

Annex A: CAPES FINES DE MMO EN FORMA DE SALS CT

En aquest annex es descriuran els resultats obtinguts en utilitzar sals de CT com a precursors. Aquestes sals han estat: TTF-CA, TTF-[Ni(dmit)₂]₂, Ni(dmit)₂, TMTSF-TCNQ i NMP-TCNQ.

A.1 Introducció

A.1.1 Sals CT de TTF

Alguns dels complexos de CT formats per cadenes alternades de D i A exhibeixen una inusual transició de fase anomenada transició neutre (N) -iònica (I) [1] que es manifesta amb un canvi en δ i amb una distorsió deguda a la formació de dímers (D⁺A⁻) al llarg de l'eix d'apilament de la fase iònica. El TTF-CA és un compost de CT derivat del TTF format per una molècula donadora, TTF, i una acceptora, CA, que exhibeix una N-I. La fase estable del compost a pressió atmosfèrica i a temperatura ambient és la N on les molècules de TTF i CA formen apilaments alternats. A $T_{N-I} = 81$ K, el sistema esdevé iònic: δ passa de 0.3 a la fase N [2, 3, 4] a 0.7 a la fase I [5]. Aquesta transformació electrònica va acompanyada d'una transformació estructural: grup espacial a la fase neutre P12₁/n1 i a la fase iònica P1n1 [6]. Per tal d'obtenir la fase I és necessari aplicar pressió a temperatura ambient o disminuir $T < 80$ K a pressió atmosfèrica [7].

Com s'ha discutit en els capítols anteriors per tal d'evitar la transició de Peierls s'intenta augmentar la dimensionalitat dels compostos. Això s'aconsegueix amb el [M(dmit)₂]ⁿ⁻ (M és un metall de transició), molècules planes amb 10 àtoms de sofre a la perifèria i un sistema π deslocalitzat. El TTF-[Ni(dmit)₂]₂ [8] és un compost de valència mixta derivat del TTF on les molècules de TTF i Ni(dmit)₂ formen apilaments segregats al llarg de l'eix *b* [9]. La presència de fortes interaccions S...S entre els apilaments li confereix un caràcter quasi-3D. La σ (300 K) és elevada, de l'ordre de 300 Scm⁻¹ ($\delta \approx 0.8$). Sota pressió hidrostàtica ($p = 7$ kbar) presenta un comportament superconductor amb $T_c = 1.62$ K [10].

A.1.2 Sals CT de TCNQ

El TCNQ forma sals de CT estables amb donadors orgànics [11] i inorgànics [12] alguns d'ells exhibint un comportament metàl·lic o semiconductor, com per exemple el TTF-TCNQ [13] o el TMTSF-TCNQ [14, 15]. El complex de CT TMTSF-TCNQ està format per un donador, TMTSF, i un acceptor, TCNQ, i presenta dues estructures cristal·lines diferents: l'estructura "red" i l'estructura "black". A l'estructura "red" les molècules de TMTSF i TCNQ es col·loquen de manera alternada als apilaments presentant un comportament semiconductor amb $\sigma \approx 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (300 K) [16]. En canvi, en l'estructura "black" les molècules es col·loquen de forma segregada i determinen un comportament metàl·lic amb $\sigma > 800 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (300 K) [16], valor comparable amb els millors conductors orgànics coneguts [17, 18, 19] i amb transició metall-aïllant a 57 K [16]. L'apilament de les molècules de TMTSF en aquesta estructura és molt similar al TTF del TTF-TCNQ, excepte un lleuger desplaçament del TCNQ degut a la presència dels grups metils [15]. El δ del TMTSF-TCNQ es pot determinar a partir del desplaçament de la vibració de l'enllaç $\text{C}\equiv\text{N}$ del TCNQ. A l'estructura "red" $\delta = 0.22$ [20] mentre que a l'estructura "black" $\delta = 0.42$ [15].

L'última sal derivada del TCNQ que s'exposarà és l'NMP-TCNQ, una sal de CT que exhibeix propietats elèctriques, amb $\sigma \approx 100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (300 K) [21].

A.2 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines ($0.5 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$) s'han preparat per evaporació en alt buit ($p < 10^{-6}$ mbar) a partir dels precursors en forma de pols microcristal·lina [22] en les condicions d'evaporació següents (Taula A.1):

Precursor	Substrats	T_S (K)	T_{rec} (K)	T_{evap} (K)
TTF-CA	halurs alcalins, vidre	300	-	~ 400
		273		
TTF-[Ni(dmit) ₂] ₂	halurs alcalins, Al ₂ O ₃ i Si ₃ N ₄	300	320	~ 570
		230	360	
		260		

Ni(dmit)₂	halurs alcalins	300	350	~ 570
		273		
		260		
		230		
TCNQ	halurs alcalins, Al ₂ O ₃	300	320	~ 470
		320		
TMTSF-TCNQ	halurs alcalins	300	320	~ 440
		320		
NMP-TCNQ	halurs alcalins, LB	300	320	~ 450
		320		

Taula A.1 Condicions experimentals de creixement.

A.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de sals de MMO

S'ha analitzat per FTIR la pols microcristal·lina dels precursors i les capes fines obtingudes. En tots els precursors excepte, el TMTSF-TCNQ, l'anàlisi de la capa fina no ha estat possible ja que les capes gairebé no absorbeixen radiació i per tant no apareixen pics a l'espectre. La pols microcristal·lina del TMTSF-TCNQ ha estat preparada mesclant pols microcristal·lina del TMTSF i del TCNQ en quantitats estaquiomètriques. A la Fig. A.1 (a) es mostra l'espectre dels microcristalls i de la capa fina. La capa presenta els modes de vibració principals del TMTSF i TCNQ. En la molècula de TCNQ neutre la $\nu_{C\equiv N}$ st apareix a 2223 cm^{-1} (Fig. A.1 (b)) [23] i a la sal de TMTSF-TCNQ apareix un doblet a 2224 cm^{-1} i a 2216 cm^{-1} indicant la coexistència del TCNQ neutre ($\delta = 0$) i del TCNQ ^{δ^-} amb una $\delta \approx 0.2$ [14], la qual cosa correspondria a la fase "red" del TMTSF-TCNQ [20].

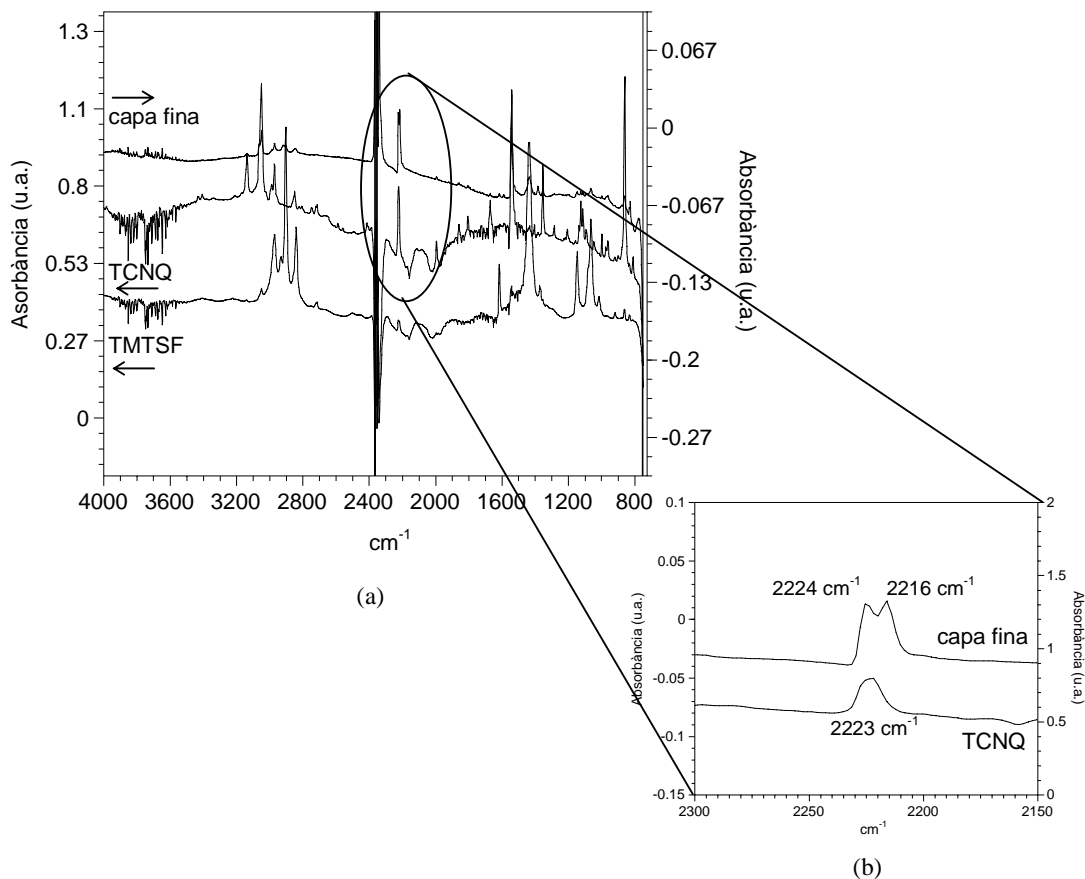


Fig. A.1 (a) Espectre FTIR del TMTSF-TCNQ en forma de capa fina i del TMTSF i TCNQ en forma de pols microcristal·lina (s'han mesurat els microcristalls per separat) i (b) detall de la regió $\nu_{C\equiv N}$.

A.4 Caracterització de capes fines de sals de MMO

A.4.1 Capes fines de TTF-CA

L'elevada pressió de vapor del TTF-CA en alt buit fa que no s'obtingui dipòsit a $T_S = 300$ K la qual cosa ha comportat la realització de dipòsits a baixa temperatura. A $T_S \sim 273$ K s'obté dipòsit però amorf. L'anàlisi mitjançant SEM d'aquestes capes sobre substrats de KCl (100) i vidre es mostra a la Fig. A.2 on s'observa que les capes estan formades per microcristalls de formes allargades distribuïts a l'atzar. En observar aquesta morfologia amb microcristalls ben definits, es podria pensar que les mostres presenten un cert grau de cristal·linitat, tot i que per XRD no s'ha observat. Així mateix no s'han pogut obtenir resultats amb XANES amb la idea d'observar la variació de l'estructura electrònica durant la transició N-I, ja que les capes sublimen totalment durant el procés de bombeig (~ 2 h) previ a la transferència de la mostra a la càmera de mesura.

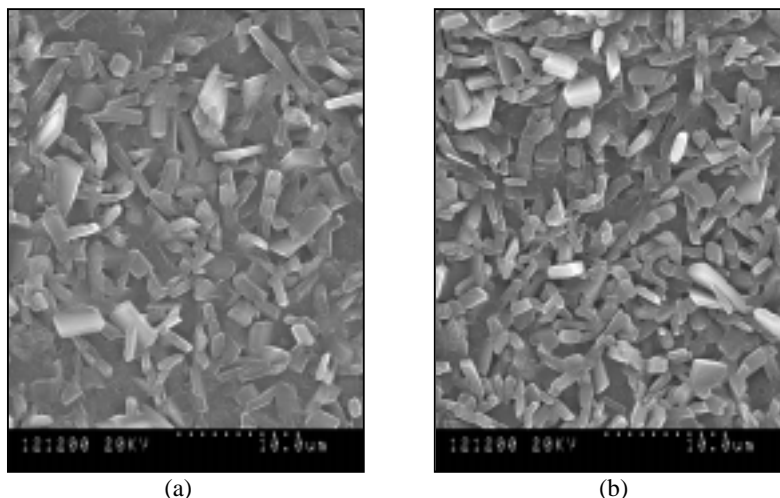


Fig. A.2 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TTF-CA crescuda sobre: (a) vidre i (b) KCl (100), $T_S \sim 273$ K.

A.4.2 Capes fines de Ni(dmit)₂ i TTF-[Ni(dmit)₂]₂

A l'igual que pel TTF-CA, es van preparar capes fines de Ni(dmit)₂ a $T_S = 300$ K però no es va obtenir dipòsit. Per tant, es van realitzar evaporacions a baixa temperatura. A $T_S \sim 273$ K tampoc s'obté dipòsit però a $T_S \sim 230$ K sí. L'anàlisi XRD mostra però, que les capes són amorfes. Es va augmentar T_S a ~ 260 K i realitzar un recuit a $T_{rec} = 350$ K. Aquests resultats negatius són un xic decebedors, ja que s'esperava poder obtenir capes amb de certa qualitat pel fet de que les molècules de Ni(dmit)₂ són perfectament planes (tot i que no existeixen en estat neutre).

A la Fig. A.3 es mostren dues imatges SEM de la superfície de dues capes de Ni(dmit)₂ crescudes sobre NaCl (100) a $T_S \sim 230$ K i $T_S \sim 260$ K- $T_{rec} = 350$ K. A $T_S \sim 230$ K (Fig. A.3 (a)) la capa està formada per microcristalls de mides molt reduïdes distribuïts per tota la superfície del substrat. En canvi, en augmentar T_S i realitzar un recuit posterior (Fig. A.3 (b)), els microcristalls formen agregats i augmenta la mida mitjana d'aquests. L'inconvenient de realitzar un recuit posterior és la sublimació del material que forma la capa, per aquest motiu en aquestes condicions de creixement la capa no és contínua.

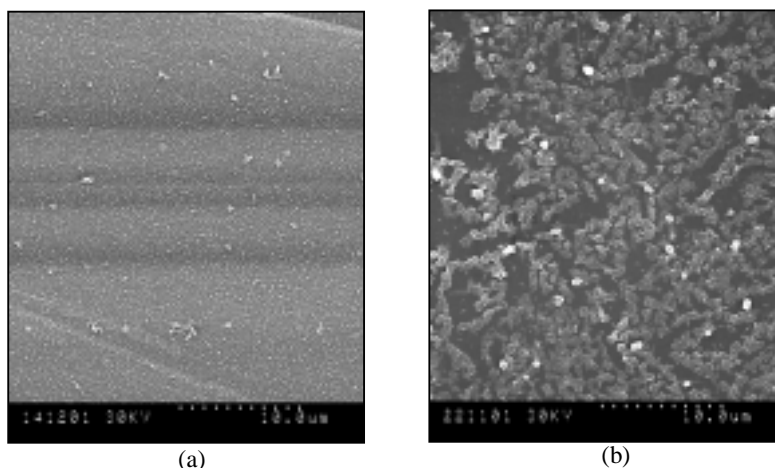


Fig. A.3 Imatges SEM de la superfície d'una capa de Ni(dmit)_2 preparada sobre NaCl (100) : (a) $T_S \sim 230$ K i (b) $T_S \sim 260$ K- $T_{\text{rec}} = 350$ K.

