



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

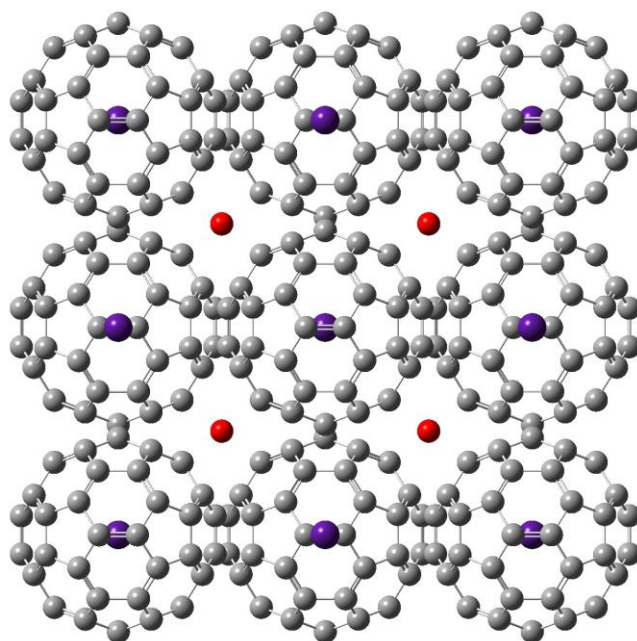
Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Ressonância não-sincronizada em Supercondutores



Recife, Pernambuco, Brasil

Janeiro de 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Ressonância não-sincronizada em Supercondutores

Recife, Pernambuco, Brasil

Janeiro de 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Ressonância não-sincronizada em Supercondutores

Cristiano Costa Bastos*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Professor Doutor Antonio Carlos Pavão

***Bolsista do CNPq**

Recife, Pernambuco, Brasil

Janeiro de 2012

Catalogação na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Bastos, Cristiano Costa.
Ressonância não-sincronizada em
supercondutores / Cristiano Costa Bastos. – Recife:
O Autor, 2012.
102 f.: fig. tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2012.
Inclui bibliografia e anexo.

1. Ligação química. 2. Supercondutores. 3. Química
teórica e computacional. I. Pavão, Antonio Carlos
(orientador). II. Título.

541.224 (22. ed.)

FQ 2012-013

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. Antônio Carlos Pavão (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Mozart Neves Ramos
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Maurício Domingues Coutinho Filho
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Jean Guillaume Ton
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Albérico Borges Ferreira da Silva
Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo

"Ressonância Não-Sincronizada em Supercondutores"

Por

Cristiano Costa Bastos

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – PE – Brasil
13 de Janeiro de 2012

Este trabalho é inteiramente dedicado a minha mãe Marta Maria Costa Bastos

Agradecimentos

- Professor Antonio Carlos Pavão: por tudo (mesmo)
- DQF-MF: *Departamento de Química Fundamental e Minha Família*
- CCEN-SF: *Centro de Ciências Exatas e Seus Funcionários*
- UFPE-CC: *Universidade Federal de Pernambuco e Colegas do Campus*
- Passado: base (Escolinha Arco Íris, Escolinha de Artes do Recife, Instituto Capibaribe, Colégio Marista)
- Presente: ação (Departamentos de Química e de Matemática da UFPE e CNPq)
- Futuro: possibilidades (O futuro à...)

ÍNDICE

Resumo

1. A teoria da supercondutividade no centenário de sua descoberta.....	10
1.1 A teoria RVB para a supercondutividade.....	12
1.2 Esta tese, mais provas para a teoria RVB da supercondutividade.....	14
1.3 Organização da Tese.....	16
2. Metodologia.....	19
2.1 Teoria da Ressonância das Ligações de Valência.....	19
2.1.1 Ressonância Sincronizada e Não-Sincronizada das Ligações Químicas..	20
2.1.2 Teoria RVB para supercondutores.....	23
2.2. Modelos de cluster.....	30
2.2.1 Modelos de cluster para os fulerenos.....	30
2.2.2 Modelos de cluster para o YBCO.....	33
2.2.3 Modelos de cluster para o MgB_2.....	35
2.2.4 Modelos de cluster para o CsNbS_2.....	36
2.2.5 Modelo de nanofio de carbono.....	37
2.2.6 Modelo de cluster para o lítio metálico.....	38
2.3 Orbitais moleculares HOMO e LUMO.....	39
2.4 Teoria do Funcional de Densidade.....	42
2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn-Sham.....	43
2.3.2 Equações de Kohn-Sham e aproximações para o funcional de troca- correlação.....	46
2.5 Programa Gaussian.....	51
3. Resultados e Discussão.....	55
3.1 Análise RVB do caráter iônico nos sistemas A_3C_{60}.....	55

3.2 Análise RVB das distâncias e valências.....	56
3.3 Cálculo RVB para a temperatura crítica dos sistemas A_3C_{60}.....	57
3.4 Análise RVB de orbitais moleculares para a série A_3C_{60}.....	62
3.5 RVB, cálculo do gap HOMO-LUMO e análise de carga atômica para os supercondutores YBCO, MgB_2 e $CsNbS_2$.....	74
4. Conclusão e Perspectivas.....	90

Referências

Anexos

Trabalhos publicados no período do doutorado

Resumo

Realizamos cálculos DFT em diversos clusters para os sistemas YBCO, MgB_2 , CsNbS_2 e fulerenos do tipo A_3C_{60} ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), interpretando-os sob a ótica da Teoria da Ressonância não-sincronizada (RVB) de Pauling aplicada ao estudo de supercondutores. Identificamos claramente relações entre supercondutividade, carga atômica e *gap HOMO - LUMO*. Para a série A_3C_{60} obtivemos relações qualitativas e quantitativas entre raio atômico, eletronegatividade, distâncias interatômicas e temperatura crítica para o estado supercondutor. Estes resultados fortalecem a Teoria da Ressonância não-sincronizada como uma alternativa bastante apropriada para a descrição do fenômeno da supercondutividade.

