



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Ressonância *não*-sincronizada de ligações
covalentes no estado supercondutor**

Marconi Bezerra da Silva Costa

VIRTUS IMPAVIDA

Recife-PE, Brasil

Fevereiro de 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Ressonância *não*-sincronizada de ligações
covalentes no estado supercondutor**

por

Marconi Bezerra da Silva Costa*

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador: Antonio Carlos Pavão

*Bolsista CNPq

Recife-PE, Brasil

Fevereiro de 2014

Catálogo na fonte
Bibliotecário Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Costa, Marconi Bezerra da Silva.
Ressonância não-sincronizada de ligações
covalentes no estado supercondutor / Marconi Bezerra
da Silva Costa. – Recife: O Autor, 2014.
117f: fig., tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2014.
Inclui referências e anexos.

1. Supercondutividade. 2. Ressonância. I. Pavão,
Antonio Carlos (orientador). II. Título.

537.623

(22. ed.)

FQ 2014-09



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

MARCONI BEZERRA DA SILVA COSTA

“RESSONÂNCIA NÃO-SINCRONIZADA DE LIGAÇÕES COVALENTES NO
ESTADO SUPERCONDUTOR”

A Banca Examinadora composta pelos Professores: ANTONIO CARLOS PAVÃO (Orientador e Presidente da Banca Examinadora), do Departamento de Química Fundamental da UFPE; DAVID ARSENIO LANDINEZ TELLEZ, do Departamento de Física da Universidad Nacional de Colombia; FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO, do Departamento de Física da UFPE; CARLTON ANTHONY TAFT, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas; e GUSTAVO DE MIRANDA SEABRA, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; considera a Tese da candidata:

(X) APROVADA

() REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 20 de fevereiro de 2014.

PROF. ANTONIO CARLOS PAVÃO
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. DAVID ARSENIO LANDINEZ TELLEZ
2º EXAMINADOR

PROF. FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO
3º EXAMINADOR

PROF. CARLTON ANTHONY TAFT
4ª EXAMINADOR

PROF. GUSTAVO DE MIRANDA SEABRA
5º EXAMINADOR

*Dedico a todos aqueles que fazem da ciência um meio de tornar a humanidade uma
civilização melhor.*

Agradecimentos

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho:
professores da PGMTR, CNPq, CENAPAD-SP, orientador, amigos, colegas, família, Deus,
etc.

O que destrói a humanidade: a política, sem princípios; o prazer, sem compromisso; a riqueza, sem trabalho; a sabedoria, sem caráter; os negócios, sem moral; a ciência, sem humanidade; a oração, sem caridade. (Ghandi)

Resumo

Baseados em cálculos DFT (*Density Functional Theory*) B3LYP/LANL1dz e na análise da distribuição de cargas atômicas para cupratos, metálicos e pnictídeos, demonstramos a ocorrência de ressonâncias *não-sincronizadas* de ligações covalentes no estado supercondutor, conforme prevê a teoria RVB (*Resonating-Valence-Bond*). Os modelos de *cluster* com as *dangling bonds* saturadas com hidrogênio nos átomos de fronteira, mostraram-se bastante apropriados para descrever os sistemas investigados. Para caracterizar o estado supercondutor, usamos como critério o *gap* de energia HOMO-LUMO, que deve ser da mesma ordem de grandeza do *gap* supercondutor. Para os cupratos, os resultados confirmam as previsões da RVB para a transferência de carga dos elementos hipereletrônicos para os hipoeletrônicos e o efeito da vacância de oxigênio na indução do estado supercondutor. Nos sistemas metálicos, encontramos a separação e o ordenamento de cargas em planos distintos, conforme previsto qualitativamente por Pauling. Nos pnictídeos, o *gap* HOMO-LUMO só é da mesma ordem de grandeza do *gap* experimental para os *clusters* dopados, e a dopagem induz uma separação de cargas no plano em que o dopante é inserido. Baseados nestes resultados, propomos combinações de elementos hipo e hipereletrônicos visando a obtenção de novos sistemas supercondutores que podem apresentar temperaturas críticas maiores do que as conhecidas atualmente. Estes resultados reforçam a teoria RVB como uma alternativa para descrever o fenômeno da supercondutividade.

Palavras-chave: ressonância *não-sincronizada*, supercondutividade, teoria RVB, cálculo DFT, *gap* de energia HOMO-LUMO, distribuição de cargas atômicas.

Abstract

Based on DFT calculations at the B3LYP/LANL1dz level and analysis of the atomic charges distribution for cuprates, metallic, and pnictides we demonstrated the occurrence of unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state, as predicted by the RVB theory. The cluster model with dangling bonds on the border saturated with hydrogen atoms proved suitable to describe the investigated systems. To characterize the superconducting state, we consider that the HOMO-LUMO energy gap must be of the same magnitude order of the superconducting gap. For cuprates, the results confirm the RVB predictions for the charge transfer from hyperelectronics elements to hypoelectronics elements and the effect of oxygen vacancy to induce the superconducting state. In metallic systems, we found charge separation and ordering in different planes, as predicted by Pauling. In pnictide systems, the HOMO-LUMO energy gap is of the same order of magnitude as the experimental gap only for the doped clusters, where there is a clear charge separation in the doping plane. Based on these results, we propose combinations of hypo and hyperelectronics elements in order to design new superconductors systems with higher critical temperatures than those currently known. The present results highlight the RVB theory as a valuable alternative in describing the superconductivity phenomenon.

Keywords: unsynchronized resonance, superconductivity, RVB theory, DFT calculation, HOMO-LUMO energy gap, atomic charge distribution.

Lista de ilustrações

Figura 1 Resistividade vs temperatura do $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	16
Figura 2 Resistência elétrica vs temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	17
Figura 3 Resistência vs temperatura para o Hg	18
Figura 4 Efeito Meissner: ímã flutuando sobre uma pastilha supercondutora	18
Figura 5 Densidade de estados próximo do nível de Fermi (E_F) em um supercondutor e em um metal normal	23
Figura 6 Ilustração do movimento de um par de Cooper em uma rede cristalina	23
Figura 7 Representação esquemática da interação elétron-elétron via fônons.....	24
Figura 8 Temperatura crítica em função da massa isotópica do Hg	25
Figura 9 Estrutura do sistema Nb_3Ge	25
Figura 10 Previsão da variação da corrente em função da voltagem de uma junção túnel supercondutora	26
Figura 11 Ressonância em um sistema metálico	32
Figura 12 Exemplo de a) ressonância sincronizada e b) não-sincronizada em um quadrado de átomos de lítio	36
Figura 13 Mecanismo RVB da condutividade elétrica nos metais (M).....	37
Figura 14 Valência metálica segundo a classificação de Pauling.....	47
Figura 15 Número de estruturas ressonantes não-sincronizadas em função da valência de um metal com número de coordenação igual a doze	49

Figura 16 Valores calculados da temperatura crítica (linha contínua); valores experimentais (pontos preenchidos) para elementos e ligas binárias	53
Figura 17 Estrutura cristalina: a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; b) W ; c) $\text{LaO}_x\text{F}_{1-x}\text{FeAs}$	65
Figura 18 Variação do <i>gap</i> de energia HOMO-LUMO em função das vacâncias de oxigênio para os clusters de célula unitária dos cupratos.....	71
Figura 19 Esquema mostrando a ressonância (a) sincronizada e (b) <i>não</i> -sincronizada em uma linha de átomos de Cu e O típica de um cuprato supercondutor	73
Figura 20 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos <i>clusters</i> de célula unitária do sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. <i>Cluster</i> sem vacância em a); <i>cluster</i> contendo uma vacância em b).....	75
Figura 21 Variação das cargas atômicas de Mulliken em função da vacância de oxigênio para os átomos hipoeletrônicos (Ca, La, Sr, Y) localizados no centro dos clusters de célula unitária dos cupratos.....	76
Figura 22 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters ampliados do sistema $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$. <i>Cluster</i> sem vacância em a); cluster contendo uma e duas vacâncias em b) e c).....	79
Figura 23 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos <i>clusters</i> do MgB_2	83
Figura 24 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken no <i>cluster</i> do Nb_3Ge	84
Figura 25 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken no <i>cluster</i> do Al	85
Figura 26 Distribuição das cargas de Mulliken no <i>cluster</i> do Ce	86
Figura 27 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken do <i>cluster</i> do Hg.....	86
Figura 28 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken no <i>cluster</i> do In	87

Figura 29 Mecanismo RVB da transferência de elétrons para o caso bidimensional ilustrando o movimento das cargas em um metal (M) qualquer.....	88
Figura 30 Tabela periódica dos elementos destacando a classificação de Pauling em Hipoeletrônicos, <i>Buffers</i> , Valência estável e Hipereletrônicos.....	89
Figura 31 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$	92
Figura 32 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $CeO_{0.84}F_{0.16}AsFe$	93
Figura 33 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $NdO_{0.8}F_{0.2}AsFe$	94
Figura 34 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $LaO_{0.92}F_{0.08}AsFe$	95

Lista de tabelas

Tabela 1 Funcionais de densidade disponíveis no Gaussia03	61
Tabela 2 Sistemas investigados.....	65
Tabela 3 Fórmula molecular dos <i>clusters</i> saturados com hidrogênio.....	66
Tabela 4 Efeito da vacância de oxigênio sobre o <i>gap</i> HOMO-LUMO dos cupratos.....	70
Tabela 5 Cargas (Mulliken) dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio em <i>clusters</i> de célula unitária dos cupratos	74
Tabela 6 Distribuição das cargas de Mulliken dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio em <i>clusters</i> ampliados dos cupratos.....	78
Tabela 7 Comparação entre o número de metais hipo e hipereletrônicos com o número de camadas Cu-O e temperatura crítica dos cupratos.....	81
Tabela 8 Relação entre o <i>gap</i> de energia HOMO-LUMO e o <i>gap</i> supercondutor dos sistemas metálicos.....	82
Tabela 9 Efeito da dopagem sobre o <i>gap</i> HOMO-LUMO dos pnictídeos.....	91
Tabela 10 Propriedades ópticas não-lineares do trímero da pernigranilina e do decâmero do poliaceno.....	115

Lista de abreviaturas e siglas

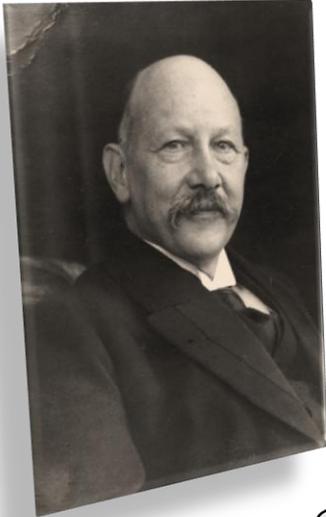
AM1	Austin Model 1
ARPES	<i>Angle-resolved photoelectron spectroscopy</i>
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
B3LYP	Funcional de densidade de Becke, Lee, Yang, Parr
CHELPG	<i>CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GL	Ginzburg-Landau
<i>high-T_C</i>	Supercondutor de alta temperatura crítica
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LANL1dz	Função de base do <i>Los Alamos National Laboratory</i> (<i>double-zeta</i>)
LBCO	$Ba_x-La_{5-x}-Cu_5-O_{5(3-y)}$
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MOPAC	<i>Molecular Orbital PACKage</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
PM7	<i>Parametric Method Number 7</i>

RVB	<i>Resonating Valence Bond</i>
SHG	<i>Second-Harmonic Generation</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Devices</i>
T_C	Temperatura crítica
THG	<i>Third-Harmonic Generation</i>
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

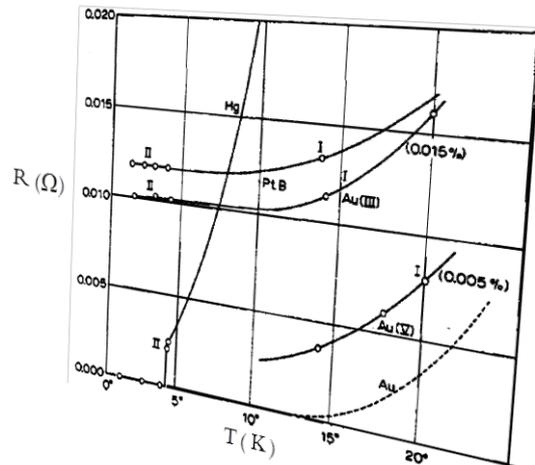
Sumário

Capítulo 1 Supercondutividade um século depois	16
Nossa Tese	28
Capítulo 2 Teoria RVB	31
Capítulo 3 Metodologia: Teoria do Funcional de Densidade	57
Capítulo 4 Modelos de <i>cluster</i>	64
Capítulo 5 Resultados e discussões	68
Cupratos	69
Metálicos	81
Pnictídeos	90
Conclusões	97
Referências	101
ANEXOS	
Trabalhos publicados	112
Estudo paralelo	113
Divulgação científica	116

Capítulo 1



Heike Kamerlingh Onnes



**Supercondutividade
um século depois**

Supercondutividade um século depois

Mesmo após um século de sua descoberta [1–2], a supercondutividade continua sendo um campo de pesquisa bastante ativo e vêm contribuindo de modo significativo para o desenvolvimento científico e tecnológico [3–14]. Apesar de muitos desafios terem sido superados ao longo destes anos, dois parecem estar longe de ‘ceder’: (1°) o desenvolvimento de uma teoria microscópica *ab initio*¹ que seja capaz de explicar a supercondutividade em qualquer intervalo de temperatura e (2°) a obtenção de um material supercondutor à temperatura ambiente ou em temperatura maior que a ambiente. Depois de cinco prêmios Nobel em Física terem sido concedidos a pesquisadores desta área [15–19], é possível conjecturar que mais serão entregues àqueles que superarem estes dois desafios, que levarão a avanços tecnológicos com supercondutores à temperatura ambiente.

A teoria que obteve maior destaque no estudo da supercondutividade foi a BCS² [20], considerada até hoje uma das teorias mais relevantes do estado sólido [21]. Contudo, apesar de explicar satisfatoriamente várias propriedades do estado supercondutor, ela sofreu um abalo com a descoberta dos *high- T_C* ³ [22]. Com base na teoria BCS, acreditava-se na existência de um limite superior no valor da temperatura crítica. Porém, em 1986, Bednorz e Müller sintetizaram o primeiro supercondutor com T_C acima de 30K (Fig. 1), o $Ba_x-La_{5-x}-Cu_5-O_{5(3-y)}$

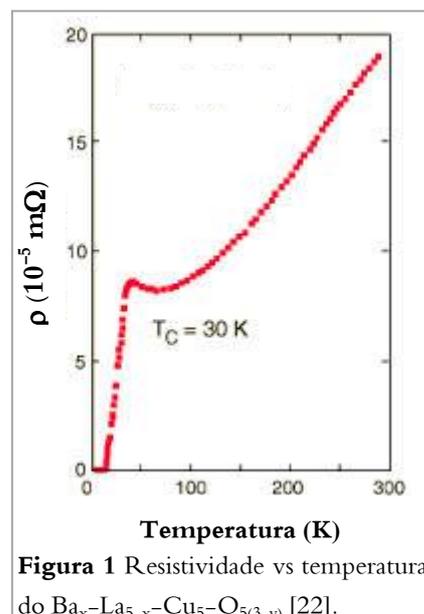


Figura 1 Resistividade vs temperatura do $Ba_x-La_{5-x}-Cu_5-O_{5(3-y)}$ [22].

$La_{5-x}-Cu_5-O_{5(3-y)}$ (representado por LBCO) [22]. Essa descoberta resultou numa intensa busca

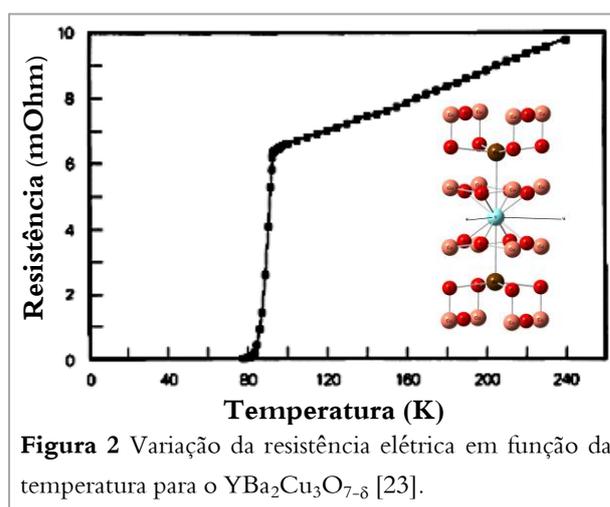
¹ De primeiros princípios.

² Iniciais dos autores da teoria: Bardeen–Cooper–Schrieffer.

³ Supercondutores de alta (*high*) temperatura crítica.

por novos materiais com T_C maiores e já em 1987, Chu e Cava, independentemente, relataram a obtenção do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), um supercondutor com T_C superior a 90K (Fig. 2), maior do que a do $\text{N}_{2(1)}$ [23–24]. Muitos outros supercondutores à base de cobre e oxigênio foram descobertos, em geral, com T_C sempre crescente [13]. Os valores atuais superam 160 K [25]. Porém, apesar do alto valor da T_C , estes materiais cerâmicos são quebradiços e de difícil manipulação, o que dificulta seu uso e aplicação em dispositivos. O mesmo acontece com os novos supercondutores à base de ferro e lantânio recentemente descobertos, os quais possuem uma T_C inferior à dos cupratos e inconvenientes equivalentes quanto à aplicação [26].

Com o conhecimento no estágio atual, parece não haver ainda uma lógica química definida no desenvolvimento de novos materiais supercondutores. O método da ‘tentativa e erro’ ainda é empregado. Os pesquisadores não dispõem de uma ferramenta teórica precisa para prever quando um material será ou não supercondutor e essa



fase parece estar longe de ser superada. Neste cenário, a teoria da ressonância *não*-sincronizada das ligações covalentes (RVB)⁴ surge como uma proposta alternativa no estudo da supercondutividade [27–31]. Apesar de ainda não ter previsto um novo material supercondutor, ela vem sendo usada com sucesso para interpretar este e outros fenômenos que se dão pela transferência de elétrons [32–52]. Originalmente formulada por Pauling para explicar processos de transferência de elétrons [53–96], a teoria RVB ganhou notoriedade entre os físicos em função dos trabalhos de Anderson, que aplicou seus conceitos ao estado supercondutor [97]. Estudos recentes mostram que ambas as propostas são equivalentes [98]. Antes de partir para o

⁴ Do inglês: *Resonating Valence Bond* (ligação de valência ressonante). Adotaremos a notação de Pauling na qual a sigla RVB faz menção à sua teoria da *ressonância não-sincronizada das ligações covalentes*.

detalhamento do conteúdo deste trabalho e para a descrição da RVB, devemos pontuar os principais avanços da supercondutividade em mais de um século de sua descoberta.

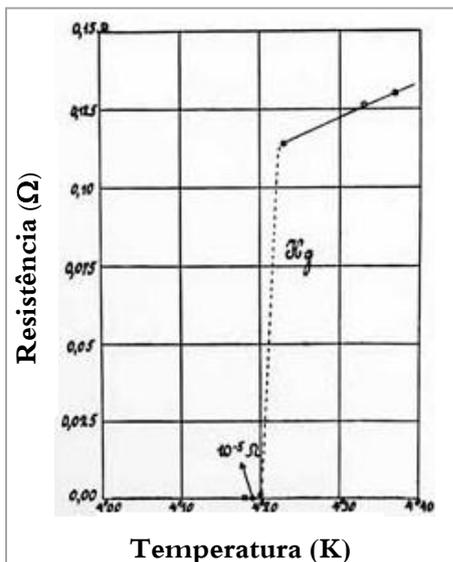


Figura 3 Resistência em função da temperatura para o Hg. Gráfico original obtido por Onnes [1,2].

o diamagnetismo perfeito (Fig. 4).

A indução magnética é nula no interior de materiais que se encontram no estado supercondutor para qualquer valor de campo externo aplicado abaixo de um limite crítico sem importar a história magnética do material antes da transição. Esse fenômeno não podia ser explicado apenas pela condutividade perfeita, pois neste caso o fluxo magnético na amostra é constante, porém no estado supercondutor, é zero. Deste modo, a condutividade e o diamagnetismo perfeitos são as propriedades que de fato caracterizam o estado supercondutor [100].

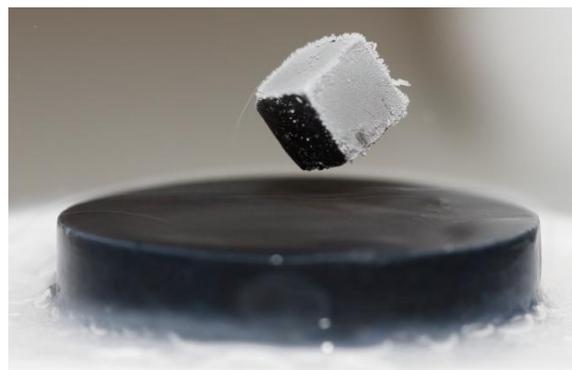


Figura 4 Efeito Meissner: ímã flutuando sobre uma pastilha supercondutora [100].

⁵ O estado supercondutor é caracterizado por ambos: resistência elétrica nula e diamagnetismo perfeito.

Após o feito de Meissner e Ochsenfeld⁶, a contribuição mais relevante no campo da supercondutividade foi dada pelos irmãos London em 1935 [101]. As famosas equações London foram as primeiras tentativas bem sucedidas de fornecer uma descrição teórica da supercondutividade. As duas mais importantes equações de London são

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (1)$$

$$\vec{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \nabla \times \vec{J} \quad (2)$$

onde \vec{E} e \vec{B} são os campos elétrico e magnético, respectivamente; \vec{J} é a densidade de corrente, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e λ_L é o comprimento de penetração London dado por: $\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}}$. Neste último, m^* é a massa dos portadores de carga supercondutores, n_s é a densidade de elétrons supercondutores, e^* é a carga dos elétrons supercondutores ($2e$).

Apesar da teoria dos irmãos London ser fenomenológica e não explicar o porquê do efeito Meissner, sua importância pode ser vista, por exemplo, em estudos de dinâmica de vórtices que investigam modificações causadas pela forma do sistema supercondutor em suas propriedades básicas como campo crítico e comprimento de penetração [102]. Este último, o comprimento de penetração London (λ), é uma grandeza do estado supercondutor característico de cada material [102].

Em 1950, Vitaly Ginzburg e Lev Landau, também apresentaram uma teoria fenomenológica baseada na teoria de Landau para as transições de fase de segunda ordem [103]. A teoria Ginzburg–Landau (GL) é baseada na teoria de Landau para as transições de fase de segunda ordem. A primeira suposição refere-se à ideia intuitiva de que um supercondutor contém uma densidade de superelétrons n_s e uma densidade de elétrons normais $n - n_s$, onde n é

⁶ Pesquisadores afirmam que os dois alemães Meissner e Ochsenfeld teriam ganhado o prêmio Nobel de Física por sua descoberta caso um deles não tivesse rejeitado a proposta de dividir o prêmio com o parceiro.

a densidade total de elétrons no metal. Ao contrário da teoria de London, n_s não é necessariamente homogênea no espaço. Os portadores de carga são tratados como um fluido quântico descrito por uma função de onda macroscópica, $\psi(\vec{r})$, que representa o parâmetro de ordem supercondutor. Tal parâmetro pode ser escrito como $\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\phi(\vec{r})}$, tal que $|\psi(\vec{r})|^2$ representa a densidade de elétrons supercondutores. Além disso, $\psi(\vec{r}) \neq 0$ no estado supercondutor, mas zero no estado normal. Deste modo, $\psi(\vec{r})$ é o parâmetro de ordem da transição, existindo abaixo da temperatura crítica e indo a zero acima de T_C . Ou seja, $\psi(\vec{r}) = 0$ se $T > T_C$ e $\psi(\vec{r}) \neq 0$ se $T < T_C$. Assume-se que a descrição termodinâmica do sistema pode ser feita expandindo a energia livre de Helmholtz do estado supercondutor em potências de $\psi(\vec{r})^2$ e do potencial vetor \vec{A} , e que próximo a T_C é suficiente reter somente os primeiros termos desta expansão (esta abordagem está inspirada na teoria geral de Landau de transição de fase de 2ª ordem). Esta expansão em campo nulo tem a forma:

$$f_s[\psi, \vec{A}] = f_n + \int d^3r \left\{ \alpha |\psi(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi(\vec{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\nabla - \frac{ie^*}{\hbar c} \vec{A}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{\mu_0}{2} |\vec{h}|^2 \right\} \quad (3)$$

onde f_s é a densidade de energia livre de Helmholtz do estado supercondutor e f_n a do estado normal. α e β são coeficientes de expansão fenomenológicos, funções da temperatura e que possuem as propriedades gerais: $\alpha = 0$, $\beta > 0$, $\alpha(T) > 0$ para $T > T_C$, $\alpha(T) < 0$ para $T < T_C$.

Analisando fisicamente cada termo do funcional de energia livre, o primeiro termo corresponde à energia do estado normal. Os dois próximos termos correspondem à energia de condensação do estado supercondutor, o quarto termo está relacionado à energia cinética dos portadores de carga supercondutor, e o último termo corresponde ao aumento na energia necessário para manter o fluxo fora do supercondutor (em outras palavras, para garantir o efeito Meissner). Resultam da teoria, as duas famosas equações de Ginzburg-Landau:

$$\alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi = 0, \quad (4)$$

$$\vec{j}_s = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \vec{A}, \quad (5)$$

onde, m^* é a massa dos portadores de carga supercondutores, $i = \sqrt{-1}$, \hbar a constante de Plank dividida por 2π , e^* a carga dos superelétrons, c a velocidade da luz, \vec{A} o potencial vetor, \vec{j}_s a densidade de corrente no estado supercondutor.

Além do comprimento de penetração London (λ), o trabalho dos russos introduziu uma nova grandeza no estudo da supercondutividade: o comprimento de coerência (ξ). Ela mede a variação espacial do parâmetro de ordem. Em distâncias muito superiores a ξ , a densidade de elétrons supercondutores é constante. Para distâncias da ordem de ξ , esta densidade varia. Da relação entre os dois parâmetros, surge o parâmetro Ginzburg-Landau, dado por $\kappa = \lambda/\xi$, o qual permite a classificação dos supercondutores em tipo I ($\kappa < 1/\sqrt{2}$) e tipo II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$). Os supercondutores tipo I apresentam estado Meissner e apenas um campo crítico, enquanto os do tipo II apresentam três campos críticos e o estado de vórtices. A teoria GL é vastamente empregada no estudo da dinâmica de vórtices por simulações computacionais e constitui um dos tópicos mais ativos de pesquisa em supercondutividade [104].

Superando as teorias fenomenológicas dos irmãos London e de Ginzburg-Landau, os três americanos John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, apresentaram, em 1957⁷, aquela que seria considerada uma das teorias mais admiráveis da supercondutividade (e do estado sólido): a teoria BCS [20]. A teoria descreveu satisfatoriamente dados experimentais observados nos supercondutores de modo que alcançou rápida aceitação da comunidade científica. O impacto deste trabalho pode ser observado no número de citações do artigo que supera a marca de 5.000 [105]. Sua consolidação foi acompanhada pelo desenvolvimento de conceitos

⁷ Mesmo ano em que Abrikosov publicou seu trabalho acerca das propriedades magnéticas de supercondutores tipo II [A. A. Abrikosov, *On the magnetic properties of superconductors of the second group*. Sovjet Physics – JETP 1957, 5, 1174].

marcantes como o *gap* supercondutor e os pares de Cooper. A teoria prevê uma atração entre elétrons no estado fundamental que é mediada por fônons⁸ e ocorre quando um elétron interage com a rede e a deforma; então um segundo elétron encontra a rede e faz uso da deformação para reduzir sua energia. Deste modo, o segundo elétron interage com o primeiro através da deformação da rede. Essa ‘quase-partícula’ elétron-fônon-elétron ficou conhecida como par de Cooper [106]. A energia necessária para romper o par de Cooper é o *gap* supercondutor definido pela teoria BCS. A $0K$, o *gap* é dado por

$$2\Delta(0) = 3,52\kappa_B T_C \quad (6)$$

onde, κ_B é a constante de Boltzmann e T_C a temperatura crítica.

A Figura 5 apresenta a densidade de estados próximo do nível de Fermi para um supercondutor e para um metal normal. A formação dos pares de Cooper conduz a uma diminuição da energia em relação ao nível de Fermi (E_F). A largura da banda proibida em supercondutores é da ordem de $10^{-4} E_F$. O *gap* da teoria BCS possui dependência com a temperatura na qual quanto menor a temperatura maior o *gap*. A zero Kelvin o *gap* é máximo, pois não há vibrações da rede cristalina por flutuações térmicas. A formação dos pares de Cooper pode ser vista como uma ‘bosonificação’ de férmions, pois os elétrons possuem spin $\frac{1}{2}$ (férmion), enquanto que o par de Cooper tem spin inteiro (bóson). Os pares são formados com maior probabilidade entre elétrons em estados com vetores de onda e spins opostos. Cooper mostrou que uma excitação atrativa entre dois elétrons perturba o mar de Fermi de modo a favorecer a formação de pares ligados de elétrons [106]. Se dois elétrons já estiverem ligados em um par de Cooper, a interação com outros átomos da rede só será possível se a energia trocada for igual ou maior do que a energia do *gap*. Mesmo que os elétrons de um par se choquem com

⁸ *Quantum* de vibração da rede cristalina.

átomos da rede, não haverá troca de energia entre eles. Só pode haver troca de energia se o *gap* for vencido.

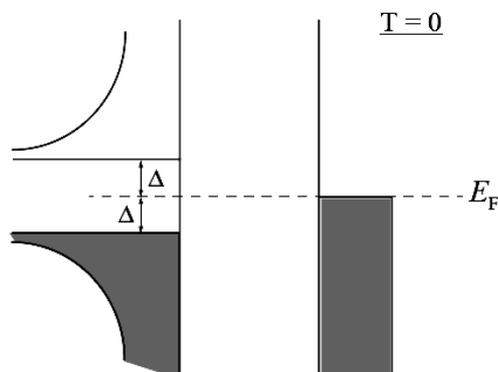


Figura 5 Densidade de estados próximo do nível de Fermi (E_F) em um supercondutor, mostrando o *gap* de energia 2Δ a $T = 0$, e em um metal normal. Assume-se que todos os estados acima do *gap* estão vazios e aqueles abaixo estão preenchidos [102].

