] F. Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, Springer-Verlag, Terceira Edição, Berlin Heidelberg (2007).
- [39] J. Tuoriniemi, Nature Phys **12**, 11 (2016).
- [40] B. Gallois, Phd Thesis, Universidade de Bordeaux, França (1987).
- [41] D. Chasseau, J. Gaultier, J. Miane, C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, J. Fabre, L. Giral, J. Phys. Coll. **44**, C3 1223 (1983).
- [42] K. Furukawa, T. Hara, T. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan **74**, 3288 (2005).
- [43] M. de Souza, J.-P. Pouget, J. Phys.: Condens. Matter **25** 343201 (2013).
- [44] T. Ishiguro, K. Yamaji, Organic Superconductors, Ed. Springer, Berlin (1990).
- [45] S. Brazovskii, Ferroelectricity and Charge Ordering in Quasi One-Dimensional Organic Conductors, Springer series in Physics (2006).
- [46] P. Menegasso, M. de Souza (Orientador), trabalho de conclusão de curso, Unesp-Rio Claro (2012).
- [47] C. Catalan, App. Phys. Lett. **88**, 102902 (2006).
- [48] H. Sachio, *et al.*, Nature Comm. **3**, 1308 (2012).
- [49] M. de Souza, L. Bartosh, J. Phys.: Cond. Matt. **27**, 053203 (2015).
- [50] K. Kanoda, Hyperfine Interact, **104**, 235 (2011).
- [51] A. Kawamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, Phys. Tev. B **57**, 14140 (1997).
- [52] S. Yamashita, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Measato, G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [53] J. Wosnitzer, Studies of High Temperature Superconductors vol 34, Nova Science Publishers, New York (2000).
- [54] L. Balents, Nature **464**, 199 (2010).
- [55] D. Bason, A. Chubukov, Nature Physics **7**, 272 (2011).
-

- 
- [56] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. Schlueter, A. Kini, T. Sasaki, Phys. Rev. B **92** 227001 (2004).
- [57] W. Fairbank; C. Kellers, Proceedings of a conference in critical phenomena, Washington (1965).
- [58] R. McCarty, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 2, No. 4 (1973).
- [59] J. Niemela; R. Donnelly, Journal of Low Temperature Physics, **98** (1995).
- [60] R. Hill; O. Lounasmaa, Phil. Mag. **2**, 145 (1957).
- [61] H. Kramers; J. Wasscher; C. Gorter, Physica **18**, 329 (1952).
- [62] P. Roach, Phys. Rev. **170**, 213 (1968).
- [63] D. Greywall, G. Ahlers, Phys. Rev. A **7**, 2145 (1973).
- [64] M. de Souza, P. Menegasso, R. Paupitz, A. Seridônio, R. Lagos, arXiv:1601.00666 (2016).
- [65] L. Zho, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **91**, 066404 (2003).
- [66] L. Barthosch, M. de Souza, M. Lang, Phys. Rev. Lett. **104**, 245701 (2010).
- [67] L. Tisza, Phys. Rev. **72**, 838 (1947).
- [68] Introduction to Many-Body Physics, Rutgers University (2015).
- [69] C. Cohen Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, Quantum Mechanics, Wiley (1977).
- [70] P. Harris, L. Avrami, Some Physics of the Grüneisen Parameter, Dover (1972).
-

## 14 Bibliografia fundamental

- *Solid State Physics*, N. W. Ashcroft, N. David Mermin, Saunders College Publishing, Estados Unidos, 1976.
  - *Quantum Theory of Solids*, R. E. Peierls, Clarendon Press, Primeira Edição, Oxford, 1955.
  - *Metal-Insulator Transitions*, N. F. Mott, Taylor and Francis, Segunda Edição, Bristol, 1990.
  - *Principles and application of ferroelectrics and correlated materials*, M.E. Lines, A.M. Glass, Clarendon Press, Oxford, 1977.
  - *One-Dimensional Metals*, S. Roth, D. Carroll, Segunda Edição, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
  - *Matter and Methods at Low Temperatures*, F. Pobell, Springer-Verlag, Terceira Edição, Berlin Heidelberg, 2007.
-

## 15 Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a força, coragem, determinação e inspiração que me foram dadas durante todo o período desse projeto.

Gostaria de enfatizar que seria impossível concluir este trabalho sem o apoio e dedicação do Prof. Mariano de Souza. Não tenho palavras para agradecer ao Prof. Mariano pelo apoio e orientação, que transcenderam o limite de assuntos acadêmicos e se estenderam à vida de maneira geral. Jamais tive uma dúvida científica não respondida, jamais fui pressionado por resultados ou jamais fui para o laboratório por obrigação, ao contrário, fui por prazer, pois esses quatro anos no grupo do Prof. Mariano fizeram parte da época mais feliz da minha vida. Fico orgulhoso em dizer que considero o Prof. Mariano como um pai.

Agradeço imensamente a meus pais, Eliana e Paulo, e a minha irmã Camila pelo apoio em momentos difíceis da minha vida. Também agradeço pelos mesmos motivos a minha noiva Tamires e toda sua família, que também me acolheram como um filho.

Agradeço aos meus amigos Lucas Squillante, Cesar Sonogo e Isabela Maietto por todo o apoio nas questões do lab, sobretudo nos meses finais do meu projeto. Foram muitos experimentos, discussões e exercícios, bem como alguns almoços. O tempo que passei com vocês fazendo Física é exatamente aquilo que se encaixa na definição de felicidade.

Agradeço aos Profs. Roberto Eugênio Lagos, Ricardo Paupitz, Francisco Santos, Edson Denis Leonel, Edson José Vasquez, Tadashi Yokoyama, Ricardo Egydio e Eugênio Ramos pelas discussões e pelo conhecimento que me proporcionaram desde os tempos da minha graduação em Rio Claro. Também agradeço ao Prof. Agnaldo Freschi por sempre colaborar nas frentes de pesquisa.

Agradeço também aos professores que aceitaram fazer parte da minha banca de mestrado e também na banca de qualificação, Ricardo Paupitz, Ricardo Urbano, Raquel Ribeiro, Lucio Costa, Alexandre Mesquita e Ricardo Egydio.

---