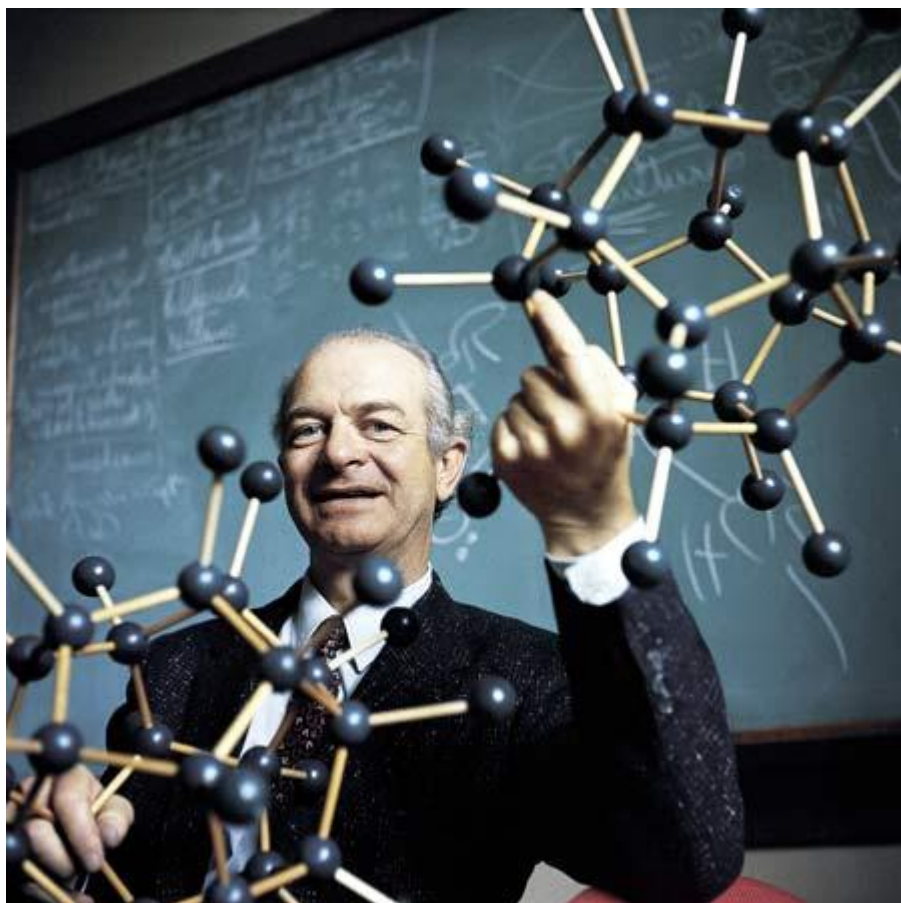
Palavras-Chave: Ligação Química, Supercondutores, Química Teórica e Computacional.

Abstract

We performed DFT calculations for different cluster models of the systems YBCO, MgB_2 , CsNbS_2 and the fullerenes A_3C_{60} ($\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), which are analyzed from the viewpoint of the unsynchronized resonating valence bond theory (RVB) for superconductivity. Successfully relationships between superconductivity and atomic charge distribution and the *Homo-Lumo gap* are found. For the A_3C_{60} series we obtained qualitative and quantitative relationships between atomic radius, electronegativity, interatomic distances and critical temperature for the superconducting state. These results indicate that the unsynchronized resonating theory is a powerful alternative in describing the superconductivity phenomenon.

Keywords: Chemical Bond, Superconductors, Computational and Theoretical Chemistry.

CAPÍTULO 1



1. A teoria da supercondutividade no centenário de sua descoberta

Em 2011 completou-se 100 anos da descoberta da supercondutividade¹, um tema de imenso interesse científico e tecnológico, mas que até hoje não dispõe de uma teoria precisa para prever novos materiais supercondutores²⁻⁹. A supercondutividade foi descoberta pelo físico holandês Kammerlingh Onnes que deu este nome ao fenômeno, pois se tratava de condutividade elétrica sem resistência por parte do material. Desde o começo do século XX, Onnes já havia conquistado um *know how* nas técnicas de resfriamento, chegando a obter pela primeira vez na história o hélio líquido. Desta forma, pode testar a condutividade elétrica para metais a temperaturas baixíssimas. Onnes identificou, por exemplo, que a resistência elétrica do mercúrio caía subitamente para zero quando a temperatura alcançava 4K. Para o chumbo, verificou o mesmo fenômeno, porém a uma temperatura mais alta de 7K. Estas temperaturas onde as resistências caíam a zero, convencionou-se chamar de *temperatura crítica* (T_c). A partir da temperatura crítica podemos classificar os supercondutores de *high* T_c quando estes apresentarem uma T_c maior que 77K. Este valor é importante, pois corresponde à temperatura de liquefação do nitrogênio a pressão ambiente. Em relação ao hélio, o nitrogênio é um material mais barato e de fácil manipulação. Onnes observou também que nem todos os metais exibiam supercondutividade. O cobre e a prata, por exemplo, mantêm a resistência diferente de zero mesmo com um abaixamento qualquer da temperatura. Em 1913, Onnes ganha o prêmio Nobel de física por liquefazer o hélio e realizar estudos de física à baixas temperaturas, que incluem a supercondutividade. Até agora foram quase 10 vencedores do Nobel de física ligados à supercondutividade. O mais recente foi Abricosov e Ginzburg em 2003, pelo desenvolvimento de teorias fenomenológicas em supercondutividade^{2,3}.

Desde as descobertas de Onnes, novos supercondutores vêm sendo descobertos e a lista não pára de crescer. A temperatura crítica também não, e o recorde já passou dos 100K. Porém, o século XX não foi suficiente para que se desenvolvesse uma teoria satisfatória para explicar o

fenômeno. Ainda na década de 1930, Meissner e Ochsenfeld⁵, observaram que além da resistência nula os supercondutores têm outra propriedade curiosa. Imagine um material submetido a um abaixamento de temperatura e sob a ação de um campo magnético. Quando a temperatura está acima da T_c o material encontra-se no estado normal e permite que as linhas do campo magnético penetrem o material. Quando a T_c é alcançada o material passa a repelir as linhas de campo não permitindo mais que estas penetrem no material. Variando, porém a intensidade deste campo magnético percebe-se que para um valor crítico a supercondutividade é destruída e o material retorna ao estado normal e novamente as linhas passam a penetrá-lo.

Na década de 1950 surgiram novas teorias para explicar a supercondutividade. Uma delas foi a teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau, muito bem sucedida⁶. Nesta teoria, os supercondutores podem ser classificados segundo o tipo de transição de fase entre o estado normal e o estado supercondutor. Os que apresentam transição de fase de primeira ordem são chamados *supercondutores tipo I*. Os que apresentam transição de fase de segunda ordem são chamados *supercondutores tipo II*. Abaixo mostramos a equação da supercorrente (J_s) na teoria de Ginzburg-Landau, determinante para a classificação dos supercondutores em tipo I e tipo II:

$$J_s = \frac{e^* \hbar}{i 2 m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^*}{2 m^* c} |\psi|^2 A \quad (1)$$

em que aparecem algumas constantes fundamentais da física e A é o vetor de potencial magnético.