Os diferentes pares de Cooper estão fortemente acoplados entre si o que leva a um complexo padrão coletivo no qual uma fração do número total de elétrons de condução está acoplada para formar o estado supercondutor. Devido à característica do acoplamento, não é possível quebrar um único par sem perturbar todos os demais e isto requer uma quantidade de energia que excede um valor crítico. A Figura 6 apresenta uma ilustração aproximada dos pares de Cooper se movendo em uma rede cristalina.

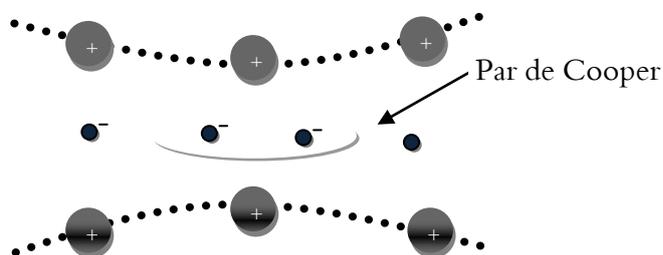


Figura 6 Ilustração do movimento de um par de Cooper em uma rede cristalina

Uma vez que a velocidade do elétron é muito maior que a do fônon, há um atraso na propagação da deformação em relação ao elétron, o que torna os elétrons correlacionados a

grandes distâncias. A dimensão do par é da ordem de 1000 \AA para supercondutores tipo I, distância esta maior que o alcance da interação repulsiva coulombiana. Tal distância é comparável ao comprimento de coerência da teoria Ginzburg-Landau para $T = 0K$. A Figura 7 apresenta uma ilustração da interação elétron-elétron via fônons.

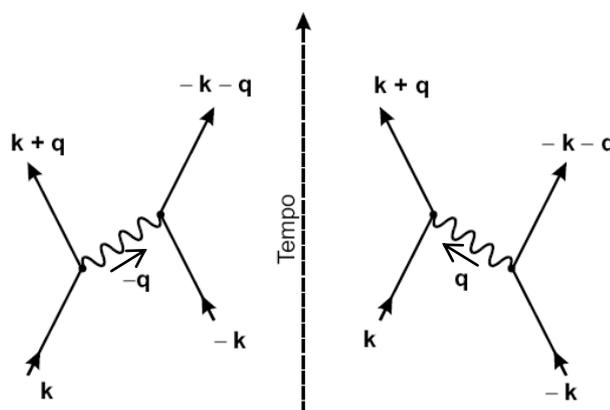


Figura 7 Representação esquemática da interação elétron-elétron via fônons (referencial do centro de massa do par de elétrons). (a) O elétron \vec{k} emite um fônon de vetor de onda $-\vec{q}$. Num momento posterior, o fônon é absorvido pelo segundo elétron. (b) O segundo elétron de estado $-\vec{k}$ emite um fônon \vec{q} , que é posteriormente absorvido pelo primeiro elétron [102].

Além destes conceitos, há outras propriedades que a teoria BCS contabiliza como o efeito isotópico e o cálculo da T_C [20]. O efeito isotópico foi descoberto em 1950 por dois grupos de pesquisa independentes [107]. Tal efeito fornecia dados que confirmavam a participação do fônon no mecanismo da supercondutividade, uma vez que T_C varia com a massa isotópica de supercondutores elementares. Tal efeito é expresso por

$$T_C M^\alpha = \text{cte} \quad (7)$$

onde, T_C é a temperatura crítica, M é a massa do isótopo e α é aproximadamente 0.5 para a maioria dos supercondutores. A Figura 8 mostra o comportamento experimental do efeito isotópico para o Hg.

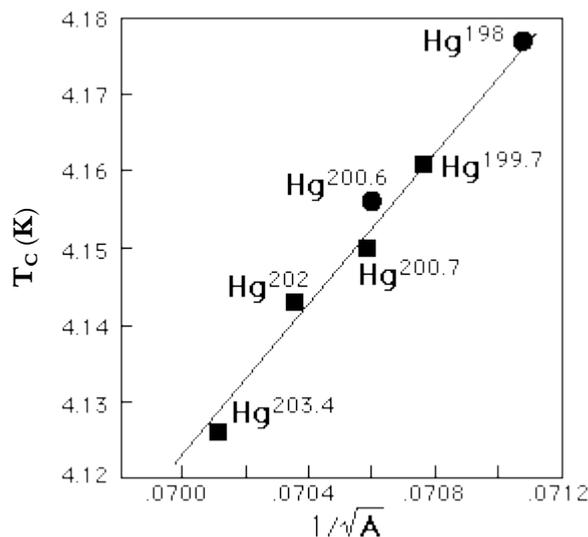


Figura 8 Temperatura crítica em função da massa isotópica (A) do Hg [107].

Vale ressaltar que em 1958, o russo Nikolay Bogolyubov desenvolveu de modo independente uma teoria análoga à BCS e do seu trabalho advêm as famosas transformações de Bogolyubov [108]. Apesar do enorme sucesso alcançado pela teoria BCS, ela é incapaz de

explicar o comportamento dos supercondutores de alta temperatura crítica. Baseado na teoria BCS acreditava-se num limite superior da T_C em torno de 30 K [109]. Antes dos trabalhos de Bednorz e Müller, o material que manteve o recorde da T_C foi o sistema Nb₃Ge (Fig. 9) obtido pelo grupo do Matthias [110]. Após a obtenção dos cupratos, a supercondutividade permanece até o momento sem uma teoria *ab initio* que contabilize todas as propriedades do estado supercondutor nos diferentes tipos de

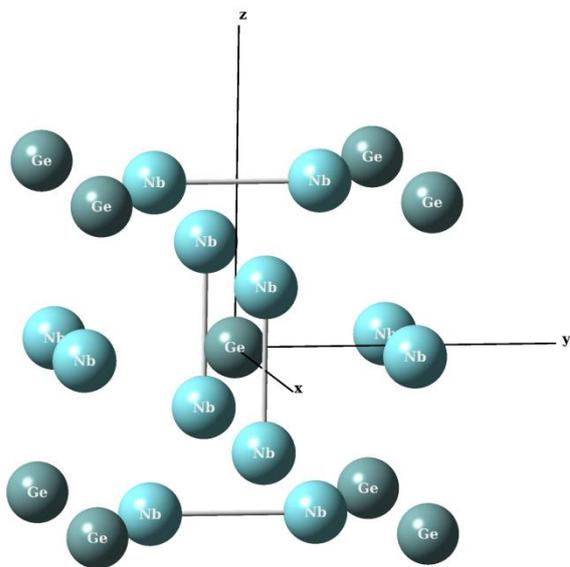


Figura 9 Estrutura do sistema Nb₃Ge

materiais.

Outra descoberta relevante que deve ser mencionada no centenário da supercondutividade é o *efeito Josephson*, proposto teoricamente pelo inglês Brian David Josephson [111]. Em 1962, ele previu que seria possível o tunelamento de pares de Cooper entre dois supercondutores separados por uma distância (material isolante) menor que 10 \AA , na ausência de uma voltagem externa. A Figura 10 apresenta a previsão de Josephson que foi confirmada experimentalmente por Anderson e Rowell em 1963 [111].

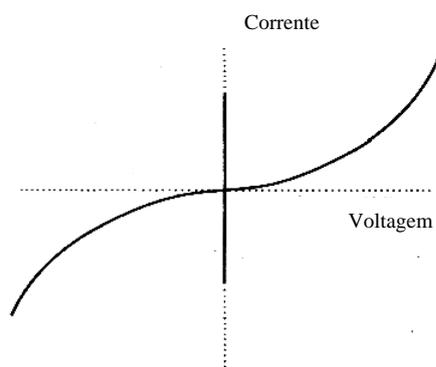


Figura 10 Previsão da variação da corrente em função da voltagem de uma junção túnel supercondutora [111].

Esse efeito permitiu uma interessante aplicação tecnológica: o SQUID⁹, um equipamento capaz de detectar campos magnéticos da ordem de $10^{-15} T$ [112]. Para comparação, considere o campo da terra que é em torno de $10^{-6} T$, enquanto que o do cérebro humano é aproximadamente $10^{-13} T$. Além de aplicações em pesquisas avançadas, o SQUID também é empregado em física médica na técnica magnetoencefalografia. Esta permite mapear o campo magnético gerado pela atividade cerebral através de sensores que atuam em conjunto com um SQUID [112]. Várias outras aplicações são possíveis com o uso do *efeito Josephson*.

Os destaques recentes no estudo da supercondutividade estão associados mais com descobertas experimentais do que com avanços teóricos, como por exemplo: a descoberta do sistema MgB_2 e suas curiosas propriedades eletrônicas [113]; a descoberta dos supercondutores à base de ferro e arsênio denominados pnictídeos [26]; a proposta do supercondutor tipo 1,5

⁹ *Superconducting Quantum Interference Devices* – dispositivo supercondutor de interferência quântica.

[114]; a possibilidade de viabilizar a computação quântica usando supercondutores [115], etc. Como se observa, o desenvolvimento de uma teoria *ab initio* completa para a supercondutividade permanece um desafio a ser superado. Nesse contexto, a teoria RVB apresenta-se como uma alternativa e constitui a base de nossa Tese.

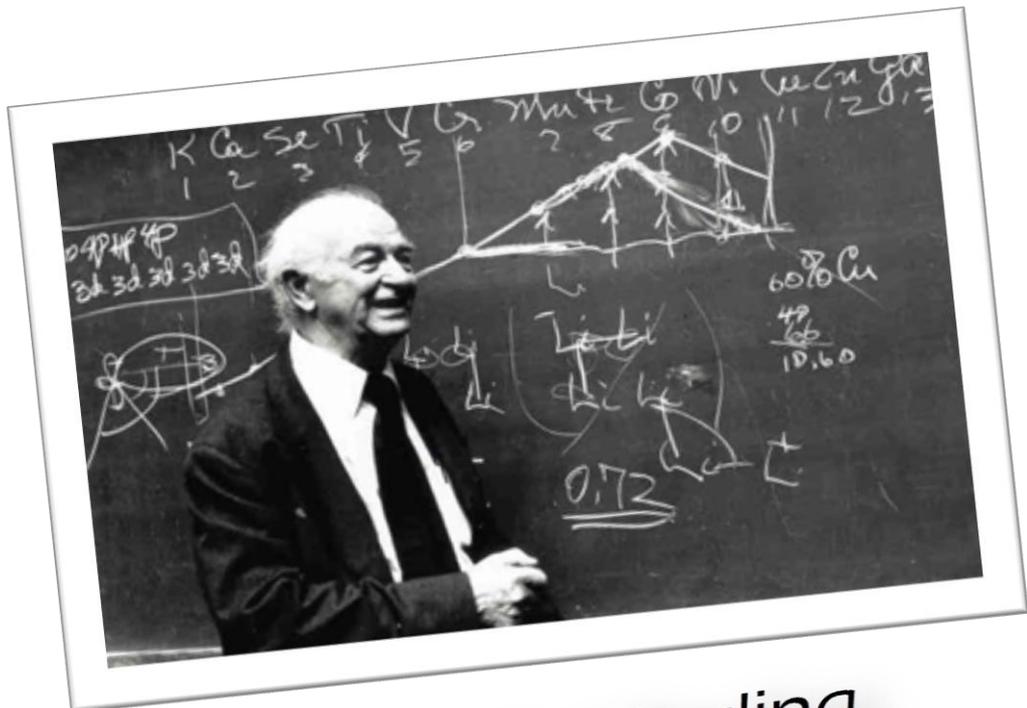
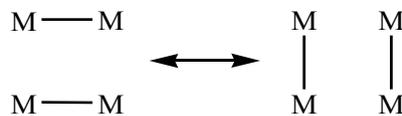
Nossa Tese

Considerando que não existe uma teoria unificada que descreve a supercondutividade em qualquer intervalo de temperatura e que seja capaz de prever sua ocorrência, pretendemos utilizar a RVB como uma teoria alternativa para descrever este fenômeno. Mostraremos pela primeira vez através de cálculos DFT, a ocorrência de ressonâncias *não*-sincronizadas de ligações covalentes no estado supercondutor para três classes de sistemas: cupratos, metálicos e pnictídeos. Estes sistemas são alvo de constantes pesquisas, tanto teórica quanto experimental, o que os tornam excelentes candidatos para testar os conceitos da RVB. Além de permitirem testar alguns conceitos e previsões de Pauling, estes três diferentes sistemas nos possibilitam identificar a ocorrência de ressonância *não*-sincronizada em materiais distintos. Iremos mostrar que a distribuição de cargas para cada classe concorda com as previsões da teoria RVB. Nos cupratos, veremos que a vacância de oxigênio é responsável por definir o estado supercondutor e por determinar a ocorrência de ressonâncias *não*-sincronizadas. Veremos também a transferência de carga dos elementos hipereletrônicos para os hipoeletrônicos. Para os metálicos, outra previsão da RVB que se confirma é a separação e ordenamento de cargas em planos distintos. Esta separação implica que os portadores de carga M^+ e M^- , em regiões diferentes do cristal, não se cancelam e preservam indefinidamente a corrente supercondutora. Para os pnictídeos, demonstraremos a influência da dopagem sobre o *gap* supercondutor e na distribuição de cargas. A dopagem com átomo de F nos sistemas $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, La, Nd}$), induz a uma curiosa separação e ordenamento de cargas no plano da dopagem, além de reduzir o valor *gap* a valores compatíveis com os experimentais. Mostraremos ainda que a relação entre o número de elementos hipo e hipereletrônicos pode influenciar os valores da temperatura crítica, tornando possível propor combinações de elementos químicos na perspectiva de obter novos materiais

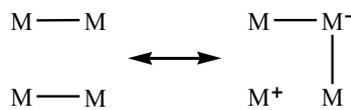
supercondutores. Com estes resultados, esperamos contribuir para o desenvolvimento e consolidação da RVB como uma teoria alternativa para o estudo da supercondutividade.

Capítulo 2

Teoria RVB



Linus Carl Pauling



Teoria RVB

A teoria da ressonância *não*-sincronizada das ligações covalentes vem sendo aplicada com sucesso a uma variedade de casos e fenômenos distintos que se dão pela transferência de elétrons. Desenvolvida de forma original e criativa por Pauling para explicar as propriedades de metais e ligas [53–96], ela contempla ainda a supercondutividade [27–31] e o magnetismo [90]. Sua versatilidade tem sido demonstrada por outros autores no estudo da supercondutividade [32–37,116], carcinogênese química [38–40], mecanismo de interação de moléculas com superfícies metálicas [41–46], condutividade elétrica no lítio [47], formação e estabilidade do O_4 [48–50], magnetismo [51,52], metais, ligas e compostos intermetálicos [117], condutividade elétrica em sistemas orgânicos 1D [98], implementação de novos métodos computacionais [118], dentre outros [119]. Apesar do sucesso da teoria em campos de pesquisa distintos, os químicos ainda possuem pouca familiaridade com o tema. Enquanto a ressonância das ligações covalentes é amplamente conhecida e discutida em livros de química, a ressonância *não*-sincronizada permanece até certo ponto ignorada. Uma das principais razões disso é o fato dos químicos terem pouca tradição na pesquisa dos metais, área na qual o conceito da ressonância *não*-sincronizada foi originado e onde os físicos detêm grande influência. A Figura 11 apresenta ambas as ressonâncias para um sistema metálico qualquer.

Pauling foi um dos pioneiros ao propor uma teoria do ponto de vista químico para os metais [70,72]. A descoberta de substâncias como KHg_{13} , Cu_5Zn_8 , $Cu_{31}Sn_8$, Fe_5Zn_{21} e $NaZn_{13}$ são exemplos de compostos que deixavam os químicos em situação desconcertante, pois eram incapazes de explicar a ocorrência de tais estruturas pelas teorias vigentes na época. Pauling foi o primeiro a desenvolver um modelo capaz de elucidar sistemas dessa natureza, usando para isso, conceitos como o do orbital metálico e da ressonância *não*-sincronizada das ligações covalentes.

Em adição, ele mostrou que as conclusões certas obtidas com a teoria do orbital molecular acerca dos metais poderiam ser incorporadas sem grande mudança para dentro da linguagem da teoria RVB, um fato que reforçou ainda mais a aplicabilidade do seu modelo. Mostrou ainda que sua teoria é compatível com a existência das zonas de Brillouin e que permite reproduzir o mesmo número de elétrons contidos em importantes poliedros de Brillouin para metais e ligas [68–72]. Sua proposta tem destacada a vantagem de descrever com simplicidade as propriedades dos metais, ligas e compostos intermetálicos usando uma linguagem comum aos químicos. A seguir, apresentaremos o desenvolvimento da teoria RVB elaborado por Pauling ao longo dos anos.

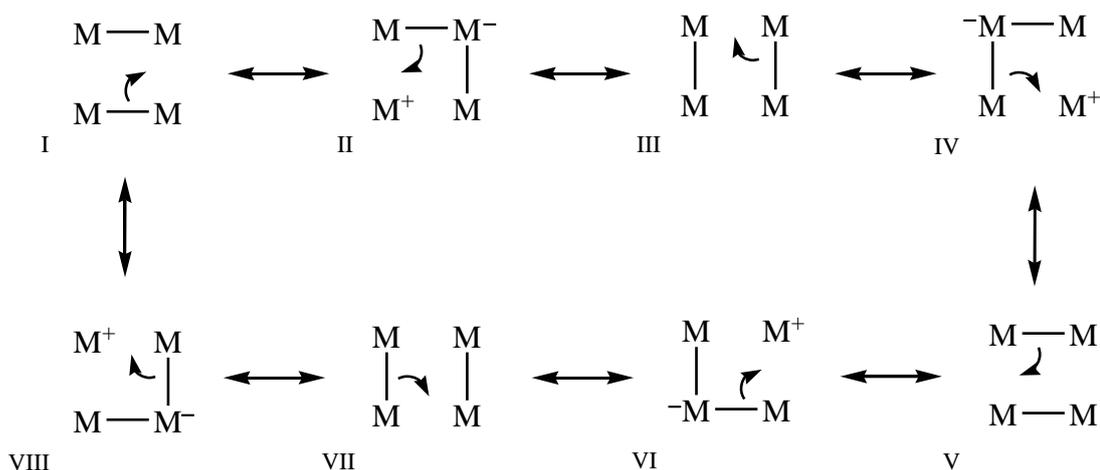


Figura 11 Ressonância em um sistema metálico [65]. Apenas alguns modos de ressonância são mostrados na figura, muitos outros são possíveis.

A ligação metálica

Em 1938, Pauling deu o passo inicial para o desenvolvimento da teoria RVB [72]. Com o interesse em descrever as forças interatômicas nos metais, ele chegou à conclusão que a ligação metálica poderia ser encarada como uma ligação covalente simples. Pauling propôs que a ligação covalente nos metais ressona entre as posições disponíveis no caso em que o número de posições

excede o número de ligações. O exemplo mais frequente citado por Pauling é o do cristal de *Li*, o qual possui a estrutura cúbica de corpo centrado onde cada átomo de lítio está ligado a 8 átomos nos vértices do cubo e mais 6 átomos nos centros dos cubos adjacentes. O *Li* forma apenas uma ligação através do seu elétron $2s$, porém, há oito posições próximas e seis mais distantes onde esta ligação pode se encontrar. Deste modo, a ligação se encontra em ressonância nas 14 posições acessíveis. Além disso, Pauling admitia que todos ou a maioria dos elétrons externos dos metais (inclusive os de transição) participavam na formação de ligações. Esse ponto de vista fornece uma explicação qualitativa satisfatória das propriedades dos metais como dureza, compressibilidade, capacidade térmica a baixas temperaturas, coeficiente de expansão térmica, a tendência geral das distâncias interatômicas, as propriedades magnéticas, etc. [53–58].

A partir de investigações das propriedades físicas dos metais ele concluiu que na sequência de átomos *K*, *Ca*, *Sc*, *Ti*, *V*, *Cr*, o número de ligações cresce de 1 até aproximadamente 6, permanecendo constante do *Cr* ao *Ni*, e então diminui. A redução na distância interatômica observada nesta sequência de átomos foi encarada por Pauling como resultado do aumento no número de ligações covalentes. Além disso, o aumento na dureza, resistência e ponto de fusão poderiam ser atribuídos ao incremento de 1 a 6 no número de ligações covalentes formadas por estes átomos. Pauling rejeitava a alegação de pesquisadores que afirmavam que apenas os elétrons *s* eram os responsáveis pela coesão dos metais de transição. Para ele, as propriedades exibidas pelos metais mostram claramente que as ligações envolvem interações de um grande número de elétrons. Se apenas os elétrons *s* participassem da interação, os metais deveriam ser moles, fracos, ter baixo ponto de fusão, etc. Contudo, o que se observa é o oposto. Sua proposta foi reforçada pelas propriedades magnéticas de alguns átomos, como o vanádio. A configuração normal do vanádio é $3d^3 4s^2$. Se apenas os dois elétrons $4s$ estivessem envolvidos na ligação, o vanádio deveria apresentar um grande momento de dipolo magnético pelos elétrons $3d^3$, e consequentemente, deveria mostrar ferromagnetismo ou grande

paramagnetismo, decrescendo em magnitude com o aumento da temperatura. Porém, o vanádio é fracamente paramagnético e seu paramagnetismo é quase independente da temperatura. Esse comportamento é esperado se todos os elétrons externos tomam parte na formação da ligação, como sugerido por Pauling. Ele reforça ainda mais sua proposta admitindo que apesar de os orbitais d serem inapropriados para formação de ligações, a hibridização de orbitais $3d$ com orbitais $4s$ e $4p$, resulta em orbitais adequados para formação de ligações. Do mesmo modo que no carbono os orbitais s e p hibridizam para formar quatro ligações, Pauling admitia que nos metais de transição a hibridização dos orbitais dsp justificava o aumento na formação do número de ligações.

Ainda em 1938, Pauling publicou uma curva (denominada curva Pauling-Slater) do momento magnético para algumas ligas binárias ($Fe-Cr$, $Fe-V$, $Fe-Ni$, $Fe-Co$, $Ni-Co$, $Ni-Zn$, $Ni-Cu$) [72]. Esta curva mostra que o momento magnético cresce até $\approx 2,5 \mu_B$ (magnétons de Bohr) para a liga $Fe_{72}Co_{28}$ e decresce a zero para a liga $Ni_{44}Cu_{56}$. Assumindo que cada uma das seis ligações nos átomos que constituem as ligas requer um orbital, Pauling concluiu que, para os metais de transição, apenas 8,28 dos nove orbitais de valência (um $4s$, cinco $3d$ e três $4p$) são ocupados por elétrons e 0,72 orbital por átomo, em média, permanece sem qualquer uso aparente e foi interpretado por ele na época como instável. A liga de $Fe_{72}Co_{28}$, por exemplo, possui 8,28 elétrons de valência por átomo. O Fe possui 8 elétrons de valência ($4s^23d^6$) e o Co tem 9 ($4s^23d^7$). Na liga $Fe_{72}Co_{28}$ há 576 (72×8) elétrons de valência em função dos átomos de Fe e 252 (28×9) elétrons de valência em função dos átomos de Co. Somando 576 com 252 temos 828 elétrons de valência para a liga $Fe_{72}Co_{28}$. Como há 100 átomos para cada 828 elétrons de valência, então há em média 8,28 elétrons de valência por átomo. Uma vez que há 9 orbitais dsp hibridizados no Fe e no Co, 8,28 estão ocupados por elétrons enquanto 0,72 estão vazios. Destes 8,28 orbitais ocupados, 2,5 contém os elétrons responsáveis pelo momento magnético da liga ($2,5 \mu_B$) que não tomam parte na formação de ligação. Logo, subtraindo 8,28 pelo valor do

momento magnético 2,5, o resultado é a valência do Fe e do Co: 5,78. Seguindo raciocínio similar, Pauling determinou as valências de vários metais.

Até esse momento nenhuma menção tinha sido feita por ele quanto à ressonância *não-sincronizada* da ligação covalente. Mesmo em 1947 quando usou novamente sua teoria para propor uma relação entre a ligação covalente e a ligação metálica, Pauling não fez menção sobre a ressonância *não-sincronizada* [85]. Foi somente em 1948 que o termo foi empregado pela primeira vez no estudo dos metais, como veremos a seguir [70].

O orbital metálico

Ele fez referência à ressonância *não-sincronizada* da ligação covalente somente em 1948, quando introduziu um novo conceito: o orbital metálico [70]. Pauling propôs que os 0,72 orbitais sem uso aparente desempenham a função de permitir a ressonância *não-sincronizada* das ligações covalentes, o que resulta no estado de mais baixa energia para o sistema. Para ele, a característica essencial dos metais é a posseção deste orbital metálico por cada átomo ou muitos átomos na fase metálica em adição aos orbitais normalmente ocupados por elétrons. O valor aproximado de 0,72 para o orbital metálico pode ser obtido não apenas através do estudo das propriedades magnéticas de átomos e ligas metálicas, mas também pela análise das valências dos átomos que constituem a cerâmica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, pela estrutura do estanho branco e cinza, por um tratamento estatístico da teoria RVB, pelo cálculo da ocorrência de cátions e ânions no metal, etc. [53,54].

O papel do orbital metálico pode ser contemplado no exemplo da Figura 12, onde os dois tipos de ressonância (*sincronizada* e *não-sincronizada*) são ilustrados para um quadrado de átomos de *Li*. É importante destacar que este exemplo considera apenas o caso bidimensional, no qual há um número duas vezes maior de estruturas ressonantes *não-sincronizadas* em relação

à sincronizada. Se levássemos em conta o caso tridimensional, a diferença seria ainda maior. A ressonância *não*-sincronizada leva a uma estabilização maior, tendo em vista o grande número de estruturas associadas. Ao incorporar no cálculo as contribuições iônicas e covalentes, o resultado é um abaixamento da energia do sistema em estudo, pois leva em conta efeitos até então ignorados. Esse processo é chamado de estabilização de ressonância e a energia mais baixa obtida com a sua utilização é a energia de ressonância. Cada átomo de *Li* tem um elétron de valência que permite a formação de uma ligação simples para cada par de átomos. Se todos os átomos devem permanecer neutros, a estabilização obtida através da ressonância sincronizada deve ser relativamente pequena. A ressonância sincronizada ocorre por que o número de posições (4) das ligações é maior do que o número de ligações (2), então as ligações podem mudar de uma posição para outra em sincronia, com pares de ligações mudando de posições simultaneamente (Figura 12a). Contudo, o orbital metálico permite que o número de coordenação de um átomo seja maior do que o seu número de elétrons de valência e de orbitais de ligação, o que leva à ressonância *não*-sincronizada (Figura 12b).

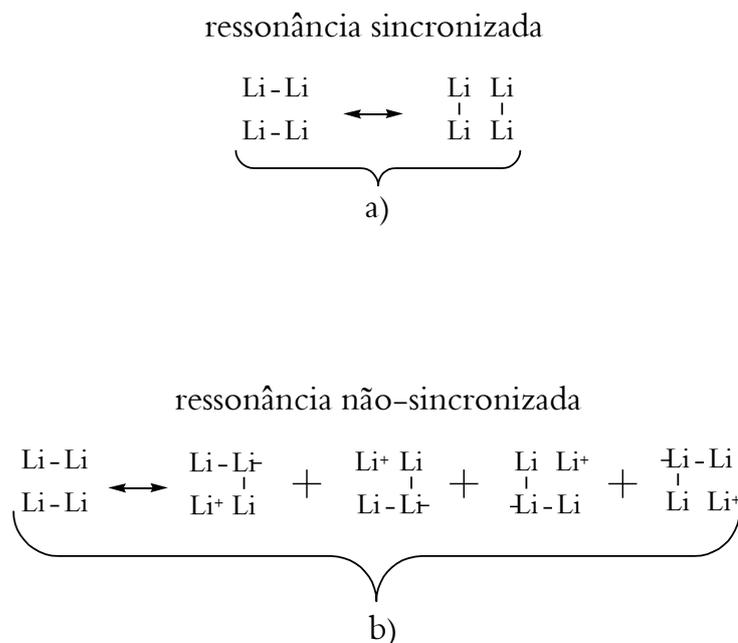


Figura 12 Exemplo de a) ressonância sincronizada e b) não-sincronizada, ambas empregando um quadrado de átomos de lítio (uma representação do cristal) como ilustração [60].

O conceito de ressonância *não-sincronizada* reflete a ideia das ligações mudarem de posição independentemente umas das outras (sem sincronia), permitida pelo orbital metálico. Pauling destaca que alguns modos de ressonância devem ter maior contribuição do que outros e que a energia resultante do uso do orbital metálico supera a energia de repulsão dos átomos adjacentes não ligados, resultando em maior estabilidade para o sistema [53,54]. Além disso, Pauling concluiu que nem todos os átomos de um metal devem possuir um orbital metálico para que a ressonância *não-sincronizada* ocorra. De modo semelhante, para um dado átomo incrementar o número de ligantes além do que sua valência permite, não é necessário que ele possua um orbital extra: é suficiente que esteja cercado por átomos que possuam orbital extra. Então, a ligação deste átomo central pode mudar de posição entre as posições alternativas. Pela Figura 12 conclui-se que a ressonância sincronizada leva a um estado isolante enquanto que a *não-sincronizada* leva a um estado condutor, pois nesta há separação de cargas. O processo da condutividade elétrica pode ser descrito por este mecanismo como mostra a Figura 13.

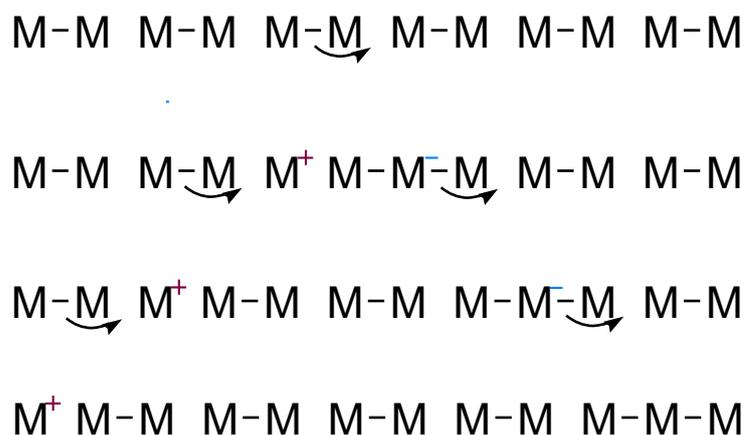


Figura 13 Mecanismo RVB da condutividade elétrica nos metais (M) [53].