Les condicions d'evaporació utilitzades per obtenir capes fines de $\text{TTF-[Ni(dmit)}_2\text{)]}_2$ foren similars a les utilitzades per la molècula de Ni(dmit)_2 . Primerament es va realitzar l'evaporació a 300 K però no es va obtenir dipòsit. A $T_S \sim 230$ K, $T_S \sim 230$ K- $T_{\text{rec}} = 320$ K i a $T_S \sim 260$ K- $T_{\text{rec}} = 360$ K s'obté dipòsit però són amorfs. A la Fig. A.4 es mostren dues imatges SEM de la superfície d'una capa de $\text{TTF-[Ni(dmit)}_2\text{)]}_2$ sobre KBr (100) on s'observa que les capes són contínues i estan formades per microcristalls de mides reduïdes amb alguns microcristalls de mides més grans distribuïts per la matriu. A causa de la diferència de T_{evap} del TTF i del Ni(dmit)_2 és d'esperar que les capes obtingudes no siguin estaquiomètriques tot i que no s'ha determinat[†] [24].

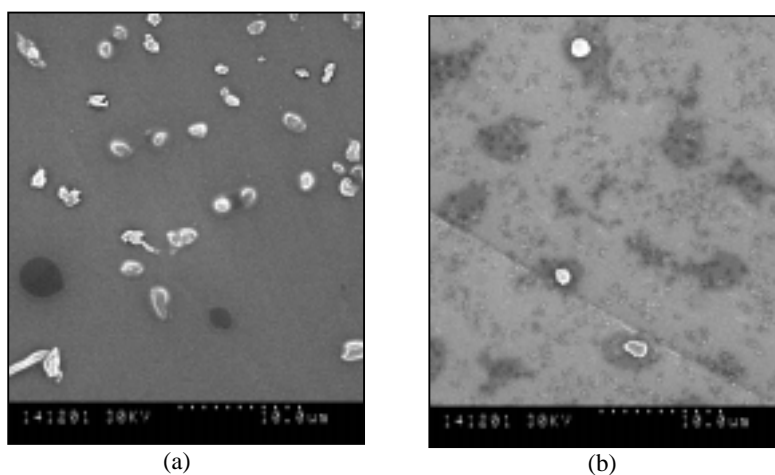
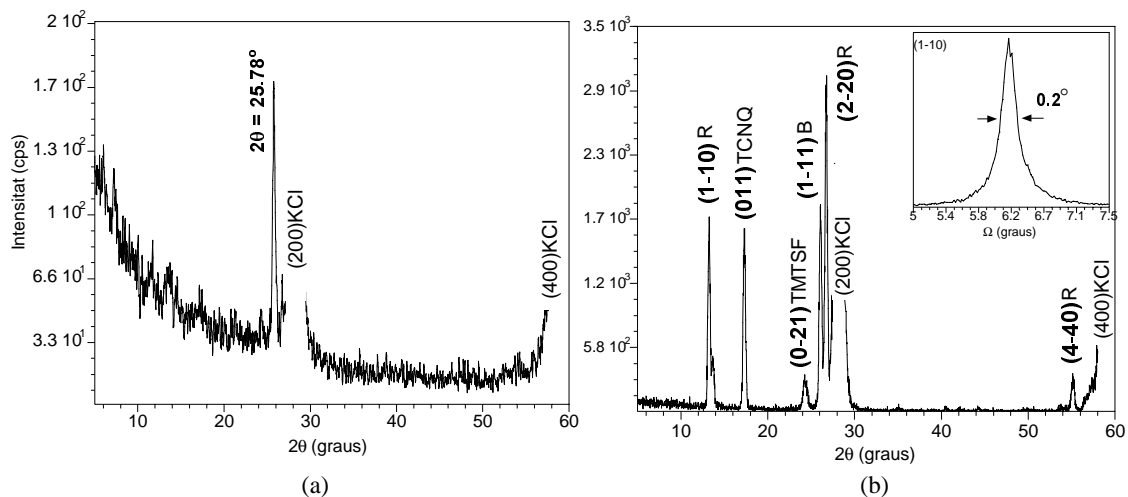


Fig. A.4 Imatges SEM de la superfície d'una capa de $\text{TTF-[Ni(dmit)}_2\text{)]}_2$ preparada sobre KBr (100) : (a) $T_S \sim 230$ K- $T_{\text{rec}} = 320$ K i (b) $T_S \sim 260$ K- $T_{\text{rec}} = 360$ K.

[†] Les T_{evap} del TTF i Ni(dmit)_2 són ~ 373 K i ~ 573 K, respectivament [24].

A.4.3 Capes fines de TMTSF-TCNQ

S'han preparat capes fines de TMTSF-TCNQ sobre substrats de tipus halur alcalí. Quan s'utilitza el KCl (100) a $T_S = 300$ K (Fig. A.5 (a)) la caracterització XRD mostra que apareix una reflexió de baixa intensitat a $2\theta = 25.78^\circ$ que no es pot indexar a cap de les fases conegudes del compost ni al TMTSF ni al TCNQ neutres. A $T_S = 320$ K (Fig. A.5 (b)) apareixen pics corresponents a: (i) fase "red" ($2\theta = 13.25^\circ$, pla (1-10), i els seus homòlegs a 26.73° i $55,08^\circ$), $\Delta\Omega_{(1-10)} \approx 0.2^\circ$, (ii) fase black" ($2\theta = 26.08^\circ$, pla (1-11)), (iii) TCNQ neutre ($2\theta = 17.29^\circ$, que es podria assignar al pla (011) per proximitat en 2θ , tot i que està desplaçat, 2θ teòric = 17.47°) i (iv) TMTSF neutre ($2\theta = 24.3^\circ$, pla (0-21)) [25]. A $T_S = T_{rec} = 320$ K (Fig. A.5 (c)) apareixen els mateixos pics al difractograma però augmenta lleugerament el grau de cristal·linitat de les capes tot i que $\Delta\Omega_{(1-10)} \approx 0.4^\circ$. Quan el substrat és KBr (100), a $T_S = 300$ K (Fig. A.6 (a)) el difractograma mostra: (i) el pla (1-10) de la fase "red", (ii) el (011) del TCNQ neutre, (iii) el (0-21) del TMTSF i (iv) un pic a $2\theta = 7.25^\circ$ que no s'ha pogut assignar. A $T_S = 320$ K i a $T_S = T_{rec} = 320$ K (Fig. A.6 (b) i (c)) desapareix la reflexió a 7.25° i es mantenen les altres dues. A $T_S = 320$ K $\Delta\Omega_{(1-10)} \approx 0.4^\circ$ i a $T_S = T_{rec} = 320$ K $\Delta\Omega_{(1-10)} \approx 0.3^\circ$. I finalment, quan el substrat és NaCl (100), a les diferents temperatures de creixement, els difractogrames són similars als del KCl (100) i apareixen a més a més la reflexió (20-4) del TCNQ neutre. $\Delta\Omega_{(1-10)} \approx 0.3^\circ$ pels dos tractaments tèrmics.



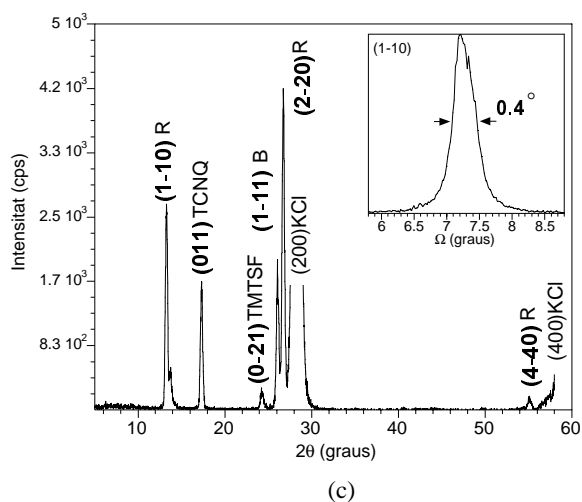


Fig. A.5 Difractogrames d'una capa de TMTSF-TCNQ sobre KCl (100): (a) $T_S = 300$ K, (b) $T_S = 320$ K i (c) $T_S = T_{rec} = 320$ K. R i B corresponen a les fases "red" i "black", respectivament.

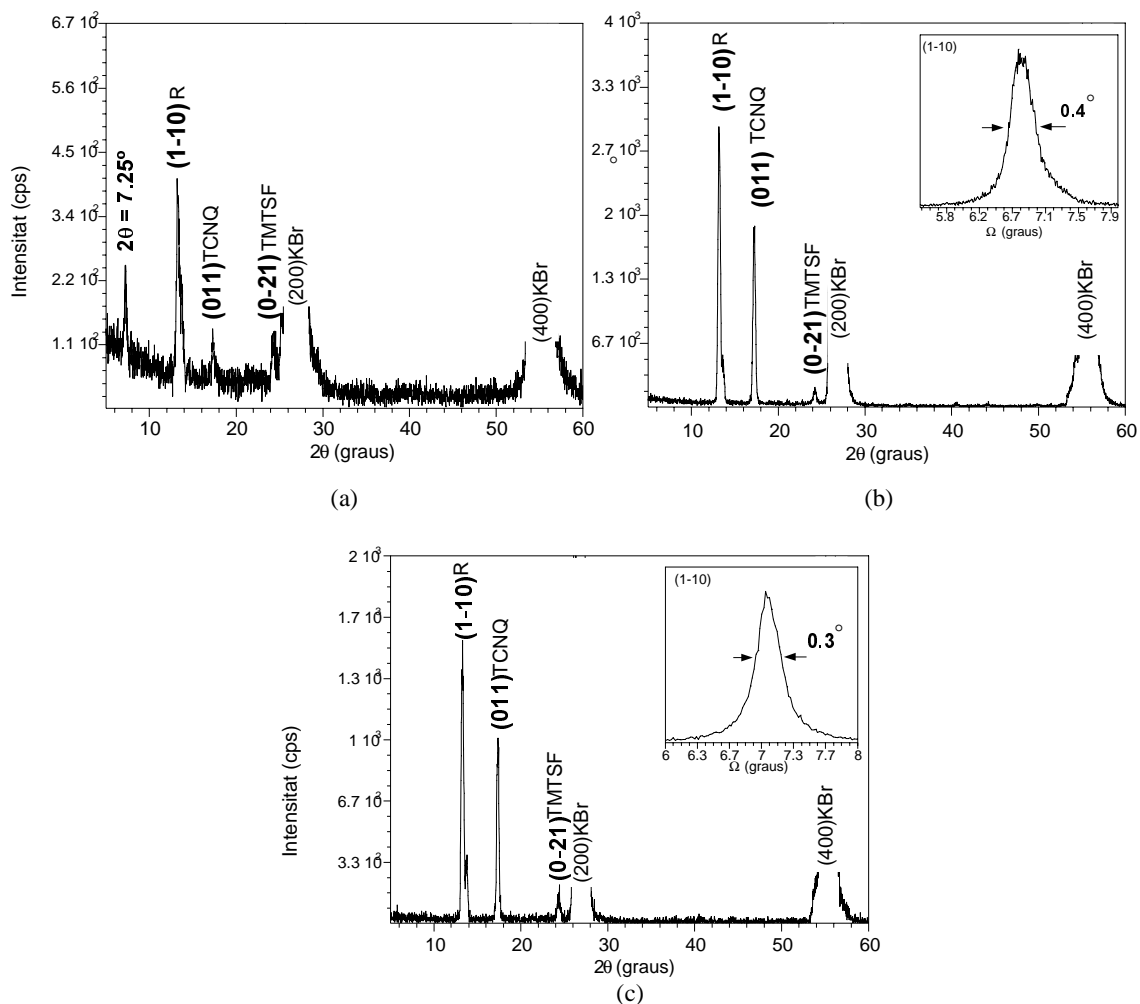


Fig. A.6 Difractogrames d'una capa fina de TMTSF-TCNQ crescuda sobre KBr (100): (a) $T_S = 300$ K, (b) $T_S = 320$ K i (c) $T_S = T_{rec} = 320$ K. R i B corresponen a les fases "red" i "black", respectivament.

A.4.4 Capes fines d’NMP-TCNQ

Les capes fines d’NMP-TCNQ obtingudes sobre diferents substrats i a diverses condicions ($T_S = 300$ K, 320 K i a $T_S = T_{rec} = 320$ K sobre substrats de tipus halur alcalí i $T_S = 300$ K per substrats de tipus LB) són amorfes. L’interès en aquest material es centrava en l’estudi de la seva estructura electrònica, en la línia d’un treball fet en capes fines de TTF-TCNQ [26]. Podria ser que aquest compost no es pugui preparar per sublimació, ja que no existeix l’NMP neutre.

-
- [1] J. B. Torrance, J. E. Vasquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 253 (1981)
- [2] C. S. Jacobsen, J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.* **78**, 112 (1983)
- [3] Y. Tokura i col., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 199 (1985)
- [4] C. Katan i col., *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1996)
- [5] A. Girlando, F. Marzola, C. Pecile, J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.* **79**, 1075 (1983)
- [6] M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, N. Karl, *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1995)
- [7] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, S. J. La Placa, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1747 (1981)
- [8] M. Bousseau, L. Valade, M. F. Bruniquel, P. Cassoux, M. Garbaskas, L. Interrante, J. Kasper, *Nouv. J. Chim.* **8**, 3 (1984)
- [9] M. Bousseau, L. Valade, J. P. Legros, P. Cassoux, M. Garbaskas, L. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1908 (1986)
- [10] L. Brossard, M. Ribault, M. Bousseau, L. Valade, P. Cassoux, *C. R. Chim. Paris, Ser 2* **302**, 205 (1986)
- [11] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3374 (1962)
- [12] A. M. Bond, S. Fletcher, P. G. Symons, *Analyst* **123**, 1891 (1998)
- [13] E. M. Conwell, “*Semiconductors and Semimetals, Highly Conducting Quasi-one-dimensional Organic Crystals*”, Ed. E. Conwell, Academic Press, London (1988)
- [14] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B38**, 1193 (1982)

- [15] K. Bechgaard, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B33**, 417 (1977)
- [16] K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *Chem. Comm.* 937 (1974)
- [17] J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973)
- [18] . B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973)
- [19] J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Tetrahedron Letters* 2553 (1973)
- [20] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2442 (1981)
- [21] L. R. Melby, *Can. J. Chem.* **43**, 1448 (1965)
- [22] La pols microcristal·lina recristal·litzada del TTF-CA, TMTSF-TCNQ i NMP-TCNQ ha estat sintetitzada al “*Laboratoire Sciences Moléculaires aux Interfaces*”, a Nantes, el Ni(dmit)₂ i TTF-[Ni(dmit)₂]₂ al “*Laboratoire de Chimie de Coordination*” associat a la Universitat Paul Sabatier, a Toulouse
- [23] C. Benoit, M. Galtier, A. Montaner, J. Deumie, H. Robert, J. M. Fabre, *Solid State Commun.* **20**, 257 (1976)
- [24] Tesi doctoral H. Casellas, “Films minces et nanofils de matériaux moléculaires conducteurs et magnétiques”, Universitat de Toulouse (2002)
- [25] La simulació dels difractogrames es porta a terme mitjançant el programa Cerius 2.1
- [26] C. Rojas, J. Caro, M. Grioni, J. Fraxedas, *Surf. Sci.* **482-485**, 546 (2001)

Annex B: CAPES FINES DE *p*-NPNN i TTTA

B.1 Introducció

Paral·lelament al desenvolupament i a l'estudi dels compostos orgànics conductors i superconductors, durant la dècada dels 80 es desencadenà un interès creixent en l'obtenció de compostos orgànics amb propietats magnètiques [1]. D'entre aquestes propietats es poden destacar [2]: (i) aïllants elèctrics, (ii) baixa anisotropia magnètica, (iii) transparència, (iv) baix mòdul d'elasticitat, (v) funcionalitzabilitat (variació de les propietats magnètiques mitjançant petites modificacions en la seva composició molecular), (vi) processos de síntesi a baixa temperatura, en contraposició a la metodologia metal·lúrgica d'elevada temperatura utilitzada en l'obtenció dels materials magnètics clàssicament inorgànics, (vii) poc contaminants, (viii) biocompatibilitat i, (ix) efectes fotomagnètics.