No final da década de 1950 surge uma nova teoria microscópica para a supercondutividade, sendo até hoje uma das mais utilizadas: a teoria *BCS*, desenvolvida por John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer⁷. Para a teoria *BCS* o estado supercondutor representa um movimento coletivo de pares de elétrons acoplados por fônons na rede (os chamados *Pares de Cooper*). A energia necessária para quebrar estes *Pares de Cooper* é o chamado *gap* supercondutor, que em geral são energias da ordem de meV. A equação da *BCS* para o *gap* supercondutor é:

$$\frac{2\varepsilon_0}{kT_c} = 3,50 \quad (2)$$

em que $2\varepsilon_0$ é o gap supercondutor, k é a constante de Boltzmann e T_c é a temperatura crítica característica de cada supercondutor. Outra equação presente na teoria BCS é a do calor específico em função da temperatura:

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = 8,5e^{\frac{-1,44T_c}{T}} \quad (3)$$

onde o parâmetro γ é:

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 N(0)k^2 \quad (4)$$

em que $N(0)$ é a densidade eletrônica no nível de Fermi e k a constante de Boltzmann.

Embora com sucesso indiscutível na descrição da supercondutividade à $T = 0K$, a teoria BCS apresenta dificuldades para descrever o fenômeno a altas temperaturas. Desta forma, teorias alternativas são necessárias para tentar explicar estes aspectos dos supercondutores.

O físico brasileiro Newton Bernardes trabalhou nos EUA com John Bardeen e é citado em um dos artigos inaugurais da teoria BCS. Professor da USP, Newton Bernardes também foi um dos orientadores do professor Antonio Pavão da UFPE, líder do grupo de pesquisa do qual faço parte há 10 anos.

1.1 A teoria RVB para a supercondutividade

Depois da década de 1950, a teoria BCS se consolidou como uma das mais importantes no estudo da supercondutividade, mas estudos sobre supercondutividade continuam crescendo e esta tese apresenta uma contribuição baseada na teoria da ressonância não-sincronizada de L. Pauling⁴,

uma teoria pouco conhecida, muito simples, mas surpreendentemente precisa para a descrição do fenômeno da supercondutividade(encontramos na literatura sete trabalhos de L. Pauling em supercondutividade, sendo 5 artigos e 2 patentes).

Em 1968, Pauling publica um artigo em que parte da teoria BCS e propõe algumas modificações na equação da T_c utilizando argumentos de sua *RVB theory*, a teoria da ressonância não-sincronizada das ligações de valência^{4d}. Com isto ele chega a bons resultados da T_c de metais de transição. Nos argumentos, ele relaciona a equação BCS com suas equações que envolvem raios atômicos e valências. Com isto, Pauling também propõe uma nova classificação para os supercondutores como sendo de *crista* ou de *calha*. Os *supercondutores de crista* seriam os de valência negativa nas regiões da crista da onda do fônon. Já os *supercondutores de calha* seriam os de valência negativa na calha da onda do fônon. Pauling relaciona esta interação elétron-fônon com a transferência de ligações químicas, que criariam regiões de desequilíbrio de cargas, sendo que este mecanismo estaria por trás do movimento dos pares de Cooper. Segundo a teoria BCS, os elétrons saem do nível de Fermi para os estados supercondutores pela absorção e emissão de fônons. Os mesmos fônons que acoplam com os elétrons de valência das cristas ou calhas.

Mesmo com a nova interpretação da RVB para supercondutores e as outras teorias existentes, até o início dos anos 1980, a BCS parecia inquestionável em seus postulados fundamentais. Porém em meados dos anos 1980, Bednorz e Muller publicam⁸ os primeiros resultados das cerâmicas supercondutoras a altas temperaturas críticas (da ordem de 90K). A supercondutividade nestes materiais não podia ser explicada com uma teoria para $T = 0K$, a temperatura máxima a ser calculada pela BCS é em torno de 23K. A BCS então não se mostrava adequada para explicar a supercondutividade nestes materiais, inclusive o mecanismo baseado nos pares de Cooper não eram satisfatórios. Por isto estes materiais foram classificados de supercondutores não-convencionais ou supercondutores de segunda geração. Pauling aproveitou esta oportunidade em que a teoria BCS falhou e publicou um artigo⁹ em que explica a supercondutividade destas cerâmicas. Ele argumenta que elas são uma combinação de

supercondutores de crista e de calha, sendo, portanto um caso particular de suas previsões feitas no ano de 1967.

A última década do século XX destacou-se pela descoberta dos chamados supercondutores orgânicos, particularmente os de fulereno¹⁰. Pauling testa a RVB para esta nova classe de materiais supercondutores. Ele escreveu um artigo¹¹ em que descreve os mecanismos RVB para a supercondutividade no K_3C_{60} . Embora Pauling não tenha publicado muitos artigos em supercondutividade, seus trabalhos nesta área são marcantes e incluem duas patentes.

Alguns fatos curiosos em relação a Pauling podem ser destacados. Um deles é o fato de ter recebido dois prêmios Nobel em áreas aparentemente desconectadas. Recebeu o prêmio Nobel de química em 1954 por suas pesquisas sobre a natureza das ligações químicas e a elucidação de estruturas de substâncias complexas. Depois foi agraciado com o prêmio Nobel da paz em 1962 (solenidade de entrega ocorrida em 1963) por seu ativismo na conciliação entre ciência e paz. Sua vida ficou também marcada pelos estudos da vitamina C, talvez motivados pela busca do “elixir da longa vida”, assim como desejou seu pai e os antigos alquimistas. Pauling é considerado um dos fundadores da medicina ortomolecular e talvez tenha ficado perto de ganhar um terceiro prêmio Nobel, o de medicina. Entretanto, considerando suas contribuições para a supercondutividade, é provável que estivesse mais perto de ganhar um Nobel de Física.