De modo similar, o espalhamento de elétrons por fônons também pode ser contemplado pelo mecanismo RVB. O encurtamento e o alongamento temporário no comprimento das ligações devido às agitações térmicas interferem na ressonância *não-sincronizada*, de modo que a

ressonância ocorre mais frequentemente entre posições de mesma energia do que em posições de energia diferente. Com o aumento da temperatura, cresce o número de estados em que há posições de energia diferente, diminuindo a ressonância *não*-sincronizada e resultando em baixa condutividade. Outras propriedades características dos metais podem ser descritas qualitativamente em termos da transferência de cargas positivas e negativas de um átomo para outro acompanhando a ressonância *não*-sincronizada da ligação covalente. Por exemplo, a maleabilidade e a ductilidade: quando os metais são deformados, os átomos formam novas ligações de mesma intensidade com seus vizinhos, dando estabilidade ao novo sistema. Pauling mostrou que a energia de ressonância é a principal responsável pela diferença de energia entre o cristal e as moléculas diatômicas no estado gasoso.

Outro exemplo que ilustra a função do orbital metálico é dado pelo estanho. O *Sn* possui duas formas alotrópicas: uma de cor cinza e isolante com estrutura cúbica, outra de cor branca e condutora de estrutura tetragonal [55]. Sua configuração eletrônica é $4d^{10}5s^15p^3$ para a fase isolante, e $4d^{10}5s^25p^2$ para a metálica. O *Sn* isolante forma quatro ligações covalentes através dos orbitais híbridos sp^3 e não há orbital extra para servir como orbital metálico. No *Sn* metálico cada átomo está ligado a outros seis átomos e as ligações ressonam entre as posições alternativas. Esta forma do *Sn* possui um orbital que pode servir como orbital metálico. Pauling admite que estas duas formas do *Sn* estão presentes no metal numa proporção de 3:1 (metálico:isolante), o que resulta numa valência aproximada de 2,5. Ele concluiu que a valência dos metais de transição não é o número de elétrons desemparelhados obtido distribuindo-os entre os nove orbitais spd , mas um número menor alcançado distribuindo os elétrons entre oito orbitais e o nono (cerca de 0,72) reservado para uso como orbital metálico. De um modo geral, a valência metálica mostrada pelos metais de transição é uma média que corresponde à ressonância de cada átomo entre duas ou mais estruturas eletrônicas com valência inteira. Em adição, é importante destacar que o número de átomos vizinhos em um metal é maior do que ele pode formar com

seus elétrons de valência. Uma vez que não há motivo aparente para definir certas posições de ligações no cristal em detrimento de outras, uma perspectiva plausível é que todos os átomos vizinhos estejam ligados entre si. Essa possibilidade é razoável considerando a ocorrência da ressonância *não-sincronizada*.

Uma vez definido o papel do orbital metálico, Pauling classificou os nove orbitais *spd* híbridos em três classes: orbitais *spd* de ligação, orbitais *spd* contraídos responsáveis pelo momento magnético e o orbital metálico. Um importante resultado deste conceito é que toda substância que possui um orbital metálico ou que tenha um orbital para atuar como orbital metálico é um metal [60]. Semelhantemente, toda substância metálica deve necessariamente ter orbital metálico¹⁰. Uma aparente exceção a esta regra é o boro. Em sua estrutura cristalina tetragonal há quatro *clusters* de B_{12} dispostos em forma de icosaedro e outros dois átomos de B tetraligantes. Cada átomo de B tem número de coordenação igual a seis, enquanto os dois tetraligantes tem número de coordenação quatro. Pauling calculou que nessa estrutura a ressonância *não-sincronizada* resulta em 44% de B^0 , 28% de B^+ e 28% de B^- . Porque então o B não apresenta propriedades metálicas características? O mecanismo da ressonância *não-sincronizada* envolve o movimento de uma ligação em torno de um átomo. Nos *clusters* de B_{12} , contudo, o arranjo dos átomos é tal que não permite transferência de carga de um grupo B_{12} para outro pelo mecanismo RVB, então a ressonância restringe-se ao interior de cada grupo B_{12} , havendo pouca ressonância entre os *clusters*. Logo, a condutividade elétrica será muito pequena, o que se verifica experimentalmente [56].

Além desses avanços na descrição dos metais com a teoria RVB, Pauling verificou uma relação entre o número de elétrons de ligação dado pelo seu sistema de valências metálicas e o número de elétrons contidos em um importante poliedro de Brillouin para algumas ligas e

¹⁰ Neste contexto, a teoria RVB pode trazer alguma resposta para uma pergunta clássica: porque a maioria dos elementos químicos à temperatura ambiente são metais?

metais [71]. Esse é o resultado mais próximo da teoria de bandas que Pauling obteve com o uso de sua teoria RVB. Na tentativa de harmonizar os conceitos e buscar uma relação entre sua teoria e a de bandas, Pauling desenvolve uma discussão que é apresentada a seguir.

A função de onda RVB: o exemplo do Li

A função de onda que descreve o estado RVB foi apresentada por Pauling em 1949 usando o cristal de *Li* como um exemplo. Para o cristal, a função é dada por

$$\psi = \sum_{i=1}^M a_i \psi_i, \quad (8)$$

onde

$$\psi_i = 2^{-\frac{1}{2}N} \sum_R (-1)^R \left[\{(2N)!\}^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots \right], \quad (9)$$

é a função de onda representando um dos M modos de distribuir as ligações de valência entre as posições interatômicas no metal de tal modo que cada átomo forme uma ligação. P é o operador de permutação, R é a operação de *exchange* das funções de spin α e β dos orbitais ligados com a e b , $(-1)^R$ é igual a $+1$ para um número par de *exchange* e -1 para um número ímpar. A convenção adotada é inicialmente designar a função spin α para o orbital b , β para o orbital a , etc.

Se as funções de onda ψ_i são equivalentes e ortogonais, a_i deve igualar-se a $M^{-\frac{1}{2}}$, e a energia (representada por W) do estado normal pode ser escrita como

$$W = W_{\text{ligação}} + W_{\text{ressonância}}, \quad (10)$$

na qual, $W_{\text{ligação}} = \int \psi_i^* H \psi_i d\tau$ é a energia de qualquer uma das estruturas de ligação de valência ψ_i e

$$W_{\text{ressonância}} = \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i} a_i a_j K_{ij} = 2 \sum_{j=2}^M K_{1j}, \quad (11)$$

é a energia de ressonância, sendo K_{ij} a integral de ressonância $\int \psi_j^* H \psi_j d\tau$, entre duas estruturas i e j da ligação de valência.

Pauling propôs um exemplo onde mostrou a possibilidade de relacionar os resultados obtidos em sua teoria com aqueles alcançados com a teoria de bandas, onde prevalece a discussão das conhecidas zonas de Brillouin. Em sua proposta, a função de onda é expressa em termos de funções de dois elétrons que descreve uma ligação covalente simples ressonante. Esta ligação entre dois átomos adjacentes a_i e a_j , é descrita por uma função $\phi_{ij}(1, 2)$ na qual 1 e 2 representam dois elétrons e a função ϕ_{ij} que possui a forma Heitler-London

$$\phi_{ij}(1, 2) = C \{ \phi_i(1) \phi_j(2) + \phi_j(1) \phi_i(2) \} \{ \alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2) \}, \quad (12)$$

com ϕ_i e ϕ_j sendo os orbitais de ligação hibridizados dos átomos a_i e a_j , α e β as funções spin de um elétron. As ϕ_{ij} podem ser usadas na construção de funções anti-simetrizadas correspondendo às possíveis estruturas de ligação de valência para o cristal. Este procedimento leva aos mesmos resultados dados pelas equações (8) e (9). Uma aproximação útil é feita ignorando a energia de ressonância entre os pares de elétrons ligados e considerando apenas a energia da ligação e a energia de ressonância de cada ligação entre suas posições alternativas, sem correlacionar sua ressonância com a de outras ligações. Isto permite introduzir facilidades ao método de modo a torná-lo mais prático sem comprometer sua eficácia. A função de onda para o cristal (não anti-simetrizada) pode então ser escrita como

$$\psi(1, 2, \dots, 2N) = \Phi_1(1, 2) \Phi_2(3, 4), \quad (13)$$

onde cada função Φ_k é uma função de dois elétrons representando uma ligação de valência em ressonância no cristal. A energia total nesta aproximação é a soma das energias das ligações ressonantes:

$$W = \sum W_k. \quad (14)$$

A forma das funções Φ_k pode ser muito similar àquela dos orbitais moleculares. Se há M posições interatômicas no cristal que podem ser ocupadas por qualquer uma das N ligações de pares de elétrons, então as M funções ϕ_{ij} podem ser combinadas dentro de M agregados lineares mutuamente ortogonais que aproximam as soluções da equação de onda com a inclusão dos termos de interação representando a ressonância. Esta combinação pode ser feita com uso do fator de Bloch:

$$\Phi_k(1, 2) = C\phi_r(1, 2)e^{2\pi i\mathbf{P}_k \cdot \mathbf{r}/h} \quad (15)$$

Aqui \mathbf{r} é o vetor raio da origem até um ponto R no cristal, ϕ_r é a função da *electron-pair-bond* na região próxima a R , \mathbf{P}_k é o vetor *momentum* correspondendo aos três números quânticos k , h é a constante de Planck e C é o fator de renormalização. Quando o vetor momentum \mathbf{P}_k tem magnitude e orientação que correspondem às reflexões de Bragg de um importante plano cristalográfico, fortes interações entre a ligação ressonante e o resto do cristal deverão ocorrer, levando a um deslocamento dos níveis de energia e à formação de zonas de Brillouin [71,72]. Em 1948, Pauling encontrou uma notável concordância entre o número de elétrons de ligação dado pelo seu sistema de valências metálicas e o número de elétrons contidos em um importante poliedro de Brillouin para algumas ligas metálicas [71]. Esta concordância dava suporte à sua teoria tornando-a mais convincente na tarefa de descrever sistemas metálicos. Tendo em vista a necessidade de grandes recursos computacionais exigidos em cálculos do tipo *Valence Bond*, o método proposto por Pauling não alcançou popularidade. Apenas pequenos clusters de lítio têm sido alvo de alguns estudos [47], dada a relativa simplicidade do sistema. Apesar disso, Pauling verificou através de aproximações que a energia do sistema é mínima quando o cristal metálico contém aproximadamente 44% de átomos neutros, 28% de cátions e 28% de ânions. Este resultado nos leva direto ao princípio da eletroneutralidade.

O princípio da eletroneutralidade

O princípio da eletroneutralidade proposto por Pauling admite que o número de átomos com cargas positivas é aproximadamente igual ao número de átomos com cargas negativas e que o número de átomos neutros é aproximadamente igual à soma dos átomos positivos e negativos. Sob a condição de que há um orbital disponível, a estrutura eletrônica das substâncias é tal que a carga resultante nos átomos não supera ± 1 , correspondendo às valências $v-1$ e $v+1$ e estão distribuídas de um modo que corresponde a estabilidade eletrostática [55,60]. Este princípio limita a ocorrência dos átomos nos estados M^+ , M^0 e M^- (M representa um metal). O cátion possui dois orbitais vazios, o átomo neutro um (o orbital metálico), e o ânion não possui nenhum. A probabilidade das espécies M^+ e M^- é menor do que M^0 por causa da energia de separação de cargas.

Esta configuração de cargas permite visualizar o mecanismo RVB da transferência de elétrons de forma simples: $M-M \rightleftharpoons M^+ M^-$. Segundo Pauling, uma vez que as ligações estão em ressonância, o par de elétrons migra de uma posição para outra de forma *não-sincronizada* por causa do orbital metálico que o átomo receptor possui. O átomo receptor passa do estado M^0 para M^- , e não pode mais aceitar outra ligação porque é energeticamente desfavorável. O átomo doador passa de M^0 para M^+ , e o resultado é um estado condutor, pois há separação de cargas. Sob a ação de um campo elétrico estas cargas percorrem o metal, caracterizando a condutividade elétrica. Além disso, Pauling verificou que as ligações ressonam com uma frequência a qual determina o número de vezes que uma ligação muda de uma posição para outra de forma *não-sincronizada*. A frequência da ressonância é determinada pela energia de ressonância que segundo Pauling, é cerca de uma ordem de magnitude menor do que a energia de ligação de um elétron de valência [60].

Os estados M^+ , M^0 e M^- previstos pela teoria RVB são encontrados em cálculos diversos tais como em estudos de complexos de metais de transição e de materiais vítreos [119], supercondutores [32–36], *clusters* metálicos [47], etc. Estes têm confirmado a validade do princípio da eletroneutralidade, reforçando o modelo de Pauling. Além deste princípio, outro importante conceito advindo da teoria RVB é a classificação dos átomos em hipereletrônicos, *buffer*s e hipoeletrônicos, como veremos a seguir.

A classificação dos átomos

Em 1950, Pauling apresentou outro importante conceito, fruto de sua teoria: a classificação dos átomos em hipoeletrônicos, *buffer*s e hipereletrônicos [75]. Elementos hipoeletrônicos são deficientes em elétrons, pois possuem mais orbitais de ligação do que elétrons de valência (no estado neutro). Podem ampliar sua valência recebendo um elétron. Neste grupo estão incluídos os três primeiros elementos de cada período curto e os cinco primeiros de cada período longo. Os hipereletrônicos podem incrementar sua valência doando um elétron. Este grupo tem mais elétrons de valência do que orbitais de ligação. Nele estão incluídos os três últimos elementos (antes dos gases nobres) de cada período curto e os sete últimos elementos de cada período longo. Átomos *buffer*s podem doar ou aceitar um elétron sem haver mudança em sua valência. Os cinco elementos *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co* e *Ni* e seus congêneres nos outros dois períodos longos são *buffer*s com respeito aos compostos metálicos. Eles podem doar um elétron *d* não-ligante ou aceitar um elétron dentro da subcamada *d* incompleta sem mudança na valência metálica. Os átomos de *C* e *Si* possuem valência estável. No caso do *C* qualquer adição ou remoção de um elétron resulta em decréscimo na valência. Já o *Si* que também tem valência 4, pode aumentá-la sob certas circunstâncias, fazendo uso dos orbitais externos *3d*, *4s* e *4p*.

Esta classificação pode ser facilmente compreendida observando a distribuição eletrônica dos elementos. Considere o *Ti* como exemplo. Sua configuração eletrônica é $[Ar]4s^23d^24p$. Há 9 orbitais dsp hibridizados e apenas 4 elétrons para ocupá-los. Esse átomo é hipoeletrônico, ou seja, possui mais orbitais disponíveis para formar ligações do que elétrons de valência. Outro exemplo, o *Cu*. Sua configuração é $[Ar]4s^13d^{10}4p$. Com seus orbitais d totalmente preenchidos ele possui mais elétrons de valência do que orbitais disponíveis para formar ligações. Uma vez que há 9 orbitais dsp hibridizados, sendo 0,72 o orbital metálico, então há 8,28 orbitais disponíveis para acomodar 11 elétrons. Deste modo, o *Cu* possui mais elétrons de valência do que orbitais disponíveis, sendo, portanto classificado como hipereletrônico.

Uma característica nesta classificação de Pauling é a constatação de que ligas formadas por elementos hipo e hipereletrônicos possuem maior estabilidade do que outras formadas por diferentes combinações de metais. A estabilidade extra é adquirida pela transferência de um elétron de um átomo hipereletrônico para outro hipoeletrônico, resultando em M^+ e M^- na proporção requerida pelo princípio da eletroneutralidade. Vale ressaltar que há casos em que a transferência de elétrons pode ocorrer em compostos de dois átomos da mesma classe, contudo, nas ligas de metais hipo com elementos hipereletrônicos o efeito é mais pronunciado. Pauling observou ainda que em muitas ligas formadas com esta combinação, ocorre uma considerável redução no volume. Esse decréscimo foi atribuído por ele à variação no raio da ligação simples que acompanha a mudança na valência dos átomos. A transferência de elétrons de ou para um átomo é seguida por uma mudança em seu raio de ligação. Essa variação associada com a mudança na valência foi calculada por Pauling através da expressão

$$D(n) = D(1) - A \log n \quad (16)$$

onde $D(n)$ é o comprimento (raio) da ligação para um número de ligação fracionária n e $D(1)$ é o raio covalente. O número de ligação n é dado pela razão entre a valência do átomo e sua 'ligância': v/L . A 'ligância' é o número de coordenação. O valor do coeficiente A foi

inicialmente designado por Pauling como $0,6 \text{ \AA}$ e sua função é corrigir a equação de modo a contabilizar a energia de ressonância. A equação (16) contabiliza ambos os efeitos no cálculo do raio metálico: o da mudança na valência e o da ressonância *não*-sincronizada, contudo é ineficaz quando o número de ligantes associado a um dado átomo é superior a doze. Posteriormente, Pauling refinou sua equação tornando-a apropriada para sistemas onde o número de ligantes é superior a doze, reescrevendo-a como

$$D(n) = D(1) - A \log \{n [1+B(v-1)]\} \quad (17)$$

e assinalou o valor de $0,7 \text{ \AA}$ para o coeficiente A . O número de ligação n é substituído pela ordem de ligação $n [1+B(v-1)]$. Esse termo envolve uma melhor correção para contabilizar a energia de ressonância. Pauling assume um valor de $0,064$ para B de modo a obter melhor concordância com dados experimentais. Tanto o valor de A quanto o de B são arbitrários e foram acrescentados na tentativa de obter valores compatíveis com resultados experimentais.

Na região próxima do equilíbrio a energia de ressonância incrementa em magnitude com a diminuição na distância interatômica, resultando no encurtamento do comprimento da ligação. O conjunto de valores para o raio de uma ligação covalente simples e para o caso em que o átomo se encontra ligado a outros 12, permitiu a Pauling verificar que quando se computa a ressonância nestes cálculos, há um discreto encurtamento no comprimento das ligações. Isso está de acordo com as previsões da teoria RVB em que as ligações mais curtas têm maior probabilidade de mudar de posição de forma *não*-sincronizada do que as ligações mais longas. Outra estimativa aproximada feita por Pauling foi considerar que o raio metálico de um átomo que possui um elétron adicional pode ser tomado como sendo igual ao do próximo átomo na tabela periódica. Esta hipótese o levou a resultados satisfatoriamente próximos dos experimentais.

Em paralelo à sua classificação dos átomos em hipo, *buffer*s e hipereletrônicos, Pauling determinou a valência de cada metal através da curva Pauling–Slater. O gráfico da Figura 14 mostra a valência para os elementos do primeiro período longo. A valência de cada átomo foi determinada levando em conta que dos nove orbitais *spd* híbridos, 0,72 estão presentes como orbital metálico.

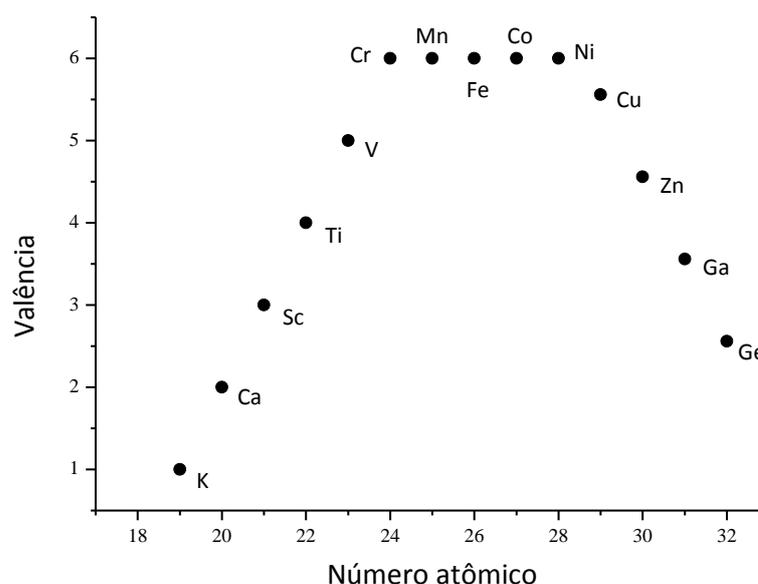


Figura 14 Valência metálica de alguns átomos de acordo com a classificação de Pauling [57].

A redução nas distâncias interatômicas dos metais na mesma sequência em que os átomos aparecem no gráfico da Figura 14, levou Pauling à conclusão que se tratava do aumento no número de ligações. Uma vez que do *Cr* até o *Ni* as distâncias permaneciam aproximadamente constantes, Pauling concluiu que não haveria mais mudança no número de ligações formadas por esses átomos. O valor máximo de 6 corresponde ao número de orbitais de ligação que podem ser formados por estes elementos a partir dos nove orbitais *s*, *p* e *d* híbridos. Do *Cu* em diante, o número de ligações começa a diminuir.

Apesar de não ser mostrado na Figura 14, as distâncias interatômicas dos metais no quarto e quinto períodos da tabela periódica também decrescem até um mínimo (*Ru* e *Os*) que

corresponde a 8 elétrons de valência. Pauling verificou que as propriedades magnéticas destes metais eram diferentes, mas aceitáveis caso os oito elétrons fossem usados na formação de ligações. Ele interpretou esse valor como a máxima valência que estes átomos podem assumir a partir dos nove orbitais *spd* híbridos, sendo que 0,72 consiste no orbital metálico. A proposta de que metais de transição podem formar muitas ligações covalentes permitiu a Pauling usar a teoria RVB para explicar as propriedades de muitos compostos de um modo mais efetivo do que teria sido possível sem esta hipótese. As muitas ligações formadas pelos metais em complexos de metais de transição é um campo onde o conceito da ressonância *não-sincronizada* aplica-se com sucesso. Pauling fez uso da ideia intuitiva da ressonância *não-sincronizada* para demonstrar a estabilidade de alguns complexos obtida pela energia de ressonância. Nestes sistemas, os metais formam um número de ligações maior do que o que suas valências permitem, o que pode ser compreendido em termos da ressonância *não-sincronizada* das ligações covalentes. Depois da abordagem empírica feita por Pauling, ele também previu teoricamente o valor do orbital metálico e o número de estruturas ressonantes sincronizadas e *não-sincronizadas* através de um tratamento estatístico, o que será visto a seguir onde apresentaremos sucintamente as equações utilizadas por Pauling nestes cálculos.

Cálculo do número de estruturas RVB

Através de cálculos estatísticos de algumas propriedades eletrônicas dos átomos como valência, número de coordenação, momento magnético, Pauling obteve teoricamente o número de estruturas ressonantes sincronizadas e *não-sincronizadas* por átomo e o valor do orbital metálico [74,76]. As duas expressões para o cálculo do número de estruturas ressonantes levam em conta a valência (ν) dos átomos e o número de ligantes (L). Representaremos por R_S a equação que permite o cálculo do número de estruturas ressonantes sincronizadas e por R_{NS} a que leva ao cálculo das estruturas ressonantes *não-sincronizadas*. Elas são dadas por:

$$R_S = \frac{v^{v/2} (L-v)^{(L-v)/2} L!}{L^{L/2} v! (L-v)!} \quad (18)$$

$$R_{NS} = \frac{v^{v/2} (L-v)^{(L-v)/2} L!}{L^{L/2} v! (L-v)!} \left(\frac{L-v}{L-v+1} + 1 + \frac{v}{v+1} \right) \quad (19)$$

Para um cristal metálico, a ressonância *não-sincronizada* permite que o número de ligações por átomo seja $v-1$, v e $v+1$, correspondendo respectivamente à M^+ , M^0 e M^- , em concordância com o princípio da eletroneutralidade. A partir deste tratamento, Pauling obteve teoricamente um intervalo de valores entre 0,714 e 0,684 para o orbital metálico, uma estimativa que concorda satisfatoriamente com o valor 0,72 obtido a partir de dados experimentais do momento magnético de alguns metais e ligas. O gráfico da Figura 15 mostra a variação do número de estruturas ressonantes *não-sincronizadas* por átomo em função da valência para um elemento qualquer com número de ligantes igual a doze. Os valores foram obtidos com o uso da Equação 19.

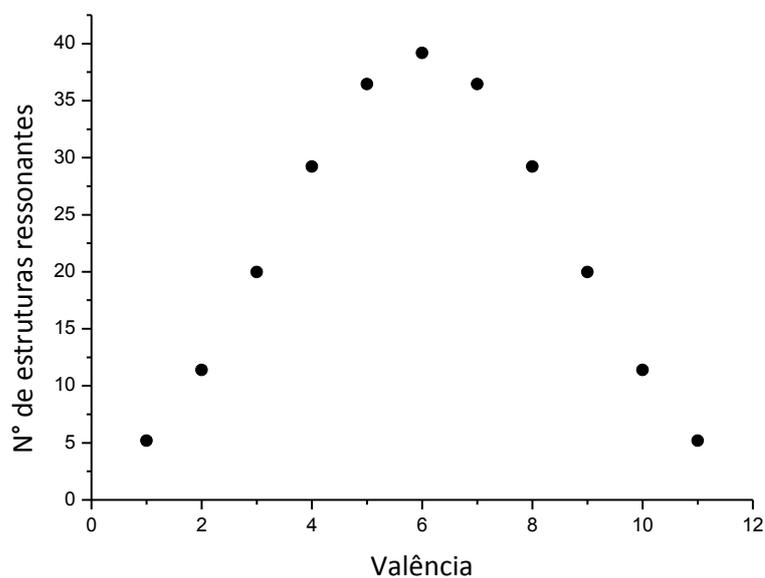


Figura 15 Número de estruturas ressonantes *não-sincronizadas* em função da valência para um metal arbitrário com número de coordenação igual a doze [54].

O número de estruturas ressonantes *não-sincronizadas* decresce para valores da valência maiores do que $\frac{1}{2}$ do número de ligantes. Em outras palavras, o número de ligantes ideal para

um dado metal é igual ao dobro de sua valência ($L = 2\nu$), onde ocorre o maior número de estruturas ressonantes *não*-sincronizadas por átomo e onde prevalece o efeito estabilizante. Pauling constatou que em alguns metais onde o número de ligantes é superior a 2ν , há um grupo de ligantes mais próximos e outro grupo mais distante, de modo que o fenômeno da ressonância ocorre efetivamente no grupo de átomos mais próximos. O arranjo atômico mais estável é aquele onde os átomos possuem o maior número possível de ligantes, sendo as estruturas cristalinas cúbica e hexagonal as que permitem o maior número ($L = 12$). Cerca de 80% dos elementos químicos e também muitas ligas cristalizam em uma dessas duas formas [68]. Em alguns metais, no entanto, o efeito repulsivo de pares de elétrons isolados na camada de valência impede o aumento no número de ligantes.

A obtenção teórica do valor correto do orbital metálico e do número de estruturas ressonantes fornece suporte adicional à teoria RVB e sugere que os conceitos nela envolvidos podem ajudar na conexão com o tratamento mais convencional dos metais pela mecânica quântica. A vantagem da teoria RVB é que ela torna mais fácil e intuitiva a discussão das propriedades do sistema em estudo com a natureza dos átomos dos quais é constituído, o que levou Pauling a considerar sua proposta mais apropriada para a investigação de fenômenos que se dão pela transferência de elétrons.

A RVB e a supercondutividade

Além de explicar a condutividade elétrica em termos de ressonâncias *não*-sincronizadas de ligações covalentes, Pauling propôs explicações alternativas para diversas propriedades dos metais, desde a variação do raio atômico até o magnetismo. Dentre os muitos fenômenos estudados, Pauling investigou a supercondutividade em três sistemas: metálicos [28,30,31], cupratos [29] e no K_3C_{60} [27]. Como fruto de suas pesquisas, ele propôs a existência de dois tipos de supercondutores: o de crista e o de calha [28,31]. Supercondutores de crista são em

geral átomos hipoeletrônicos enquanto supercondutores de calha são átomos hipereletrônicos. Nos átomos hipoeletrônicos, a região do cristal estabilizada corresponde à crista do fônon, enquanto que nos átomos hipereletrônicos, a região de maior estabilidade corresponde à calha do fônon. Em um supercondutor de crista, há um excesso de carga negativa associado com a crista (M^-) do fônon e uma deficiência de carga negativa associada com a calha do fônon (M^+). A carga da corrente supercondutora nesse sistema é transportada na crista. A situação inversa prevalece no supercondutor de calha. Esta definição é exemplificada em uma das equações definidas por Pauling para calcular a variação do raio de um átomo em função do número de ligações que ele forma, como mostrado a seguir

$$D(n) = D(1) - 0,3 \log n \quad (20)$$

onde D representa o raio atômico, n o número de ligação¹¹ e $D(1)$ é o valor do raio do átomo quando este forma apenas uma ligação [31]. Como exemplo, considere o caso do nióbio. Pauling calcula a variação ΔR da equação (20) para o ânion Nb^- e para o cátion Nb^+ . O ΔR^+ (para o cátion) é 0,019, já o ΔR^- (para o ânion) é -0,014. Esses dados significam que o raio de ligação do cátion é maior do que o átomo neutro, e o raio de ligação do ânion é menor do que o átomo neutro. Apesar de parecer contraditório, o Nb é um elemento hipoeletrônico, ou seja, possui mais orbitais de ligação do que elétrons de valência. Quando carregado negativamente, forma um número maior de ligações do que no estado neutro e isso reduz o raio de ligação. Quando carregado positivamente, forma um número menor de ligações do que no estado neutro, o que aumenta seu raio de ligação. Pelos cálculos de Pauling, a valência para o Nb^0 (neutro) é 5, para o Nb^+ é 4, e para o Nb^- é 6. O aumento da valência é acompanhado pelo aumento no número de ligações. Um átomo de Nb com valência 6 forma ligações mais fortes com seus vizinhos do que com valência 4 e 5 de modo que pode-se esperar uma contração na rede em torno do Nb^- . Consequentemente, há uma interação estabilizante entre Nb^- e a crista

¹¹ Pauling ressalta uma distinção entre o número de átomos ligados a um dado átomo (sua "ligancy" ou o seu número de coordenação) e o número de ligações covalentes que ele forma (sua valência).

do fônon. Portanto, o Nb é classificado como um supercondutor de crista. Na situação inversa (para o Ge, por exemplo), o supercondutor é de calha. Em outras palavras, um supercondutor de calha aumenta sua valência em regiões onde há deficiência de elétrons e diminui onde há excesso. A primeira região é contraída e corresponde à crista do fônon, a segunda região é expandida e corresponde à calha do fônon. Uma vez que o excesso de carga negativa localiza-se na calha, então o supercondutor é de calha. A situação inversa corresponde ao supercondutor de crista.