Al 1991 M. Tamura i col. [3] descriuen l'observació d'una transició a un estat ferromagnètic de la fase β del radical *p*-nitrofenil nitronil nitròxid (*p*-NPNN) a $T_C = 0.6$ K, constituint el primer ferromanget purament orgànic. La major part dels materials moleculars magnètics purament orgànics són radicals derivats del 4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1*H*-imidazol-1-oxil-*N*-òxid (Fig. B.1), coneguts normalment amb el nom genèric de radicals α -nitronil aminoxil o α -nitronil nitròxid [4]. Les característiques més notables d'aquest tipus de radicals es poden resumir en [5]:

- i) l'orbital molecular en el que es distribueix l'electró desaparellat avarca principalment la unitat O-N-C-N-O, amb una geometria π , ja que està format per una combinació lineal d'orbitals atòmics tipus *p*.
- ii) la densitat de *spin* sobre els àtoms de N i O és positiva, mentre que la que posseeix l'àtom de C, en posició α és negativa. Quan el substituent (R) és un anell aromàtic, el signe de la densitat de *spin* sobre els àtoms s'alterna al passar d'un àtom al veí. Així mateix, els hidrògens metí·lics suporten una densitat de *spin* negativa [6].
- iii) la forta polarització de càrregues del grup NO, amb densitat de càrrega negativa sobre l'oxigen i positiva sobre el nitrogen, converteix a l'oxigen d'aquests grups en un fort acceptor de ponts d'hidrogen i afavoreix, també, les interaccions electrostàtiques amb àtoms amb densitat de càrrega positiva.

- iv) Aquest radical presenta una elevada estabilitat química i tèrmica permetent, a més a més, la funcionalització del substituent R sense alterar dràsticament les propietats electròniques.

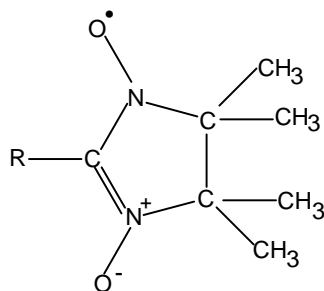


Fig. B.1 Radical α -nitronil nitròxid (R és el substituent).

El *p*-NPNN (Fig. B.2) és un radical derivat del α -nitronil nitròxid on el substituent R és un anell nitrofenil. El grup NO_2 d'aquest anell presenta una forta polarització de càrregues, negativa i positiva sobre l'oxigen i el nitrogen, respectivament [7]. Aquest compost presenta en estat sòlid el fenòmen de polimorfisme havent-se descrit, fins al moment, quatre fases cristal·logràfiques diferents anomenades: α , β , γ i δ (o β_{H}) [8, 9]. Cada una de les fases cristal·logràfiques del *p*-NPNN presenta un comportament magnètic diferent. Així, la fase β (més estable termodinàmicament [10]) presenta a baixes temperatures interaccions intermoleculares ferromagnètiques febles, passant a un estat ferromagnètic ordenat a $T_{\text{C}} = 0.6 \text{ K}$ [3]. La fase γ presenta interaccions ferromagnètiques dèbils en una dimensió, però acaba ordenant-se antiferromagnèticament a $T_{\text{N}} = 0.65 \text{ K}$ [10]. Les fases α i δ , que són metaestables, són paramagnètiques [11]. El fet de que cada fase presenti un comportament magnètic diferent posa de manifest la influència de l'empaquetament molecular sobre les interaccions magnètiques intermoleculares dels radicals que formen el sòlid.

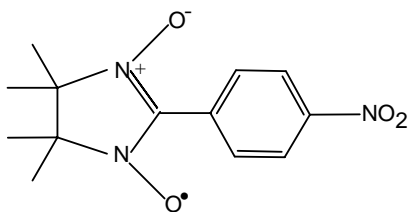


Fig. B.2 Radical *p*-NPNN

El TTTA (tritiatriazapentalenil) (Fig. B.3) és pla i cristal·litza en dues estructures diferents en funció de la temperatura: l'estructura a elevades temperatures és monoclínic [12] i a baixes temperatures és triclínic [13]. Aquest compost presenta histèresi tèrmica (T_c (fase triclínic) = 232 K i T_c (fase monoclínic) = 316 K) i biestabilitat a temperatura ambient. Aquesta biestabilitat s'ha atribuït a una transició estructural de primer ordre entre els radicals de la fase monoclínic que formen π -stacks i els dimers de la fase triclínic. La fase d'elevada temperatura presenta un ordenament antiferromagnètic al llarg de la direcció d'apilament. En canvi, la fase a baixa temperatura es diamagnètica [13].

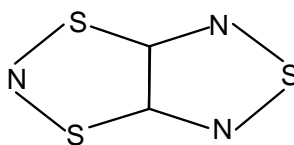


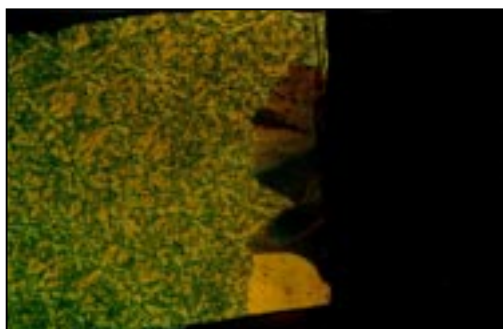
Fig. B.3 Estructura del TTTA.

B.2 Capes fines de *p*-NPNN

Un estudi complert sobre l'obtenció i caracterització de capes fines de *p*-NPNN es descriu a la tesi doctoral del Dr. J. Caro [14]. Les capes de *p*-NPNN crescudes sobre vidre i NaCl (100) cristal·litzen sempre en la fase monoclínic α , independentment de la fase utilitzada com a precursor. En condicions ambientals de pressió i temperatura, s'observa que la majoria de les capes amb un gruix superior a $\sim 1 \mu\text{m}$, manifesten un procés de transformació espontània des d'una morfologia esferulítica (α), cap a una de tipus fibrilar (β). La caracterització XRD de les capes totalment transformades mostren reflexions corresponents a la fase β del *p*-NPNN. En aquest annex es mostren els resultats de preparar capes fines de *p*-NPNN [15] per tal d'estudiar la velocitat de transformació longitudinal i lateral de les capes i realitzar mesures de les propietats magnètiques d'aquestes. A la Fig. B.4 es mostra una seqüència d'imatges de microscòpia òptica preses durant la transformació de la fase α (esferulítica) a la β (fibrilar), ($d > 2\mu\text{m}$). Observem que el procés de transformació s'inicia a partir d'un o més punts de la mostra (dreta de les imatges) estenent-se en totes les direccions fins a completar el pla del substrat. La cinètica d'aquest procés és relativament lenta. Així, per una mostra de dimensions $5 \times 5 \text{ mm}^2$ la transformació és completa al cap de 3-4 setmanes.



(a)



(b)



(c)



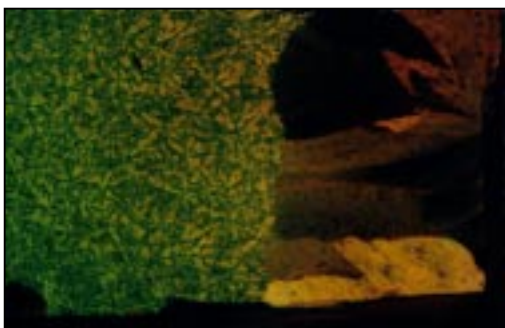
(d)



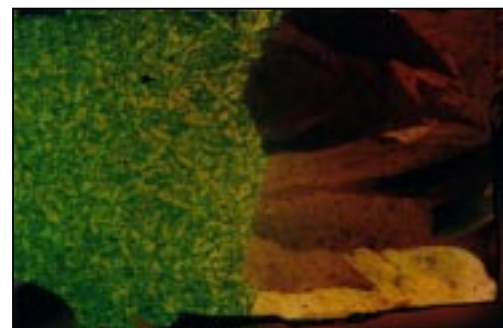
(e)



(f)



(g)



(h)

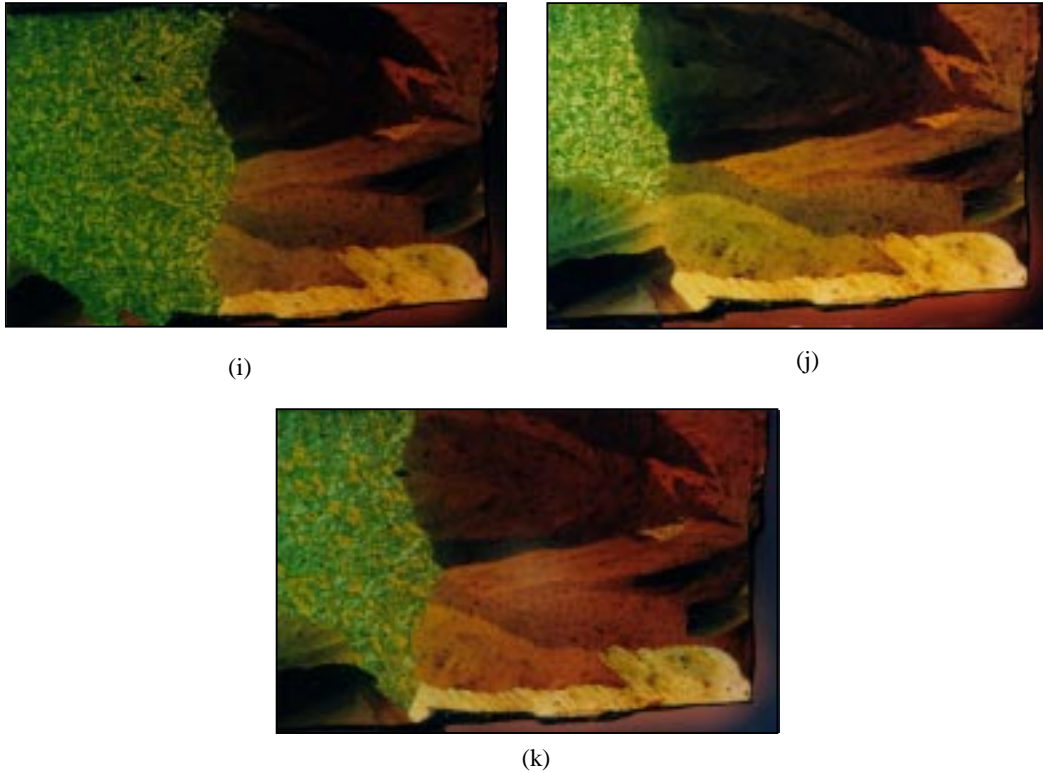
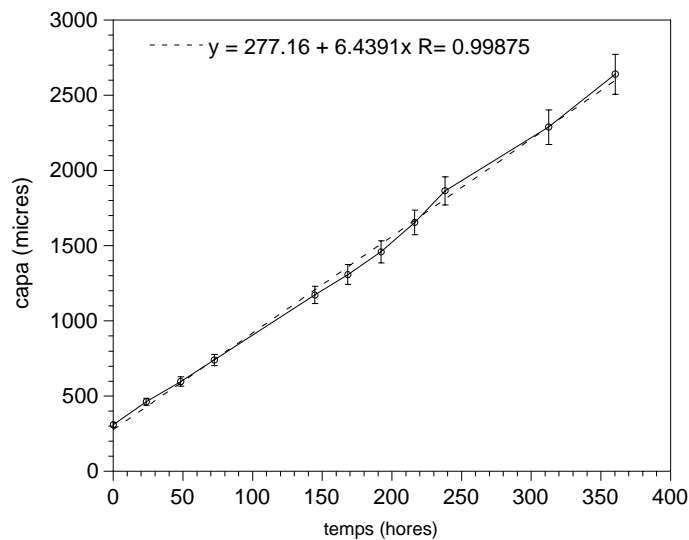
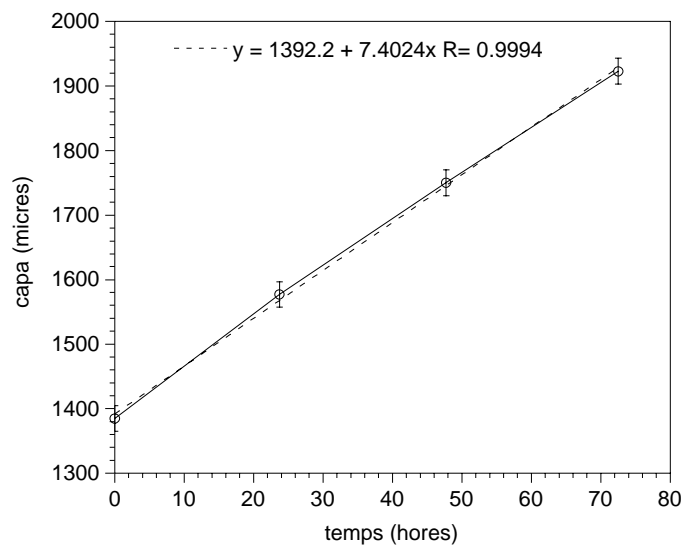


Fig. B. 4 Seqüència d'imatges de microscòpia òptica de la transformació de la fase α a la β del *p*-NPNN. El temps (*t*) en hores transcorregut entre les diferents observacions ha estat: (a) *t* = 0, (b) *t* = 23.75, (c) *t* = 48.33, (d) *t* = 72.50, (e) *t* = 144.67, (f) *t* = 168.33, (g) *t* = 192.17, (h) *t* = 216.41, (i) *t* = 238.0, (j) *t* = 312.5 i (k) *t* = 360.5.

A la Fig. B.5 (a) es mostra la representació de l'augment longitudinal de les fibres amb el temps i a la Fig. B.5 (b) l'augment lateral de les mateixes amb el temps. Inicialment les fibres són més amples ($\sim 1390 \mu\text{m}$) que llargues ($\sim 275 \mu\text{m}$), mantenint-se aquesta relació amplada / llargada fins a completar l'amplada del substrat, un cop completada, les fibres segueixen creixent longitudinalment. Observem també que la velocitat de creixement lateral ($\sim 7.5 \mu\text{m} / \text{hora}$) és lleugerament superior a la longitudinal ($\sim 6.4 \mu\text{m} / \text{hora}$).