1.2 Esta tese, mais provas para a teoria RVB da supercondutividade

A proposta central desta tese é aplicar a teoria RVB para descrever o estado condutor através de parâmetros eletrônicos obtidos por cálculos de orbitais moleculares. Temperatura crítica, gap supercondutor e distribuição de cargas atômicas foram calculadas e interpretadas à luz da RVB. O mecanismo de transferência de elétrons é descrito como transferência de ligações químicas, com transições eletrônicas entre os orbitais de fronteira *HOMO* (*Highest Orbital Molecular Orbital*) e *LUMO* (*Lowest Orbital Molecular Orbital*). Como na teoria BCS, para

formarem-se os pares de Cooper os elétrons devem seguir para níveis vazios acima do nível de Fermi e o *gap* HOMO-LUMO serve como estimativa para esta diferença de energia e para avaliar a formação dos pares. Os níveis preenchidos pelos pares irão compor o estado supercondutor, sendo que a diferença de energia entre este estado e o estado normal é o *gap* supercondutor, e por isso é exatamente a energia necessária para quebrar o par de Cooper. Veremos que os valores típicos das energias de transição entre os orbitais de fronteira são da mesma ordem que as energias para quebrar o par de Cooper.

Outro aspecto relevante que analisamos refere-se à energia livre de Gibbs. Segundo a BCS a energia livre de Gibbs é sempre menor para o estado supercondutor. Aqui mostramos que a energia livre de Gibbs calculada se comporta de forma semelhante, ou seja, diminui para sistemas supercondutores quando comparada aos sistemas no estado normal.

Os cálculos computacionais foram realizados com a teoria do funcional de densidade *DFT* (*Density Functional Theory* – *DFT*). Os sistemas escolhidos foram: YBCO, MgB₂, CsNbS₂ e fulerenos C₆₀ e A₃C₆₀ (A=Li, Na, K, Rb, Cs). Neste estudo calculamos e interpretamos um bom número de clusters destes sistemas. Do ponto de vista dos cálculos, algumas experiências anteriores em tratar metais de transição 3d, lantanídeos e actinídeos foram decisivas¹². Embora nos sistemas supercondutores aqui tratados não apareçam especificamente estes átomos, a presença de metais como ítrio, nióbio, rubídio e cério exigem cuidados especiais na escolha e utilização das funções de base.

Veremos no capítulo de resultados e discussões que as previsões quantitativas e qualitativas da RVB para sistemas supercondutores está em boa concordância com dados experimentais. Tendo inicialmente obtido resultados bastante positivos para o K₃C₆₀¹³, realizamos cálculos para a série completa de fulerenos com metais alcalinos tipo A₃C₆₀. Verificamos que os sistemas Li₃C₆₀ e Na₃C₆₀ não são supercondutores, enquanto os demais, K₃C₆₀, Rb₃C₆₀ e Cs₃C₆₀, são supercondutores. Além dos cálculos computacionais, aplicamos também as equações de Pauling, assim como ele fez para o K₃C₆₀, na série A₃C₆₀. Usando argumentos de

eletronegatividade e uma equação para distâncias interatômicas, calculamos as T_c com resultados acima do esperado. Fizemos ainda alguns estudos sobre as propostas de Pauling para novos supercondutores. No final do artigo do K_3C_{60} de 1991 ele argumenta que substituições de potássio por outros elementos podem favorecer o fenômeno da supercondutividade. Aproveitando a experiência adquirida nos trabalhos do grupo sobre o YBCO, uma vez que Pauling aponta que no K_3C_{60} pode operar um mecanismo semelhante aos cupratos, realizamos cálculos com a introdução de vacâncias e novas dopagens. Nossos resultados confirmam esta previsão da RVB, abrindo a possibilidade para a produção de novos supercondutores orgânicos.

1.3 Organização da Tese

Capítulo 2 – apresenta a metodologia utilizada e divide-se em cinco partes.

- A primeira é uma introdução à teoria RVB, principalmente nos aspectos relacionados à supercondutividade. Abordaremos as argumentações de Pauling sobre o mecanismo RVB para os supercondutores metálicos, o acoplamento elétron-fônon, os pares de Cooper, a transferência de elétrons como transferência de ligação química e a temperatura crítica. São descritas as equações que associam parâmetros físico-químicos com o fenômeno da supercondutividade e que serão utilizadas em sistemas semelhantes aos trabalhados por Pauling.
- A segunda parte traz os modelos de clusters para os sistemas YBCO, MgB_2 , $CsNbS_2$ e fulerenos C_{60} e A_3C_{60} ($A=Li, Na, K, Rb, Cs$). Conscientes de que uma boa escolha do modelo de cluster é fundamental para o sucesso dos cálculos, nos baseamos na literatura e na experiência do nosso Grupo de pesquisa no tratamento de sólidos.
- Na terceira parte deste capítulo 2 aprofundamos a discussão sobre os orbitais de fronteira. Eles são fundamentais em todo o desenvolvimento desta tese, por isso localizamos esta discussão em um tópico separado.

- Na quarta parte apresentamos alguns fundamentos da DFT, que cada vez mais vem sendo utilizada para cálculo de sólidos, inclusive para os sistemas aqui considerados.
- Na quinta parte apresentamos detalhes computacionais.

Capítulo 3 – neste capítulo estão resultados e discussões sobre os sistemas trabalhados: YBCO, MgB₂ e CsNbS₂, e principalmente sobre a série A₃C₆₀ (A= Li, Na, K, Rb e Cs) em diversos modelos de clusters. Inicialmente analisamos os resultados para os fulerenos. Em particular mostramos os resultados dos cálculos envolvendo caráter iônico, valências, distâncias e temperaturas críticas. Em seguida apresentamos os resultados computacionais realizados e as análises RVB. Estudamos o *gap* HOMO-LUMO, a distribuição de cargas atômicas e a composição do HOMO e do LUMO. Apresentamos também os resultados para novos supercondutores do tipo A₃C₆₀. Para os sistemas YBCO, MgB₂, CsNbS₂ realizamos estudos do *gap* HOMO-LUMO e da distribuição de cargas atômicas. Ainda acrescentamos alguns resultados em outros níveis de cálculo para algumas comparações adicionais.

Capítulo 4 – apresentamos as conclusões através de uma síntese dos resultados obtidos com a metodologia empregada. Nas perspectivas indicamos novos sistemas que podem ser tratados, níveis de cálculo que podem ser ampliados, diferentes cálculos que podem ser realizados, novas substituições e dopagens que devem ser testadas. Apontaremos assim as muitas perspectivas geradas por este trabalho.

- ANEXOS – ao final dos capítulos, anexamos artigos desenvolvidos ao longo do doutorado, com uma variedade de colaborações e áreas de investigação¹³⁻¹⁸.