A combinação destes dois tipos de supercondutores resulta numa T_C maior do que eles teriam em sua forma isolada, como é o caso do sistema La_3In . O lantânio é um metal hipoeletrônico, enquanto que o índio é hipereletrônico. Suas temperaturas críticas são $4,9\text{K}$ e $3,4\text{K}$, respectivamente [29]. Já para o composto La_3In a T_C é $10,4\text{K}$. Uma vez que o La é hipo e o In é hipereletrônico, espera-se que a transferência de elétron resulte em 2La^0 , La^- e In^+ . Devido ao fato dos buracos estarem fixos nos átomos de In^+ , apenas os elétrons movem-se com o fônon, resultando no aumento da T_C . Esse incremento é observado experimentalmente, pois as cargas M^+ e M^- não se cancelam. Nesse mecanismo, a ressonância não-sincronizada entre M^- e M^0 na crista, e M^0 e M^+ na calha do fônon, é responsável por minimizar a elevada concentração de cargas em ambas as regiões do cristal contribuindo para sua estabilização e consequente aumento da T_C [28,31].

A utilidade destes conceitos levou Pauling a calcular a T_C de metais e ligas obtendo concordância satisfatória com dados experimentais [31]. Pauling utiliza a seguinte equação da teoria BCS para o cálculo da temperatura crítica:

$$kT_C = 1,14 \hbar\omega \exp(-1/\rho) \quad (21)$$

onde, k é a constante Boltzmann, \hbar a constante de Planck, ω a frequência do fônon, e ρ é o produto da densidade de elétrons no nível de Fermi, $N(\theta)$, pela energia de interação elétron-fônon (V). Reescreve esta equação para

$$T_C = A\theta \exp(-1/\rho) \quad (22)$$

onde θ é a temperatura Debye característica do metal e A um coeficiente com valor incerto. Pauling adota o valor de 0,3 apesar de outros autores sugerirem 0,286 ou 0,344. Para obter a temperatura crítica de alguns metais e ligas, ele adota o valor de 120K para $A\theta$ e a seguinte expressão para o cálculo de ρ : $0,36\nu_{av}^3 \sum z_i p_i \Delta R_i$. Nesta última, ν_{av}^3 é o cubo da valência média do metal ou da liga, uma representação aproximada da constante de força das ligações. p_i é a fração de íons i no cristal e ΔR_i é a mudança no raio de ligação. O coeficiente z tem valor +1 para M^+ e -1 para M^- . O número 0,36 foi introduzido no intuito de proporcionar um melhor ajuste com o valor de T_C observado para o tecnécio. Nenhum outro parâmetro arbitrário está envolvido nessa proposta. A Figura 16 apresenta a comparação dos valores experimentais com aqueles calculados através da expressão (22) que contabiliza o efeito da ressonância não-sincronizada das ligações. A concordância é razoável.

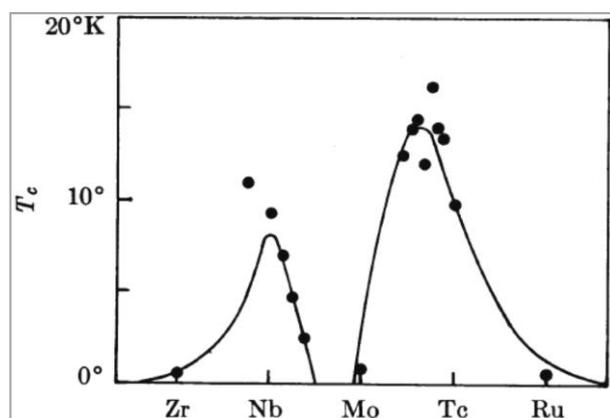


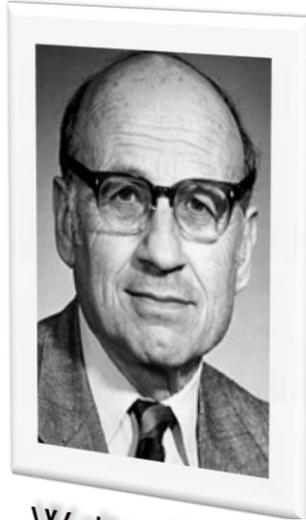
Figura 16 Valores calculados da temperatura crítica (linha contínua); valores experimentais (pontos preenchidos) para elementos e ligas binárias entre átomos adjacentes [31].

Para os cupratos, porém, ele propôs um mecanismo diferente [29]. Nestes sistemas, o átomo de cobre tem três estados de oxidação: Cu^{I} , Cu^{II} e Cu^{III} , este último ocorre raramente. O Cu^{I} possui dois átomos de oxigênio ligados a uma distância de $\approx 1,85 \text{ \AA}$. O Cu^{II} está ligado a quatro átomos de oxigênio a uma distância de $\approx 1,92 \text{ \AA}$, com dois outros mais distantes. O Cu^{III} situa-se no centro de um quadrado CuO_4 com a ligação $\text{Cu-O} \approx 1,85 \text{ \AA}$. Nessa estrutura o átomo de oxigênio encontra-se entre dois de cobre $\text{Cu-O...Cu-O...Cu-O...}$ na qual a alternância de ligação e não ligação torna a probabilidade de ressonância muito pequena [29]. Contudo, se alguns átomos de oxigênio estiverem ausentes de modo que a vacância interrompa a sequência, então há possibilidade de ressonância *não-sincronizada*. Neste caso, a quantidade de ressonância *não-sincronizada* é grande o suficiente para estabilizar o estado supercondutor [29]. Em adição, a ressonância não se restringe aos planos de Cu-O , mas envolve a participação dos outros átomos que constituem a cerâmica em função da transferência de elétrons de átomos hipereletrônicos (Cu) para os átomos hipoeletrônicos (La, Sr, Ba, Y). Isto leva à formação de ligações covalentes que ressonam entre as posições de $M-M$ e $M-Cu$, favorecendo a supercondutividade [29]. Como mencionado anteriormente, a combinação de supercondutores de crista e calha aumentam a T_C por reduzirem o espalhamento dos elétrons por fônons. Esse mesmo conceito foi incorporado por Pauling em sua discussão sobre o mecanismo da supercondutividade nos cupratos. Para Pauling, esta combinação é formada entre a camada de Cu-O com os átomos hipoeletrônicos (Y, Ba, La, etc.) que fornece o caráter supercondutor a estes sistemas [29]. Os planos de Cu-O são supercondutores de crista, enquanto que os elementos hipoeletrônicos Y, Ba, La, etc. são supercondutores de calha.

No sistema K_3C_{60} , Pauling identifica os átomos de K octaédricos como os responsáveis pelo mecanismo da supercondutividade [27], os quais estão em ressonância (K^+ , K^0 , K^-) com C_{60} , previsão esta confirmada através de cálculos DFT [32].

Os conceitos desenvolvidos por Pauling em sua teoria foram usados nesta tese para explicar os resultados obtidos em nosso estudo. Em particular, o conceito da ressonância *não-sincronizada* das ligações covalentes e a classificação dos elementos em hipo e hipereletrônicos que levam à designação dos supercondutores *crista-calha*. No próximo Capítulo faremos uma breve apresentação do método utilizado: a Teoria do Funcional de Densidade.

Capítulo 3



Walter Kohn



Pierre Hohenberg



Lu Jeu Sham

A Teoria do Funcional de Densidade

Teoria do Funcional de Densidade

Walter Kohn, Pierre Hohenberg e Lu Jeu Sham são os principais pesquisadores responsáveis pelo desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade [120]. Sua formulação é baseada não em funções de onda, mas na densidade eletrônica. A densidade eletrônica representada por $\rho(\vec{r})$ contém toda a informação relevante sobre o sistema em estudo. Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas que podemos medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(\vec{r})$, ou seja, são *funcionais*¹² da densidade [120]. Deste modo, para conhecer qualquer propriedade de um átomo, molécula ou de um sólido, só é preciso saber qual é a sua densidade eletrônica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Este é o equivalente do princípio variacional de Rayleigh–Ritz. Minimizando o funcional, obtemos o estado fundamental do sistema e a sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade podemos calcular qualquer outra propriedade. No entanto, o problema inicial é que Hohenberg e Kohn disseram apenas que os funcionais existem e não qual é a sua forma analítica exata. Contudo, há aproximações razoáveis para o cálculo de $E[\rho]$ que permitem obter resultados satisfatórios [121].

No tratamento de Kohn–Sham, a estratégia utilizada para determinar a densidade de um sistema de elétrons que interagem é construir um sistema de elétrons “fictícios”, onde estes não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original. Para isso, os elétrons fictícios são ‘imersos’ num potencial efetivo, o potencial de Kohn–Sham, escolhido de forma a que esta condição seja satisfeita. Como este é um sistema de elétrons

¹² Funcional é um conceito matemático. Uma função é uma regra que faz corresponder a um número outro número. Um funcional não é mais do que uma regra que faz corresponder a uma função um número. De certa forma, um funcional é uma função de uma função.

independentes (*não*-interagentes), a equação de Kohn–Sham assemelha-se à equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio é substituído pelo potencial de Kohn–Sham $v_{KS}(\vec{r})$. É possível provar que este potencial de Kohn–Sham é, ele próprio, um funcional da densidade, $v_{KS}[\rho](\vec{r})$. Escreve-se normalmente este funcional como a soma de três partes

$$v_{KS}[\rho](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (23)$$

onde o primeiro termo representa o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo, o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas–Fermi, leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para este último termo. A aproximação mais simples para $v_{xc}[\rho](\vec{r})$, a aproximação da densidade local¹³ (LDA), foi proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo [120].

Na Teoria do Funcional de Densidade a energia total de um sistema de n -elétrons pode ser representada pela seguinte equação:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (24)$$

O primeiro termo é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem tendo a mesma densidade eletrônica do sistema que interage. O segundo termo representa a interação coulombiana entre as duas distribuições de carga $\rho(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r}')$. O terceiro termo representa a energia de troca–correlação E_{XC} . O quarto representa o potencial externo de troca–correlação. Pelo fato do termo que descreve a energia cinética não levar em

¹³ Do inglês *Local Density Approximation* (LDA).

consideração o movimento correlacionado dos elétrons nem os efeitos de troca, porque aproxima a energia cinética como sendo de sistemas não interagentes, os efeitos de troca-correlação são incluídos na energia de troca-correlação. E_X (troca) tem a sua gênese na antissimetria imposta à função de onda Ψ , da mecânica quântica. E_C é originada pela correlação nos movimentos individuais dos elétrons. A maneira pela qual a energia de troca e correlação (E_{XC}) recebe tratamento será responsável pela diferença existente entre os diferentes métodos da DFT. Esses métodos precisam de funcionais, isto é, de um funcional de correlação e de um funcional de troca. Um problema existente na Teoria do Funcional de Densidade é que a forma exata do funcional responsável pelo mapeamento da densidade do elétron para a função de onda eletrônica não é conhecida para nenhum sistema, a não ser para o gás eletrônico uniforme.

A aproximação LDA está baseada no paradigma mais utilizado em física do estado sólido, o gás homogêneo de elétrons, um sistema idealizado onde os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante. Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham são pouco mais difíceis de resolver do que o átomo de hidrogênio. Não obstante, os cálculos já não podem ser efetuados analiticamente, mas podem ser facilmente resolvidas num computador. Apesar da sua simplicidade, a LDA dá resultados satisfatórios. Para sistemas finitos, átomos e moléculas, a precisão é equivalente à do método Hartree-Fock [122]. Já se passaram décadas desde o surgimento da LDA. Desde então já foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação. As mais populares para o estudo de sólidos são agora as chamadas aproximações generalizadas de gradientes (GGA)¹⁴. Estas aproximações são um pouco mais complexas do que a LDA, já que envolvem o gradiente da densidade. Em química quântica, para o estudo de moléculas em fase gasosa, os métodos em vigor são híbridos, contendo uma mistura de GGA com Hartree-Fock. Estes métodos híbridos têm uma precisão mais elevada do que muitos dos métodos tradicionais da química quântica, mantendo, contudo,

¹⁴ Do inglês *Generalized Gradient Approximation* (GGA).

uma grande simplicidade computacional, o que permite a sua aplicação a sistemas de maior complexidade. A DFT tornou-se numa ferramenta fundamental não só em física e em química, mas também em áreas da bioquímica, nanotecnologia e outras [123].

Importantes conceitos em química que são utilizados há anos ganharam definições precisas a partir do formalismo da DFT [123]. A eletronegatividade, o potencial químico, a dureza, maciez e o índice de reatividade de Fukui, etc. são exemplos de conceitos definidos pela DFT. Propriedades diversas como afinidade eletrônica, constantes de acoplamento hiperfina, potencial de ionização, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade, momento dipolar elétrico e magnético, previsão de espectros fotoeletrônicos de ultravioleta, intensidades de absorção no infravermelho, barreiras rotacionais de energia, etc. vêm sendo investigadas pela DFT [121–123]. Os muitos funcionais de densidade desenvolvidos ao longo dos anos permitiram o estudo de uma ampla variedade de materiais bem como das propriedades destes. Os críticos da DFT destacam o fato de que não há uma forma clara dentro do formalismo da DFT para aprimorar o cálculo de modo a torná-lo mais preciso. Os métodos *ab initio* convencionais dispõem maneiras de aperfeiçoar o cálculo, i.e., partindo do método Hartree–Fock para métodos correlacionados como *Coupled Cluster*, Interação de Configuração e métodos perturbativos de ordem superior [123].

Entre os pesquisadores há um consenso de que vários desses funcionais devem ser adequados para cálculos de determinadas propriedades e que dificilmente, haverá um funcional de troca–correlação universal no futuro próximo. A procura por melhores funcionais de troca–correlação baseia-se em geral na intuição física ou matemática ou ainda por meio de tentativa e erro. No código computacional Gaussian03 [124], utilizado em nosso trabalho, estão implementados um conjunto de funcionais de densidade que podem ser agrupados em três classes principais: funcionais de troca, de correlação e híbridos. A Tabela 1 resume estes funcionais. A diferença básica entre os diversos funcionais está no termo de troca–correlação, o

terceiro termo da equação (24). Como exemplo, segue abaixo a definição dos funcionais híbridos B3P86, B3LYP e B3PW91:

$$\mathbf{B3LYP} = 0,20E_X(\text{HF}) + 0,80E_X(\text{Slater}) + 0,72\Delta E_X(\text{B88}) + 0,19E_C(\text{VWN}) + 0,81\Delta E_C(\text{LYP})$$

$$\mathbf{B3P86} = 0,20E_X(\text{HF}) + 0,80E_X(\text{Slater}) + 0,72\Delta E_X(\text{B88}) + 1,0E_C(\text{VWN}) + 0,81\Delta E_C(\text{P86})$$

$$\mathbf{B3PW91} = 0,20E_X(\text{HF}) + 0,80E_X(\text{Slater}) + 0,72\Delta E_X(\text{B88}) + 1,0E_C(\text{PW91, local}) + 0,81\Delta E_C(\text{PW91, não-local})$$

onde, E_X é a energia de troca e E_C é a energia de correlação, HF é o termo de Hartree-Fock, B88 é o termo de Becke de 1988, VWN é o termo de Vosko, Wilk e Nusair, LYP é o termo de Lee, Yang e Parr, P86 é o termo de Perdew de 1986, e PW91 é o termo de Perdew e Wang de 1991. Estes funcionais (B3P86, B3LYP e B3PW91) são classificados como híbridos, uma vez que possuem uma contribuição da energia Hartree-Fock [123,125].

Tabela 1 Funcionais de densidade disponíveis no código computacional Gaussia03

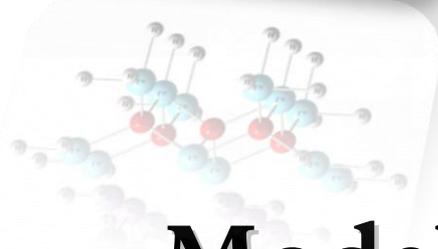
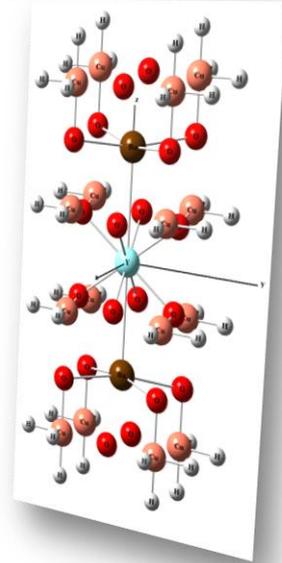
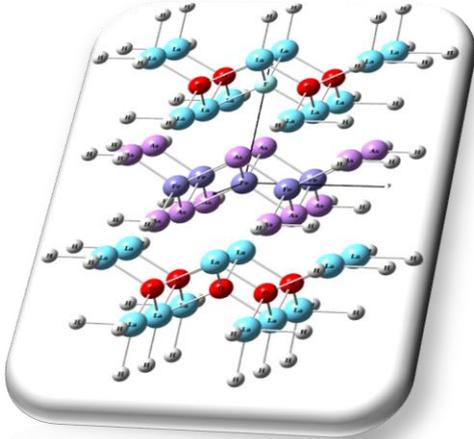
Funcionais de Densidade		
Troca	Correlação	Híbridos
		B3LYP
HFS	VWN	B3P86
Xalpha	VWN5	B3PW91
HFB	LYP	B1B95
PW91	PL	B1LYP
MPW	BLYP	MPW1PW91
G96	P86	B98
PBE	B95	B971
MPBE	VP86	B972
O	V5LYP	PBE1PBE

Em adição, os termos de troca e correlação contêm parâmetros que são ajustados para a reprodução de dados experimentais ou para reproduzir algumas características dos funcionais exatos, como, por exemplo, o comportamento assintótico para grandes distâncias [125]. Os funcionais híbridos procuram superar algumas das deficiências dos funcionais de troca puro, incluindo uma mistura da energia de troca exata da teoria Hartree-Fock com a energia de *exchange* e correlação da Teoria do Funcional de Densidade.

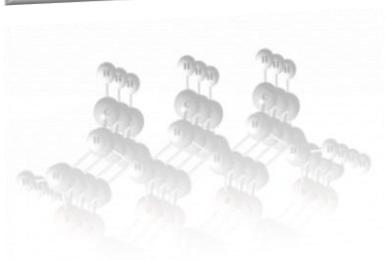
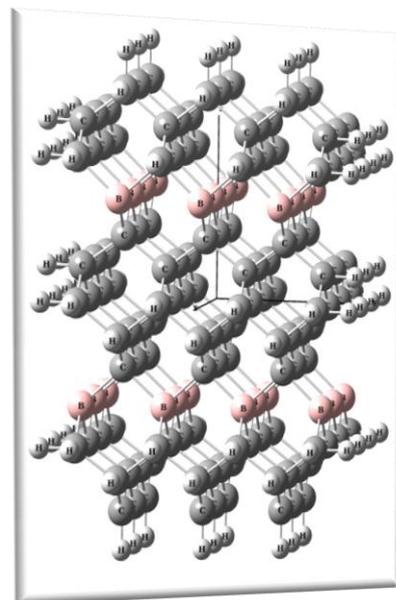
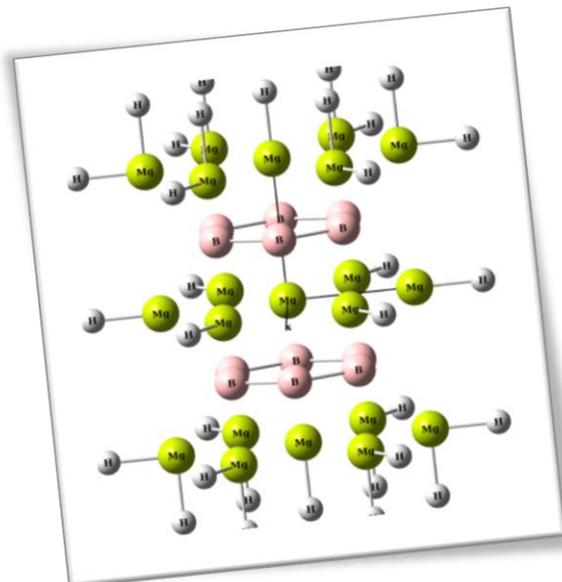
Há outros funcionais em desenvolvimento e implementação em códigos computacionais diversos [126], mas aqueles disponíveis no Gaussian03 são suficientes para o propósito desta Tese. Em todos os nossos cálculos empregamos o funcional B3LYP [125] que é amplamente utilizado e possui nível de exatidão elevado quando comparado com dados experimentais. Como o interesse deste trabalho é a análise das cargas atômicas e o cálculo do *gap* de energia HOMO-LUMO, o funcional B3LYP é apropriado. Lembrando que o B3LYP envolve o termo de *exchange* de Becke e o termo de correlação de Lee, Yang e Parr [125].

No próximo Capítulo apresentamos os sistemas supercondutores e os modelos de *clusters* investigados neste trabalho.

Capítulo 4



Modelos de *cluster*



Modelos de *cluster*

Cálculos DFT de sólidos cristalinos periódicos são grandes desafios, a despeito dos recentes avanços na tecnologia de computação. A questão central é a alta demanda computacional requerida em estudos dessa natureza. Uma estratégia que minimiza esta exigência e facilita o uso de recursos computacionais, é representar o cristal empregando um modelo de *cluster*. Os *clusters* possuem propriedades que residem entre aquelas apresentadas pelos átomos e pelo cristal periódico. O principal meio utilizado para lidar com essa questão de maneira satisfatória é empregar um tamanho de *cluster* que reproduza características e propriedades observadas experimentalmente do cristal periódico. Nesta representação, as “ligações flutuantes” (*dangling bonds*) da região truncada acabam injetando excesso de elétrons no *cluster*, gerando níveis espúrios de energia. Uma solução frequentemente utilizada para saturar estas ligações é a abordagem de átomo ligado, na qual um átomo de hidrogênio é empregado para preencher as valências livres [127]. Átomos de hidrogênio como ligantes não acarretam efeitos significativos relativos à transferência de carga e nem ao custo computacional. Em relação ao HOMO e ao LUMO, de particular interesse em nosso trabalho, os ligantes de hidrogênio têm contribuições insignificantes [127].

Para os cupratos, empregamos dois modelos de *cluster*: um constituído da célula unitária e outro expandido na direção do eixo *a*. Expansões maiores nos eixos *a*, *b*, *c* combinadas tornam o cálculo impraticável. Para os sistemas MgB₂ e Nb₃Ge, expandimos o *cluster*, porém, sem sucesso para o Nb₃Ge, ou seja, o cálculo não convergiu. Para este sistema, estamos testando outros tamanhos de *cluster* na tentativa de estimar melhor a distribuição de cargas. Para os demais supercondutores, o modelo de *cluster* é maior do que a célula unitária e satisfatório para os propósitos desta tese. Expansões maiores do que as utilizadas em nossos estudos inviabilizam o

cálculo em nível DFT. Apesar de exigirem um grande esforço computacional, os modelos de *clusters* utilizados permitiram descrever bem as ressonâncias *não*-sincronizadas e reproduzir o valor do *gap* experimental. A Tabela 2 apresenta os sistemas investigados. A Figura 17 apresenta os modelos de *cluster* para os sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, W (tungstênio) e $\text{LaO}_x\text{F}_{1-x}\text{FeAs}$. Apresentamos apenas um sistema representativo de cada grupo.

Tabela 2 Sistemas investigados

Cupratos	Metálicos	Pnictídeos
	MgB₂	
	Nb₃Ge	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.22}$	Al	Ta
$\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$	Am	Tc
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$	Be	Th
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$	Ce	Tl
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	Ga	U
$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	Hf	V
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.78}$	Hg	W
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	In	Y
	Ir	Zn
		Zr
		$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$
		$\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$
		$\text{DyFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$
		$\text{GdO}_{0.83}\text{F}_{0.17}\text{FeAs}$
		$\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$
		$\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$
		$\text{PrO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$
		$\text{SmFeAsO}_{0.93}\text{F}_{0.07}$
		$\text{TbFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$

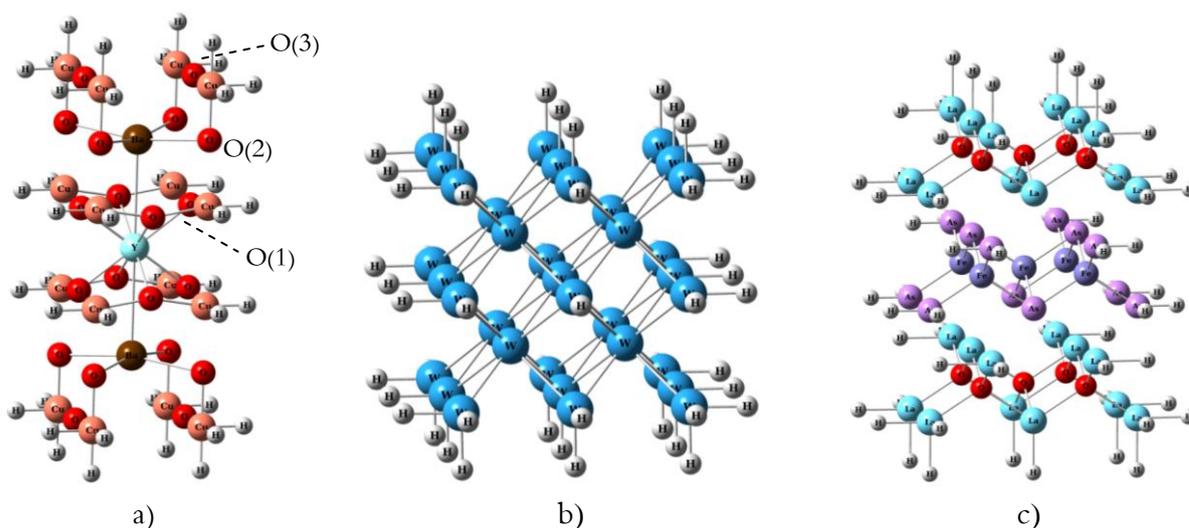


Figura 17 Estrutura cristalina de alguns sistemas: a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; b) W ; c) $\text{LaO}_x\text{F}_{1-x}\text{FeAs}$

A fórmula molecular de todos os *clusters* saturados com hidrogênio é mostrada na Tabela 3. Além de ampliar os *clusters* dos cupratos, nós analisamos o efeito de vacâncias de oxigênio

sobre as propriedades de interesse. Os sítios das vacâncias variam de acordo com o sistema em estudo: para o $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, o sítio da vacância é o O(3); para o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.22}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ e $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.78}$, o sítio é o O(4). Nos pnictídeos, analisamos o efeito da dopagem com átomo de F. Nestes sistemas, os átomos de F adicionados ocupam o único sítio de oxigênio disponível. Já para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{As}_2\text{Fe}_2$, os átomos de K ocupam o sítio do Ba(1). Os sítios são determinados experimentalmente e/ou teoricamente.

Apesar das limitações intrínsecas dos *clusters* em representar os cristais supercondutores, eles podem ser adequados para analisar o fenômeno em escala nanométrica. Há intensa pesquisa da supercondutividade em escala mesoscópica e mesmo não sendo contemplado nesta tese, nossos modelos de *cluster* podem ser adequados para investigar o fenômeno nesta dimensão.

Tabela 3 Fórmula molecular dos *clusters* saturados com hidrogênio

Cupratos	Metálicos	Pnictídeos
<i>Célula unitária</i>		
$\text{Bi}_8\text{Sr}_{10}\text{Ca}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}\text{H}_{32}$	$\text{Al}_{38}\text{H}_{50}$	$\text{Nb}_{91}\text{H}_{96}$
$\text{Fe}_8\text{Sr}_2\text{YCu}_8\text{O}_{24}\text{H}_{24}$	$\text{Am}_{61}\text{H}_{56}$	$\text{Os}_{96}\text{H}_{104}$
$\text{Hg}_8\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_{22}\text{H}_{48}$	$\text{Be}_{32}\text{H}_{48}$	$\text{Pa}_{35}\text{H}_{54}$
$\text{LaBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{24}\text{H}_{40}$	$\text{Ce}_{72}\text{H}_{70}$	$\text{Pb}_{172}\text{H}_{150}$
$\text{La}_{16}\text{Sr}_2\text{Cu}_{14}\text{O}_{30}\text{H}_{58}$	$\text{Ga}_{252}\text{H}_{156}$	$\text{Re}_{54}\text{H}_{62}$
$\text{Ru}_8\text{Sr}_2\text{GdCu}_8\text{O}_{24}\text{H}_{40}$	$\text{Hf}_{120}\text{H}_{120}$	$\text{Ru}_{72}\text{H}_{86}$
$\text{Tl}_8\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_{22}\text{H}_{48}$	$\text{Hg}_{118}\text{H}_{56}$	$\text{Sn}_{126}\text{H}_{124}$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$	$\text{In}_{91}\text{H}_{96}$	$\text{Ta}_{91}\text{H}_{96}$
	$\text{Ir}_{113}\text{H}_{118}$	$\text{Tc}_{54}\text{H}_{54}$
<i>Cluster ampliado</i>	$\text{La}_{172}\text{H}_{150}$	$\text{Th}_{172}\text{H}_{150}$
$\text{Bi}_{42}\text{Sr}_{42}\text{Ca}_{31}\text{Cu}_{42}\text{O}_{132}\text{H}_{44}$	$\text{Lu}_{100}\text{H}_{114}$	$\text{Tl}_{91}\text{H}_{96}$
$\text{Fe}_{16}\text{Sr}_6\text{Y}_3\text{Cu}_{16}\text{O}_{56}\text{H}_{40}$	$\text{Mg}_{21}\text{B}_{12}\text{H}_{32}$	$\text{U}_{84}\text{H}_{92}$
$\text{Hg}_{16}\text{Ba}_6\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{52}\text{H}_{76}$	$\text{Mg}_{64}\text{B}_{54}\text{H}_{80}$	$\text{V}_{91}\text{H}_{96}$
$\text{La}_3\text{Ba}_6\text{Cu}_{32}\text{O}_{56}\text{H}_{64}$	$\text{Mo}_{91}\text{H}_{72}$	$\text{W}_{35}\text{H}_{54}$
$\text{La}_{20}\text{Sr}_2\text{Cu}_{19}\text{O}_{58}\text{H}_{64}$	$\text{Nb}_{12}\text{Ge}_9\text{H}_{36}$	$\text{Y}_{72}\text{H}_{90}$
$\text{Ru}_{16}\text{Sr}_6\text{Gd}_3\text{Cu}_{16}\text{O}_{60}\text{H}_{56}$	$\text{Nb}_{216}\text{Ge}_{91}\text{H}_{204}$	$\text{Zn}_{128}\text{H}_{124}$
$\text{Tl}_{16}\text{Ba}_6\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{52}\text{H}_{76}$		$\text{Zr}_{36}\text{H}_{58}$
$\text{Y}_3\text{Ba}_6\text{Cu}_{32}\text{O}_{44}\text{H}_{64}$		

Capítulo 5

Population analysis using the SCF density.