(a)



(b)

Fig. B.5 Representació de l'augment: (a) longitudinal i (b) lateral de les fibres en funció del temps.

Les mesures magnètiques, mitjançant EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*), de les fases α i β del *p*-NPNN en forma de capa fina han estat realitzades pel Dr. C. Coulon del *Centre de Recherche Paul-Pascal*, a Bordeaux, França. Ha estat la primera vegada que s'han realitzat mesures magnètiques de la fase α en forma de capa fina. S'han analitzat tres tipus de mostres: una fase β , i dues fases α (α (1) de ~ 500 nm de gruix i α (2) de ~ 100 nm). A la Fig. B.6 es mostra la representació de la susceptibilitat magnètica (χ^{-1}) en funció de la temperatura ($T(K)$) on s'observa que la fase α segueix la llei de Curie-Weiss ($\chi^{-1} \propto T + \theta$) on θ és una constant positiva ($\theta = 2K$). No s'ha

observat cap transició magnètica o indicatiu fins a 2 K. Aquests resultats coincideixen amb l'únic estudi realitzat en un monocristall [16]. En aquest cas la fase α es comporta com un paramagnet de Curie almenys fins a 1.8 K ($\theta \approx 0$ K). El problema d'utilitzar monocristalls és que transformen cap a la fase β , la qual cosa provoca resultats confosos. Les capes amb gruixos inferiors a 500 nm són perfectament estables i han estat sotmeses a diferents cicles tèrmics durant les mesures. L'estabilització de fases metaestables en forma de capa fina és doncs, una tècnica molt adequada per l'estudi de les seves propietats físiques.

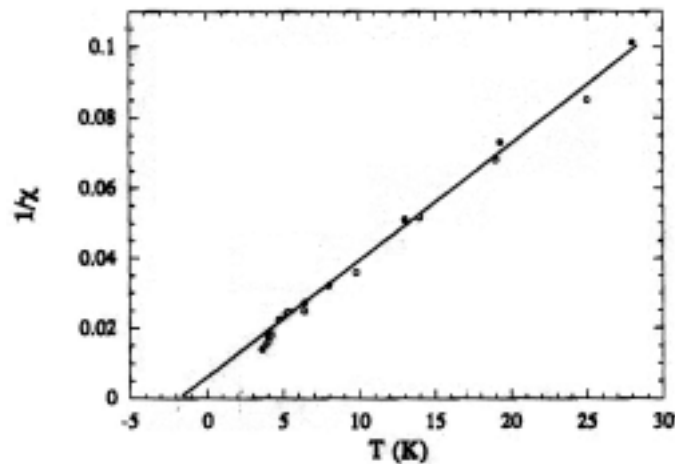


Fig. B.6 Susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura per la fase α del *p*-NPNN: • fase α (1) i ° fase α (2).

El factor de Landé (g) ve donat principalment per les interaccions dels electrons desaparellats amb els orbitals de les molècules. És anisòtrop i dona informació de l'orientació de la molècula en el cristall, també és un paràmetre característic de la fase cristal·lina. Les mesures de g en funció de la temperatura (Fig. B.7) s'han realitzat a temperatura ambient i amb el camp magnètic perpendicular al substrat. S'observa que a les fases α i β els valors són molt diferents: 2.0068 i 2.0101 per la fase α i la β , respectivament. Els resultats obtinguts per la fase α coincideixen amb els mesurats en un monocristall (2.006) [16].

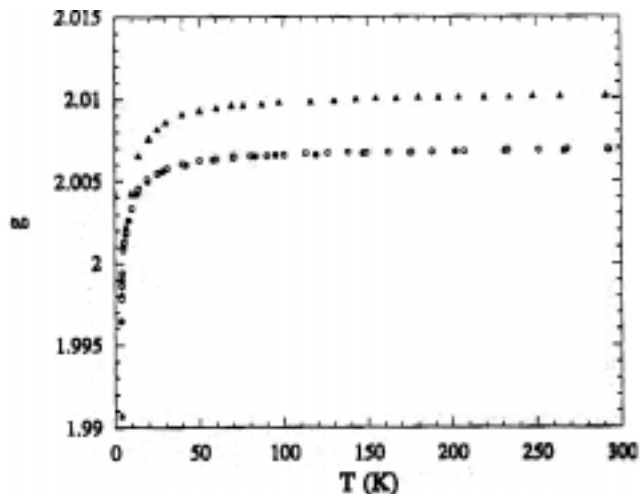


Fig. B.7 Factor de Landé (g) en funció de la temperatura: ° fase α (1), • fase α (2) i ▲ fase β .

B.3 Capes fines de TTTA

L'elevada pressió de vapor del TTTA [17] en alt buit fa que no s'obtingui dipòsit a $T_S = 300$ K (sobre vidre i LB (BaAA i OPA-La-OPA)) la qual cosa comporta la realització de dipòsits a baixa temperatura. A $T_S \sim 273$ K tampoc s'obté dipòsit però sí a $T_S \sim 250$ K. La caracterització XRD mostra però, que les capes són amorfes.

[1] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **14**, 1105 (2002)

[2] F. Palacios, "II Escuela Nacional de Materiales Moleculares", Vol.1 (1994)

[3] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 401 (1991)

[4] J. H. Osiecki, E. F. Ullmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1078 (1968)

[5] Tesi doctoral O. Jürgens, "Interacciones magnéticas en nuevos sistemas moleculares basados en radicales α -nitronil-Y- α -imino aminoxilo", Universitat Autònoma de Barcelona (1998)

[6] J. J. Novoa, F. Mota, J. Veciana, J. Cirujeda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **271**, 79 (1995)

[7] K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, Y. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1617 (1989)

[8] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **46**, 8906 (1992)

-
- [9] K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, Y. Maruyama, *Cambridge Crystallographic Data center*
- [10] M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5718 (1994)
- [11] P. M. Allemand, C. Fite, G. Srdanov, N. Keder, F. Wudl, *Synth. Met.* **41-43**, 3291 (1991)
- [12] G. Wolmershäuser, R. Johann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 920 (1989)
- [13] G. D. McManus, J. M. Rawson, N. Feeder, J. Van Duijin, E. J. L. McInnes, J. J. Novoa, R. Burriel, F. Palacio, P. Oliete, *J. Mater. Chem.* **11**, 1992 (2001)
- [14] Tesi doctoral J. Caro, “Obtención y caracterización de capas delgadas de materiales moleculares conductores y magnéticos”, Universitat de Barcelona (1999)
- [15] la pols microcristal·lina del *p*-NPNN ha estat sintetitzat al grup de Materials Orgànics del Departament de Materials Moleculars i Supramoleculars de l'*Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC).
- [16] M. Tamura, comunicació privada
- [17] la pols microcristal·lina del TTTA que ha estat sintetitzada pel Dr. J. M. Rawson del *Department of Chemistry* de la Universitat de Cambridge.

Annex C: ELECTROCRISTAL·LITZACIÓ CONFINADA

C.1 Introducció

El terme electrocristal·lització fa referència a la cristal·lització d'una entitat generada sobre un elèctrode per oxidació o reducció d'un precursor soluble a la solució electrolítica. La utilització del mètode de l'electrocristal·lització per a la síntesi de compostos de CT és relativament recent [1]. Aquesta tècnica permet l'obtenció de cristalls d'elevada puresa [2]. L'electrocristal·lització confinada [3] es basa en l'electrocristal·lització però el creixement dels cristalls es delimita entre dues plaques de substrat. S'han obtinguts, entre d'altres, cristalls de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$, $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ i $\kappa\text{-(BEDT-TTF)Cu}_2(\text{NCS})_3$ en col·laboració amb el *Laboratoire de Sciences Moléculaires aux Interfaces* de l'Institut de Materials de Nantes (França) [4]. Els elements que constitueixen l'elèctrode o la cel·la de l'electrocristal·lització confinada són els següents (Fig. C.1) [5]:

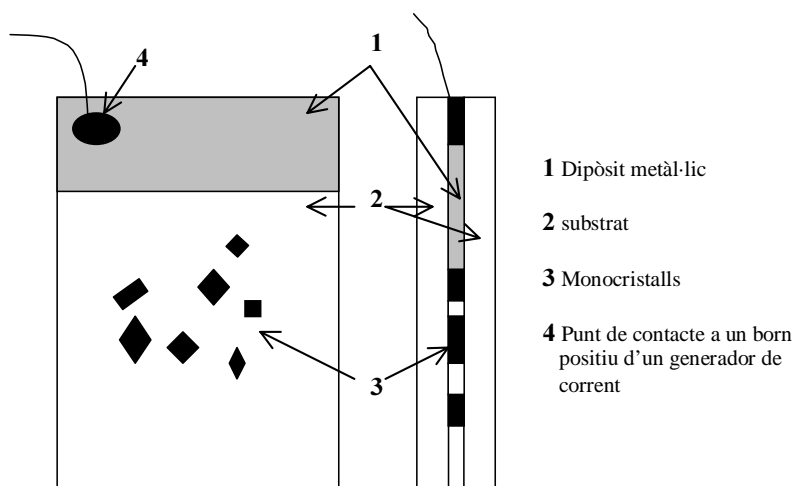


Fig. C.1 Esquema d'un ànode confinada [5].

Els substrats (Fig. C.1, 2) han de ser aïllants, plans i inerts a la solució electrolítica. Normalment s'utilitza vidre ($\sim 2 \text{ cm}^2$). En un dels dos substrats hi ha dipositada (per evaporació) una capa fina metàl·lica, generalment or ($\sim 0.2 \mu\text{m}$ de gruix) (Fig. C.1, 1) que determinarà la distància entre els dos substrats. Les dues plaques de substrat es mantenen fixes mitjançant una pinça de tefló. Un fil de coure soldat a la capa fina metàl·lica (Fig. C.1, 4) posa en contacte la cel·la electrolítica amb el born positiu d'un generador de corrent. L'elèctrode confinada es submergeix en una solució electrolítica sense que cobreixi la totalitat de la cel·la. Així, els ions de la solució

electrolítica puguen per capil·laritat entre les dues plaques de vidre fins a formar els monocristalls de les sals (Fig. C.1, 3). A l'ICMAB s'ha preparat una part de l'elèctrode evaporant capes fines de MMO neutres sobre un dels elèctrodes format per vidre amb un dipòsit d'or.

Els avantatges de l'electrocristal·lització confinada en vers la clàssica són:

- i) la concentració dels donadors és un paràmetre molt important, ja que tant sols el 0.5% de les molècules s'oxiden [5]. En la preparació dels donadors en forma de capa fina s'aconsegueix la màxima concentració d'aquests en comparació amb la solució electrolítica.
- ii) el temps de reacció és menor que no en l'electrocristal·lització clàssica, ja que la superfície de l'elèctrode és més petita (100 vegades inferior) i la intensitat de corrent que s'aplica, també, és menor (1 mA en l'electrocristal·lització clàssica i 1 μ A en la confinada), per tant, la densitat de corrent aplicada és superior [5].
- iii) la temperatura de la solució també és un factor important, ja que en la clàssica el rang de temperatures de treball és de 260-310 K, perquè a temperatures superiors es solubilitzen les sals, en canvi en l'electrocristal·lització confinada es pot treballar a temperatures superiors, ja que tot i que es solubilitza una part de l'ànode queda una concentració de donadors suficient per realitzar l'electrocristal·lització. A més a més al treballar a temperatures més elevades augmenta la solubilitat, es disminueix la velocitat de formació dels cristalls i, per tant la mida dels cristalls que s'obtenen és superior.

C.2 Obtenció de cristalls de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$

Les sals de Bechgaard i Fabre $(\text{TMTXF})_2\text{Y}$ (on $X = \text{S}$ ó Se i $Y = \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{ReO}_4, \text{Cl}, \text{Br}, \text{etc.}$) són sals ben conegudes de ions radicalàris quasi-1D on la deslocalització electrònica es dóna entre els apilaments de les molècules. La forma macroscòpica d'aquestes sals és d'agulles llargues com a conseqüència del seu caràcter 1D. Algunes sals de Bechgaard basades en la molècula de TMTSF són superconductores a baixa temperatura [6]. Per exemple, la sal de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ (P-1, $a = 7.284 \text{ \AA}$, $b = 7.751 \text{ \AA}$, $c = 13.483 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.23^\circ$, $\beta = 86.56^\circ$, $\gamma = 70.08^\circ$) presenta superconductivitat a $T_C = 1.3 \text{ K}$ i a $p = 10 \text{ kbar}$ [7]. Les sals de TMTTF presenten una transició metall-aïllant a una temperatura relativament elevada [8, 9, 10]. En concret, el

$(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ (P-1, $a = 7.166 \text{ \AA}$, $b = 7.621 \text{ \AA}$, $c = 13.230 \text{ \AA}$, $\alpha = 86.62^\circ$, $\beta = 95.56^\circ$, $\gamma = 108.20^\circ$) presenta una transició metall-aïllant a 230 K [11].

A la Taula C.1 i C.2 es mostren les condicions d'obtenció de les sals superconductores en forma d'agulles allargades de color marró del $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ i $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$, respectivament [5]. A l'ànode s'hi ha dipositat una capa fina del donador neutre.

$(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$

TMTSF 20 mg + dipòsit	$\text{nBu}_4\text{NReO}_4$ 100 mg	solvent THF 20 mL	ànode TMTSF neutre	corrent 1 μA	temps 50 dies	Temperatura ~ 330 K
-----------------------------	---------------------------------------	----------------------	--------------------------	----------------------------	------------------	------------------------

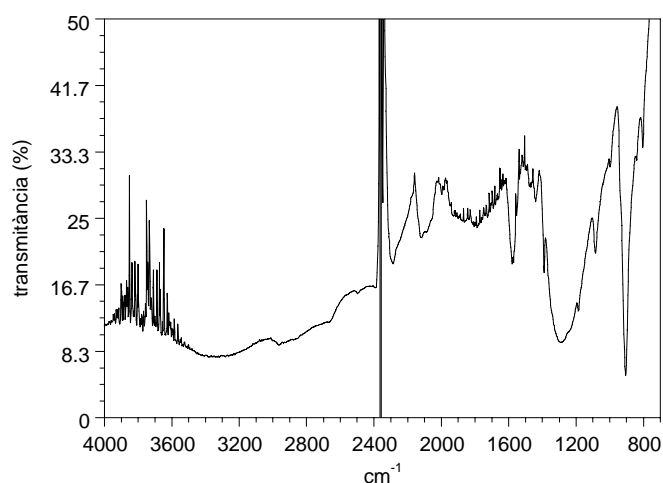
Taula C.1 Condicions d'obtenció del $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ [5].

$(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$

TMTTF 20 mg + dipòsit	$\text{nBu}_4\text{NReO}_4$ 100 mg	solvent THF 20 mL	ànode TMTTF neutre	corrent 1 μA	temps 45 dies	Temperatura ~ 330 K
-----------------------------	---------------------------------------	----------------------	--------------------------	----------------------------	------------------	------------------------

Taula C.2 Condicions d'obtenció del $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ [5].