CAPÍTULO 2



2. METODOLOGIA

Neste capítulo tratamos de expor as metodologias utilizadas nesta tese. Na primeira parte discutiremos a RVB na perspectiva de utilizá-la como uma teoria alternativa para a supercondutividade. Faremos uma introdução aos conceitos fundamentais da RVB, tomando o lítio metálico como exemplo. Discutiremos aspectos centrais da RVB para a supercondutividade a partir de artigos e equações de Pauling que associam parâmetros físico-químicos a este fenômeno. Na segunda parte deste capítulo apresentamos os modelos de clusters para os sistemas YBCO, MgB_2 , CsNbS_2 e fulerenos C_{60} e A_3C_{60} ($\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$). Na terceira parte deste capítulo discutimos a utilização dos orbitais de fronteira como um parâmetro importante para a interpretação RVB dos supercondutores. Para a química quântica, o estudo dos orbitais HOMO e LUMO é bastante útil em variadas situações. Neste caso também veremos tal utilidade. Na quarta parte apresentamos a teoria escolhida para os cálculos computacionais: a teoria do funcional da densidade (DFT). A quinta parte apresenta algumas características do pacote computacional utilizado nesta tese, o programa Gaussian, largamente utilizado em todo o mundo e que se mostrou bastante útil para os cálculos aqui realizados.

2.1 Teoria da Ressonância das Ligações de Valência

Pauling publicou a teoria da ressonância das ligações de valência (RVB - Resonating Valence Bond) no ano de 1949^{4a}. Desde então, a RVB vem sendo utilizada para explicar mecanismos de inúmeros fenômenos físicos e químicos, em particular para explicar propriedades dos metais, como por exemplo, condutividade elétrica e magnetismo, e a própria estabilidade dos cristais. Na maioria dos cristais o número de posições possíveis para as ligações químicas excedem o número de ligações efetivamente estabelecidas. Deste modo, os elétrons precisam ser compartilhados entre átomos vizinhos a fim de que todas as posições recebam em algum momento

estas ligações. Neste cenário é que ocorrem as ressonâncias das ligações químicas, que acabam por conferir a estabilidade para o cristal. Assim, a RVB é essencialmente uma teoria de transferência de elétrons, entendida como transferência de ligação química. A grande versatilidade desta teoria pode ser verificada pelo sucesso com que tem sido utilizada na descrição de uma variedade de fenômenos, incluindo: estabilidade e geometria de moléculas, condutividade, fotocondutividade, supercondutividade, magnetismo, catálise química e carcinogênese química, como pode ser constatado pela quantidade de publicações do grupo do professor Antonio Carlos Pavão^{13,15,19-22,24,25} utilizando a RVB. Em seguida faremos uma exposição desta teoria e sua aplicação para descrever o fenômeno da supercondutividade.

2.1.1 Ressonância sincronizada e não-sincronizada das ligações químicas

Um bom exemplo para mostrar os fundamentos da RVB é o caso do lítio metálico. Neste metal temos um elétron de valência por átomo, ou seja, cada átomo pode formar apenas uma ligação. A energia de estabilização do cristal é a soma da energia de ligação entre os átomos mais a energia de ressonância, responsável pela diferença entre a energia do cristal e o gás de moléculas diatômicas Li_2 . A figura 1 ilustra esta condensação:

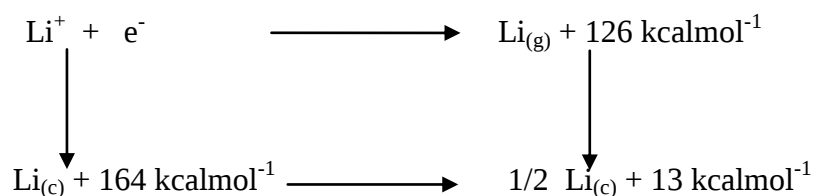


Figura 1. Ciclo de formação do lítio metálico

O calor de formação para a reação $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_{(c)}$, é $-164 \text{ Kcalmol}^{-1}$, para reação $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_{(g)}$, é $-126 \text{ Kcalmol}^{-1}$ (que corresponde a 77% do total de $-164 \text{ Kcalmol}^{-1}$), para reação $\text{Li}_{(g)} \rightarrow$

$\frac{1}{2} \text{Li}_2 (\text{g})$ é -13 Kcalmol^{-1} ($\sim 8\%$ do total de $-164 \text{ Kcalmol}^{-1}$) e para a reação $\frac{1}{2} \text{Li}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Li}_{(\text{c})}$ com liberação de -25 Kcalmol^{-1} ($\sim 15\%$ do total de $-164 \text{ Kcalmol}^{-1}$). Isso significa que $\sim 23\%$ da energia de estabilização do cristal resulta da ligação entre os átomos de lítio, mas 77% desta energia é da etapa que envolve a conversão do Li^+ em Li . Se considerarmos quatro átomos num quadrado de cristal de Li , existem duas formas que estes átomos podem se ligar para formar moléculas de Li_2 :

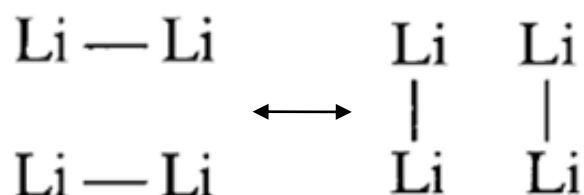


Figura 2. Ressonância sincronizada

A energia de ressonância sincronizada entre estruturas deste tipo deve contribuir para a estabilização do cristal, mas muito maior será a energia resultante de ressonância não-sincronizada para estruturas como:

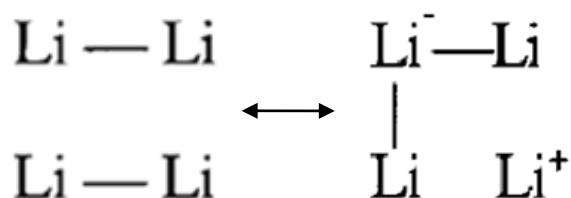


Figura 3. Ressonância não-sincronizada

Na ressonância sincronizada, quando uma ligação é transferida de um átomo para outro, simultaneamente a outra ligação também é transferida. Neste caso não ocorre separação de cargas. Portanto descreve o estado isolante. Na ressonância não-sincronizada há transferência de carga, e portanto descreve o estado condutor. Na ressonância não-sincronizada, as ligações se movimentam de forma independente umas das outras. Quando uma ligação é transferida de um átomo para outro, a ligação, formada pelo compartilhamento dos dois elétrons de átomos vizinhos, transfere o

elétron de um átomo para outro no cristal, produzindo Li^- e Li^+ . Para que isto ocorra é preciso que o átomo que recebe o elétron tenha um orbital disponível, este orbital é chamado de *orbital metálico*^{4b}. É a posse deste orbital (o orbital metálico), além dos orbitais necessários para ocupação por pares de elétrons não compartilhados e por elétrons de ligação, que permite a ressonância não-sincronizada que dá origem às propriedades metálicas.