Orbital symmetries:

Occupied (B1G) (B1U) (B3U) (B1U) (B2U) (B3U) (AG) (B3U)
(B2G) (AG) (B2U) (B1G) (B3U) (B2U) (B1U) (B1G)
(AG) (B2U) (B3G) (B3U) (AU) (AG) (B2G) (B1U) (B3G)
(AG) (AU) (B3U) (B1G) (B2G) (B1U) (B2U) (B3U)
(B2G) (AG) (B1G) (B3U) (B1G) (B2U)
Virtual (B2G) (B2U) (AG) (AU) (AU) (B1U) (B2U) (B1G) (AU)
(B2G) (B3U) (B3U) (B3G) (B2G) (B1G) (AG) (B3U)
(B2U) (B3U) (AG) (B1G) (B3U) (AG) (B1U) (AG) (B3G)
(B2G) (AU) (B3U) (B2U) (B1G) (B2U) (B1U) (B2G)
(B1G) (AG) (B3U) (B3U) (AG) (AG) (B3U) (AG) (B2U)
(B1G) (B1U) (AG) (B2G) (B3G) (B3U) (AU) (B2U)
(B1U) (AU) (B1G) (B2G) (B3G)

The electronic state is 1-AG.

Alpha occ. eigenvalues -- -0.28938 -0.28568 -0.28566 -0.28494 -0.28451
Alpha occ. eigenvalues -- -0.28372 -0.28297 -0.28220 -0.28164 -0.28001
Alpha occ. eigenvalues -- -0.27975 -0.27882 -0.27862 -0.27709 -0.27686
Alpha occ. eigenvalues -- -0.27652
Alpha virt. eigenvalues -- -0.27489 -0.27284 -0.27111 -0.27006 -0.26775
Alpha virt. eigenvalues -- -0.26615 -0.26508 -0.26222 -0.25835 -0.19240
Alpha virt. eigenvalues -- -0.15042 -0.14960 -0.14572 -0.14578 -0.13624

Resultados e discussões

Molecular Orbital Coefficients

	167	168	169	170	171
	(AG)--O	(B1G)--O	(B3U)--O	(B1G)--O	(B2U)--O
EIGENVALUES --	-0.27882	-0.27862	-0.27709	-0.27686	-0.27652
1 1 Cu 1S	0.01250	-0.00463	0.00453	-0.00920	-0.00255
2 2S	-0.01276	-0.11876	0.07848	0.01308	0.01914
3 3PX	-0.00203	-0.02817	0.00808	0.00234	-0.01664
4 3PY	0.00266	0.00686	0.00133	-0.01823	0.00896
5 3PZ	0.02242	0.00702	0.00485	-0.02264	0.01344
6 4PX	-0.01539	-0.16159	-0.05306	0.18060	-0.02220
7 4PY	0.00197	0.01232	-0.02464	0.03282	0.00433
8 4PZ	0.00257	-0.01645	-0.01703	0.03721	0.00086
9 5D 0	0.00227	-0.04627	0.02547	-0.02264	0.00276
10 5D+1	0.02690	-0.05508	0.05256	-0.05287	0.03248
11 5D-1	-0.00653	-0.03240	-0.01573	-0.00718	-0.02573
12 5D+2	-0.02056	0.00875	-0.04341	0.02860	-0.03961
13 5D-2	-0.00356	0.01374	0.01575	-0.01358	0.01287
14 6D 0	0.00008	-0.01293	0.00587	-0.00489	-0.00095
15 6D+1	0.00436	-0.01002	0.00932	-0.00954	0.00580
16 6D-1	-0.00131	-0.00684	-0.00262	-0.00138	-0.00471

Resultados e discussões

Apresentamos os resultados em três seções distintas referentes aos sistemas investigados: cupratos, metálicos e pnictídeos. Em cada seção, discutimos os resultados obtidos para o cálculo do *gap* de energia HOMO-LUMO e em seguida, avaliamos a distribuição de cargas atômicas nos sistemas analisados.

A tendência geral observada na distribuição de cargas para cada grupo de supercondutores concorda com as previsões da teoria RVB. Para os cupratos, constatamos que a vacância de oxigênio é a principal responsável por induzir a ocorrência da ressonância *não-sincronizada* e pela drástica redução no valor do *gap* HOMO-LUMO. Verificamos que esse parâmetro é da mesma ordem de grandeza do *gap* experimental apenas para os *clusters* contendo vacâncias de oxigênio. Estes resultados concordam com a RVB na qual a vacância de oxigênio tem participação fundamental no mecanismo da transferência de cargas. O uso do *gap* de energia HOMO-LUMO como critério para caracterizar o estado supercondutor se mostrou compatível com os dados experimentais. Nossos resultados mostram evidências de uma relação entre estes dois *gaps*.

Para os sistemas metálicos elementares, nossos resultados indicam a separação e ordenamento de cargas em planos distintos, onde as cargas positivas migram e se localizam numa região diferente das cargas negativas. Já para o *cluster* de Al, é notório um agrupamento de cargas negativas ao centro. No caso do In, é claramente visível a separação e um ordenamento de cargas como sugeriu Pauling em 1991 [27]. Nesse esquema, M^+ não é cancelado por M^- , e a corrente supercondutora é preservada indefinidamente. Para o sistema MgB₂, os resultados indicam que há uma alternância de cargas positivas e negativas nos planos do Mg e do B, respectivamente, o que também concorda com a ideia da separação e ordenamento de cargas no

estado supercondutor. Para o Nb_3Ge , os resultados sugerem que os átomos de Ge são os portadores de carga. Quanto ao cálculo do *gap* HOMO-LUMO, nossos resultados reproduzem satisfatoriamente o valor experimental.

Para os pnictídeos, verificamos que tanto o *gap* HOMO-LUMO quanto a distribuição de cargas dos *clusters* são influenciados diretamente pela dopagem. A dopagem com átomo de F nos sistemas $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}$), induz a uma curiosa separação e ordenamento de cargas no plano da dopagem. Já os planos de Fe-As apresentam distribuição de cargas em comum para os sistemas $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$ e $\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, nos quais os átomos de Fe assumem cargas negativas com a dopagem. Para o $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$, os átomos de Fe são todos positivos e os de As são todos negativos. O fato comum em todos estes supercondutores é a camada Fe-As que sugere sua participação direta no mecanismo da supercondutividade. Mesmo para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, os planos de Fe-As apresentam variação de carga sob dopagem com K. Quanto ao cálculo do *gap*, conseguimos reproduzir satisfatoriamente a mesma ordem de grandeza do *gap* experimental, o qual só é obtido para os *clusters* dopados.

Cupratos

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para o cálculo do *gap* HOMO-LUMO dos cupratos comparado com o valor experimental. Em todos os nossos cálculos empregamos o funcional B3LYP e a função de base LANL1dz [128]. Como se observa, o *gap* HOMO-LUMO só é compatível com o *gap* experimental quando introduzimos as vacâncias de oxigênio no modelo de *cluster* utilizado. Na teoria dos orbitais moleculares, uma molécula tem seus orbitais formados pela combinação linear de orbitais atômicos. O orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) está separado do orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO) por uma diferença de energia conhecida como *gap* HOMO-LUMO. Estes orbitais de

fronteira são responsáveis por muitas características químicas e físicas das moléculas, tais como potencial de ionização, afinidade eletrônica, estabilidade química, polarizabilidade, etc. Quanto menor a diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO, mais facilmente se dará a transferência de elétron do HOMO para o LUMO. Nos *clusters* de supercondutores é esperado que essa diferença de energia seja muito pequena, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 Efeito da vacância de oxigênio sobre o *gap* HOMO-LUMO dos cupratos

<i>Cluster</i>	<i>Gap</i> ^a (meV)	<i>Gap</i> ^b (meV)	<i>Gap</i> ^c (meV)	<i>Gap</i> Exp. ^d (meV)
Célula unitária				
Bi ₈ Sr ₁₀ Ca ₅ Cu ₈ O ₁₈	410	14	49	25-40
Fe ₈ Sr ₂ YCu ₈ O ₂₄	801	41	53	–
Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₂	245	16	62	38
LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₄	342	33	29	22
La ₁₆ Sr ₂ Cu ₁₄ O ₃₀	600	42	19	8
Ru ₈ Sr ₂ GdCu ₈ O ₂₄	357	34	69	6
Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₂	402	35	31	20
YBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₀	487	24	41	24
Ampliado				
Bi ₄₂ Sr ₄₂ Ca ₃₁ Cu ₄₂ O ₁₃₂	860	27	19	25-40
Fe ₁₆ Sr ₆ Y ₃ Cu ₁₆ O ₅₆	720	43	48	–
Hg ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₂	260	22	44	38
La ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₅₆	526	49	24	22
La ₂₀ Sr ₂ Cu ₁₉ O ₅₈	553	33	20	8
Ru ₁₆ Sr ₆ Gd ₃ Cu ₁₆ O ₆₀	356	63	57	6
Tl ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₂	352	18	27	20
Y ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₄₄	440	21	14	24

^a *cluster* totalmente oxigenado; ^b *cluster* contendo 1 vacância de oxigênio; ^c *cluster* contendo 2 vacâncias de oxigênio; ^d Exp. – valor experimental do *gap* supercondutor [129]

Rocha e Pavão demonstraram que o YBCO totalmente oxigenado possui um *gap* HOMO-LUMO da ordem de 1 a 2 eV [33]. Porém, com a introdução de vacâncias de oxigênio na célula unitária, esse valor cai para unidades e dezenas de meV, ou seja, uma faixa de valor típica de materiais supercondutores [129] (técnicas como a microscopia de varredura por

tunelamento e ARPES¹⁵ permitem medir experimentalmente o *gap* supercondutor). Assim, valores reduzidos do *gap* HOMO-LUMO e compatíveis com os experimentais serão aqui considerados como um indicativo da ocorrência de supercondutividade no sistema em estudo. Apesar de não dispormos ainda de uma relação teórica plenamente convincente que associe o *gap* HOMO-LUMO com o *gap* supercondutor, nossos resultados mostram evidências desta relação [32–36]. Além disso, outros autores obtiveram resultados similares aos nossos [130], reforçando a proposta de que a vacância de oxigênio contribui para modificações significativas no *gap* e o surgimento da supercondutividade. A Figura 18 apresenta a variação do *gap* HOMO-LUMO em função do número de vacâncias de oxigênio para os *clusters* de célula unitária.

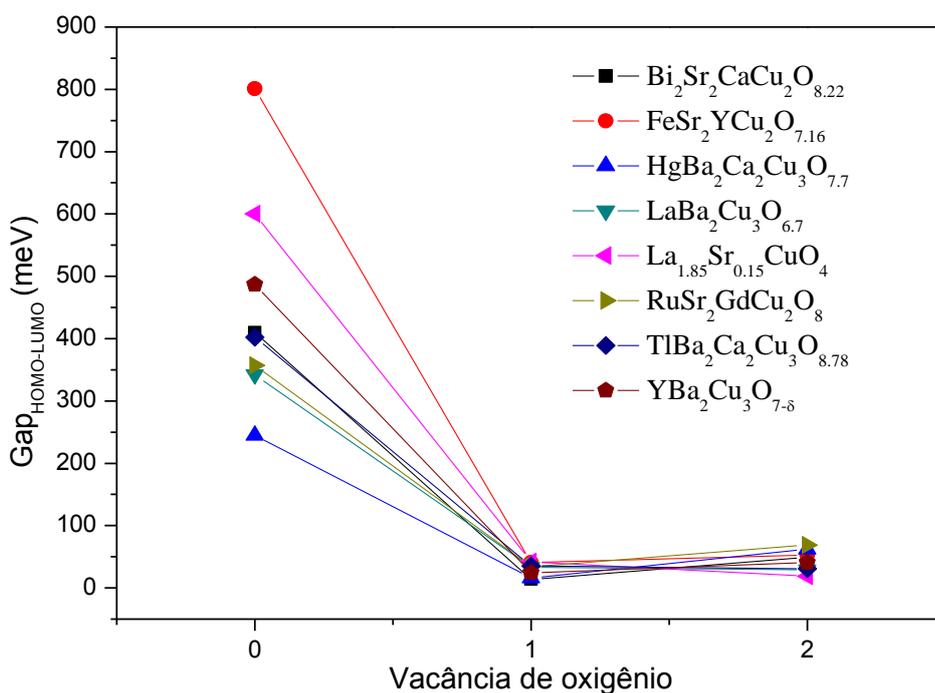


Figura 18 Variação do *gap* de energia HOMO-LUMO em função das vacâncias de oxigênio para os clusters de célula unitária dos cupratos

¹⁵ *Angle-resolved photoelectron spectroscopy*: espectroscopia de fotoelétrons com resolução angular.

Como se observa, os valores do *gap* para os *clusters* sem vacância situam-se numa escala da ordem de centenas de meV, distante dos valores experimentais. É somente com a introdução de vacâncias de oxigênio que reproduzimos o valor suficientemente próximo do experimental [129]. O intervalo de vacâncias de oxigênio típico de um cuprato é bastante restrito e possui uma influência direta sobre a T_C e demais propriedades do estado supercondutor [131]. No sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, por exemplo, δ varia entre 0 e 0.6 e valores maiores acabam suprimindo a supercondutividade [131,132]. Vacâncias de oxigênio adicionais (maior do que duas) em modelos de *cluster* molecular resultam num *gap* da ordem de 1 a 4 eV [36], o que corrobora os dados experimentais. Em nosso modelo de *cluster*, a presença de duas vacâncias na mesma célula unitária não contribui para uma redução adicional do *gap*. Em alguns casos há um sutil aumento, em outros há uma pequena diminuição. Contudo, os valores permanecem dentro da escala experimental característica. Dados experimentais demonstram uma escala na qual os valores variam entre dezenas de meV, mesmo em uma única amostra [133]. O comportamento mostrado na Figura 18 para *clusters* da célula unitária é similar ao obtido para *clusters* maiores. O aumento no tamanho do *cluster* não resulta em mudanças significativas no valor do *gap* comparado com *clusters* menores [34,36]. Resultados demonstram que há uma tendência do *gap* assumir um determinado valor e se tornar pouco sensível a aumentos no tamanho do *cluster* [32]. Para o nosso caso isso é particularmente útil, uma vez que sistemas supercondutores contêm em sua estrutura muitos metais de transição que inviabilizam computacionalmente o estudo de *clusters* maiores.

É importante ressaltar que Rocha e Pavão [33,36] demonstraram também que não é qualquer sítio da vacância de oxigênio que reproduz o *gap* supercondutor nos cupratos. Para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, por exemplo, apenas no sítio O(3) é que as vacâncias de oxigênio reduzem o *gap* HOMO-LUMO [33,36]. Para os demais cupratos investigados, o sítio da vacância de oxigênio varia de acordo com o sistema selecionado. Nos sistemas $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$,

LaBa₂Cu₃O_{6.7} e RuSr₂GdCu₂O₈, a vacância localiza-se no sítio O(3). Para os compostos HgBa₂Ca₂Cu₃O_{7.7}, La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ e TlBa₂Ca₂Cu₃O_{8.78}, a vacância situa-se no sítio O(4). No sistema Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8.22}, a vacância está no sítio O(6). Em alguns casos, a determinação do sítio da vacância é feita experimentalmente [131], em outros, emprega-se critérios teóricos como a variação do *gap* HOMO-LUMO, por exemplo [33,36,130].

A influência da vacância de oxigênio nas propriedades supercondutoras dos cupratos não se resume apenas à variação do *gap*, mas também na distribuição de cargas. Segundo a teoria RVB de Pauling [29], na linha de átomos de Cu e O que define a camada supercondutora nos cupratos, a probabilidade de ressonância *não-sincronizada* é muito pequena. Contudo, se alguma vacância de oxigênio interromper a sequência, então a probabilidade de ressonância *não-sincronizada* é suficientemente para tornar o estado supercondutor mais estável que o normal. O esquema da Figura 19 ilustra ambas as situações.

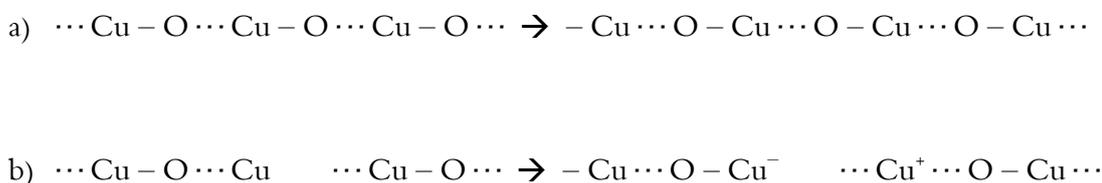


Figura 19 Esquema mostrando a ressonância (a) sincronizada e (b) *não-sincronizada* em uma linha de átomos de Cu e O típica de um cuprato supercondutor

Em a), a ligação covalente ressona sincronizadamente alternando entre uma ligação (–) e uma não ligação (· · ·). Em b), temos a separação de cargas promovida pela ressonância *não-sincronizada* em função da vacância de oxigênio. Este exemplo não contabiliza toda a estrutura dos cupratos e considera apenas um caso restrito bidimensional. Contudo, serve para ilustrar o modo como a ressonância *não-sincronizada* contribui para a separação e o movimento das cargas. Na tentativa de identificar a ocorrência dessa ressonância, nós analisamos a distribuição de cargas nos modelos de *cluster* investigados. Constatamos um resultado muito próximo

daquele descrito no esquema da Figura 19. Em adição, encontramos evidências da ressonância *não*-sincronizada envolvendo outros átomos do cristal além do Cu e O que também são previstos na teoria RVB. Na Tabela 5 destacamos as cargas dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio e para fins de comparação, apresentamos também as cargas para os átomos dos *clusters* sem vacância.

Tabela 5 Cargas dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio em *clusters* de célula unitária dos cupratos

<i>Cluster</i>	Átomo	Cargas de Mulliken	
		M'	M
*Bi ₈ Sr ₁₀ Ca ₅ Cu ₈ O ₁₈	Cu	0.85	–
†Bi ₈ Sr ₁₀ Ca ₅ Cu ₈ O ₁₇	Cu	2.86	–0.96
‡Bi ₈ Sr ₁₀ Ca ₅ Cu ₈ O ₁₆	Cu	2.68	–0.82
*Fe ₈ Sr ₂ YCu ₈ O ₂₄	Fe	0.04	–
†Fe ₈ Sr ₂ YCu ₈ O ₂₃	Fe	0.05	–0.11
‡Fe ₈ Sr ₂ YCu ₈ O ₂₂	Fe	0.08	–0.12
*Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₂	Hg	0.10	–
†Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₁	Hg	0.03	–0.04
‡Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₀	Hg	0.11	–0.12
*LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₄	Cu	0.20	–
†LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₃	Cu	0.13	–0.14
‡LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₂	Cu	0.13	–0.13
*La ₁₆ Sr ₂ Cu ₁₄ O ₃₀	Cu	0.82	–
†La ₁₆ Sr ₂ Cu ₁₄ O ₂₉	Cu	0.77	–0.83
‡La ₁₆ Sr ₂ Cu ₁₄ O ₂₈	Cu	0.77	–0.78
*Ru ₈ Sr ₂ GdCu ₈ O ₂₄	Ru	2.40	–
†Ru ₈ Sr ₂ GdCu ₈ O ₂₃	Ru	2.40	–1.50
‡Ru ₈ Sr ₂ GdCu ₈ O ₂₂	Ru	2.88	–1.76
*Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₂	Tl	0.22	–
†Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₁	Tl	0.28	–0.30
‡Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₀	Tl	0.29	–0.31
*YBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₀	Cu	0.14	–
†YBa ₂ Cu ₁₆ O ₁₉	Cu	0.05	–0.06
‡YBa ₂ Cu ₁₆ O ₁₈	Cu	0.04	–0.05

**cluster* totalmente oxigenado; †*cluster* contendo 1 vacância de oxigênio; ‡*cluster* contendo 2 vacâncias de oxigênio

Como previsto pela teoria RVB, apenas para os *clusters* contendo vacância de oxigênio é que se observa a separação de cargas. A Figura 20 apresenta a distribuição de cargas para o sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ no qual é possível identificar os átomos adjacentes à vacância de oxigênio que apresentam valores de cargas similares ao descrito no esquema da Figura 19.

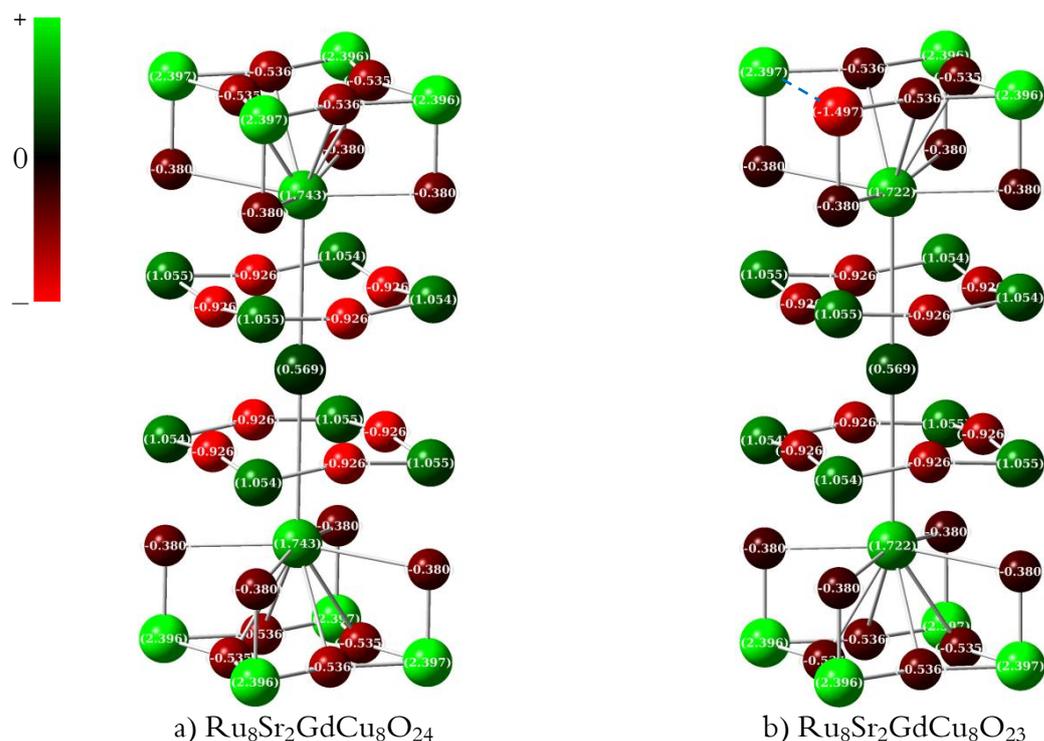


Figura 20 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos *clusters* de célula unitária do sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. *Cluster* sem vacância em a); *cluster* contendo uma vacância em b)

Vale destacar que na Figura 20 são os átomos de Ru que apresentam evidências da ressonância *não*-sincronizada, tendo em vista que a vacância de oxigênio localiza-se no sítio O(3). Esse resultado juntamente com aquele obtido para os sistemas $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, e $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.78}$ indicam que a ressonância *não*-sincronizada não se resume aos planos de Cu-O, mas estende-se por outras regiões do cristal. Tal aspecto foi previsto por Pauling em sua teoria na qual outros átomos que compõem as cerâmicas supercondutoras contribuem para a ressonância *não*-sincronizada pela transferência de carga de elementos hipereletrônicos como o Cu para os átomos hipoeletrônicos (Y, La, Ba, Sr),

participando assim efetivamente do mecanismo da supercondutividade. Portanto, além dos resultados apresentados na Tabela 5, nós também analisamos a variação de carga dos átomos hipoelétrônicos localizados no centro de cada *cluster*. A Figura 21 apresenta a variação da carga de Mulliken para estes átomos em função da vacância de oxigênio. A escolha do átomo hipoelétrônico localizado no centro dos *clusters* justifica-se em função da necessidade de padronizar os resultados para fins de comparação entre os sistemas. Deste modo, para o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.22}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ e $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.78}$, o átomo hipoelétrônico selecionado foi o Ca. Para o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, foi o La. Para os sistemas $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ e $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, foi o Sr. Para o $\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, foi o Y. Estes resultados fornecem evidência adicional em favor da teoria RVB.

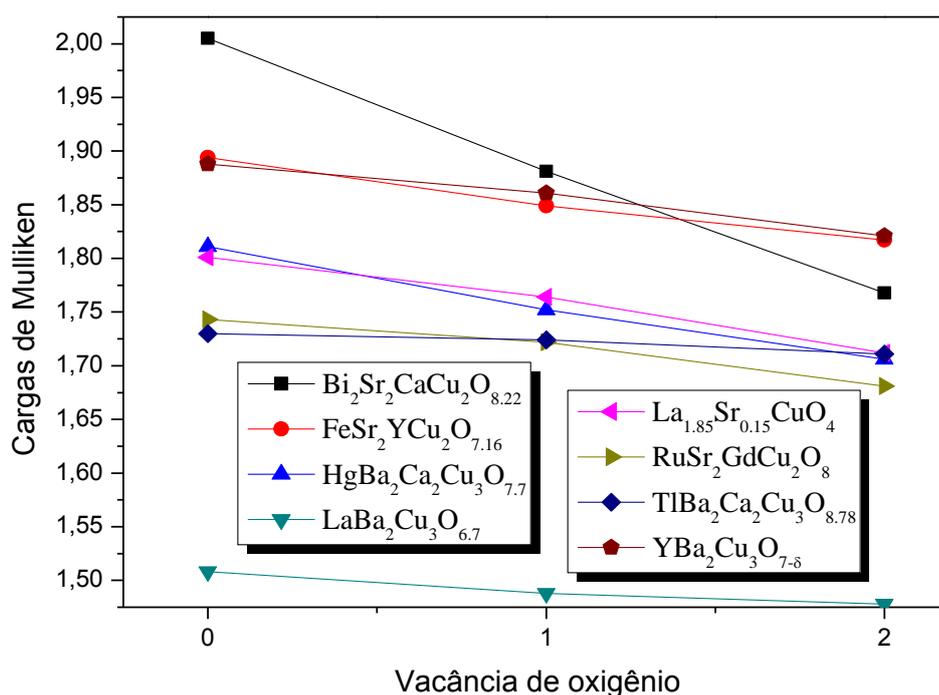


Figura 21 Variação das cargas atômicas de Mulliken em função da vacância de oxigênio para os átomos hipoelétrônicos (Ca, La, Sr, Y) localizados no centro dos clusters de célula unitária dos cupratos. O mesmo comportamento foi observado para os *clusters* ampliados

Na proposta original de Pauling, não são apenas os planos de Cu-O que transportam a corrente supercondutora. Há a contribuição dos demais átomos que compõem a cerâmica. Na

transferência de elétrons dos elementos hipoeletrônicos para os hipoeletrônicos, há formação de ligação covalente que entra em ressonância *não-sincronizada*. A soma desta ressonância com aquela dos planos de Cu-O, seria o que confere o caráter supercondutor ao sistema. Com o fim de estimar estes efeitos, nós analisamos os *clusters* ampliados sob a mesma perspectiva dos *clusters* de célula unitária: com e sem vacância de oxigênio. Inicialmente verificamos que as cargas dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio seguem um padrão similar àquele apresentado pelos *clusters* de célula unitária. No entanto, notamos um fator adicional: outros átomos no mesmo plano da vacância assumem cargas negativas além daquele adjacente à vacância. A Tabela 6 contém as cargas dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio e a Figura 22 apresenta a distribuição de cargas no *cluster* ampliado do sistema $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.16}$.

O plano de átomos no qual está localizada a vacância de oxigênio apresenta uma distribuição de cargas que sugere a propagação da ressonância *não-sincronizada* através do plano. O estudo de *clusters* maiores permitiria uma análise mais precisa a respeito desse efeito, porém nossas tentativas de investigá-los foram frustradas uma vez que os materiais supercondutores possuem um grande número de metais que tornam o cálculo impraticável para sistemas grandes. Até o tamanho dos *clusters* estudados em nosso trabalho, podemos afirmar que há evidências da ressonância *não-sincronizada* no estado supercondutor. Notamos que mesmo para os *clusters* sem vacância, as cargas dos átomos hipoeletrônicos parecem indicar ressonância para a maioria dos sistemas. Pauling destaca que esta ressonância não é suficiente para suportar a corrente supercondutora. Somente a soma desta com aquela de outros planos do cristal é que efetivamente contribui para a ocorrência da supercondutividade. Outro aspecto a ser destacado em nossos resultados é a sutil redução no valor das cargas dos átomos hipoeletrônicos que reproduz o mesmo comportamento obtido para os *clusters* de célula unitária. Esta redução confirma a sugestão de Pauling que metais hipoeletrônicos participam da ressonância *não-sincronizada* recebendo elétrons.