L'anàlisi FTIR dels cristalls de $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ no ha estat possible, ja que els cristalls absorbeixen molt poca radiació. A la Fig. C.2 es mostra l'espectre FTIR del $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ i a la Taula C.3 es mostren les freqüències de vibració dels cristalls obtinguts per electrocristal·lització confinada, dels monocristalls i l'assignació de les bandes dels espectres. Observem que les bandes que apareixen al monocristall també apareixen als cristalls obtinguts per electrocristal·lització confinada indicant que el grau d'oxidació de les molècules és idèntic en els dos casos.

Fig. C.2 Espectre FTIR d'un cristall de $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$

ν $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ electrocristal·lització confinada	ν $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ monocristall [12, 13]	Assignació
906	900	$\nu_{\text{Re-O}}$ st
1187	1185	vibracions internes dels metils
1281		$\nu_{\text{Re-O}}$ st
1390	1399	$\nu_{\text{H-C-H}}$ δ as
1438	1438	$\nu_{\text{H-C-H}}$ δ
1575	1553	$\nu_{\text{C=C}}$ anell central st

Taula C.3 Assignació de bandes de l'espectre de FTIR del $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$.

C.3 Obtenció de cristalls de κ -(BEDT-TTF) $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3$

L'obtenció, per atzar, del κ -(BEDT-TTF) $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3$ en forma d'agulles allargades de color marró a partir d'un ànode sobre el qual s'hi ha dipositat una capa fina de BEDT-TTF ha permès determinar els paràmetres de xarxa de la sal ($P 2_1/c$, $a = 16.697 \text{ \AA}$, $b = 10.444 \text{ \AA}$, $c = 12.688 \text{ \AA}$, $\beta = 90.89^\circ$) [5]. Les condicions d'obtenció dels cristalls són les següents [5]:

(BEDT-TTF) $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3$

BEDT-TTF	$\text{PPh}_4\text{Cu}(\text{NCS})_2$	solvent	ànode	corrent	temps	Temperatura
20 mg + dipòsit	100 mg	TCE 20 mL	BEDT-TTF neutre	1 μA	45 dies	~ 330 K

Taula C.4 Condicions d'obtenció del κ -(BEDT-TTF) $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3$ [5].

A la Fig. C.3 es mostra l'espectre FTIR d'un cristall de κ -(BEDT-TTF)Cu₂(NCS)₃ obtingut per electrocristal·lització confinada i a la Taula C.5 es mostren les freqüències de vibració dels cristalls obtinguts per electrocristal·lització confinada, dels monocristalls i l'assignació de les bandes. Observem que les bandes que apareixen al monocristall també apareixen als cristalls obtinguts per electrocristal·lització confinada, tot i que hi ha un desplaçament de les bandes corresponents a la $\nu_{C\equiv N}$.

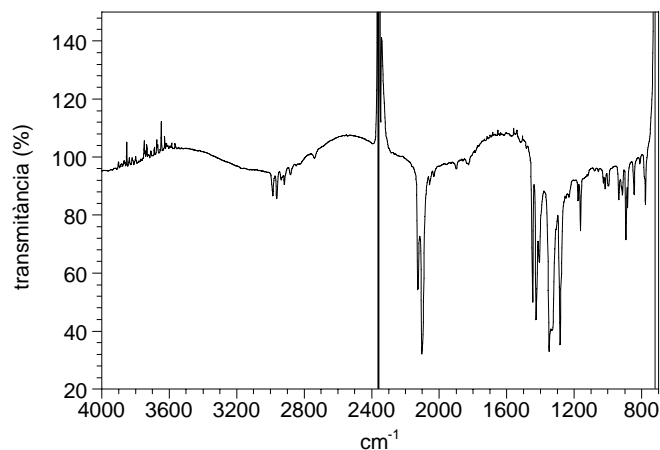


Fig. C.3 Espectre FTIR d'un cristall de κ -(BEDT-TTF)Cu₂(NCS)₃.

ν κ -(BEDT-TTF)Cu ₂ (NCS) ₃ per electrocristal·lització confinada	ν κ -(BEDT-TTF)Cu ₂ (NCS) ₃ monocristall [14, 15, 16]	Assignació
936	931	ν_{C-H} rocking
1177	1180	ν_{C-H} tw
1330	1330	ν_{C-H} wagging
1406	1411	ν_{C-H} δ
1425	1422	ν_{C-H} δ
1447	1445	$\nu_{C=C}$ st anell central
2100	2067	$\nu_{C\equiv N}$ st
2126	2111	$\nu_{C\equiv N}$ st
2916	2914	ν_{C-H} st
2962	2958	ν_{C-H} st

Taula C.5 Assignació de bandes de l'espectre FTIR del κ -(BEDT-TTF)Cu₂(NCS)₃.

C.4 Obtenció de cristalls de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

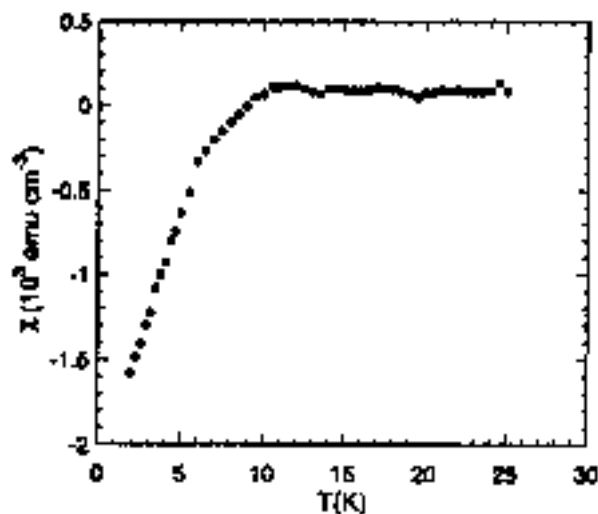
El κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br és un compost 2D superconductor amb una $T_c = 11.6$ K a pressió atmosfèrica [17]. Les condicions d'obtenció d'aquest compost per electrocristal·lització confinada s'exposen a la Taula C.6.

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

BEDT-TTF	PPh ₄ N(CN) ₂ + CuBr	Solvent	ànode	corrent	temps	Temperatura
20 mg	158 + 56 mg	20 mL TCE + 10% EtOH	BEDT-TTF neutre	1 μA	75 dies	~ 300 K

Taula C.6 Condicions d'obtenció del κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br [5].

Les mesures de susceptibilitat magnètica realitzades sobre cristalls d'aquest compost ha permès identificar una transició cap a un estat diamagnètic a ~ 10 K (Fig. C.4) [4]. El valor d'aquesta transició és lleugerament més baix que l'observat en monocristalls ($T_c = 11.6$ K) [17].

Fig. C.4 Dependència de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura en cristalls fins de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br [4].

-
- [1] T. C. Chiang, A. H. Reduoch, D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **54**, 2051 (1971)
 [2] P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J. C-P. Gabriel, *Chem. Mater.* **10**, 3005 (1998)
 [3] M. Thakur, R. C. Haddon, S. H. Glarum, *J. Cryst. Growth* **106**, 724 (1990)
 [4] A. Deluzet, S. Perruchas, H. Bengel, P. Batail, S. Molas, J. Fraxedas, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 123 (2002)
 [5] Tesi doctoral A. Deluzet, "Polymorphisme et Interface organique-inorganique en sciences des matériaux", Universitat de Nantes (2000)

-
- [6] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, "Organic Superconductors", Springer-Verlag, Berlin (1998)
- [7] G. Rindorf, H. Soling, N. Thorup, *Acta Cryst.* **B38**, 2805 (1982)
- [8] P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiell, S. Flandrois, E. Torreilles, J. M. Fabre, L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **50**, 43 (1979)
- [9] C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J. M. Fabre, *Jour. Phys.* **43**, 37 (1982)
- [10] C. Coulon, A. Maaroufi, J. Amiell, E. Dupart, S. Flandrois, P. Delhaes, J. P. Morand, *Phys. Rev. B* **26**, 6322 (1982)
- [11] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2025 (1984)
- [12] M. Meneghetti, R. Bozio, I. Zanon, C. Pecile, C. Ricotta, M. Zanetti, *J. Chem. Phys.* **80**, 6210 (1984)
- [13] S. M. Baker, J. Dong, G. Li, Z. Zhu, J. L. Musfeldt, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, R. G. Daugherty, J. M. Williams, *Phys. Rev. B* **60**, 931 (1999)
- [14] M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnia, A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta* **45A**, 437 (1989)
- [15] K. Kornelsen, J. Eldridge, H. H. Wang, J. M. Williams, *Solid State Commun.* **74**, 501 (1990)
- [16] S. Gärtner, D. Schweitzer, H. J. Keller, *Synth. Met.* **44**, 227 (1991)
- [17] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, W. K. Kwong, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. -H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990)

L'energia lliure de Gibbs $\delta\phi$ d'un nucli com el de la Fig. D.1 és:

$$\delta\phi = -L^2 (h \Omega^{-1} \Delta\mu - \Delta\alpha) + L h (3\beta_{nv} + \beta_{n\sigma} - \beta_{\sigma v}) \quad (1)$$

$\delta\phi_c$ s'obté maximitzant $\delta\phi$ respecte a la dimensió L :

$$\delta\phi_c = (h^2 / 4) (3\beta_{nv} + \beta_{n\sigma} - \beta_{\sigma v})^2 / (h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha), \quad (2)$$

on Ω és el volum molecular, $\Delta\alpha$ el balanç d'energies interfacials i $\Delta\mu$ el potencial químic (relacionat amb el flux molecular). $\Delta\mu = \mu_v - \mu_n$, on μ_v i μ_n representen el potencial químic del vapor i del nucli, respectivament. α indica la interfase paral·lela al substrat i β la perpendicular. $\Delta\alpha = \alpha_{nv} + \alpha_{ns} - \alpha_{sv}$ i nv , ns , sv , nv , $n\sigma$ i σv representen nucli-vapor, nucli-substrat, substrat-vapor, nucli-vapor, nucli-esglaó i esglaó-vapor, respectivament. Es defineixen totes les energies interfacials com a positives i es considera $\beta_{nv} > \alpha_{nv}$ per tal de tenir en compte l'anisotropia. Els termes del potencial químic i de l'energia interfacial es poden definir de manera coherent pels MMO si el nucli crític és suficientment gran (~ 50 nm) [6][†]. Les capes fines de MMO exhibeixen una baixa adhesió amb la majoria de substrats, per tant, $\Delta\alpha > 0$ (i $\Delta\beta = \beta_{nv} + \beta_{n\sigma} - \beta_{\sigma v} > 0$), implicant $\Delta\mu > 0$ [‡].

[†] La longitud crítica de nucleació (L_c), obtinguda sota la condició $\partial\delta\phi/\partial L = 0$, és $L_c = (h / 2) (3\beta_{nv} + \beta_{n\sigma} - \beta_{\sigma v}) / (h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha)$. En absència d'esglaons $\beta_{\sigma v} = 0$ i $\beta_{n\sigma} = \beta_{nv}$, donant lloc a: $\delta\phi_c = 4 h^2 \beta_{nv}^2 / (h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha)$ i $L_c = 2 h \beta_{nv} / (h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha)$. Quan la nucleació és homogènia ($n \equiv s \equiv \sigma$), $\alpha_{ns} = 0$ i $\alpha_{nv} = \alpha_{sv}$ ($\Delta\alpha = 0$), $\beta_{n\sigma} = 0$ i $\beta_{nv} = \beta_{\sigma v}$ i per tant $\delta\phi_c = h \Omega \beta_{nv}^2 / \Delta\mu$ i $L_c = \Omega \beta_{nv} / \Delta\mu$. Finalment, $\delta\phi_c$ per la nucleació homogènia sense esglaons s'obté quan: $\Delta\alpha = 0$, $\beta_{\sigma v} = 0$ i $\beta_{n\sigma} = \beta_{nv}$, obtenint-se: $\delta\phi_c = 4 h \Omega \beta_{nv}^2 / \Delta\mu$ i $L_c = 2 \Omega \beta_{nv} / \Delta\mu$.

[‡] Quan $L_c > 0$ i $3\beta_{nv} + \beta_{n\sigma} - \beta_{\sigma v} > 0$ ($\Delta\beta \geq 0$), $h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha > 0$, i, per tant $\Delta\mu > 0$ si $\Delta\alpha \geq 0$.

Les capes creixen d'acord amb el mecanisme Volmer-Weber, ja que $\Delta\alpha > 0$, $\Delta\beta > 0$ i $\Delta\mu > 0^{\ddagger\ddagger}$ [3].

Durant el procés d'evaporació el substrat està exposat al flux molecular, que és lent al principi però va incrementant-se progressivament. Com a conseqüència, $\Delta\mu$ té un valor baix al principi del procés. Com que $h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha > 0^{\ddagger}$ el nucli que s'ha format primer és el que té el valor $\Delta\alpha$ més baix. Per un valor donat de α_{sv} això correspon a valors de α_{nv} i α_{ns} petits, que corresponen als plans més energètics (els que contenen les interaccions més fortes). Els nuclis amb valors de $\Delta\alpha$ més baixos, a part de la ser els que es formen primer, també tenen una velocitat de creixement en el pla més elevat un cop s'hagi superat la barrera de nucleació^{††}. Al principi del procés d'evaporació, les interfases nucli-substrat amb valors de α_{nv} i α_{ns} elevats seran les que es formaran més tard per un valor de $\Delta\mu$ donat i quan $\Delta\alpha$ sigui elevat, a més tindran un flux de creixement en el pla lent. Aquest fet es pot observar si es permuten α i β a l'Eq. (2), que seria la situació on les interfases nucli-substrat tinguin valors d'energia interfacial elevats (es manté la condició $\beta_{nv} > \alpha_{nv}$). Tal i com s'ha vist anteriorment, la probabilitat de nucleació als primers estadis de creixement serà baixa quan el flux de creixement en el pla depengui linealment de α_{nv} . El balanç entre α_{nv} i α_{ns} determinarà l'orientació final de les capes. En resum, els nuclis que tenen una probabilitat més elevada de nucleació i

^{††} Existeixen tres tipus diferents de creixement dependent de la intensitat de les interaccions a la interfase, del seu balanç $\Delta\alpha$ i de $\Delta\mu$ [1]: (i) Frank-van der Merwe: en aquest tipus de creixement la interacció (o adhesió) dels àtoms, agregats o molècules al substrat és superior a la interacció entre elles. La condició perquè es doni aquest tipus de creixement és $\Delta\alpha < 0$ i $\Delta\mu < 0$. És un tipus de creixement capa a capa (2D). (ii) Volmer-Weber: la interacció entre àtoms, agregats o molècules és més elevada que no amb el substrat. S'inicia amb la formació de petits agregats (nuclis) en forma d'illes, després del creixement a partir dels nuclis més estables i de la coalescència d'aquests es forma la capa. És necessari fortes sobresaturacions per la nucleació. La condició perquè es doni aquest tipus de creixement és $\Delta\alpha > 0$ i $\Delta\mu > 0$ i, (iii) Stranski-Krastanov: aquest mecanisme de creixement és un entremig entre els dos anomenats anteriorment. El creixement canvia de capes a illes després d'una o dues monocapes degut al canvi energètic: un cop formades les primeres monocapes, el creixement 2D no és favorable i es formen illes. La condició en aquest tipus de creixement és $\Delta\alpha < 0$ i $\Delta\mu < 0$ a les primeres monocapes i $\Delta\alpha > 0$, $\Delta\mu > 0$ després.