Com argumentos estatísticos, Pauling deduziu fórmulas que envolvem números de ligação, raios atômicos, valências, número de estruturas devido à ressonância sincronizada e número de estruturas devido à ressonância não-sincronizada^{4c}. Estes argumentos reforçam a existência da ressonância não-sincronizada sempre que houver um orbital metálico. Por variados argumentos empíricos e também teóricos, ele estima que o orbital metálico seja cerca de $0,70 \pm 0,02$ de um orbital. Vejamos como a RVB consegue explicar, a partir do orbital metálico, o fato do estanho cinza ser um semicondutor e o estanho branco ser um condutor. Pauling descreve a existência ou não do orbital metálico num átomo a partir da relação do número de ligações no cristal, da valência do átomo e do número de orbitais de valência disponíveis. No estanho cinza, cada átomo faz quatro ligações com uma distância de 2,78 Å. Dessa forma não há orbital metálico, pois estas quatro ligações são formadas utilizando os quatro orbitais $6s^1 6p^3$ disponíveis e, portanto o estanho cinza não é condutor. No estanho branco, cada átomo no cristal forma 6 ligações, sendo 4 com a distância 3,016 Å e duas 3,175 Å. Neste caso a valência média é 2,50 e, portanto temos orbital extra. Por isto o estanho branco é condutor^{4c}.

Vejamos agora o caso do magnetismo do ferro, como mais uma aplicação da RVB. Assume-se que no ferro ocorre a hibridização dos orbitais 4s, 3d e 4p. Assim a distribuição dos elétrons de valência é $4s^1 3d^5 4p^2$ (note que todos elétrons estão desemparelhados, podendo portanto formar as oito ligações com seus vizinhos mais próximos na rede bcc). Como o ferro tem momento magnético de $2,22\mu_B$ considera-se que dos 5 orbitais d ocupados apenas 2,78 estão disponíveis para formar ligações e 2,22 não participam diretamente das ligações, formando por isso este momento magnético. Assim, dos 8 elétrons de valência do ferro, 5,78 são ligantes e estão

disponíveis para formar as ligações covalentes. Assim, a valência total do Fe é 6 e a quantidade de orbital metálico é 0,72 por átomo.

A RVB é compatível com a teoria usual de bandas. As energias de ressonância das ligações químicas são energias parecidas às obtidas pela teoria usual de bandas a partir das funções de Bloch dos orbitais atômicos. Pauling aponta que são descrições complementares, clamando para que sejam feitos cálculos associando a teoria de bandas com a RVB.

Pauling aplicou a RVB para uma série de compostos, realizando previsões precisas acerca de variadas propriedades. No caso dos metais e das ligas metálicas, ele conseguiu em muitos casos explicar os mecanismos de condutividade, magnetismo, estabilidade dos cristais e supercondutividade. Seu primeiro artigo sobre supercondutividade foi publicado em 1968. Ele utiliza a RVB para explicar o mecanismo da supercondutividade metálica e realiza cálculos acurados das temperaturas críticas destes sistemas. Também, como veremos no próximo tópico, nos anos 1980 explica os mecanismos de supercondutividade nos cupratos tipo YBCO.

2.1.2 Teoria RVB para supercondutores

São dois os requisitos físicos que devem satisfazer a supercondutividade a altas temperaturas: 1) a condutividade metálica e 2) o mecanismo que mantém o movimento dos elétrons numa mesma direção. Na teoria BCS, o mecanismo que mantém os elétrons numa mesma direção é a interação elétron-fônon. No entanto, os detalhes deste mecanismo têm uma versão própria na RVB. Genericamente na BCS, a baixa temperatura do supercondutor é que mantém o espalhamento dos elétrons pelos fônons. Este mecanismo é a causa da diminuição da condutividade nos metais com o aumento da temperatura. Para a RVB o espalhamento elétron-fônon pode ser mantido a baixas temperaturas, porém a supercondutividade a altas temperaturas é suportada devido às ressonâncias não-sincronizadas. Para a RVB, ao ocorrer a transferência de uma ligação química (recebendo ou doando elétrons) os átomos aumentam ou diminuem seus

raios devido à formação de íons. Se o raio do átomo neutro diminui em relação ao raio do ânion, quando uma onda de fônon passar por esta região, os ânions se concentrarão na crista da onda (região mais contraída). Neste caso a carga da corrente supercondutora viajará na crista da onda (região mais contraída) e por isso será chamado de *supercondutor de crista*. Nos *supercondutores de calha* os ânions são maiores que os átomos neutros, restando-lhes as regiões descontraídas das ondas de fônon (calha), por onde viajará a corrente supercondutora. No supercondutor de crista, os centros M^- (alta densidade de carga negativa) levam os elétrons na crista dos fônons e os buracos, centros de carga M^+ nas calhas. Se os buracos caminhassem tão eficientemente quanto os elétrons, não haveria corrente^{4d}. No supercondutor de calha, os centros M^- (alta densidade de carga negativa) levam os elétrons na calha dos fônons e os buracos, centros de carga M^+ , nas cristas dos fônons. Como não há razão para que os pares de elétrons da teoria BCS (pares de Cooper) sejam tão diferentes dos pares eletrônicos de outros sistemas convencionais, as regiões de crista e calha devem estar relacionadas com os pares de Cooper. Nos sistemas de valência mista, por exemplo, quando a diferença dos estados de oxidação é de duas unidades, pelo menos dois elétrons estão envolvidos no processo de transferência de carga elementar. Estes elétrons devem ter relação com a formação dos pares de Cooper^{26,27}. Na seção 2.3 veremos exemplos que consideram uma relação direta entre os elétrons na teoria dos orbitais moleculares e os elétrons dos Pares de Cooper.