Tabela 6 Distribuição das cargas de Mulliken dos átomos adjacentes à vacância de oxigênio em *clusters* ampliados dos cupratos

<i>Cluster</i>	Átomo	Cargas de Mulliken	
		M^+	M^-
*Bi ₄₂ Sr ₄₂ Ca ₃₁ Cu ₄₂ O ₁₃₂	Cu	0.801	–
†Bi ₄₂ Sr ₄₂ Ca ₃₁ Cu ₄₂ O ₁₃₁	Cu	0.246	–0.215
‡Bi ₄₂ Sr ₄₂ Ca ₃₁ Cu ₄₂ O ₁₃₀	Cu	0.241	–0.239
*Fe ₁₆ Sr ₆ Y ₃ Cu ₁₆ O ₅₆	Fe	0.204	–
†Fe ₁₆ Sr ₆ Y ₃ Cu ₁₆ O ₅₅	Fe	0.167	–0.193
‡Fe ₁₆ Sr ₆ Y ₃ Cu ₁₆ O ₅₄	Fe	0.184	–0.178
*Hg ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₂	Hg	0.355	–
†Hg ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₁	Hg	0.244	–0.241
‡Hg ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₀	Hg	0.246	–0.241
*La ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₅₆	Cu	0.370	–
†La ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₅₆	Cu	0.291	–0.300
‡La ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₅₆	Cu	0.299	–0.282
*La ₂₀ Sr ₂ Cu ₁₉ O ₅₈	Cu	0.474	–
†La ₂₀ Sr ₂ Cu ₁₉ O ₅₈	Cu	0.202	–0.220
‡La ₂₀ Sr ₂ Cu ₁₉ O ₅₈	Cu	0.170	–0.013
*Ru ₁₆ Sr ₆ Gd ₃ Cu ₁₆ O ₆₀	Ru	2.718	–
†Ru ₁₆ Sr ₆ Gd ₃ Cu ₁₆ O ₆₀	Ru	2.460	–1.459
‡Ru ₁₆ Sr ₆ Gd ₃ Cu ₁₆ O ₆₀	Ru	2.470	–1.467
*Tl ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₂	Tl	0.700	–
†Tl ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₂	Tl	0.531	–0.536
‡Tl ₁₆ Ba ₆ Ca ₆ Cu ₂₄ O ₅₂	Tl	0.433	–0.437
*Y ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₄₄	Cu	0.232	–
†Y ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₄₄	Cu	0.022	–0.034
‡Y ₃ Ba ₆ Cu ₃₂ O ₄₄	Cu	0.027	–0.023

**cluster* totalmente oxigenado; †*cluster* contendo 1 vacância de oxigênio; ‡*cluster* contendo 2 vacâncias de oxigênio

Pauling sugere que nos cupratos há uma combinação de dois tipos de supercondutores: os de crista e os de calha. Átomos de La, Sr, Y, Ca comportam-se como supercondutores de crista, enquanto os planos de Cu–O comportam-se como supercondutores de calha. Esta combinação resulta numa T_C maior uma vez que reduz o espalhamento dos elétrons pelos fônons e permite a transferência de elétrons dos metais hipereletrônicos para os hipoeletrônicos. Essa transferência se dá pela ressonância *não*-sincronizada que quando somada àquela que ocorre nos planos de Cu–O define a corrente supercondutora.

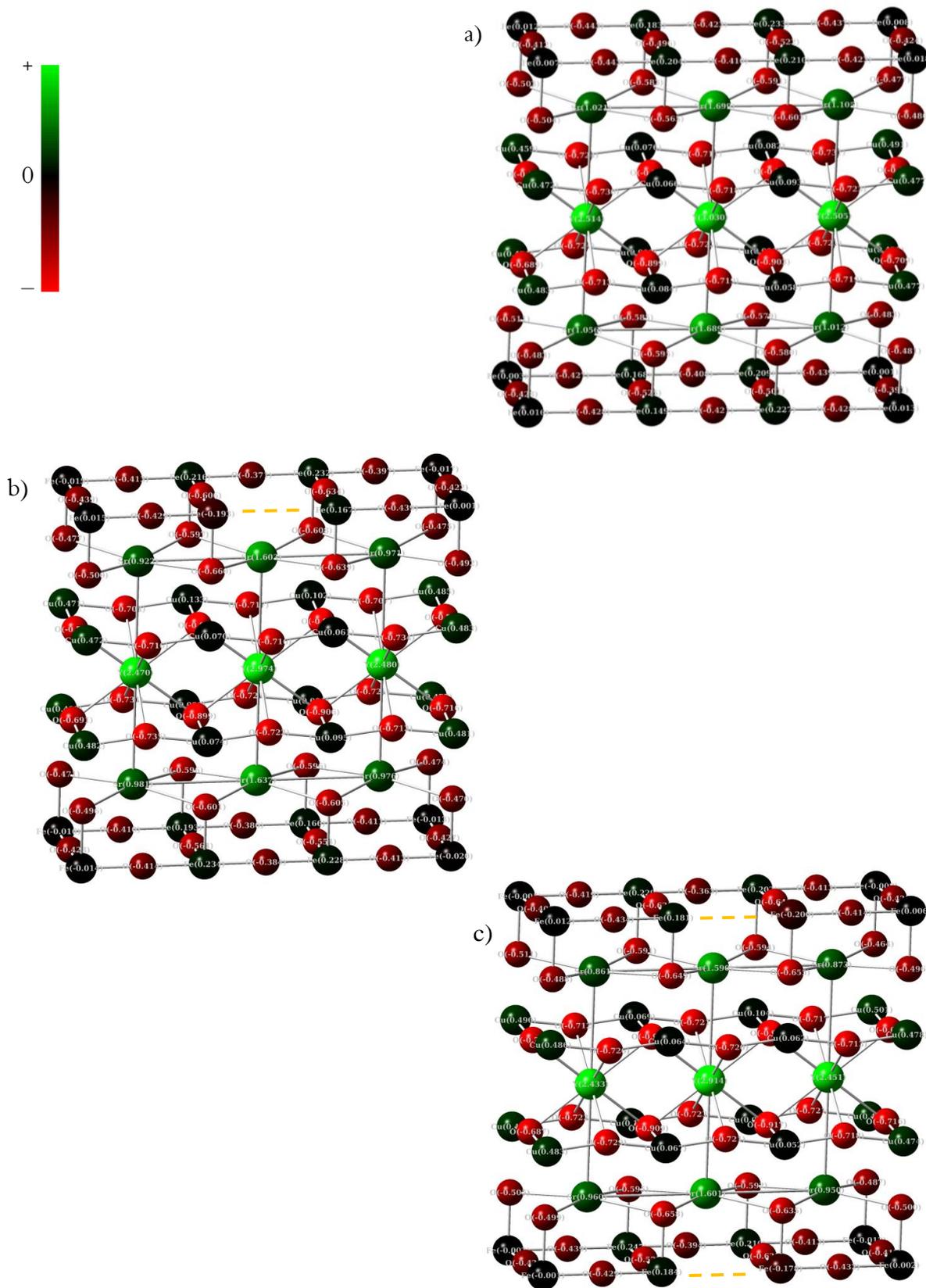


Figura 22 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters ampliados do sistema FeSr₂YCu₂O_{7.16}. *Cluster* sem vacância em a); *cluster* contendo uma e duas vacâncias em b) e c), respectivamente. O sítio da vacância é indicado pela linha tracejada - - -

Com base nesses argumentos é possível propor modificações estruturais nestes sistemas de modo a favorecer o fenômeno da supercondutividade e permitir um aumento racional da T_C . Uma vez que a combinação apropriada de elementos hipo e hipereletrônicos resulta numa T_C maior em sistemas metálicos [31], é provável que substituições equivalentes nos cupratos favoreçam a ressonância *não-sincronizada* das ligações covalentes e resultem num aprimoramento das propriedades supercondutoras. Neste sentido, Pauling sugeriu substituir o átomo de Y por Sc na cerâmica YBCO visando reduzir o espalhamento de elétrons por fônons e provocar um aumento da T_C [29]. Esta substituição não foi observada experimentalmente e verificou-se que os átomos de Sc ocupam os sítios do Cu no $Y_{1-x}Sc_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pelo tamanho similar dos íons [134]. Analisando a composição das cerâmicas supercondutoras e levando em conta os conceitos da teoria RVB, podemos sugerir que nos cupratos, uma combinação apropriada dos metais hipoeletrônicos Bi, Pb, Tl e Hg com os metais hipereletrônicos Mg, Ca, Sr e Ba poderia resultar em sistemas com maior T_C e melhor desempenho de outras propriedades supercondutoras. A Tabela 7 confirma que os cupratos com os valores mais elevados da T_C também possuem um número maior de elementos hipo e hipereletrônicos em sua composição.

Deste modo, é possível imaginar uma estrutura que incorpore o maior número possível de metais hipo e hipereletrônicos com as camadas de $Cu-O$ em um único sistema e que resulte no melhoramento das propriedades supercondutoras. Estas sugestões necessitam de investigação experimental e a possibilidade de interação com grupos experimentais torna o trabalho mais atraente e promissor. Esperamos despertar o interesse de grupos de pesquisa para analisar nossas sugestões baseadas na teoria RVB. Na próxima seção apresentaremos os resultados obtidos para os sistemas metálicos.

Tabela 7 Comparação entre o número de metais hipo e hipereletrônicos com o número de camadas Cu–O por célula unitária e com a temperatura crítica de alguns cupratos

Sistema	Elementos hipereletrônicos	Elementos hipoeletrônicos	^a Número de camadas Cu–O	^b T _C (K)
Hg _{0.6} Tl _{0.4} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.33}	Hg / Tl / Cu / O	Ba / Ca	3	138
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{7.7}	Hg / Cu / O	Ba / Ca	3	135
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.78}	Tl / Cu / O	Ba / Ca	3	132
HgBa ₂ CuO _{4+δ}	Hg / Cu / O	Ba	2	93
Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y	Bi / Pb / Cu / O	Sr / Ca	4	120
Tl _{0.5} Pb _{0.5} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	Tl / Pb / Cu / O	Sr / Ca	4	118
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8.22}	Bi / Cu / O	Sr / Ca	4	115
FeSr ₂ YCu ₂ O _{7.16}	Cu / O	Sr / Y	2	65
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	Cu / O	Sr / La	3	39
Y _{0.9} Ba ₂ Ca _{0.1} Cu ₄ O ₈	Cu / O	Y / Ba / Ca	4	91
LaBa ₂ Cu ₃ O _{6.7}	Cu / O	La / Ba	4	90
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Cu / O	Y / Ba	4	88

^a Por célula unitária; ^b Referência das T_C's: [100]

Metálicos

Investigamos duas classes de supercondutores metálicos: os elementares e os sistemas MgB₂ e Nb₃Ge. Os supercondutores elementares foram incluídos em nossa pesquisa por tornar possível o estudo da distribuição de cargas sob a perspectiva da teoria RVB [28,31]. Enquanto nos cupratos nós investigamos a variação do *gap* de energia HOMO–LUMO e das cargas sob a influência da vacância de oxigênio, nos sistemas metálicos não há esta dependência. Outros efeitos podem influenciar as propriedades supercondutoras tais como *strain*, deformações, variações do espaçamento de rede, etc. mas não foram contemplados em nossos estudos. A Tabela 8 mostra o valor calculado do *gap* de energia HOMO–LUMO comparado com os dados experimentais. Estes resultados concordam com os de Tanaka, que obteve o *gap* supercondutor de sistemas elementares empregando *clusters* com no máximo 14 átomos [135]. Em seu procedimento, Tanaka estima o *gap* supercondutor pela diferença de energia entre os estados

triplete e singleto. O estudo de sistemas pequenos é útil para o cálculo do *gap*, porém, é limitado para análise da distribuição de cargas. Nossos *clusters* contém um número de átomos suficiente para estimar a ocorrência da ressonância *não-sincronizada* e do *gap* supercondutor.

Tabela 8 Relação entre o *gap* HOMO-LUMO e o *gap* supercondutor dos sistemas metálicos

Sistema	<i>Gap</i> (meV)	
	HOMO-LUMO	^a <i>Gap</i> Supercondutor
MgB ₂	3,00	2,20 – 6,70
Nb ₃ Ge	4,91	7,80
Al	1,10	0,20 – 0,30
Am	0,55	–
Be	2,72	2,50
Ce	1,08	–
Ga	1,04	1,06
Hf	0,54	0,044
Hg	1,09	1,65
In	1,63	1,03 – 1,46
Ir	0,27	0,048
La	1,08	0,76 – 1,47
Lu	0,50	–
Mo	1,10	0,14
Nb	1,36	1,55
Os	0,30	0,20
Pa	2,70	–
Pb	1,28	1,38
Re	0,82	0,44
Ru	1,09	0,10
Sn	0,54	0,11
Ta	1,91	0,65 – 1,24
Tc	1,40	–
Th	0,41	0,08 – 0,24
Tl	0,81	0,68 – 0,70
U	1,42	–
V	2,10	1,60
W	0,82	0,75 – 0,95
Y	2,00	–
Zn	0,81	0,28
Zr	0,30	–

^a *Gap* experimental; Ref. [100,135-137]

As Figuras de 23 até 28 apresentam essa distribuição para alguns sistemas selecionados. Os resultados para os *clusters* do MgB_2 indicam que as camadas de B são predominantemente negativas enquanto as de Mg são positivas. Contudo, para o *cluster* maior percebe-se que ambas as camadas apresentam uma distribuição de cargas que sugere a ressonância *não*-sincronizada nestes planos e em particular no plano do B. Os átomos de B assumem valores de cargas que variam entre -0.83 e 0.21 , um resultado compatível com a teoria da ressonância *não*-sincronizada que prevê os estados M^+ , M^0 e M^- como os responsáveis pela corrente elétrica.

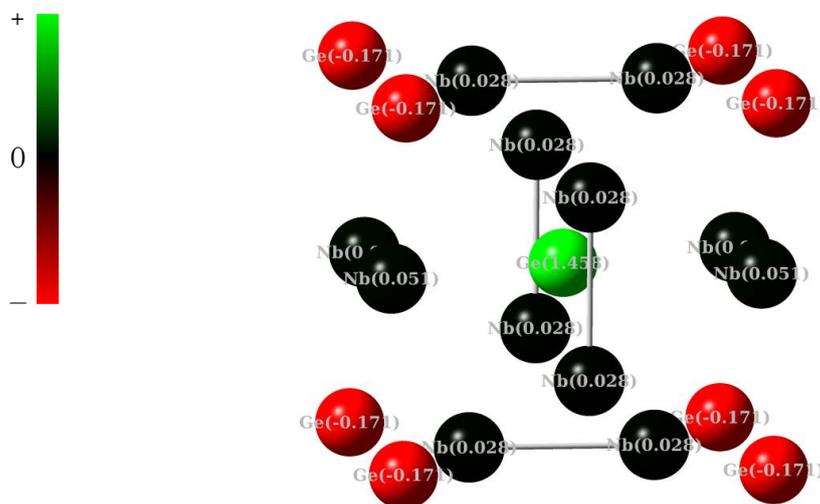


Figura 24 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken no *cluster* do Nb_3Ge

Para o *cluster* do sistema $\text{Nb}_3\text{Ge}^{16}$, o resultado indica que a ressonância não sincronizada ocorre nos átomos de Ge enquanto os de Nb permanecem praticamente neutros. Um possível mecanismo dessa distribuição de cargas que indica uma transferência de elétrons é mostrado no esquema a seguir:



¹⁶ Os cálculos para o *cluster* maior ($\text{Nb}_{216}\text{Ge}_{91}\text{H}_{204}$) tornaram-se impraticáveis. Estamos trabalhando em um modelo de *cluster* intermediário para estimar melhor a distribuição de cargas.

A sugestão desse esquema para transferência de carga é justificada não apenas pelo resultado destacado na Figura 24, mas também pelas distâncias entre os átomos no cristal Nb₃Ge. Enquanto as distâncias Ge–Nb e Nb–Nb são 2.88 Å e 2.57 Å, respectivamente, a distância Ge–Ge situa-se entre 4.46 Å e 5.15 Å, o que torna o esquema acima mais coerente com o resultado da Figura 24, uma vez que evidencia a participação dos átomos de Nb no mecanismo RVB da transferência de elétrons. Para os *clusters* dos sistemas elementares (Figuras 25–28), há uma tendência das cargas negativas se localizarem em regiões opostas ao das positivas. Curiosamente, Pauling havia sugerido que nos supercondutores elementares, o movimento das cargas se dá através de *clusters* de átomos com carga negativa ou positiva que se formam devido a flutuações na distribuição da ressonância *não*-sincronizada das ligações covalentes [28]. Essa proposta descreve bem a distribuição de cargas observada no *cluster* do Al. A identificação da ressonância *não*-sincronizada no estado supercondutor é uma evidência em favor da teoria RVB.

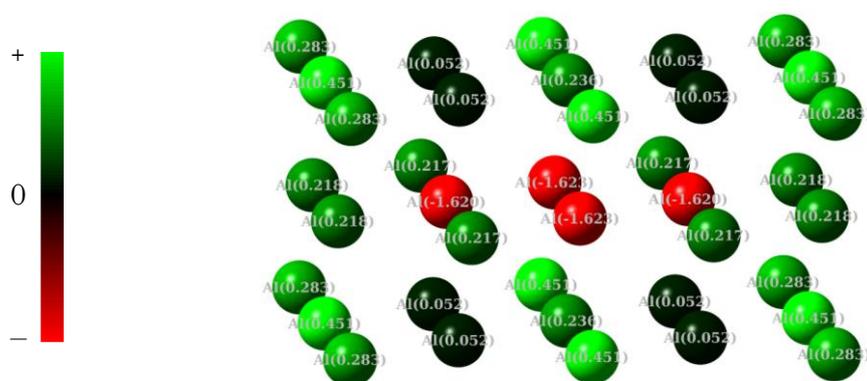


Figura 25 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken no *cluster* do Al

Na Figura 26 apresentamos a distribuição de cargas para o *cluster* do Ce. Os dados sugerem que as cargas negativas concentram-se ao centro enquanto as positivas localizam-se na extremidade. Pauling propôs que estas regiões de concentração de cargas interagem entre si através de flutuações na ressonância *não*-sincronizada das ligações covalentes [28]. Esse mesmo comportamento é apresentado pelo *cluster* do Hg mostrado na Figura 27.

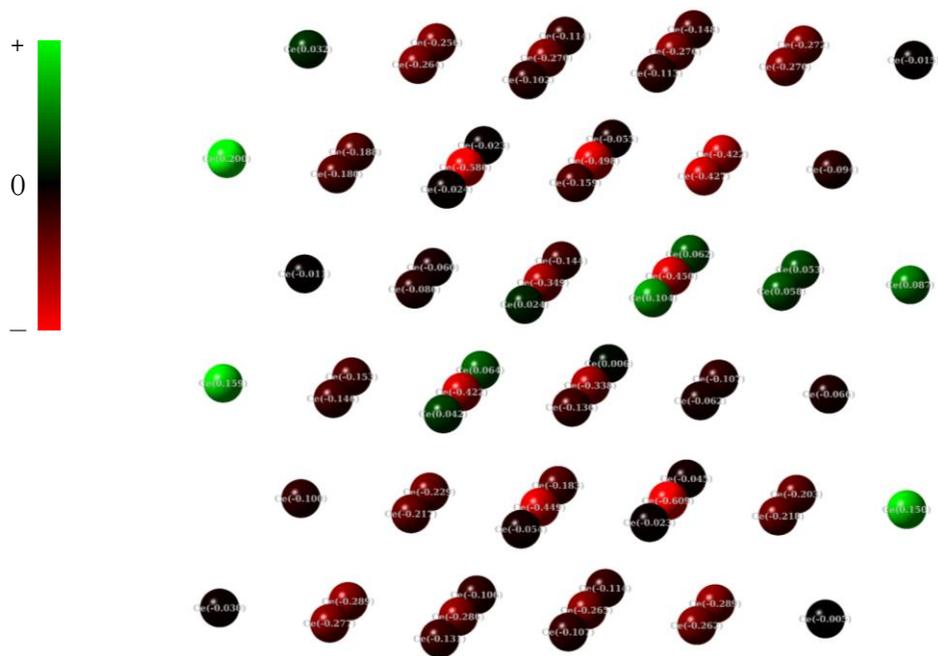


Figura 26 Distribuição das cargas de Mulliken no *cluster* do Ce

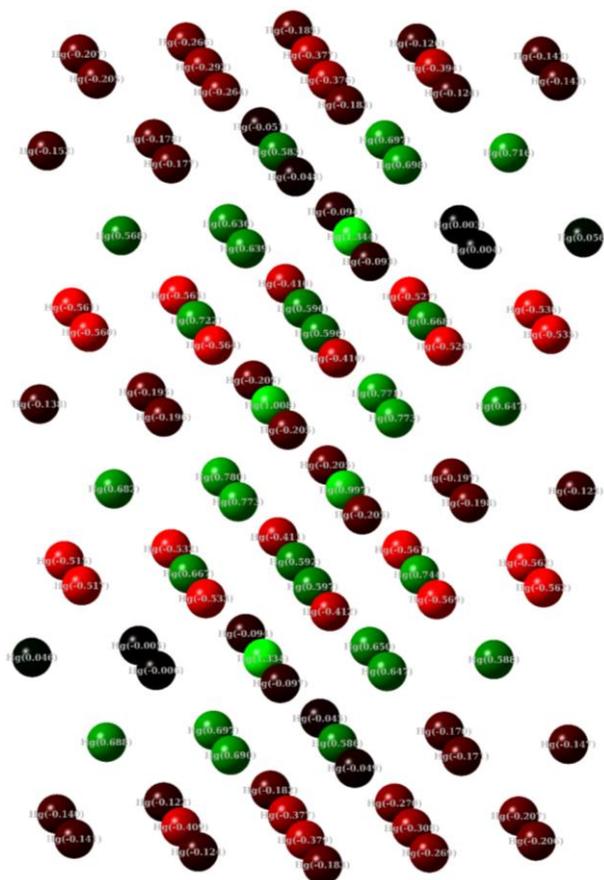


Figura 27 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken do *cluster* do Hg

Os planos nas extremidades superior e inferior dos *clusters* são predominantemente negativos e as camadas internas exibem alternância de carga positiva e negativa. Pauling sugeriu que a separação e o ordenamento das cargas no estado supercondutor permitia o movimento de tal modo que os estados M^+ e M^- não se cancelassem. Esta separação e ordenamento de cargas pode ser contemplada melhor na Figura 28 onde se distingue claramente planos de cargas positivas e negativas alternadas no *cluster* do In. Uma vez que estas cargas se movem em planos distintos, elas jamais se cancelarão.

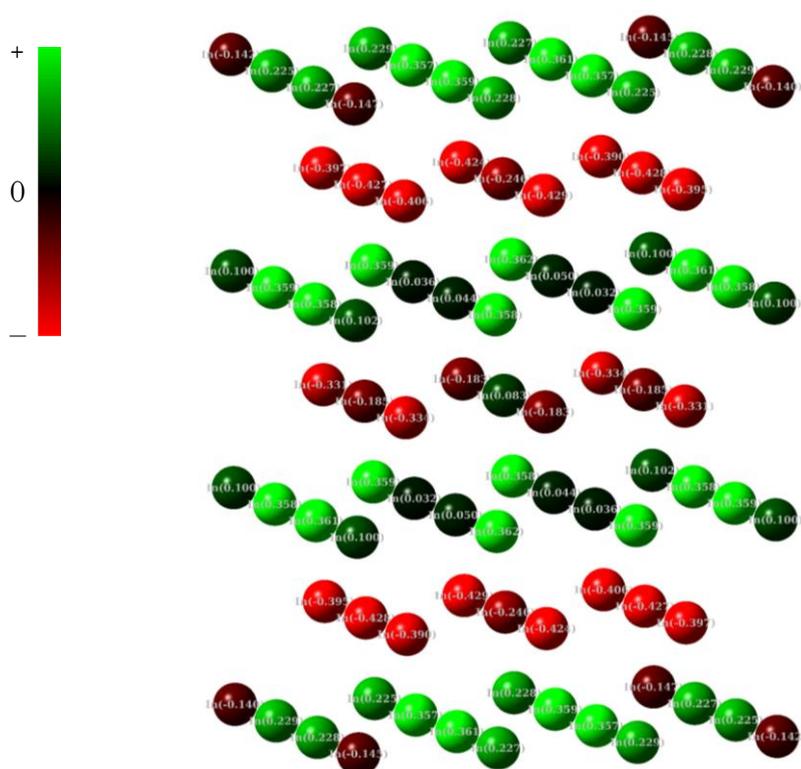


Figura 28 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken no *cluster* do In

Em todos os sistemas metálicos apresentados aqui é verificada a ocorrência da ressonância *não-sincronizada* observada pela distribuição de cargas tanto em planos distintos quanto no mesmo plano. O esquema na Figura 29 apresenta o mecanismo RVB que considera apenas o caso bidimensional no qual as cargas positivas se movem na direção oposta das cargas negativas. Se no estado supercondutor houver uma separação e um ordenamento de cargas conforme

sugere a teoria RVB e conforme nossos resultados indicam, a corrente supercondutora é sustentada e mantida sem interferência. Deste modo, nossos resultados para os sistemas metálicos oferecem suporte adicional para a teoria RVB. Neste modelo, tanto os buracos quanto os elétrons são incorporados no mecanismo da condutividade elétrica no estado supercondutor.

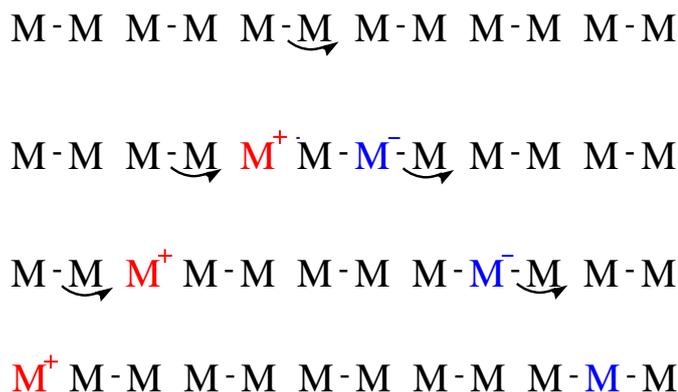


Figura 29 Mecanismo RVB da transferência de elétrons para o caso bidimensional ilustrando o movimento das cargas em um metal (M) qualquer

Uma vez que os supercondutores elementares possuem uma T_C baixa devido ao espalhamento dos elétrons pelos fônons, Pauling sugere uma forma de promover seu aumento combinando supercondutores de crista e calha definidos na teoria RVB. O sistema Nb_3Ge é um bom exemplo. Nb é um supercondutor de crista enquanto que o Ge é um supercondutor de calha. Isoladamente eles possuem valores da T_C de 9,5 K e 5,35 K respectivamente, mas quando combinados cresce para 23 K [110,138]. É difícil afirmar, mas caso ainda não tenha sido testado é possível propor uma série de combinações entre os supercondutores de crista e calha na busca de um aumento racional na T_C . Além disso, é possível também propor combinações adicionais entre supercondutores e não supercondutores como é o caso de sucesso do MgB_2 . O Mg não é supercondutor e o B só superconduz quando submetido a pressões da ordem de 250 GPa [138]. A Figura 30 apresenta a classificação de Pauling dos metais em hipo, *buffer*s e hipereletrônicos e os elementos supercondutores. A possibilidade de combinações é elevada mesmo entre aqueles

que já são supercondutores. Levando em consideração que alguns dos elementos só são supercondutores a altíssimas pressões e/ou baixíssimas temperaturas (mK), podemos esperar que o alcance de novos recordes de baixa temperatura permita observar o fenômeno em outros elementos no futuro.

H	Supercondutor em pressão ambiente																He																
Li	Be	Supercondutor em altas pressões																B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
Cs	Ba																	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
Fr	Ra																																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																	

Figura 30 Tabela periódica dos elementos destacando a classificação de Pauling em **Hipoelétrônicos**, **Buffers**, **Valência estável** e **Hipereletrônicos**. As cores de fundo distinguem os supercondutores em pressão **ambiente** daqueles em **altas** pressões

As propriedades supercondutoras dos elementos na Figura 30 são relativamente recentes e são constantemente atualizadas [138]. A possibilidade de combinações entre os elementos é imensa e é difícil afirmar se uma boa parte delas já foi explorada ou não. Partindo da teoria RVB pode-se afirmar que as combinações entre elementos hipo e hipereletrônicos são promissoras. Com a descoberta da supercondutividade no sistema MgB_2 e do alto valor de sua T_C , houve um interesse renovado nos sistemas metálicos pois o limite de 30 K no valor da T_C tinha sido superado [109,113]. Havia um senso comum de que para sistemas metálicos elucidados pela teoria BCS, sua T_C não excederia o valor de 30 K [109]. Esse limite já havia sido superado desde a descoberta dos cupratos [22], contudo, para sistemas metálicos tal feito é recente. Daí vem a justificativa do intenso estudo dedicado ao MgB_2 e a novos sistemas metálicos que alcancem

novos recordes na T_C . Neste cenário, acreditamos que as sugestões advindas da teoria RVB podem ser úteis na possível obtenção de novos sistemas supercondutores. Ainda não há uma lógica química definida na síntese de novas amostras e os conceitos desenvolvidos por Pauling podem auxiliar essa busca.

De acordo com as previsões da teoria RVB, combinações entre os elementos químicos classificados como hipo e hipereletrônicos são promissoras na busca de novos sistemas. Em adição, a dopagem em sistemas normais e supercondutores destes elementos, pode resultar em novos materiais. Como mencionado anteriormente, não sabemos avaliar quais destas combinações já foram testadas ou não dado o gigantesco número de possibilidades. Aqui novamente temos a possibilidade de interação com grupos de pesquisa experimentais. Esperamos despertar o interesse destes para investigar a viabilidade de nossas propostas. No próximo tópico abordaremos os resultados para os pnictídeos.

Pnictídeos

Recentemente descobertos, os sistemas denominados *pnictídeos* são supercondutores à base de Fe e As [26] contendo camadas intercaladas de Ln-O e Fe-As (Ln representa os lantanídeos). A partir de dados da literatura [139], nós analisamos os seguintes sistemas: $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$, $\text{DyFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, $\text{GdO}_{0.83}\text{F}_{0.17}\text{FeAs}$, $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$, $\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, $\text{PrO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$, $\text{SmFeAsO}_{0.93}\text{F}_{0.07}$ e $\text{TbFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$. Uma característica comum na maioria destes sistemas é a evidência experimental do *gap* anisotrópico [140]. Apesar dos cálculos não preverem a anisotropia do *gap*, os resultados obtidos concordam satisfatoriamente com os dados experimentais. A Tabela 9 apresenta o *gap* HOMO-LUMO calculado para os sistemas dopados e não dopados e os valores experimentais do *gap* supercondutor.

Deve-se considerar que o *gap* HOMO-LUMO só é da mesma ordem de grandeza do *gap* experimental para os *clusters* dopados com átomos de flúor (ou com K no caso do $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$). Esse resultado é consistente com os dados experimentais, uma vez que estes sistemas não são supercondutores sem dopagem. A variação do *gap* HOMO-LUMO nestas condições é um indicativo a favor do uso deste parâmetro para estimar o *gap* supercondutor. Em geral, os valores situam-se numa faixa entre dezena e unidades de meV.