^{††} La velocitat en el pla es pot avaluar a partir de l'expressió $\partial L / \partial t \propto -\partial\delta\phi / \partial L$, que és igual a $4 h \beta_{nv}$, en el cas sense esglaons, quan $L = L^*$ ($\delta\phi(L^*) = 0$, $L^* = 4 h \beta_{nv} / (h\Omega^{-1}\Delta\mu - \Delta\alpha) = 2 L_c$). La velocitat esdevé independent de β_{nv} per $L \gg L^*$. Com a conseqüència $\partial L / \partial t$ depèn linealment de β_{nv} als primers estadis de creixement.

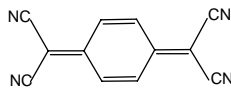
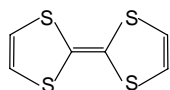
creixement seran els que tinguin plans paral·lels al pla del substrat amb energia interfacial menor. Un exemple podria ser l'EDT-TTF que s'orienta amb els plans (-101) paral·lels al pla del substrat. Aquests plans són els que contenen les interaccions intermoleculars més fortes, localitzades als dimers [7].

Per tal d'entendre millor la formació de les interfases dels MMO seria necessari realitzar estudis fonamentals de les interaccions que tenen lloc entre les molècules i entre les molècules i el substrat, tot i que és una tasca difícil, ja que la formació de les interfases, com s'ha mostrat, és el resultat d'un delicat balanç de diferents interaccions totes elles dins d'un marge d'energies de menys d'1 eV (enllaç d'hidrogen, solapament π , interaccions de tipus electrostàtiques, van der Waals, etc.) [8]. Les tècniques d'STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) i AFM [9] poden aportar informació experimental rellevant en relació a aquest tipus d'interaccions. Recentment s'ha obtingut l'espectre vibracional de molècules individuals i de monocapes sobre substrats per STM a baixa temperatura [10] així com el *quantum* de força, mitjançant AFM, entre una molècula de TTF i una de TCNQ, que és de 70 pN [11].

-
- [1] P. W. Carter, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11521 (1993)
- [2] M. Brinkmann, J. C. Wittmann, M. Bathel, M. Hanack, C. Chaumont, *Chem. Mater.* **14**, 904 (2002)
- [3] A. A. Chernov, "*Modern Crystallography III: Crystal Growth*", Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [4] S. Molas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Cryst. Growth* **218**, 399 (2000)
- [5] J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *Surf. Sci.* **415**, 241 (1998)
- [6] J. Fraxedas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *Europhys. Lett.* **48**, 461 (1999)
- [7] E. Canadell, M. Gener, resultats no publicats
- [8] G. R. Desiraju, "*Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*", Elsevier, Amsterdam (1989)
- [9] J. Fraxedas, *Adv. Mater.* **14**, 1603 (2002)
- [10] J. I. Pascual, J. J. Jackiw, Z. Song, P. S. Weiss, H. Conrad, H. -P. Rust, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1050 (2001)
- [11] H. Skulason, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 15125 (2002)

Annex E: Estructures dels MMO

E. 1 TTF-TCNQ [1]



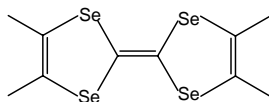
Compost	TTF-TCNQ
Formula	$C_{18}H_8N_4S_4$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	408.55
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2_1/c$
a (Å)	12.298
b (Å)	3.819
c (Å)	18.468
β (°)	104.46

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	-0.0935	-0.1835	0.0791
S2	0.1473	-0.1811	0.0850
N1	0.3857	0.5918	0.1898
N2	0.7482	0.6204	0.1902
C1	-0.0012	-0.3415	0.1598
C2	0.1072	-0.3415	0.1622
C3	0.0114	-0.0766	0.0346
C4	0.4593	0.5098	0.1657
C5	0.6574	0.5247	0.1656
C6	0.5469	0.4077	0.1319
C7	0.5241	0.2048	0.0666
C8	0.4116	0.0918	0.0314
C9	0.6107	0.1029	0.0320

Principals reflexions de difracció [2]:

Hkl	2θ	I integrada(%)
(002)	9.898	100
(202)	14.845	72.74
(10-2)	10.797	70.59
(004)	19.871	59.39
(20-2)	15.679	53.31
(10-6)	29.041	37.98
(106)	32.742	29.60
(304)	33.675	21.96
(008)	40.373	21.22
(013)	27.683	19.80
112)	27.093	14.55
(104)	22.918	11.19
(11-2)	25.668	9.76
(30-6)	32.789	9.44
(102)	13.773	8.84
(012)	25.292	8.79
(11-4)	30.436	8.66
(100)	7.407	6.08
(40-2)	29.108	6.08
(006)	29.999	4.70

E. 2 TMTSF [3]

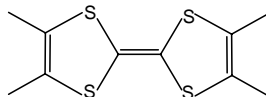
Compost	TMTSF
Formula	$C_{10}H_{12}Se_4$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	448.046
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P -1
a (Å)	6.935
b (Å)	8.092
c (Å)	6.314
α (°)	105.51
β (°)	95.39
γ (°)	108.90

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
Se1	0.2402	0.3258	0.1819
Se2	0.7182	0.3873	0.2936
C1	0.3654	0.2254	-0.0501
C2	0.5637	0.2505	-0.0041
C3	0.4909	0.4421	0.3969
C4	0.6866	0.1798	-0.1642
C5	0.2179	0.1180	-0.2706

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(0-21)	3.6577	24.334	100
(010)	7.2629	12.186	71.04
(01-1)	5.5492	15.971	55.41
(200)	3.2156	27.742	35.92
(2-21)	2.7756	32.250	23.74
(2-10)	3.4398	25.901	18.41
(002)	2.9818	29.966	16.40
(100)	6.4311	13.769	16.39
(011)	4.0266	22.075	14.23
(2-2-1)	2.6092	34.370	12.93
(1-2-1)	2.9381	30.422	12.17
(1-10)	6.0240	14.705	11.80
(20-2)	2.4407	36.825	11.63
(10-2)	2.9362	30.443	11.60
(21-1)	2.6756	33.491	11.59
(021)	2.7405	32.675	11.28
(102)	2.5213	35.607	10.60
(22-1)	2.1662	41.695	10.31
(04-2)	1.8288	49.861	10.19

E. 3 TMTTF [4]

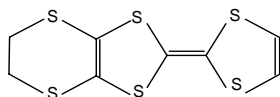
Compost	TMTTF
Formula	$C_{10}H_{12}S_4$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	260.446
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	C 2/c
a (Å)	16.136
b (Å)	6.064
c (Å)	14.278
β (°)	119.974

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.028179	0.202520	0.641531
S2	0.106085	0.216260	0.492883
C1	0.027500	0.087170	0.527475
C2	0.108340	0.417313	0.659010
C3	0.143756	0.423814	0.592675
C4	0.129327	0.576581	0.748725
C5	0.212513	0.589591	0.592432

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(111)	4.7337	18.745	100
(20-2)	6.5229	13.574	81.45
(311)	3.2086	27.804	76.51
(200)	6.9888	12.666	75.31
(310)	3.6947	24.086	36.32
(002)	6.1840	14.322	35.45
(112)	3.7791	23.540	34.63
(40-4)	3.2614	27.344	32.98
(11-5)	2.4482	36.707	20.66
(31-1)	4.0015	22.215	18.84
(71-3)	2.1544	41.933	18.45
(113)	3.0361	29.418	12.51
(42-4)	2.2207	40.625	11.87

E. 4 EDT-TTF [5]

Compost	EDT-TTF
Formula	$C_8H_6S_6$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	294.496
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2_1/c$
a (Å)	6.3980
b (Å)	15.8520
c (Å)	11.2460
β (°)	93.807

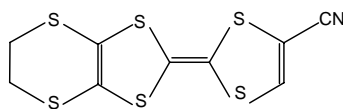
Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.8996	0.0363	0.2088
S2	0.4890	0.0284	0.3107
S3	0.7400	-0.1019	0.0060
S4	0.3288	-0.1072	0.1083
S5	0.6685	-0.2627	-0.1301
S6	0.2062	-0.2713	-0.0028
C1	0.8812	0.0745	0.3534
C2	0.6971	0.0708	0.3990
C3	0.5845	-0.1917	-0.0237
C4	0.3989	-0.1946	0.0237
C5	0.4204	-0.2809	-0.2121
C6	0.2448	-0.3042	-0.1508
C7	0.6477	-0.0078	0.1995
C8	0.5830	-0.0645	0.1173

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(011)	9.1589	9.656	100
(032)	3.8467	23.121	99.42
(022)	4.5794	19.382	83.84
(121)	4.4610	19.902	51.79
(131)	3.7757	23.562	51.77
(122)	3.6291	24.528	36.42
(110)	5.9218	14.960	35.78
(20-2)	2.8572	31.306	34.10
(041)	3.7368	23.811	33.40
(10-1)	5.7143	15.506	29.16
(133)	2.6979	33.206	28.59
(132)	3.2304	27.612	21.04
(051)	3.0510	29.271	20.11
(040)	3.9630	22.433	19.95
(10-2)	5.9436	14.905	21.02
(041)	3.4125	26.112	20.38
(11-7)	2.3436	38.409	18.97
(020)	6.9925	12.659	16.98
(012)	6.8408	12.941	14.77
(21-4)	2.9069	30.757	14.62
(22-2)	2.9841	29.942	14.52
(222)	2.4466	36.732	13.47
(121)	4.1847	21.231	12.12
(124)	2.6861	33.356	11.67
(24-6)	2.0043	45.241	10.47

E. 5 EDT-TTF-CN [6]



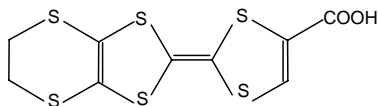
Compost	EDT-TTF
Formula	$C_9H_5S_6N$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	319.506
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P -1
a (Å)	6.9395
b (Å)	7.6083
c (Å)	12.5020
α (°)	104.446
β (°)	93.031
γ (°)	95.464

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.104844	0.707855	-0.039050
S2	-0.347444	0.648199	-0.092958
S3	0.038388	0.958900	0.203696
S4	-0.411732	0.906274	0.148236
S5	0.014705	1.224066	0.421809
S6	-0.510275	1.159978	0.351229
N1	0.270077	0.417451	-0.297677
C1	0.151736	0.481879	-0.240532
C2	0.006947	0.563118	-0.167040
C3	-0.196032	0.538016	-0.189649
C4	-0.140849	0.752724	0.004168
C5	-0.168138	0.859271	0.104654
C6	-0.114407	1.086634	0.299476
C7	-0.317555	1.062530	0.274374
C8	-0.187486	1.214494	0.512499
C9	-0.377473	1.276205	0.481018

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(02-2)	3.5599	25.013	100
(001)	12.0684	7.325	32.74
(01-2)	5.3815	16.472	19.44
(2-12)	2.9155	30.664	18.24
(011)	5.6508	15.682	14.95
(100)	6.8861	12.855	13.41
(210)	2.9893	29.889	11.02
(02-3)	3.1366	28.455	10.82
(21-1)	3.0268	29.510	10.54
(11-1)	4.8029	18.472	9.90
(010)	7.3213	12.088	9.75

E. 6 EDT-TTF-COOH [6]

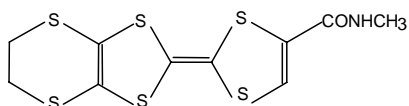
Compost	EDT-TTF-COOH
Formula	$C_9H_6O_2S_6$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	338.506
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2_1/n$
a (Å)	6.3720
b (Å)	27.142
c (Å)	14.238
β (°)	92.29

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.9112	0.1188	0.1604
S2	0.4784	0.1128	0.2263
S3	1.0444	0.1856	0.3386
S4	0.6154	0.1778	0.4090
S5	1.1858	0.2583	0.4819
S6	0.6958	0.2466	0.5674
S7	1.1163	0.0464	0.3725
S8	0.6791	0.0389	0.4336
S9	1.2420	0.1067	0.5612
S10	0.8076	0.0988	0.6223
S11	1.4057	0.1515	0.7350
S12	0.8928	0.1421	0.8095
C1	0.7977	0.0642	0.0059
C2	0.7206	0.0882	0.0906
C3	0.5206	0.0860	0.1198
C4	0.7364	0.1374	0.2458
C5	0.7911	0.1650	0.3194
C6	0.9808	0.2232	0.4353
C7	0.7855	0.2185	0.4651
C8	1.1147	0.2651	0.5951
C9	0.9283	0.2513	0.6366
C10	1.0006	-0.0046	0.2139
C11	0.9321	0.0144	0.3019
C12	0.7389	0.0127	0.3326
C13	0.9398	0.0611	0.458
C14	0.9903	0.0849	0.5347
C15	1.1853	0.1259	0.6738
C16	0.9851	0.1223	0.7003
C17	1.3218	0.1450	0.8545
C18	1.1144	0.1674	0.8679
O1	0.6483	0.0442	-0.0497
O2	0.9872	0.0620	-0.0077
O3	0.8633	-0.0236	0.1566
O4	1.1944	-0.0025	0.1950

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(072)	3.4045	26.174	100
(011)	12.6006	7.015	55.34
(062)	3.8172	23.302	55.17
(042)	4.9099	18.067	50.80
(110)	6.1986	14.288	38.38
(11-6)	2.2439	40.186	23.27
(162)	3.2433	27.500	23.09
(161)	3.5498	25.005	19.29
(152)	3.5326	25.209	17.92
(20-2)	2.9500	30.296	16.73
(10-1)	5.9000	15.015	16.21
(120)	5.7641	15.372	15.00
(131)	4.8389	18.334	14.77
(061)	4.3110	20.602	14.26
(171)	3.2107	27.785	13.57
(250)	2.7461	32.607	13.05
(21-2)	2.9327	30.479	12.44
(27-4)	2.0533	44.102	12.38
(141)	4.3764	20.291	10.79
(063)	3.2732	27.244	9.88

E. 7 EDT-TTF-CONHCH₃ [6]

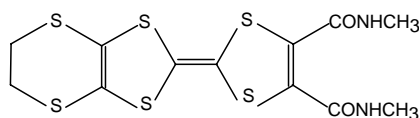
Compost	EDT-TTF-CONHCH ₃
Formula	C ₁₀ H ₉ NOS ₆
Pes molecular (g·mol ⁻¹)	351.54
Sistema cristal·lí	Ròmbic
Grup espacial	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	7.664
<i>b</i> (Å)	17.584
<i>c</i> (Å)	21.553