Em 1968, a teoria RVB foi aplicada pela primeira vez à supercondutividade como uma alternativa, complemento ou aprofundamento à teoria BCS. De uma forma geral, Pauling sugere a inclusão de novos parâmetros físico-químicos na explicação dos mecanismos de supercondutividade. Para isto, ele utiliza toda sua experiência anterior no tratamento de sólidos. Aplica alguns argumentos e equações em que relaciona raios atômicos dos elementos químicos, valências, números de ligação, geometrias, temperatura crítica e densidade eletrônica. Pauling inicia o artigo fazendo um elegante desenvolvimento da equação da temperatura crítica da BCS:

$$kT_c = Ah\nu h^{\frac{-1}{\rho}} \quad (5)$$

em que k é a constante de Boltzmann, T_c temperatura crítica, ν a frequência de fônon e ρ o produto da densidade de elétrons pela energia de interação elétron-fônon. O fator pré-exponencial $Ah\nu$ é modificado e propõe a equação:

$$kT_c = 0,30e^{\frac{-1}{\rho}} \quad (6)$$

sendo 0,30 associado à temperatura crítica de Debye.

Para esclarecer o mecanismo das interações elétron-fônon, Pauling usa a equação 7 que relaciona raios atômicos e número de ligações^{4e}.

$$R(n) = R(1) - 0.30 \text{ \AA} \log n \quad (7)$$

onde $R(n)$ é o raio atômico modificado, e $R(1)$ o raio atômico, $n = \nu / L$, em que ν é a valência e L é o número de ligantes. Para $R(n) - R(1) = \Delta R$ fórmula Pauling admite a correção de $\Delta R - 0,01 \text{ \AA}$, para M^+ , e $\Delta R + 0,01$ para M^- .

Para termos uma idéia da utilização desta equação, vejamos o caso do carbono. A distância da ligação simples carbono-carbono é $1,542 \text{ \AA}$. Sabendo que o raio do carbono é $0,771 \text{ \AA}$, nota-se que $2(0,771 + ((-0.30 \log 1))) = 1,542 \text{ \AA}$. A distância da ligação dupla ($n = 2$) carbono-carbono é $1,330 \text{ \AA}$. Um valor aproximado para esta distância pode ser obtido pela equação 7 dando $2(0,771 + ((-0.30 \log 2))) = 1,361 \text{ \AA}$. A distância da ligação tripla ($n = 3$) carbono-carbono é $1,204 \text{ \AA}$. Um valor aproximado para esta distância pode ser obtido pela equação 7 dando $2(0,771 + ((-0.30 \log 3))) = 1,255 \text{ \AA}$. Pauling aplicou pela primeira vez^{4e} as ligações carbono-carbono em uma equação um pouco diferente. Nela o fator que multiplica o logaritmo é 0,353 em vez de -0,30. Ao utilizar o fator 0,30, avalia que os resultados não diferem tanto. No caso do benzeno, se calcularmos com a equação 7, a distância carbono-carbono fica $2(0,771 + ((-0.30 \log 3/2))) =$

1,436Å. O valor experimental é 1,390Å, muito próximo do calculado. Pauling atribui esta diferença as ressonâncias sincronizadas e não-sincronizadas.

Usando a equação 7 para o cristal de estanho, ele chega à variação de raio entre o átomo neutro e seu ânion que é de -0,053 Å. Isso significa que ocorre uma diminuição do raio entre o átomo neutro e o ânion. Já a variação de raio entre o átomo neutro e seu cátion é de um aumento de 0,090 Å. Vejamos como se pode relacionar as variações de raio com as interações elétron-fônon. A crista da onda do fônon é uma região de compressão onde cabem nela os íons de menor raio. Já a calha da onda do fônon é uma região de expansão onde cabem os íons de maior raio. Então, na presença da onda de fônon, a carga negativa dos átomos de estanho estaria em maior probabilidade na crista da onda e as cargas positivas dos estanhos na calha da onda. Então a interação elétron-fônon estaria dividida na crista entre Sn^- e Sn^0 , e nas calhas entre o Sn^+ e o Sn^0 . Isto mostra o papel fundamental da ressonância não-sincronizada no movimento das cargas entre estes pares para o mecanismo supercondutor. De maneira semelhante ao caso do lítio metálico, a energia de ressonância não-sincronizada é decisiva para a estabilidade da corrente supercondutora. Essa consideração é uma das “chaves” deste artigo. As ressonâncias não-sincronizadas entre as regiões de crista e de calha são determinantes para ocorrência da supercondutividade.

A equação 7 para a variação de raio entre espécies neutras e carregadas é utilizada por Pauling na equação 6 da T_c . Com isto, ele estabelece detalhes que relacionam propriedades novas com a temperatura crítica dos supercondutores metálicos. A equação 8 mostra esta relação:

$$T_c = 120e^{\frac{-1}{0,36v_{av}^3 \sum z_i p_i \Delta R_i}} \quad (8)$$

A valência média é v_{av} ($v_{av} = (2v^0 + v^- + v^+)/4$), sendo z_i a carga da valência (para M^+ é +1), i é o índice das valências (M^0 , M^- e M^+), p_i é a fração do íon no cristal ΔR_i a variação do raio atômico em relação ao íon.

A tabela 1 mostra os resultados obtidos por Pauling com a equação 8 para os supercondutores metálicos do ítrio ao ródio:

Tabela 1. Extraída do artigo de Pauling^{4d} mostra as valências v , variação de raios ΔR_i , densidade ρ e temperaturas críticas para os metais do ítrio ao ródio.

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
	Configuration						
	ds^2, d^2s	d^2s^2, d^3s	d^4s	d^5s	d^5s^2	d^7s	d^8s
v^+	2	3	4	5	5	4	3
v^0	2.6	3.8	5	5.5	4.5	3.5	2.5
v^-	3.2	4.6	6	5	4	3	2
v_{av}	2.6	3.8	5	5.25	4.5	3.5	2.5
ΔR^+	0.024	0.021	0.019	0.003	-0.024	-0.027	-0.034 Å
ΔR^-	-0.017	-0.015	-0.014	0.023	0.025	0.030	0.039 Å
ρ calc.	0.065	0.178	0.371	-0.269	-0.402	-0.220	-0.103
T_c calc.	0.0001°	0.44°	8.12°	2.92°	9.98°	1.21°	0.007°K
T_c obs.	<0.07°	0.56°	9.1°	0.72°	10°	0.49°	<0.09°K

A tabela acima mostra para os elementos ítrio (Y), zircônio (Zr), nióbio (Nb), molibdênio (Mo), tecnécio (Tc), rutênio (Ru) e ródio (Rh), as valências v calculadas, as variações entre os raios dos átomos neutros e carregados, o ρ das fórmulas (1) e (2) mostradas anteriormente, e finalmente as temperaturas críticas obtidas $T_{c\text{calc.}}$ e as experimentais $T_{c\text{obs.}}$. Apontamos duas características fundamentais destes resultados. A primeira característica é uma boa concordância entre as temperaturas críticas calculadas e experimentais. A segunda característica é que o ítrio, o zircônio, o nióbio e o molibdênio são supercondutores de calha, o tecnécio, o rutênio e o ródio são supercondutores de crista.