Tabela 9 Efeito da dopagem sobre o *gap* de energia HOMO-LUMO dos pnictídeos

Sistema	<i>Gap</i> (meV)	<i>Gap</i> (meV)	<i>Gap</i> ^a (meV)
	Não dopado	Dopado	Supercondutor
$\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{As}_2\text{Fe}_2$	270	12	9
$\text{CeO}_{0,84}\text{F}_{0,16}\text{AsFe}$	590	17	–
$\text{DyO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{AsFe}$	585	18	–
$\text{GdO}_{0,83}\text{F}_{0,17}\text{AsFe}$	258	13	–
$\text{LaO}_{0,92}\text{F}_{0,08}\text{AsFe}$	216	8	3,6 – 6
$\text{NdO}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{AsFe}$	413	10	5 – 12
$\text{PrO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{AsFe}$	614	30	4 – 14
$\text{SmO}_{0,9}\text{F}_{0,07}\text{AsFe}$	645	16	13
$\text{TbO}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{AsFe}$	455	14	5 – 8,8

^a Valor experimental; Ref. [140]

Uma vez que reproduzimos o *gap* experimental para os sistemas dopados, assumimos que estes *clusters* representam de maneira adequada o estado supercondutor e passamos então a considerar como as cargas estão distribuídas no material. A Figura 31 apresenta a distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos *clusters* não dopado ($\text{Ba}_9\text{As}_{18}\text{Fe}_8$) e dopado ($\text{Ba}_8\text{KAs}_{18}\text{Fe}_8$) do sistema $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. A principal diferença com a introdução do átomo de K é o surgimento de cargas negativas em átomos de Fe e cargas mais positivas nos átomos de As. A dopagem com K parece induzir uma maior separação de cargas entre os planos. Esse resultado foi discutido por Pauling com relação a outros sistemas supercondutores, nos quais ele supunha que a separação e

o ordenamento de cargas podem resultar no estado supercondutor [27]. É possível verificar na Figura 31 a ocorrência de planos positivos e negativos bem definidos e alternados. Destaque para os átomos de As que assumem ambas as cargas, positivas e negativas, em planos distintos do *cluster*. Esse resultado parece indicar que os planos de Fe–As estão diretamente envolvidos no mecanismo da supercondutividade além do plano que contém a dopagem. O mecanismo RVB da transferência de carga no plano Fe–As pode ser descrito: $\text{As} - \text{Fe} \cdots \text{As} \rightarrow \text{As}^+ \cdots \text{Fe} - \text{As}^-$. Apesar de alguns átomos de Fe apresentarem uma carga sutilmente negativa, elas são suficientemente próximas de zero, o que justifica este esquema. Os planos de Ba nas extremidades do *cluster* assumem cargas positivas e o átomo de K ao centro assume carga negativa. Esse esquema mantém a alternância entre planos negativos e positivos e pode ser um indicativo do mecanismo RVB no estado supercondutor. Se há uma separação e um ordenamento de cargas no material de modo que M^+ não é cancelado por M^- e vice-versa, então a corrente supercondutora é mantida [27,28].

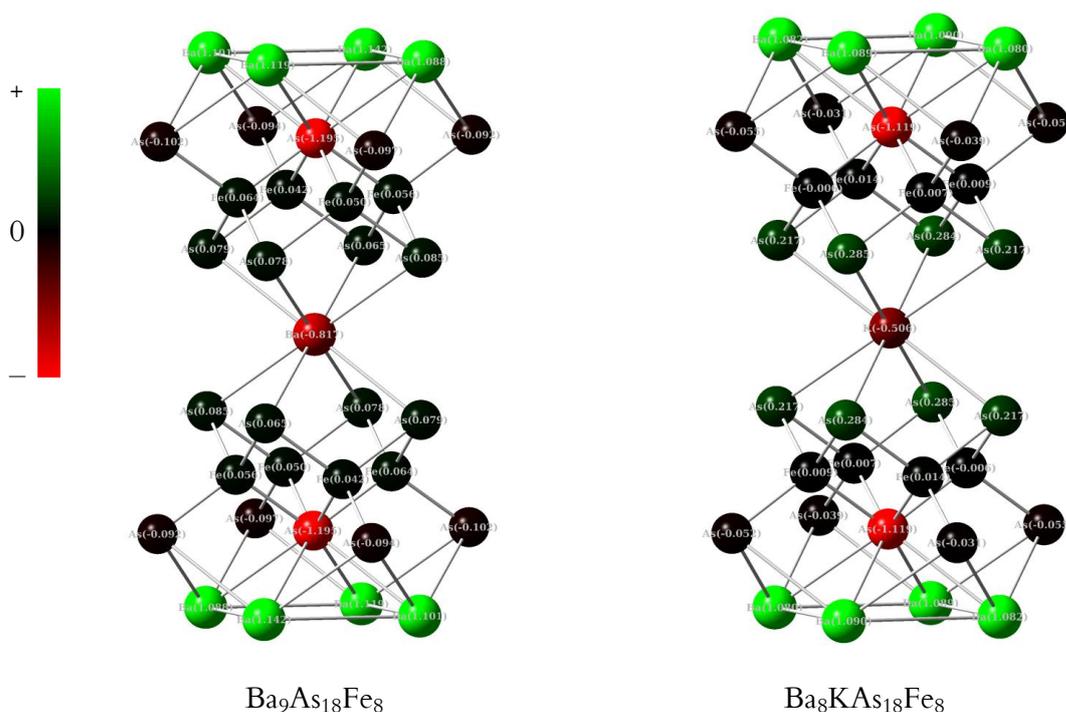


Figura 31 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$

A Figura 32 apresenta a distribuição de cargas atômicas de Mulliken para os *clusters* do sistema $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$. A diferença entre o *cluster* não dopado com aquele contendo flúor é a separação de cargas promovida na camada de Ce–O. Todos os átomos de Ce da extremidade do *cluster* assumem cargas positivas e todos da parte interna assumem cargas negativas. No *cluster* não dopado, essa separação não é observada. Em adição, alguns átomos de Fe só apresentam cargas negativas para o *cluster* dopado.

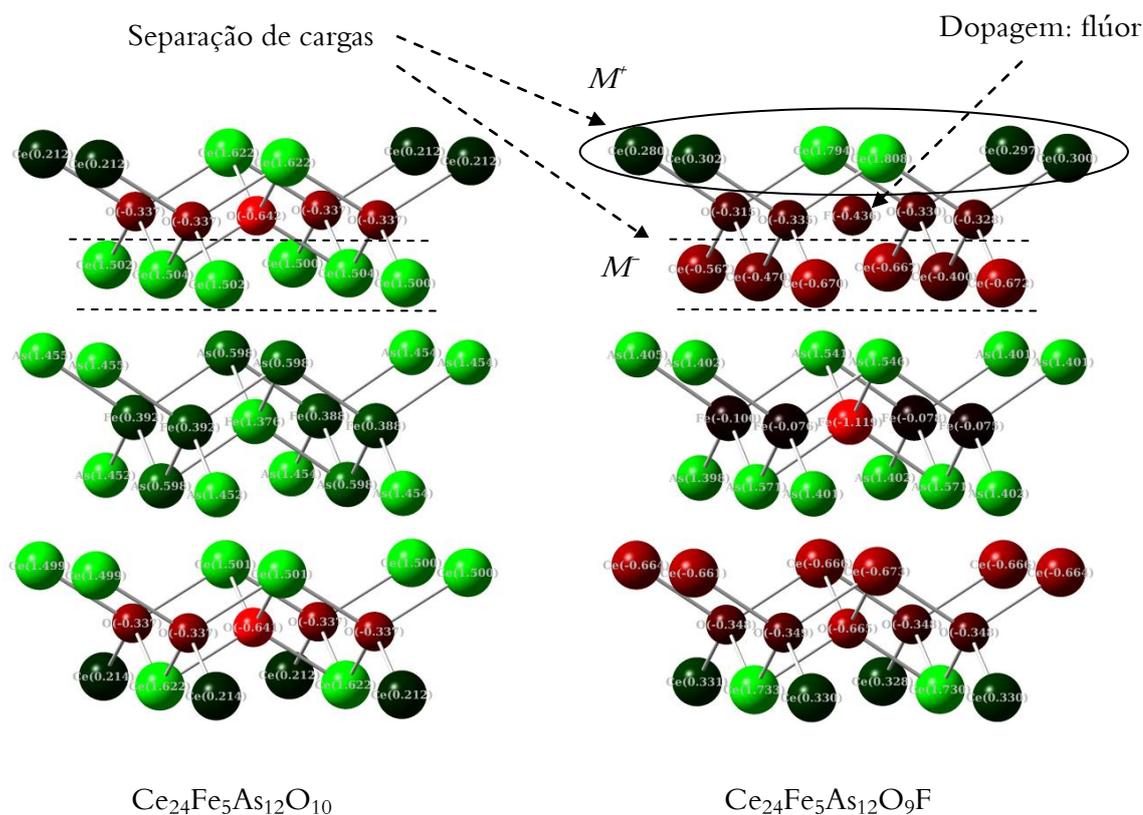


Figura 32 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos *clusters* do sistema $\text{CeO}_{0.84}\text{F}_{0.16}\text{AsFe}$

Podemos considerar um mecanismo RVB generalizado que descreve esse estado da seguinte maneira: $\text{Ln} - \text{O} - \text{Ln} - \text{F} \cdots \text{Ln} \rightarrow \text{Ln} - \text{O} - \text{Ln}^+ \cdots \text{F} - \text{Ln}^-$, onde Ln representa os lantanídeos. Como o átomo de F forma apenas uma ligação covalente e há quatro posições disponíveis para sua formação, a ressonância desta ligação pode induzir à separação de cargas mostrada na Figura 32. Admitindo que a ressonância neste plano seja incrementada por aquela

observada no plano de Fe–As, podemos admitir que ambas as camadas contribuem para a supercondutividade nestes sistemas. Um resultado similar foi obtido para o $\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, no qual o *cluster* dopado apresenta uma separação de cargas no plano de Nd–O análoga à do $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$. Os átomos de Nd na parte superior da camada que contém o F são todos positivos e na parte interna são todos negativos. Além disso, o plano de Fe–As apresenta uma alternância de cargas positivas e negativas somente para o *cluster* dopado, o que reforça a participação do átomo de F no mecanismo da supercondutividade.

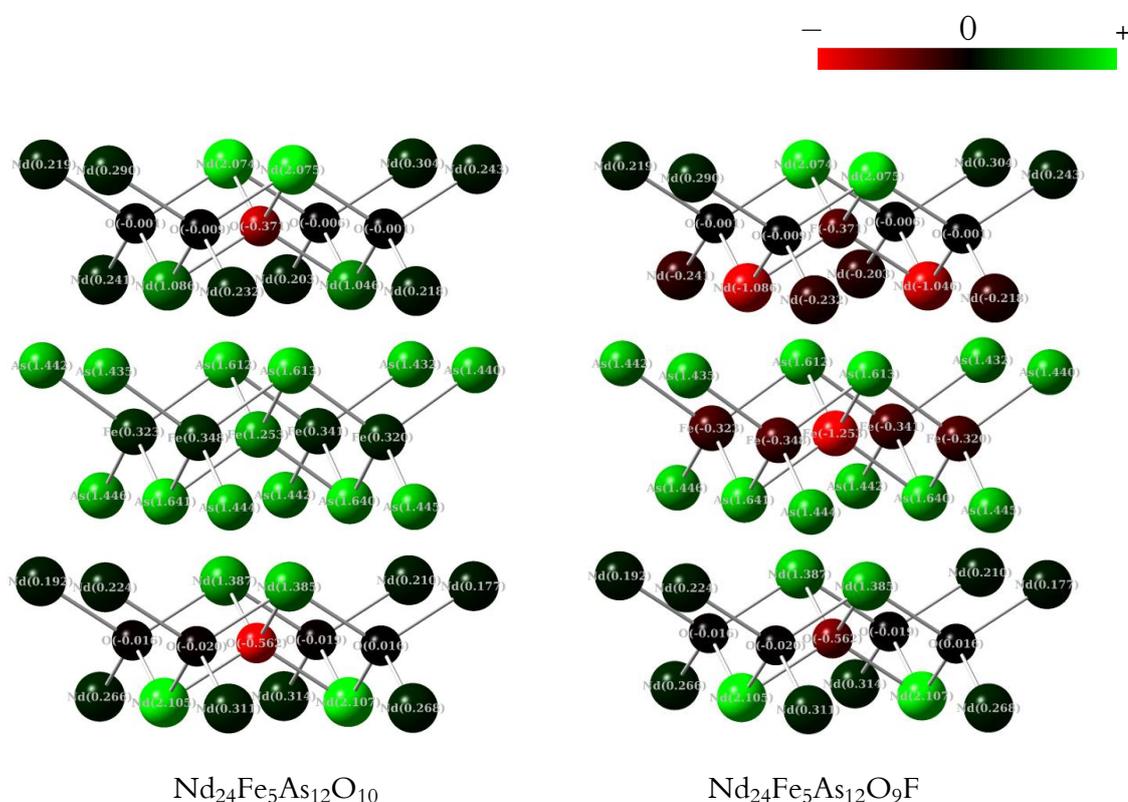


Figura 33 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $\text{NdO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{AsFe}$

Os resultados obtidos demonstram uma tendência em comum nestes sistemas em função da dopagem. A única exceção foi para o sistema $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$, no qual a dopagem com átomo de F não alterou a distribuição de cargas em comparação com o *cluster* não dopado. Em ambos os casos, apenas o plano de Fe–As apresenta uma alternância de cargas negativas e

positivas como mostra a Figura 34. Apesar disso, para os demais sistemas, a dopagem induz uma separação e um ordenamento de cargas compatível com a descrição de Pauling [27,28].

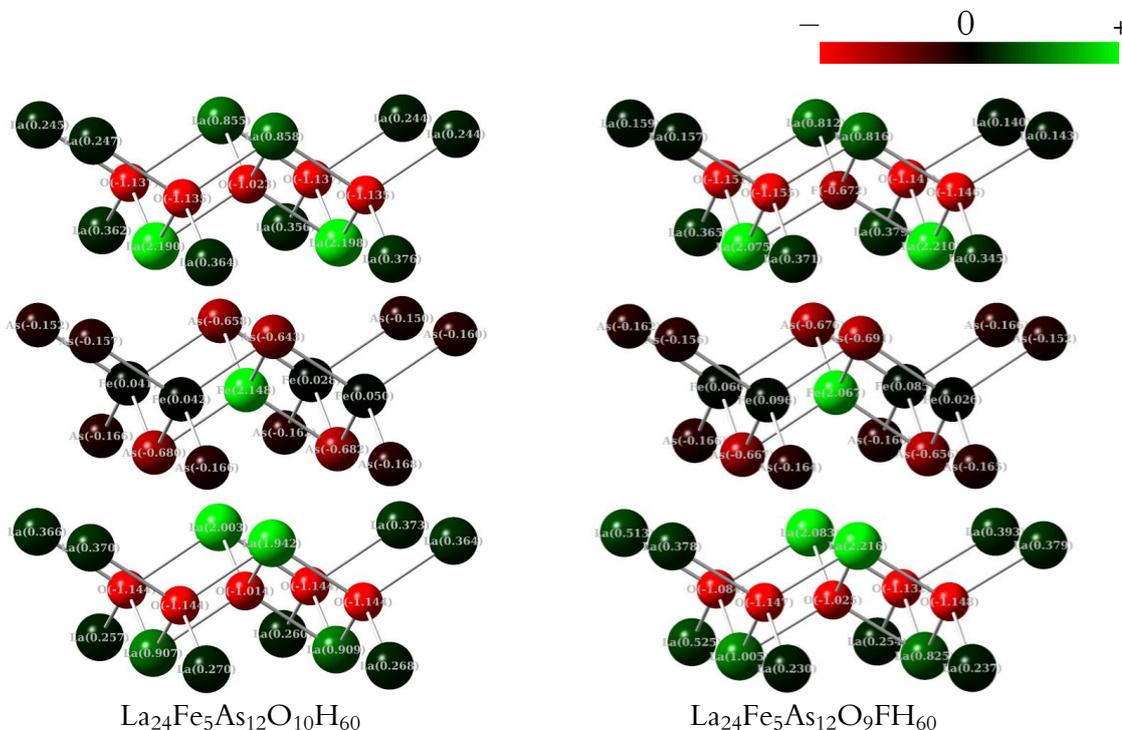


Figura 34 Distribuição das cargas atômicas de Mulliken nos clusters do sistema $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{AsFe}$

Na classificação de Pauling, os elementos F, O e As são hipereletrônicos, enquanto os lantanídeos são hipoeletrônicos (o Fe é intermediário). Uma vez que a dopagem com F induz a supercondutividade nestes sistemas, é possível imaginar que a adição de outros elementos hipereletrônicos como P, S, Cl, no plano Ln–O também contribua para a ocorrência da supercondutividade. Efeito similar pode ser obtido pela adição dos elementos hipereletrônicos Ga, Ge, Se, Sn, Sb, In, Te no plano do Fe–As. Estas sugestões precisam ser testadas experimentalmente uma vez que à luz da teoria RVB, estas dopagens provocam a ocorrência de ressonâncias *não*-sincronizadas que favorecem o estado supercondutor.

Conclusões



Conclusões

A tendência geral observada na distribuição de cargas para cada grupo de supercondutores mostra a ocorrência de ressonâncias *não*-sincronizadas. Para os cupratos, constatamos que a vacância de oxigênio é a principal responsável por induzir a ocorrência da ressonância *não*-sincronizada e pela drástica redução no valor do *gap* HOMO-LUMO. Os resultados confirmam o mecanismo RVB, no qual a vacância de oxigênio tem participação fundamental como ilustra o esquema da Figura 19. Verificamos que o *gap* HOMO-LUMO é da mesma ordem de grandeza do *gap* experimental apenas para os *clusters* contendo vacâncias de oxigênio.

Para os sistemas metálicos elementares, nossos resultados indicam a separação e ordenamento de cargas onde as cargas positivas migram e se localizam numa região distinta ao das cargas negativas, como observado nas Figuras 25 a 29. Para o *cluster* do Al (Fig. 25), é notório um agrupamento de cargas negativas ao centro. No caso do In (Fig. 28), é claramente visível a separação e um ordenamento de cargas como sugeriu Pauling em 1991 [27]. Nesse esquema, uma vez que M^+ não é cancelado por M^- , a corrente supercondutora é preservada indefinidamente. Para o sistema MgB₂, os resultados indicam que há uma alternância de cargas positivas e negativas nos planos do Mg e do B, respectivamente, o que também concorda com a ideia da separação e ordenamento de cargas no estado supercondutor. Para o Nb₃Ge, os resultados sugerem que os átomos de Ge são os portadores de carga. Quanto ao cálculo do *gap* HOMO-LUMO empregado na estimativa do *gap* supercondutor, nossos resultados reproduzem satisfatoriamente o valor experimental.

Para os pnictídeos, verificamos que tanto o *gap* HOMO-LUMO quanto a distribuição de cargas dos *clusters* são influenciados diretamente pela dopagem. A dopagem com átomo de F

nos sistemas $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (Ln = lantanídeos), induz a uma curiosa separação e ordenamento de cargas no plano da dopagem. Para os *clusters* do $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$ e do $\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, (Figs. 32 e 33), verifica-se claramente esta separação e ordenamento, enquanto que para o $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ não observamos este comportamento. Já os planos de Fe–As apresentam distribuição de cargas em comum para os sistemas $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$ e $\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, nos quais os átomos de Fe assumem cargas negativas com a dopagem. Para o $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$, os átomos de Fe são todos positivos e os de As são todos negativos. O fato comum em todos estes sistemas é a presença desta camada Fe–As, que sugere sua participação direta no mecanismo da supercondutividade. Mesmo para o $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, os planos de Fe–As apresentam variação de carga sob dopagem com K. Os resultados para os demais sistemas são equivalentes àqueles apresentados para o $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$ e $\text{NdFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$. Também nestes sistemas, conseguimos reproduzir satisfatoriamente a mesma ordem de grandeza do *gap* experimental através do *gap* HOMO–LUMO, o qual só é obtido para os *clusters* dopados. Sistemas não dopados mostram valores do *gap* distantes dos experimentais.

Nossos estudos nos levaram a propor o *design* de novos sistemas supercondutores pela combinação de elementos hipo e hipereletrônicos. A Tabela 7 mostra que para os cupratos, quanto maior o número de elementos hipo e hipereletrônicos em uma mesma estrutura, maior é a T_C . Logo, estas combinações/dopagens sugeridas podem resultar em sistemas com melhores propriedades supercondutoras. Para os sistemas metálicos, é igualmente provável que combinações equivalentes destes elementos também produzam novos sistemas supercondutores. Não sabemos dizer quais destas combinações já foram investigadas ou não com base nas propostas da teoria RVB. Esperamos despertar o interesse de grupos experimentais para testar as ideias baseadas nesta teoria.

Visando avançar nos estudos da RVB e da supercondutividade, apresentamos a seguir algumas sugestões de trabalhos futuros que consideramos promissoras:

- ✓ Investigar substituições e dopagens baseadas na teoria RVB. Através do parâmetro do *gap* de energia HOMO-LUMO e da distribuição de cargas, é possível avaliar quais substituições/combinções/dopagens são mais promissoras visando a obtenção de novos sistemas supercondutores;
- ✓ Analisar classes variadas de supercondutores em busca de uma relação mais exata e precisa entre o conteúdo de elementos hipo e hipereletrônicos e a temperatura crítica. Investigar sistemas que não foram contemplados em nosso trabalho como *heavy* férmions e orgânicos contribuirá para o avanço desta análise. Isso nos permitirá indicar uma rota química mais racional na obtenção de novas amostras supercondutoras;
- ✓ Buscar cooperação com grupos de pesquisa experimental na tentativa de avaliar as combinações de elementos hipo e hipereletrônicos para obtenção de novos materiais supercondutores;
- ✓ Analisar através de técnicas de quimiometria quais os parâmetros de impacto na T_C de diferentes classes de supercondutores. A identificação destes parâmetros pode permitir o design de novos sistemas. Nesse estudo será possível incluir os conceitos desenvolvidos na teoria RVB de modo a estimarmos sua contribuição sobre o valor da T_C ;
- ✓ Estudar a distribuição de cargas através dos métodos CHELPG¹⁷ e NBO¹⁸. O modelo CHELPG baseia-se no cálculo de um conjunto de cargas atômicas pontuais de modo que estas representem o melhor possível o potencial eletrostático molecular em um conjunto de pontos pré-definidos ao redor da molécula. O NBO realiza a análise de uma função de onda molecular de vários elétrons em termos de pares de elétrons ligantes

¹⁷ Do inglês: *CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*.

¹⁸ Do inglês: *Natural Bond Orbital*.

localizados. Conclusões sobre ligações químicas são obtidas a partir da densidade eletrônica entre dois átomos;

- ✓ Investigar o *gap* supercondutor através do procedimento adotado por Tanaka que estimou o valor do *gap* pela diferença de energia entre os estados tripleto e singleto;
- ✓ Estudar sistemas supercondutores através dos métodos semiempíricos disponíveis gratuitamente no MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*). Cálculos DFT exigem uma elevada demanda computacional e o uso de métodos semiempíricos pode ser útil em futuras investigações;
- ✓ Investigar se há relação entre o número de ressonâncias *não*-sincronizadas por célula unitária dos supercondutores e a T_C . Esperamos obter uma relação direta entre esses parâmetros;
- ✓ Quantificar a relação entre a T_C e o conteúdo de elementos hipo e hipereletrônicos;
- ✓ Desenvolver uma relação analítica entre a teoria RVB e o estado supercondutor;
- ✓ Incorporar as discussões de Anderson em nossas análises;
- ✓ Obter relações quantitativas entre parâmetros característicos do estado supercondutor e a teoria RVB. Parâmetros como comprimento de penetração London (λ), comprimento de coerência (ξ), densidade de corrente crítica (J_C), campo crítico (H_C), *gap* de energia, etc.

Referências

- [1] H. K. Onnes, *Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury*. KNAW, Proceedings, 14 I, 1911, Amsterdam, 113–115.
- [2] “*Heike Kamerlingh Onnes – Nobel Lecture*”. Nobelprize.org. Acessada em abril 2011. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/onnes-lecture.html.
- [3] W. Buckel, R. Kleiner, *Superconductivity – fundamentals and applications*. 2º Ed. WILEY, Weinheim, 2004.
- [4] T. Kobayashi, *Vortex electronics and SQUIDS*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [5] N. Khare, *Handbook of high-temperature superconductor electronics*. Marcel-Dekker, New York, 2003.
- [6] H. Padamsee, *RF Superconductivity – Science, technology and applications*. WILEY, Weinheim, 2009.
- [7] K. Fosheim, A. Sudbø, *Superconductivity – Physics and applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [8] V. Polushkin, *Nuclear electronics – Superconducting detectors and processing techniques*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [9] F. C. Moon, *Superconducting levitation – Applications to bearings and magnetic transportation*. WILEY, Weinheim, 2004.
- [10] R. C. Hansen, *Electrically small, superdirective, and superconducting antennas*. John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [11] E. A. Gutiérrez, *Low temperature electronics – Physics, devices, circuits, and applications*. Academic Press, 2001.
- [12] F. J. Owens, C. P. Jr. Poole, *Electromagnetic absorption in the copper oxide superconductors*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [13] G. Krabbes, *High temperature superconductor bulk materials fundamentals – Processing, properties control, application aspects*. WILEY, Weinheim, 2006.
- [14] H. Takayanagi, *Controllable quantum states – Mesoscopic superconductivity and spintronics*. World Scientific Publishing, 2008.
- [15] “*The Nobel Prize in Physics 1913*”. Nobelprize.org. Acessada em abril 2011. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/.
- [16] “*The Nobel Prize in Physics 1972*”. Nobelprize.org. Acessada em abril 2011. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1972/.
- [17] “*The Nobel Prize in Physics 1973*”. Nobelprize.org. Acessada em abril 2011. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1973/.

- [18] “*The Nobel Prize in Physics 1987*”. Nobelprize.org. Acessada em abril 2011. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987/.
- [19] “*The Nobel Prize in Physics 2003*”. Nobelprize.org. Acessada em abril 2011. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2003/.
- [20] J. Bardeen *et al.*, *Theory of superconductivity*. Phys. Rev. 1957, 108, 1175.
- [21] L. N. Cooper, D. Feldman. *BCS: 50 Years*, World Scientific, Hackensack, NJ, 2011.
- [22] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Z. Phys. B – Condensed Matter 1986, 64, 189.
- [23] P. C. W. Chu *et al.*, *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Phys. Rev. Lett. 1987, 58, 908.
- [24] R. J. Cava *et al.*, *Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$* . Phys. Rev. Lett. 1987, 58, 1676.
- [25] <http://www.superconductors.org/News.htm>. Acessada em fevereiro 2011.
- [26] Y. Kamihara *et al.*, *Iron-Based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_C = 26$ K*. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 3296.
- [27] L. Pauling, *The structure of K_3C_{60} and the mechanism of superconductivity*. Proc. Natl. Acad. Sci. 1991, 88, 9208.
- [28] L. Pauling, *em High Temperature Superconductivity: The First Two Years*. R. M. Metzger, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1989.
- [29] L. Pauling, *Influence of valence, electronegativity, atomic radii, and crest-trough interaction with phonons on the high-temperature copper oxide superconductors*. Phys. Rev. Lett. 1987, 59, 225.
- [30] L. Pauling, *Early work on chemical bonding in relation to solid state physics*. Proc. Roy. Soc. Lond. A 1981, 378, 207.
- [31] L. Pauling, *The resonating-valence-bond theory of superconductivity: crest superconductors and trough superconductors*. Proc. Natl. Acad. Sci. 1968, 60, 59.
- [32] C. C. Bastos *et al.*, *Resonating-Valence-Bond mechanism for the superconductivity in K_3C_{60}* . Int. J. Quantum Chem. 2010, 110, 2088.
- [33] J. A. M. R. Rocha, A. C. Pavão, *Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Physica C 2004, 411, 148.
- [34] C. C. Bastos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2012.
- [35] M. B. S. Costa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2010.
- [36] J. A. M. R. Rocha, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2005.
- [37] A. C. Pavão *et al.*, *Interdisciplinary applications of pauling’s metallic orbital and unsynchronized resonance to problems of modern physical chemistry*. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 5.

- [38] M. B. C. Leão, A. C. Pavão, *An electron transfer mechanism for the dimethylnitrosamine carcinogenic action*. J. Mol. Struct. 2001, 539, 297.
- [39] M. B. C. Leão *et al.*, *A molecular orbital analysis of the DNA bases*. J. Mol. Struct. 1999, 490, 145.
- [40] M. B. C. Leão, A. C. Pavão, *Molecular orbital analysis of chemical carcinogens*. Int. J. Quantum Chem. 1997, 62, 323.
- [41] J. V. Ferreira, A. C. Pavão, *Resonating valence bond mechanism of the H₂ dissociation on Pd surface*. Surf. Sci. 2008, 602, 1964.
- [42] T. C. Guimarães *et al.*, *Dissociation of N₂ on chromium alloys: A general mechanism for dissociation of diatomic molecules*. Phys. Rev. B 1999, 60, 789.
- [43] A. C. Pavão *et al.*, *Modeling the adsorption and dissociation of CO on transition metal surfaces*. J. Mol. Struct. 1999, 458, 99.
- [44] T. C. F. Guimarães *et al.*, *Interaction mechanism of N₂ with the Cr (110) surface*. Phys. Rev. B 1997, 56, 7001.
- [45] A. C. Pavão *et al.*, *Molecular states of CO interaction with 3d-metal surfaces*. Phys. Rev. B 1994, 50, 1868.
- [46] A. C. Pavão *et al.*, *Theoretical study of the CO interaction with 3d-metal surfaces*. Phys. Rev. B 1991, 43, 6962.
- [47] J. R. Mohallem *et al.*, *Pauling's resonating valence bond theory of metals: some studies on lithium clusters*. Z. Phys. D 1997, 42, 135.
- [48] J. C. F. Paula *et al.*, *The influence of O₄ in Chapman's model for stratospheric ozone*. J. Mol. Struct. 2004, 713, 33.
- [49] A. C. Pavão *et al.*, *An electron transfer mechanism of O₄ formation*. Chem. Phys. Lett. 2003, 370, 789.
- [50] A. C. Pavão *et al.*, *Theoretical study of the O₄ molecule*. J. Mol. Struct. 1995, 335, 59.
- [51] A. C. Pavão *et al.*, *Ab initio calculation of magnetism in Fe, Co and Ni*. Mol. Simul. 2009, 35, 287.
- [52] A. C. Pavão *et al.*, *Molecular cluster model for magnetic iron*. Phys. Rev. B 1989, 40, 2879.
- [53] Z. S. Herman, *em* Pauling's Legacy: Modern Modelling of the Chemical Bond, Z. B. Maksić, W. J. Orville–Thomas, eds., Elsevier Science, Amsterdam, 1999, pp. 701–748.
- [54] L. Pauling, Z. S. Herman, *em* Valence Bond Theory and Chemical Structure, D. J. Klein, N. Trinajstić, eds., Elsevier Science, Amsterdam, 1990, pp. 569–610.
- [55] L. Pauling, *The nature of metals*. Pure & Appl. Chem. 1989, 61, 2171.
- [56] L. Pauling, Z. S. Herman, *em* Advances in boron and the boranes, J. F. Liebman, A. Greenberg, R. F. Williams, eds., VCH Publishers, New York, 1988, pp. 517–529.
- [57] L. Pauling, Z. S. Herman, *em* Modelling of Structure and Properties of Molecules, Z. B. Maksić, ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1987, pp. 5–37.