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.6783	0.4747	0.1544
S2	0.4171	0.5959	0.1767
S3	0.1479	0.5146	0.0849
S4	0.4055	0.3951	0.0552
S5	-0.1159	0.4611	-0.0029
S6	0.1805	0.3166	-0.0352
N1	0.3956	0.5838	0.2878
O1	0.9780	0.4750	0.2352
C1	0.10935	0.5775	0.3232
C2	0.8875	0.5315	0.2454
C3	0.7209	0.5420	0.2120
C4	0.6027	0.5951	0.2210
C5	0.4691	0.5104	0.1373
C6	0.3576	0.4775	0.0983
C7	0.0906	0.4464	0.0292
C8	0.2048	0.3922	0.0167
C9A	-0.0881	0.4073	-0.0702
C9B	-0.1485	0.3836	-0.0577
C10A	-0.0236	0.3266	-0.0608
C10B	0.0185	0.3634	-0.0865
S7	0.5480	0.2822	0.2466
S8	0.4955	0.4250	0.3165
S9	0.9110	0.2530	0.3228
S10	0.8587	0.3981	0.3884
S11	1.2098	0.2067	0.3977
S12	1.1536	0.3805	0.4724
O2	0.2508	0.2250	0.1798
N2	0.0837	0.3300	0.1774
C11	-0.0455	0.2967	0.1372
C12	0.2213	0.2913	0.1963
C13	0.3479	0.3299	0.2381
C14	0.3282	0.3942	0.2696
C15	0.6291	0.3467	0.3030
C16	0.7779	0.3235	0.3332
C17	1.0496	0.2742	0.3840
C18	1.0292	0.3401	0.4129
C19A	1.3237	0.2493	0.4574
C19B	1.3756	0.2656	0.4253
C20A	1.3290	0.3248	0.4754
C20B	1.3339	0.3119	0.4804

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(134)	3.5229	25.280	100
(124)	3.9404	22.564	89.32
(125)	3.4549	25.786	52.74
(112)	5.8854	15.053	45.48
(021)	8.1407	10.868	41.18
(013)	6.6506	13.312	40.20
(032)	5.1490	17.221	36.14
(114)	4.2756	20.774	34.63
(012)	9.1882	9.626	29.48
(122)	5.0917	17.416	28.52
(113)	5.0231	17.656	25.46
(011)	13.6248	6.487	23.29
(135)	3.1631	28.212	21.87
(043)	3.7497	23.728	19.43
(136)	2.8441	31.454	16.00
(033)	4.5416	19.718	15.54
(151)	3.1618	24.223	15.33
(123)	4.5021	19.718	15.14
(115)	3.6742	24.223	14.49
(236)	2.3925	37.594	13.40
(225)	2.7231	32.889	12.87
(133)	3.9071	22.759	12.69
(141)	3.7549	23.694	12.57
(202)	3.6105	24.656	12.04
(052)	3.3433	26.662	11.74
(102)	6.2456	14.180	11.27
(351)	2.0575	44.009	10.76
(127)	2.7172	32.963	10.09
(233)	2.9288	30.522	9.94

E. 8 EDT-TTF-(CONHCH₃)₂ [6]

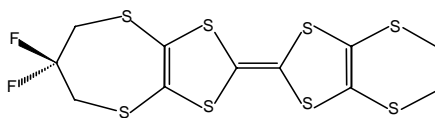
Compost	EDT-TTF-(CONHCH ₃) ₂
Formula	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₆
Pes molecular (g·mol ⁻¹)	408.60
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P 2 ₁ / n
<i>a</i> (Å)	7.6289
<i>b</i> (Å)	16.1235
<i>c</i> (Å)	13.5175
β (°)	99.606

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.2537	0.09629	0.97094
S2	0.13811	-0.06782	0.89259
S3	0.3840	0.01507	1.19132
S4	0.27034	-0.14927	1.11138
S5	0.5624	-0.04890	1.38776
S6	0.4275	-0.24030	1.29313
C1	0.1502	0.1762	0.7998
C2	0.1623	0.0899	0.8437
C3	0.1138	0.0139	0.8076
C4	0.0353	-0.0097	0.7012
C5	0.2412	-0.0096	0.9954
C6	0.2938	-0.0433	1.0857
C7	0.4514	-0.0709	1.2669
C8	0.3989	-0.1451	1.2316
C9	0.4635	-0.1255	1.4536
C10	0.4817	-0.2129	1.4210
C11	0.0392	0.2669	0.6611
C12	-0.0030	-0.1196	0.5781
O1	0.2152	0.2331	0.8532
O2	-0.0608	0.0359	0.6448
N1	0.0654	0.1848	0.7071
N2	0.0752	-0.0871	0.6741

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(21-1)	3.6882	24.129	100
(011)	10.2727	8.607	67.55
(021)	6.8980	12.833	57.03
(020)	8.0618	10.974	43.71
(21-2)	3.4556	25.781	37.90
(20-2)	3.5378	25.172	33.17
(22-2)	3.2396	27.532	22.90
(002)	6.6640	13.286	16.06
(052)	2.9027	30.802	15.88
(042)	3.4490	25.831	13.30
(111)	5.7279	15.469	12.90
(230)	3.0814	28.976	12.15
(133)	2.9755	30.031	11.50
(16-3)	2.2540	39.999	9.07

E. 9 F₂-PDT-EDT-TTF [7]

Compost	F ₂ -PDT-EDT-TTF
Formula	C ₁₁ H ₈ F ₂ S ₈
Pes molecular (g·mol ⁻¹)	434.65
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P 2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	13.5985
<i>b</i> (Å)	8.8690
<i>c</i> (Å)	14.3027
β (°)	107.931

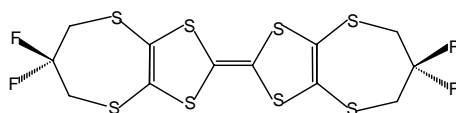
Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.44221	0.02360	0.74624
S2	0.64635	0.05360	0.93894
S3	0.85269	0.16094	1.06552
S4	0.71788	0.37750	1.17758
S5	0.53086	0.24873	1.03351
S6	0.32847	0.22204	0.84027
S7	0.16884	0.30893	0.65688
S8	0.29957	0.06331	0.54645
F1	0.95251	0.31630	1.26710
F2	0.93840	0.12610	1.35596
C1	0.44570	0.13270	0.84930
C2	0.52930	0.14550	0.92830
C3	0.71840	0.16670	1.03640
C4	0.89280	0.08980	1.18880
C5	0.89020	0.19720	1.26790
C6	0.78890	0.25260	1.27350
C7	0.66600	0.25370	1.08010
C8	0.28180	0.20840	0.71130
C9	0.13240	0.23860	0.53540
C10	0.16990	0.11700	0.50430
C11	0.33320	0.11670	0.66880

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(21-2)	4.7554	18.659	100
(22-2)	3.4845	25.563	86.56
(100)	12.9381	6.832	85.36
(12-1)	4.1264	21.534	83.37
(12-3)	3.2455	27.481	57.13
(12-2)	3.7415	23.780	31.48
(31-1)	4.0361	22.022	31.29
(020)	4.4345	20.022	26.06
(31-3)	3.4584	25.759	24.40
(012)	5.3984	16.420	24.15
(200)	6.4690	13.688	21.81
(32-2)	3.0826	28.964	18.69
(204)	2.6892	33.316	15.77
(40-4)	2.8168	31.766	15.44

(124)	2.5220	35.596	15.19
(32-1)	3.1698	28.151	14.18
(11-1)	6.9690	12.702	13.89
(21-3)	3.9458	22.532	13.16
(11-2)	5.4805	16.172	12.39
(60-2)	2.2663	39.772	11.96
(10-2)	6.9707	12.699	11.67
(11-6)	2.2815	39.496	11.50
(321)	2.8806	31.044	10.83
(021)	4.2163	21.070	10.51
(31-2)	3.8606	23.037	10.19
(71-2)	1.8963	47.972	10.08
(312)	3.0281	29.498	9.94

E. 10 F₄-BPDT-TTF [7]

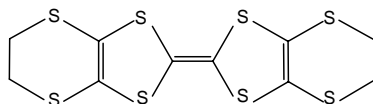
Compost	F ₄ -BPDT-TTF
Formula	C ₁₂ H ₈ F ₄ S ₈
Pes molecular (g·mol ⁻¹)	484.66
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P 2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	15.460
<i>b</i> (Å)	4.5991
<i>c</i> (Å)	13.0492
β (°)	109.201

Posicions atòmiques:

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
S1	0.38678	0.84500	0.35958
S2	0.41902	0.82460	0.59613
S3	0.21805	0.47650	0.30466
S4	0.25451	0.45550	0.57287
F1	0.06742	0.31040	0.40209
F2	0.00749	0.74060	0.39300
C1	0.46020	0.92870	0.49090
C2	0.32420	0.63390	0.51060
C3	0.31010	0.64260	0.40400
C4	0.15030	0.66560	0.52440
C5	0.09010	0.59920	0.40940
C6	0.12270	0.68330	0.31660

Principals reflexions de difracció [2]:

<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	2θ	<i>I</i> integrada(%)
(21-1)	3.9128	22.725	100
(111)	4.0093	22.171	57.77
(002)	6.1616	14.374	46.29
(0)110	4.3866	20.243	42.37
(10-2)	6.4931	13.637	40.66
(210)	3.8912	22.853	38.58
(310)	3.3426	26.668	36.73
(011)	4.3088	20.613	29.00
(30-4)	3.1052	28.749	27.66
(313)	2.3462	38.364	25.91
(10-4)	3.2372	27.553	24.96
(41-4)	2.4311	36.975	21.02
(004)	3.0808	28.981	19.44
(220)	2.1933	41.155	17.15
(104)	2.8321	31.590	16.25
(113)	2.8606	31.267	15.95
(41-3)	2.6945	33.249	14.30
(202)	4.0918	21.719	14.02
(41-1)	2.9579	30.214	14.02
(302)	3.3242	26.818	13.60
(51-5)	2.0507	44.161	13.36
(214)	2.2325	40.401	12.79
(20-4)	3.2465	27.472	12.31
(31-2)	3.2633	27.328	11.86
(20-8)	1.6186	56.884	9.29
(31-5)	2.2401	40.258	9.24

E. 11 BEDT-TTF [8]

Compost	BEDT-TTF
Formula	$C_{10}H_8S_8$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	384.654
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2_1/c$
a (Å)	6.614
b (Å)	13.985
c (Å)	16.646
β (°)	109.55

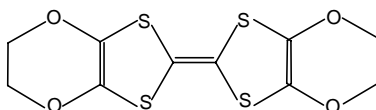
Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.2564	0.3834	0.0163
S2	0.6211	0.3592	-0.0457
S3	0.0050	0.5067	-0.1531
S4	0.3704	0.4826	-0.2142
S5	0.4054	0.2299	0.1475
S6	0.8167	0.2029	0.0790
S7	-0.2917	0.5801	-0.3143
S8	0.1430	0.5522	-0.3884
C1	0.3599	0.4049	-0.0667
C2	0.2581	0.4554	-0.1353
C3	0.4421	0.2937	0.0634
C4	0.6073	0.2816	0.0353
C5	-0.0354	0.5356	-0.2599
C6	0.1290	0.5240	-0.2879
C7	0.6767	0.2173	0.2197
C8	0.8566	0.2210	0.1904
C9	-0.2893	0.5803	-0.4221
C10	-0.0933	0.6255	-0.4309

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(032)	4.0073	22.183	100
(022)	5.2194	16.987	39.84
(131)	3.4780	25.612	35.01
(120)	4.6527	19.074	30.55
(042)	3.1933	27.939	30.05
(033)	3.4796	25.600	27.39
(130)	3.7330	23.835	24.42
(011)	10.4388	8.470	23.45
(21-3)	3.1071	28.731	22.81
(11-1)	5.9683	14.843	22.39
(10-2)	5.9436	14.905	21.02
(041)	3.4125	26.112	20.38
(11-7)	2.3436	38.409	18.97
(020)	6.9925	12.659	16.98
(012)	6.8408	12.941	14.77
(21-4)	2.9069	30.757	14.62
(22-2)	2.9841	29.942	14.52

(222)	2.4466	36.732	13.47
(121)	4.1847	21.231	12.12
(124)	2.6861	33.356	11.67
(24-6)	2.0043	45.241	10.47

E. 12 BEDO-TTF [9]

Compost	BEDO-TTF
Formula	$C_{10}H_8S_4O_4$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	320.411
Sistema cristal·lí	Ròmbic
Grup espacial	$P 2_12_12_1$
a (Å)	7.4090
b (Å)	7.4550
c (Å)	21.6780

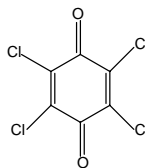
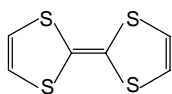
Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.4824	0.3910	0.9828
S2	0.1710	0.4691	0.9006
S3	0.7374	0.3473	0.8635
S4	0.4276	0.4371	0.7815
O1	0.3084	0.5543	0.0748
O2	-0.0014	0.6170	0.9954
O3	0.9591	0.4035	0.7692
O4	0.6573	0.4802	0.6881
C1	0.4018	0.4203	0.9069
C2	0.5070	0.4025	0.8568
C3	0.2959	0.5083	0.0142
C4	0.1575	0.5405	0.9777
C5	0.7816	0.4131	0.7865
C6	0.6471	0.4457	0.7505
C7	0.1646	0.6763	0.0898
C8	-0.0114	0.6135	0.0624
C9	0.9696	0.3825	0.7031
C10	0.8436	0.5196	0.6730

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(112)	4.7287	18.765	100
(021)	3.6736	24.227	77.10
(020)	3.7275	23.871	46.86
(122)	3.1830	28.031	37.50
(012)	6.1424	14.420	35.29
(204)	3.0583	29.200	25.82
(120)	3.3298	26.772	21.93
(013)	5.1886	17.088	16.00
(213)	3.0149	29.629	14.50
(101)	7.0108	12.626	13.43
(010)	2.0816	43.473	13.35
(116)	2.9772	30.013	13.03
(115)	3.3443	26.654	12.11

E. 13 TTF-CA [10, 11]



Fase Neutre:

Compost	TTF-CA
Formula	$C_6H_6S_4-C_6Cl_4O_2$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	452.16
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2_1/n$
a (Å)	7.411
b (Å)	7.621
c (Å)	14.571
β (°)	99.20

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.3866	0.2380	0.0148
S2	0.4399	0.4451	-0.1494
Cl 1	0.4108	0.0447	0.2839
Cl 2	0.3338	0.3540	0.4175
O1	0.5821	-0.2542	0.3879
C1	0.3131	0.1480	-0.0941
C2	0.4633	0.4340	-0.0280
C3	0.3365	0.2403	-0.1674
C4	0.5413	-0.1411	0.4389
C5	0.4564	0.0271	0.4019
C6	0.4224	0.1570	0.4585