- [58] L. Pauling, Z. S. Herman, *em* Chemical Bonding Models, J. F. Liebman, A. Greenberg, eds., VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1986, pp. 1–15.
- [59] B. Kamb, L. Pauling, *Extension of the statistical theory of resonating valence bonds to hyperelectronic metals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1985, *82*, 8284.
- [60] L. Pauling, *The metallic orbital and the nature of metals*. J. Solid State Chem. 1984, *54*, 297.
- [61] L. Pauling, *Resonance of an unshared electron pair between two atoms connected by a single bond*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1983, *80*, 3871.
- [62] L. Pauling, *The theory of resonance in chemistry*. Proc. Roy. Soc. Lond. A 1977, *356*, 433.
- [63] L. Pauling, P. Pauling, *The nature of metals and alloys, em* Chemistry, W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1975, pp. 563–669.
- [64] L. Pauling, *Nature of the metallic orbital*. Nature 1961, *189*, 656.
- [65] L. Pauling, *The nature of the metallic orbital and the structure of metals*. J. Indian Chem. Soc. 1961, *38*, 435.
- [66] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. 3rd ed., Cornell University Press, NY, 1960, pp. 172, 393–448.
- [67] L. Pauling, *A resonating–valence–bond theory of metals and intermetallic compounds*. Proc. Roy. Soc. (London) A 1949, *196*, 343.
- [68] L. Pauling, *The resonating–valence–bond theory of metals*. Physica 1949, *15*, 23.
- [69] L. Pauling, *La valence des métaux et la structure des composés intermétalliques*. J. Chim. Phys. 1949, *46*, 276.
- [70] L. Pauling, *The metallic state*. Nature 1948, *161*, 1019.
- [71] L. Pauling, F. J. Ewing, *The ratio of valence electrons to atoms in metals and intermetallic compounds*. Rev. Mod. Phys. 1948, *20*, 112.
- [72] L. Pauling, *The nature of the interatomic forces in metals*. Phys. Rev. 1938, *54*, 899.
- [73] L. Pauling, B. Kamb, *The discussion of tetragonal boron by the resonating–valence–bond theory of electron–deficient substances*. Z. Kristall. 1959, *112*, 472.
- [74] L. Pauling, B. Kamb, *Comparison of theoretical and experimental values of the number of metallic orbitals per atom in hypoelectronic and hyperelectronic metals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1985, *82*, 8286.
- [75] L. Pauling, *Electron transfer in intermetallic compounds*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1950, *36*, 533.
- [76] L. Pauling, B. Kamb, *A revised set of values of single–bond radii derived from the observed interatomic distances in metals by correction for bond number and resonance energy*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1986, *83*, 3569.
- [77] L. Pauling, *Evidence from bond lengths and bond angles for enneacovalence of cobalt, rhodium, iridium, iron, ruthenium, and osmium in compounds with elements of medium electronegativity*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1984, *81*, 1918.

- [78] L. Pauling, *Covalence of atoms in the heavier transition metals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1977, 74, 2614.
- [79] L. Pauling, *Metal–metal bond lengths in complexes of transition metals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1976, 73, 4290.
- [80] L. Pauling, *The dependence of bond lengths in intermetallic compounds on the hybrid character of the bond orbitals*. Acta Cryst. B 1968, 24, 5.
- [81] L. Pauling, *The use of atomic radii in the discussion of interatomic distances and lattice constants of crystals*. Acta Cryst. 1957, 10, 685.
- [82] L. Pauling, *A set of effective metallic radii for use in compounds with the β -wolfram structure*. Acta Cryst. 1957, 10, 374.
- [83] L. Pauling, *The dependence of bond energy on bond length*. J. Phys. Chem. 1954, 58, 662.
- [84] J. Waser, L. Pauling, *Compressibilities, force constants, and interatomic distances of the elements in the solid state*. J. Chem. Phys. 1950, 18, 747.
- [85] L. Pauling, *Atomic radii and interatomic distances in metals*. J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 542.
- [86] L. Pauling, *The electroneutrality principle and the structure of molecules*. An. R. Soc. Esp. Fís. Quím. B. 1964, 60, 87.
- [87] L. Pauling, *The modern theory of valency*. J. Chem. Soc. (London) 1948, 1461.
- [88] L. Pauling, *Electron transfer and the valence states of cerium and platinum in cubic Friauf–Laves compounds with the platinum metals*. Phys. Rev. Lett. 1981, 47, 277.
- [89] L. Pauling, *em Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*, Per–Olov Löwdin, ed., Academic Press, New York, 1966, pp. 303–306.
- [90] L. Pauling, *A theory of ferromagnetism*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1953, 39, 551.
- [91] L. Pauling, *Bond angles in transition metal tetracarbonyl compounds: a further test of the theory of hybrid bond orbitals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1978, 75, 569.
- [92] L. Pauling, *Bond angles in transition–metal tricarbonyl compounds: a test of the theory of hybrid bond orbitals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1978, 75, 12.
- [93] L. Pauling, *Structure of transition–metal cluster compounds: the use of an additional orbital resulting from the f , g character of spd bond orbitals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1977, 74, 5235.
- [94] L. Pauling, *Valence–bond theory of compounds of transition metals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1975, 72, 4200.
- [95] L. Pauling, *Maximum–valence radii of transition metals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1975, 72, 3799.
- [96] L. Pauling, I. Keaveny, *em Wave Mechanics*, W. C. Price, S. S. Chissick, T. Ravensdade, eds., Wiley, New York, 1973, pp. 88–98.

- [97] Z. Zou, P. W. Anderson, *Neutral fermion, charge- e boson excitations in the resonating-valence-bond state and superconductivity in La_2CuO_4 -based compounds*. Phys. Rev. B 1988, 37, 627.
- [98] **a)** P. Bag *et al.*, *Resonating valence bond and σ -charge density wave phases in a benzannulated phenalenyl radical*. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2684; **b)** S. K. Pal *et al.*, *Resonating valence-bond ground state in a phenalenyl-based neutral radical conductor*. Science 2005, 309, 281.
- [99] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit*. Naturwissenschaften 1933, 21, 787.
- [100] **a)** C. P. Poole *et al.*, *Superconductivity*. Elsevier, 2^a Ed., Amsterdam, 2007; **b)** *Handbook of Superconductivity*, Charles P. Poole Jr., Academic Press, 2000.
- [101] **a)** F. London, H. London, *The electromagnetic equations of the supraconductor*. Proc. Roy. Soc. (London) A 1935, 149, 71; **b)** F. London, H. London, Physica 1935, 2, 341.
- [102] A. Mourachkine, *Room-temperature superconductivity*. Cambridge: CISP - Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [103] **a)** V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *On the theory of superconductivity*. J. Exp. Theor. Phys. 1950, 20, 1064; **b)** L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Part 1, Pergamon Press, Oxford, 1958.
- [104] B. Rosenstein, D. Li, *Ginzburg-Landau theory of type II superconductors in magnetic field*. Rev. Mod. Phys. 2010, 82, 109.
- [105] www.isiknowledge.com. Acessada em julho 2010.
- [106] L. N. Cooper, *Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas*. Phys. Rev. 1956, 104, 1189.
- [107] **a)** E. Maxwell, *Isotope effect in the superconductivity of mercury*. Phys. Rev. 1950, 78, 477; **b)** C. A. Reynolds *et al.*, *Superconductivity of isotopes of mercury*. Phys. Rev. 1950, 78, 487.
- [108] **a)** N. N. Bogoliubov, *On a new method in the theory of superconductivity*. J. Exp. and Theoret. Phys. 1958, 34, 58; **b)** N. N. Bogoliubov, V. V. Tolmachev, D. V. Shirkov, *A new method in the theory of superconductivity*. New York, Consultants Bureau, 1959.
- [109] W. L. McMillan, *Transition temperature of strong-coupled superconductors*. Phys. Rev. 1968, 167, 331.
- [110] **a)** B. T. Matthias *et al.*, *Superconductivity of Nb_3Ge* . Phys. Rev. 1965, 139, 1501; **b)** J. R. Gavaler *et al.*, *Classical superconductor with highest critical temperature*. Appl. Phys. Lett. 1973, 23, 480.
- [111] **a)** B. D. Josephson, *The discovery of tunnelling supercurrents*. Rev. Mod. Phys. 1974, 46, 251; **b)** id., *Coupled superconductors*. Rev. Mod. Phys. 1964, 36, 216; **c)** id., *Possible new effects in superconducting tunnelling*. Phys. Lett. 1962, 1 (7), 251; **d)** P. W. Anderson, J. M.

- Rowell, *Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect*. Phys. Rev. Lett. 10 (1963) 230.
- [112] J. Clarke, A. I. Braginski, *The SQUID Handbook Vol. I – Fundamentals and technology of SQUIDs and SQUID systems*. WILEY, Weinheim, 2004.
- [113] J. Nagamatsu *et al.*, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*. Nature 2001, 410, 63.
- [114] V. Moshchalkov *et al.*, *Type-1.5 superconductivity*. Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 117001.
- [115] L. Steffen *et al.*, *Deterministic quantum teleportation with feed-forward in a solid state system*. Nature 2013, 500, 319.
- [116] J. C. Phillips, *Is there a lowest upper bound for superconductive transition temperatures?* Chem. Phys. Lett. 2008, 451, 98.
- [117] **a)** C. N. Liao, C. H. Chern, *On the valence bond solid in the presence of Dzyaloshinskii–Moriya interaction*. J. Magn. Magn. Mater. 2011, 323, 232; **b)** D. Nissenbaum *et al.*, *Resonating–valence–bond ground state of lithium nanoclusters*. Phys. Rev. B 2009, 79, 035416; **c)** R. D. Harcourt, M. L. Styles, *Model valence–bond studies of aspects of electron conduction along a linear chain of lithium atoms*. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 3877.
- [118] **a)** K. S. D. Beach, *Master equation approach to computing RVB bond amplitudes*. Phys. Rev. B 2009, 79, 224431; **b)** M. Marchi *et al.*, *Resonating valence bond wave function with molecular orbitals*. J. Chem. Phys. 2009, 131, 154116.
- [119] **a)** E. D. Hedegard *et al.*, *Partial charges as reactivity descriptors for nitrido complexes*. J. Mol. Struct. 2009, 913, 1; **b)** J. A. Duffy, D. E. Macphee, *The coordination number of silicon in silicon–oxygen compounds*. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 8740.
- [120] **a)** P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B 1964, 136, 864; **b)** W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. A 1965, 140, 1133.
- [121] **a)** R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989; **b)** R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [122] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Leuven, Belgium, 2002.
- [123] **a)** N. H. Morgon, R. Custódio, *Teoria do Funcional de Densidade*. Quim. Nova 1995, 18, 44; **b)** H. A. Duarte, *Índices de reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: formalismo e perspectivas*. Quim. Nova 2001, 24, 501.
- [124] Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [125] **a)** J. C. Slater, *Quantum theory of molecular and solids. Vol. 4: The self-consistent field for molecular and solids*. McGraw-Hill, New York, 1974; **b)** A. D. Becke, *Density–functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A 1988, 38, 3098; **c)** S. H. Vosko *et al.*, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for*

- local spin density calculations: a critical analysis.* Can. J. Phys. 1980, 58, 1200; **d**) C. Lee, *et al.* *Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density.* Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [126] Y. Zhao, *Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry.* J. Chem. Theory Comput. 2006, 2, 364.
- [127] **a**) J. Tanaka, *Ab initio calculation of the pair potentials of MgB₂.* Physica C 2007, 463, 194; **b**) S. Roy, M. Spingborg, *Theoretical investigation of the influence of ligands on structural and electronic properties of indium phosphide clusters.* J. Phys. Chem. A 2005, 109, 1324; **c**) R. O. Jones *et al.*, *Si–H cluster, defects, and hydrogenated silicon.* Phys. Rev. B 2001, 64, 125203.
- [128] **a**) P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 1985, 82, 270; **b**) *id.*, J. Chem. Phys. 1985, 82, 284; **c**) *id.*, J. Chem. Phys. 1985, 82, 299.
- [129] **a**) K. Suzuki *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 1999, 11, 3133; **b**) N. Miyakawa *et al.*, 24th International Conference on Low Temperature Physics – LT24, 2006, 850, 397; **c**) M. Enoki *et al.*, J Supercond Nov Magn 2009, 22, 239.; **d**) Y. F. Guo *et al.*, App. Phys. Lett. 2009, 94, 143506; **e**) F. Bobba *et al.*, Int. J. Mod. Phys. B 2003, 17, 608; **f**) F. Giubileo *et al.*, Physica C 2002, 367, 170; **g**) Z. Schlesinger *et al.*, Phys. Rev. Lett. 1990, 65, 801.
- [130] **a**) Z. Huangli *et al.*, *Effect of oxygen content on the energy level of YBa₂Cu₃O_{7–δ} superconductors.* Rare Metal Mat. and Eng. 2006, 35, 910; **b**) G. Xingguo *et al.*, *Calculations and analysis of energy gaps in YBa₂Cu₃O₇ and YBa₂Cu₃O₆.* Rare Metal Mat. and Eng. 2006, 35, 921.
- [131] **a**) J. M. S. Skakle, A. R. West, *Crystal structure – T_C correlations in LaBa_{1.5}Ca_{0.5}Cu₃O_δ.* Physica C 1999, 321, 12; **b**) S. Glenis *et al.*, *Comparing the effects of oxygen content on the superconducting properties of YBa₂Cu₃O_X and RBa₂Cu₃O_X with R = Nd, Eu and Gd.* Physica C 1999, 317, 624; **c**) N. Chikumoto *et al.*, *Effects of oxygen content on the superconducting properties of melt-textured LRE123 superconductors.* Physica C 1997, 278, 187; **d**) Q. Zhang, X. Chen, *Dependence of superconducting transition temperature on oxygen content and number of CuO₂ layers in mercury-based cuprates.* Physica C 1997, 282, 905.
- [132] B. R. Lehnndorff, *High-T_C Superconductors for Magnet and Energy Technology.* Publisher Springer Berlin, Heidelberg, Vol. 171, 2001.
- [133] **a**) K. M. Lang, *Imaging the granular structure of high-T_c superconductivity in underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.* Nature 2002, 415, 412; **b**) K. H. Bennemann, J. B. Ketterson, *Superconductivity conventional and unconventional superconductors.* Vol. 1. Springer, 2008.
- [134] J. H. Xing *et al.*, *Effects of Sc substituting Y in YBa₂Cu₃O₇ on the flux pinning properties.* Int. J. Mod. Phys. B 2007, 21, 3180.
- [135] J. Tanaka, *Ab initio quantum chemical calculation of the pair potentials of superconductors.* Physica C 2006, 445–448, 150.

- [136] C. Buzea, T. Yamashita, *Review of the superconducting properties of MgB_2* . Supercond. Sci. Technol. 2001, *14*, R115.
- [137] **a)** J. M. Rowell, P. H. Schmidt, *Energy gaps of ordered and disordered $A15$ "phases" in Nb_3Ge* . Appl. Phys. Lett. 1976, *29*, 622; **b)** N. A. Court *et al.*, *Energy gap measurement of nanostructured aluminium thin films for single Cooper-pair devices*. Supercond. Sci. Technol. 2008, *21*, 015013; **c)** N. E. Alekseevskii, V. I. Tsebro, *Superconductivity of cold-deposited beryllium films*. J. Low Temp. Phys. 1971, *4*, 679; **d)** H. Wühl *et al.*, *Superconducting tunneling in the low-temperature phases of gallium*. Phys. Rev. Lett. 1968, *20*, 1496; **e)** Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition. New York: John Wiley & Sons, 1976, pg. 367; **f)** P. L. Richards, M. Tinkham, *Far-Infrared energy gap measurements in bulk superconducting In , Sn , Hg , Ta , V , Pb , and Nb* . Phys. Rev. 1960, *119*, 575; **g)** L. B. Holdeman *et al.*, *Superconducting properties of iridium thin films*. J. Phys. Colloques 1978, *39* (C6) 608; **h)** H. J. Levinstein *et al.*, *Superconducting energy gap of bulk lanthanum by point contact tunneling*. Phys. Lett. A 1967, *24*, 362; **i)** N. H. Horwitz, H. V. Bohm, *Energy gap and critical field of superconducting molybdenum obtained by ultrasonic measurements*. Phys. Rev. Lett. 1962, *9*, 313; **j)** S. I. Ochiai *et al.*, *Investigation of the superconducting-energy-gap behavior of single-crystal rhenium by tunneling*. Phys. Rev. 1971, *4*, 2988; **k)** Y. Ying *et al.*, *Measurements of superconducting energy gap in individual Ru islands embedded in Sr_2RuO_4* . Am. Phys. Soc., 2009, 16–20, V33.007; **l)** B. A. Haskell *et al.*, *Superconducting energy gap of thorium determined by electron tunneling*. Phys. Rev. B 1972, *5*, 4364; **m)** J. C. Neel *et al.*, *Temperature dependence of the superconducting energy gap of thallium films*. Appl. Phys. Lett. 1965, *6*, 2; **n)** C.C. Yang *et al.*, *Quantum size effects on vanadium nanoparticles*. IEEE Tran. Mag. 2011, *47*, 3535; **o)** S. Basavaiah, S. R. Pollack, *Superconductivity in evaporated tungsten films*. Appl. Phys. Lett. 1968, *12*, 259; **p)** C. R. Cleavelin, B. J. Marshall, *Ultrasonic-attenuation determination of the anisotropic energy gap in superconducting zinc*. Phys. Rev. B 1974, *10*, 1902.
- [138] A.V. Narlikar, *Frontiers in superconducting materials*. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [139] **a)** M. Rotter *et al.*, *Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$* . Phys. Rev. Lett. 2008, *101*, 107006; **b)** C. Cruz *et al.*, *Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $LaO_{1-x}F_xFeAs$ systems*. Nature 2008, *453*, 899; **c)** Z. A. Ren *et al.*, *Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $Pr[O_{1-x}F_x]FeAs$* . Mater. Res. Innov. 2008, *12*, 105.
- [140] **a)** C. Ren *et al.*, *Evidence for two energy gaps in superconducting $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ single crystals and the breakdown of the Uemura plot*. Phys. Rev. Lett. 2008, *101*(25), 257006; **b)** G. A. Ummarino, *Feedback effect in iron pnictide superconductors*. J Supercond Nov Magn 2012, *25*, 1333.

- [141] M. G. Papadopoulos *et al.*, *Non-Linear Optical Properties of Matter: From molecules to condensed phases*. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, Vol. 1., Springer, 2006.
- [142] **a)** Marconi B. S. Costa *et al.*, *Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes*. J. Mat. Sci., 2013, 48, 192; **b)** Marconi B. S. Costa *et al.*, *Nonlinear Optical Properties of Halogenated Aniline Oligomers*. J. Mat. Sci. Res. 2013, 2, 77.
- [143] MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2012).
- [144] **a)** S. P. Karna, M. Dupuis, *Frequency Dependent Nonlinear Optical Properties of Molecules: Formulation and Implementation in the HONDO Program*. J. Comp. Chem. 1991, 12, 487; **b)** H. Sekino, R. J. Bartlett, *Frequency dependent nonlinear optical properties of molecules*. J. Chem. Phys. 1986, 85, 976.
- [145] **a)** A. E. de A. Machado *et al.*, *Partial least squares prediction of the first hyperpolarizabilities of donor-acceptor polyenic derivatives*. Chem. Phys. 2011, 388, 19; **b)** A. E. de A. Machado, A. A. S. da Gama. *Calculations of second hyperpolarizabilities of some polyenic derivatives*. J. Molec. Struct. 2003, 620, 2; **c)** A. E. de A. Machado *et al.*, *Semiempirical calculations of aniline oligomers hyperpolarisabilities*. Chem. Phys. Let. 2002, 356, 451.
- [146] M. J. S. Dewar *et al.*, *AM1: a new general purpose quantum mechanical model*. J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902.
- [147] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities*. Quantum chemical aspects. Chem. Rev. 94 (1994) 195.

ANEXOS

Trabalhos publicados

- 1) Marconi B. S. Costa, Ana E. de A. Machado, Antonio C. Pavão, *Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes*. Journal of Materials Science, 48, 192–200, 2013. DOI: [10.1007/s10853-012-6728-0](https://doi.org/10.1007/s10853-012-6728-0).
- 2) Marconi B. S. Costa, Ana E. de A. Machado, Antonio C. Pavão, *Nonlinear Optical Properties of Halogenated Aniline Oligomers*. Journal of Materials Science Research, 2, 77–89, 2013. DOI: [10.5539/jmsr.v2n2p77](https://doi.org/10.5539/jmsr.v2n2p77).
- 3) Marconi B. S. Costa, Cristiano C. Bastos, Antonio C. Pavão, *Unsynchronized Resonance of Covalent Bonds in the Superconducting State*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 23, 1305–1311, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000700015>.
- 4) Marconi B. S. Costa, Antonio C. Pavão, *Supercondutividade: um século de desafios e superação*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 34, 2602/1–2602/15, 2012. <http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/342602.pdf>
- 5) Marconi B. S. Costa, Karina A. Barros, *A Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes*. Revista Virtual de Química, 4, 130–145, 2012. <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/242/235>

Artigos em preparação

Marconi B. S. Costa, Cristiano C. Bastos, Antonio C. Pavão, *RVB electron transfer mechanism of superconductors*. (a ser submetido no Physical Review B)

Marconi B. S. Costa, Ana E. de A. Machado, Antonio C. Pavão, *Nonlinear optical properties of BC5 superhard diamondlike*. (a ser submetido no Computational Materials Science)

Estudo paralelo

Como parte da política adotada pelo professor Pavão em suas orientações, alunos de doutorado são encorajados a trabalhar e desenvolver no mínimo duas linhas de pesquisa durante a pós-graduação. Neste sentido, o trabalho paralelo que desenvolvemos foi o estudo de propriedades ópticas não-lineares de sistemas orgânicos. Novos materiais orgânicos com coeficientes ópticos não lineares otimizados são fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes para uso em opto-eletrônica e fotônica [141]. Sistemas orgânicos emergiram como uma importante classe de materiais ópticos não lineares que oferecem tanto oportunidade para a pesquisa básica quanto para aplicações tecnológicas. Em nossos estudos, consideramos duas classes de sistemas: oligômeros da polianilina e oligômeros do poliaceno. Como fruto do trabalho 2 artigos foram publicados [142]. Os sistemas oligoméricos foram selecionados por apresentar vantagens frente aos polímeros como facilidade de síntese, viabilidade de fabricação (obtenção de filmes em camada única ou multicamadas, cristais, fibras), elevadas magnitudes da primeira e/ou segunda hiperpolarizabilidade, etc.

O objetivo desse estudo é otimizar os coeficientes ópticos não-lineares pela introdução de grupos doador/receptor de elétrons. O efeito da introdução destes grupos é aumentar a polarização do sistema e uma possível transferência de cargas que resulte em altos valores das propriedades de interesse. Os cálculos foram realizados através do MOPAC [143] com o uso de método semiempírico AM1. No MOPAC estão implementadas as equações de Karna e Dupuis que permitem o cálculo das propriedades ópticas não-lineares de interesse [144], que são a primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidades, ou hiperpolarizabilidade quadrática e cúbica, respectivamente. O termo β corresponde à Geração de Segundo Harmônico (SHG) e o termo γ à Geração de Terceiro Harmônico (THG). Das equações de Karna e Dupuis implementadas no MOPAC, demonstra-se que:

$$\beta_{abc} = - \text{Tr}[H^a D^{bc}] \quad (25)$$

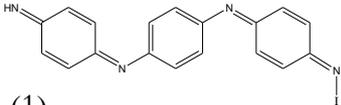
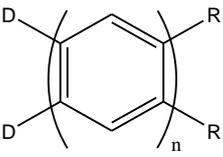
$$\gamma_{abcd} = - \text{Tr}[H^a D^{bcd}] \quad (26)$$

onde Tr representa o traço da matriz, H^a é a matriz do momento de dipolo e D^n é a matriz de densidade de ordem n . As principais vantagens dos métodos semiempíricos são a velocidade e a boa concordância com dados experimentais [145]. Normalmente, as metodologias semiempíricas reproduzem satisfatoriamente o comportamento experimental de β e γ em função do tamanho dos oligômeros, do número e natureza dos substituintes e suas relações com parâmetros eletrônicos e estruturais [145]. Daí o motivo da escolha de tais métodos. A Tabela 10 contém alguns resultados para os sistemas considerados. Nos cálculos, usamos o Hamiltoniano semiempírico AM1 [146] (*Austin Model 1*). Os resultados completos destas análises bem como uma discussão pormenorizada podem ser conferidos na referência [142]. O crescimento de β e γ com o aumento do momento de dipolo e com o inverso do *gap* HOMO-LUMO de energia está de acordo com a literatura [147]. O modelo de dois níveis baseado em teoria de perturbação prevê que quanto maior a diferença entre o momento de dipolo no estado excitado e o momento de dipolo no estado fundamental, maior será a magnitude de β :

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \left(\frac{3e^2}{2\hbar m} \right) \frac{\hbar \omega_{gn} f_{gn} \Delta \mu_{gn}}{[(\hbar \omega_{gn})^2 - (2\hbar \omega)^2] [(\hbar \omega_{gn})^2 - (\hbar \omega)^2]}$$

onde, $\hbar \omega$ é a energia do fóton do laser; $\hbar \omega_{gn}$ é a diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental; f_{gn} é a força do oscilador associada à transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado; $\Delta \mu_{gn}$ é a diferença no momento de dipolo da molécula entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Além do cálculo de β e γ , realizamos um estudo quimiométrico dos fatores de impacto nas magnitudes destes coeficientes para os derivados do poliaceno.

Tabela 10 Propriedades ópticas não-lineares do trímero da pernigranilina e do decâmero do poliaceno

Sistema	β_0 (10^{-30} esu)	β_{1060} (esu 10^{-30})	γ_0 (10^{-36} esu)	γ_{2479} (10^{-36} esu)	μ (D)	Δ_{H-L} (eV)	PI (eV)
 (1)	12	87	523	857	1.88	6.70	8.63
 (2)	152	194	2116	6014	8.24	4.64	7.10

(1) Trímero da pernigranilina contendo iodo

(2) Decâmero do poliaceno contendo 2 pares de grupos doador/receptor de elétrons; $n = 10$; D = dimetilamina, R = dicianoetenil.

β_0 (γ_0) é o valor estático, β_{1060} (γ_{2479}) é o valor a 1060 e 2479 nm, respectivamente; μ é o momento de dipolo no estado fundamental em Debye (D); Δ_{H-L} é o gap de energia HOMO-LUMO em elétron-Volt (eV); PI é o potencial de ionização.

Os resultados do estudo quimiométrico apontam que os fatores de maior impacto nas magnitudes de β e γ são o momento de dipolo, o *gap* de energia HOMO-LUMO e o número de elétrons π . A relação entre os coeficientes ópticos não-lineares e os parâmetros eletrônicos concordam com o modelo de dois níveis. A dependência com os elétrons π explica-se em função das estruturas conjugadas com elétrons delocalizados. O comportamento dos elétrons nestas estruturas torna sua distribuição eletrônica facilmente deformável, originando elevados coeficientes ópticos não-lineares. A investigação experimental destas moléculas poderá confirmar a possibilidade de aplicações. Uma vez que a metodologia utilizada não considera o efeito solvente, a transferência de cargas intra e intermolecular, a possibilidade de pontes de hidrogênio e outros aspectos, os valores de β e γ devem ser bem maiores do que os calculados [141,145,147]. Assim, esperamos que estes sistemas sejam fortes candidatos a aplicação.

Divulgação científica

Outro aspecto fundamental do nosso trabalho é a divulgação científica da supercondutividade cobrindo todas as áreas possíveis: história, desenvolvimento, aplicações, teorias, fatos e curiosidades, artigos, vídeos, grupos de pesquisa, links, livros, principais pesquisadores nacionais e internacionais, notícias e novidades, descobertas recentes, etc. A divulgação científica se dá através do blog [Divulgando a Supercondutividade](http://supercondutividade.blogspot.com.br/) (<http://supercondutividade.blogspot.com.br/>). Procuramos manter o blog constantemente atualizado visando atrair mais público e manter um nível de qualidade razoável.

Divulgamos também o trabalho desenvolvido em nosso grupo sobre o estudo da supercondutividade no contexto da teoria da ressonância *não*-sincronizada das ligações covalentes. Juntamente com o blog, também usamos um canal no YouTube no qual divulgamos vídeos diversos sobre a supercondutividade (<http://www.youtube.com/user/supercondutividade>). Ambos, o blog e o canal, contam com mais de 10.000 visitas (em janeiro de 2014) em apenas um ano de existência. Para um blog que trata de divulgação científica da supercondutividade e que não possui divulgação em grandes bases de dados nacionais e internacionais, as mais de 10.000 visitas representam um alcance considerável. Nossa proposta é consolidar ainda mais o blog e transformá-lo na maior referência nacional em divulgação científica da supercondutividade. Planejamos no futuro realizar sorteios de livros, enquetes, desenvolver novos recursos como aulas e material didático, buscar apoio e financiamento junto a editoras e agências de fomento, etc.