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(002)	7.2032	12.287	100
(210)	3.2944	27.066	57.54
(21-2)	3.1719	28.132	25.21
(012)	5.2346	16.937	18.18
(21-1)	3.3159	26.887	17.98
(011)	6.7358	13.143	17.75
(11-5)	2.6595	33.700	15.78
(105)	2.5465	35.243	13.84
(20-2)	3.4885	25.533	12.60
(110)	5.2740	16.810	7.43
(211)	3.1163	28.644	7.08
(022)	3.3679	26.464	6.96
(032)	2.3954	37.546	6.49
(112)	4.0411	21.995	6.39
(200)	3.6534	24.362	5.71
(42-2)	1.6579	55.417	4.84

Fase iònica:

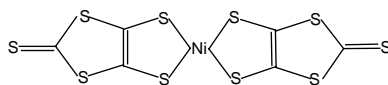
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P 1 n 1
a (Å)	7.19
b (Å)	7.54
c (Å)	14.44
β (°)	98.60

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
S1	0.3751	0.2395	0.0176
S2	0.4427	0.4471	-0.1496
Cl 1	-0.0796	0.4517	-0.2148
Cl 2	-0.1649	0.1427	-0.0783
O1	0.1125	0.7500	0.1124
C1	0.3099	0.1418	-0.0938
C2	0.4497	0.4368	-0.0281
C3	0.3398	0.2360	-0.1674
C4	0.0642	0.6373	-0.0591
C5	-0.0265	0.4691	-0.0947
C6	-0.0673	0.3393	-0.0364

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(010)	7.540	11.727	100
(-211)	3.232	27.579	57.81
(011)	6.667	13.269	52.58
(210)	3.215	27.723	40.25
(002)	7.139	12.389	35.53
(211)	3.050	29.263	34.23
(022)	3.334	26.720	21.21
(012)	5.184	17.091	20.34
(-115)	2.624	34.148	19.82
(106)	2.161	41.758	15.59
(124)	2.354	38.197	12.95
(031)	2.475	36.263	11.74
(114)	2.799	31.950	10.54

E. 14 Ni(dmit)₂ [12]

Compost	Ni(dmit) ₂
Formula	C ₆ NiS ₆
Pes molecular (g·mol ⁻¹)	902.7
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P 2 ₁ /a
<i>a</i> (Å)	17.108
<i>b</i> (Å)	5.302
<i>c</i> (Å)	7.720
β (°)	77.09

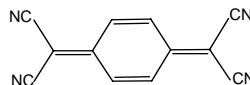
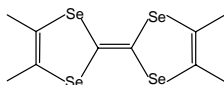
Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
Ni	0.5	-0.5	0.5
S1	0.4964	-0.4071	0.2316
S2	0.4109	-0.2240	0.6116
S3	0.3980	-0.0256	0.0833
S4	0.3202	0.1519	0.4382
S5	0.2841	0.4033	0.1204
C1	0.4256	-0.1767	0.2593
C2	0.3883	-0.0924	0.4282
C3	0.3313	0.1891	0.2079

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(312)	3.8366	23.183	100
(20-1)	5.0529	17.551	93.47
(311)	3.6535	24.362	90.73
(510)	2.8230	31.694	83.01
(410)	3.2772	27.210	82.38
(200)	8.3378	10.610	73.09
(001)	7.5249	11.760	55.74
(211)	4.0657	21.860	50.25
(403)	2.3990	37.487	25.48
(411)	3.2186	27.715	25.33
(31-2)	2.5004	35.914	23.27
(313)	2.2655	39.787	22.80
(111)	4.3328	20.497	22.71
(121)	2.5001	35.919	18.79
(013)	2.2674	39.753	17.85
(42-1)	2.0773	43.567	17.33
(20-2)	3.1739	28.114	15.25
(404)	1.8793	48.434	14.06
(714)	1.5918	57.931	13.85
(22-3)	1.7226	53.168	13.61
(1000)	1.6676	55.070	12.98
(60-1)	2.4362	36.894	12.02
(621)	1.9315	47.046	11.91
(401)	4.0504	21.944	11.67
(113)	2.3098	38.992	10.92
(003)	2.5083	35.798	10.43
(11-1)	4.0693	21.841	10.43
(721)	1.7925	50.944	10.13
(32-1)	2.2195	40.648	9.95

(202)	3.7587	23.670	9.76
(21-1)	3.6578	24.333	9.75
(31-4)	1.5947	57.817	9.24
(22-1)	2.3475	38.341	9.17
(011)	4.3342	20.491	9.08
(511)	2.8247	31.675	8.99
(81-1)	1.7906	51.000	8.69
(114)	1.8034	50.615	8.30
(11-2)	2.9244	30.569	8.23

E. 15 TMTSF-TCNQ [13, 14]

Estructura del compost anomenat “red”:

Compost	TMTSF-TCNQ
Formula	$C_{10}H_{12}Se_4 \cdot C_{12}H_4N_4$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	652.24
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P -1
a (Å)	8.096
b (Å)	10.465
c (Å)	6.998
α (°)	103.78
β (°)	98.49
γ (°)	94.91

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
Se1	1.0018	0.2700	0.4064
Se2	0.7072	0.4522	0.4352
N1	0.8517	0.0378	0.7903
N2	0.4469	0.2825	0.8444
C1	0.7751	0.1889	0.3443
C2	0.6520	0.2664	0.3566
C3	0.9436	0.4468	0.4708
C4	0.4649	0.2177	0.3160
C5	0.7516	0.0410	0.2822
C6	0.5890	0.2795	0.8591
C7	0.8150	0.1426	0.8285
C8	0.7662	0.2727	0.8765
C9	0.8819	0.3848	0.9368
C10	0.8280	0.5142	0.9843
C11	1.0597	0.3756	0.9546

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(010)	10.083	8.769	100
(01-2)	3.4496	25.826	82.38
(001)	6.6933	13.227	45.11
(01-1)	6.3740	13.893	36.37
(100)	7.9438	11.138	32.74
(1-10)	6.6602	13.293	30.93
(2-20)	3.3301	26.770	28.83
(10-2)	3.2957	27.055	22.22
(121)	3.0801	28.988	18.70
(110)	5.8903	15.040	15.61
(111)	3.9158	22.708	11.68
(13-1)	3.0579	29.204	11.28
(2-1-2)	2.6244	34.164	10.74
(11-2)	3.3341	26.737	10.72
(301)	2.3279	38.678	10.56
(1-4-1)	2.1999	41.026	10.19
(2-2-1)	2.9550	30.244	9.88

(10-1)	5.6222	15.762	9.72
(12-1)	4.0106	22.164	9.21
(22-1)	3.0226	29.553	8.52

Estructura del compost anomenat “black”:

Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P -1
<i>a</i> (Å)	3.883
<i>b</i> (Å)	7.645
<i>c</i> (Å)	18.846
α (°)	77.34
β (°)	89.67
γ (°)	94.63

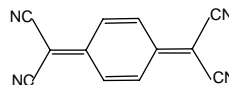
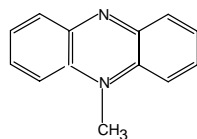
Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
Se1	0.2732	-0.2966	0.0291
Se2	0.3404	0.0094	0.1177
N1	0.5055	0.5466	0.4005
N2	0.4376	0.1363	0.2766
C1	0.1157	-0.3496	0.1268
C2	0.1402	-0.2229	0.1658
C3	0.4218	-0.0569	0.0285
C4	0.0271	-0.2378	0.2442
C5	-0.0250	-0.5417	0.1569
C6	0.5315	0.1772	0.3276
C7	0.5679	0.4042	0.3973
C8	0.6469	0.2286	0.30919
C9	0.8183	0.1164	0.4457
C10	0.8896	-0.0609	0.4368
C11	0.9324	0.1724	0.5100

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(001)	18.382	4.807	100
(002)	9.1912	9.622	23.74
(1-11)	3.4389	25.908	15.42
(010)	7.4328	11.906	9.48
(024)	3.2625	27.335	9.05
(012)	6.5251	13.570	8.14
(102)	3.5973	24.749	7.61
(1-10)	3.5566	25.036	7.12
(11-2)	3.0098	29.680	6.70
(01-5)	3.0099	29.380	6.14
(10-2)	3.5357	25.186	4.91

E. 16 NMP-TCNQ [15]



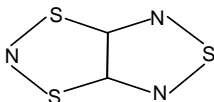
Compost	NMP-TCNQ
Formula	$C_{13}H_{11}N_2 \cdot C_{12}H_4N_4$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	399.25
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P -1
a (Å)	3.8682
b (Å)	7.7807
c (Å)	15.753
α (°)	91.67
β (°)	92.67
γ (°)	95.38

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
C1	-0.0469	1.1743	0.0137
C2	0.1371	1.0943	0.0722
C3	0.1946	0.9163	0.0626
C4	0.3854	0.8328	0.1228
C5	0.5307	0.9154	0.1996
C6	0.4466	0.6561	0.1144
C7	0.0115	0.5726	0.3029
C8	0.0334	0.3936	0.2948
C9	0.2011	0.3118	0.3574
C10	0.3558	0.4034	0.4304
C11	0.3332	0.5855	0.4372
C12	0.1610	0.6658	0.3720
C13	0.4672	0.8750	0.5145
N1	0.6526	0.9800	0.2624
N2	0.5007	0.5127	0.1102
N3	0.4795	0.6786	0.5069

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(011)	6.8535	12.917	100
(10-3)	3.1760	28.095	93.35
(11-2)	3.1236	28.576	59.74
(002)	7.8545	11.265	30.76
(01-1)	7.0391	12.575	24.64
(1-11)	3.4707	25.666	15.86
(01-2)	5.6091	15.799	13.18
(10-1)	3.7796	23.537	12.68
(012)	5.4232	16.344	10.69
(01-4)	3.5510	25.076	10.39
(005)	3.1418	28.407	10.33
(100)	3.8464	23.123	8.99
(03-1)	2.5604	35.045	8.98
(1-1-2)	3.2985	27.031	8.86

E. 17 TTTA

Fase monoclínic [16]:

Compost	TTTA
Formula	$C_2N_3S_3$
Pes molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	162.20
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2_1 / c$
a (Å)	9.4071
b (Å)	3.6967
c (Å)	15.0071
β (°)	104.56

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
C1	0.8178	0.3857	0.1272
C2	0.6752	0.2480	0.0850
N1	0.6855	0.3195	0.2553
N2	0.6512	0.1947	-0.0042
N3	0.9013	0.4370	0.0702
S1	0.5664	0.1826	0.1606
S2	0.8474	0.4537	0.2445
S3	0.8025	0.3160	-0.0319

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(001)	14.5251	6.085	100
(10-1)	8.7704	10.085	18.78
(101)	6.9666	12.706	17.56
(110)	3.4252	26.014	9.07
(011)	3.5825	24.852	6.31
(111)	3.2655	27.310	3.01
(210)	2.8697	31.165	2.30
(112)	2.9907	29.874	1.96

Fase triclínic [17]:

Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	$P -1$
a (Å)	6.9220
b (Å)	7.4920
c (Å)	9.9690
α (°)	77.564
β (°)	79.209
γ (°)	83.048

Posicions atòmiques:

	x/a	y/b	z/c
C1	0.1944	0.2169	0.2213
C2	0.2152	0.1354	0.3622
N1	0.1478	0.4805	0.3536
N2	0.2168	0.0997	0.1367
N3	0.2534	-0.0444	0.3839
S1	0.1456	0.4535	0.1934
S2	0.1888	0.2931	0.4700
S3	0.2627	-0.1045	0.2330

Principals reflexions de difracció [2]:

hkl	d (Å)	2θ	I integrada(%)
(101)	6.0278	14.695	100
(10-1)	5.1471	17.228	48.49
(110)	5.1854	17.099	23.48
(001)	9.5996	9.212	21.13
(100)	6.7755	13.066	20.32
(200)	3.3877	26.306	19.74
(210)	3.1761	28.094	10.07
(11-1)	4.1238	21.548	9.73
(002)	4.7998	18.484	7.41
(20-1)	3.0400	29.424	7.05
(021)	3.6559	27.359	6.51
(1-2-1)	3.0355	26.778	4.80
(211)	3.2597	44.033	4.65
(120)	3.3291	33.294	4.21
(31-1)	2.0564	27.881	3.91
(221)	2.6910	26.513	3.81

-
- [1] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B30**, 763, (1974)
- [2] La simulació dels difractograms s'ha realitzat amb el programa Cerius 2.1
- [3] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, P. Shu, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B35**, 772 (1979)
- [4] Les dades cristal·logràfiques han estat determinades per K. Boubekeur (resultats no publicats)
- [5] B. Garreau, D. de Montauzon, P. Cassoux, J. -P. Legros, J. -M. Fabre, K. Saoud, S. Chakroune, *New J. Chem.* **19**, 161 (1995)
- [6] Tesi doctoral Karine Heuzé, "Constructions moléculaires basées sur des donneurs- π multifonctionnels: de la liaison hydrogène aux propriétés électroniques collectives", Universitat de Nantes (1998)
- [7] Tesi doctoral O. Dautel, "Rôle structurant du fluor organique par interaction d'exclusion: composés lamellaires de tétrathiafulvalènes fluorés, De la chaîne de spin au semi-conducteur", Universitat de Nantes (2000)

- [8] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 301 (1986)
- [9] M. A. Beno, H. H. Wang, , K. D. Carlson, A. M. Kini, G. M. Frankenbach, J. R. Ferraro, N. Larson, G. D. McCabe, J. Thompson, C. Purnama, M. Vashon, J. M. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181**, 145 (1990)
- [10] J. J. Mayerle, J. B. Torrance, J. I. Crowley, *Acta Cryst.* **B35**, 2988 (1979)
- [11] M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, N. Karl, *Phys. Rev. B* **51**, 3374 (1995)
- [12] L. Valade, J. -P. Legros, M. Bousseau, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 783 (1985)
- [13] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B38**, 1193 (1982)
- [14] K. Bechgaard, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B33**, 417 (1977)
- [15] C. J. Fritchie, *Acta Cryst.* **20**, 892 (1966)
- [16] J. M. Rawson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 920 (1989)
- [17] J. M. Rawson, resultats no publicats

ARTICLES PUBLICATS

1. S. Molas, P. Batail, A. Figueras, M. A. Petruska, J. Santiso, D. R. Talham, J. Fraxedas
Orientation-controlled growth of molecular organic thin films
J. Mater. Chem. **10**, 2662 (2000)
2. S. Molas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail
Thin molecular films of neutral tetrathiafulvalene-derivatives
J. Cryst. Growth **218**, 399 (2000)
3. A. Deluzet, S. Perruchas, H. Bengel, P. Batail, S. Molas, J. Fraxedas
Thin single crystals of organic insulators, metals and superconductors by confined electrocrystallization
Adv. Funct. Mater. **12**, 123 (2002)
4. J. Fraxedas, S. Molas, A. Figueras, I. Jiménez, R. Gago, P. Auban-Senzier, M. Goffman,
Thin films of molecular metals: TTF-TCNQ
J. Solid State Chem. **168**, 384 (2002)