Depois deste artigo de 1968, Pauling só publica outro artigo usando a RVB para supercondutores em 1987, por uma motivação teórica e experimental⁹. Em 1980 foram descobertos os supercondutores do tipo YBCO. A BCS não consegue de imediato explicar a supercondutividade nestes compostos. Pauling aproveita a oportunidade e publica um artigo sobre

o tema em 1987. Pauling aplica a RVB e consegue explicar o fenômeno a partir de argumentos já publicados em 1968, como os supercondutores de crista e de calha. Também se baseia na sua classificação dos elementos químicos segundo a valência. Para Pauling, os elementos químicos *hipoeletrônicos* são os que tendem a se converter de M^0 para M^- e elementos químicos *hipereletrônicos* tendem a se converter de M^0 para M^+ . Unindo estes dois fatos, classifica o lantânio como hipoeletrônico de acordo com sua valência no cristal. A temperatura crítica do lantânio puro é 6K. Como o raio do ânion é maior que o do lantânio neutro e do que o lantânio positivo, o lantânio é um supercondutor de crista. Comparativamente, o índio, que têm uma T_c de 3,4K, seria hipereletrônico pelo raio ter maior aumento em relação ao cátion. Quando ocorre a transferência de um elétron para um átomo de índio, devido ao número de ligações que este faz no cristal, seu raio diminui em relação ao átomo neutro. Por outro lado o átomo de índio que transfere um elétron torna-se um cátion de raio maior que o átomo neutro. Por isso ele é classificado como um supercondutor de calha. Combinando-se um átomo hipereletrônico com um hipoeletrônico, um supercondutor de crista com um supercondutor de calha, temos uma liga supercondutora com T_c superior aos dois em separado. Desta forma a RVB explica que a $T_c = 10,4K$ do La_3In é maior que a de ambos em separado, devido a associação de supercondutor de crista e de calha. No caso dos supercondutores cerâmicos do tipo YBCO ocorre um fato semelhante. Nele temos a combinação de cobre, que é hipereletrônico, com bário, que é hipoeletrônico. De uma maneira complexa, temos uma combinação de um supercondutor de crista (Y, Ba ou La) com os planos CuO_4 fazendo o papel de um supercondutor de calha. Lembrando os argumentos de que a ressonância não-sincronizada é necessária para uma boa supercondutividade, precisamos descrever como ocorre no caso do YBCO. A simples alternância de ligações e não-ligações para uma linha de átomos $Cu-O \cdots Cu-O \cdots Cu-O$ não permite uma ressonância significativa das ligações. Só a interrupção desta sequência pode levar à ressonância não-sincronizada e assim uma efetiva supercondutividade. Isso ocorre quando falta um oxigênio nesta sequência, o que ocorre quando vacâncias são provocadas na cerâmica. De fato, experimentalmente encontra-se comprovado que apenas cerâmicas com esta

falta de oxigênio é que são supercondutoras. Estas razões explicariam uma T_c surpreendentemente tão alta para o YBCO em relação aos supercondutores conhecidos até então.

O terceiro artigo de supercondutores que Pauling publicou foi em 1991. Neste artigo ele fala sobre o mecanismo de supercondutividade no K_3C_{60} . Este caso é bastante peculiar, pois não se trata nem de um supercondutor metálico nem cerâmico. A descoberta da supercondutividade do K_3C_{60} ($T_c = 19.3K^{10a}$) mostrou-se uma nova oportunidade para aplicar a teoria RVB e obter informações adicionais sobre os mecanismos da supercondutividade. Usando a equação 9 é possível relacionar parâmetros físico-químicos com a supercondutividade a partir da estrutura cristalográfica:

$$D(A-B, n) = R_1(A) + R_1(B) - 0.60 \log n \quad (9)$$

Esta equação relaciona distâncias interatômicas $D(A-B, n)$ dos átomos A e B em função do número de ligações n ($n = v/L$, sendo v a valência e L o número de ligações), com os raios metálicos de cada átomo $R_1(A)$, $R_1(B)$. Ela se assemelha à equação 7, com alguma adaptação. Para o sítio tetraédrico do K_3C_{60} , a valência obtida (v) é 4, o que indica a possibilidade de ocorrer uma transferência formal de três elétrons ($v - 1$ elétrons) do C_{60} para o potássio tetraédrico, resultando numa carga de -3 para o potássio. Para o sítio octaédrico calcula-se $v = 0,76$, uma valência normal que equivale a uma ressonância metálica em torno de um. Assim, o estado ressonante das regiões de interação elétron-fônon se dariam relativamente às valências $v - 1 = 0$, $v = 1$ e $v + 1 = 2$. Estas valências correspondem então aos potássios $K^+(0)$, $K^0(1)$ e $K^-(2)$. Já entre os potássios, as distâncias são consideradas muito grandes, o que impede qualquer movimento de carga (fluxo de corrente) entre estes átomos. Então, a ressonância das ligações químicas resulta da interação entre os potássios e o C_{60} . No entanto, a contribuição do potássio tetraédrico para condução elétrica deve ser pequena, já que a carga normal só aparece para o potássio octaédrico. Nesta tese estenderemos esta análise para a série A_3C_{60} . Ao final deste artigo, Pauling ainda propõe baseado

nos artigos de 1968 e de 1987, que a supercondutividade nos fulerenos pode ser favorecida pela troca de potássios (hipereletrônico) por átomos hipoeletrônicos.

A RVB completou 60 anos em 2009. Veremos como ferramentas computacionais de química quântica podem trazer em 2011, novos resultados que fortalecem esta teoria para o estudo da supercondutividade. Para isto, veremos agora os modelos de cluster utilizados para a realização dos cálculos computacionais.

2.2. Modelos de cluster

Todos os clusters foram construídos a partir dos dados experimentais cristalográficos e para sua visualização usamos o programa *GaussView*.

2.2.1 Modelos de cluster para os fulerenos

O C_{60} foi descoberto em 1984 por Harold Kroto e sua equipe, de maneira quase acidental. Kroto recebeu o prêmio Nobel de química por este feito. Abaixo o desenho de um cluster da célula unitária do C_{60} , uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com suas 14 bolas de 60 carbonos e o parâmetro de rede de 14,11 Å.

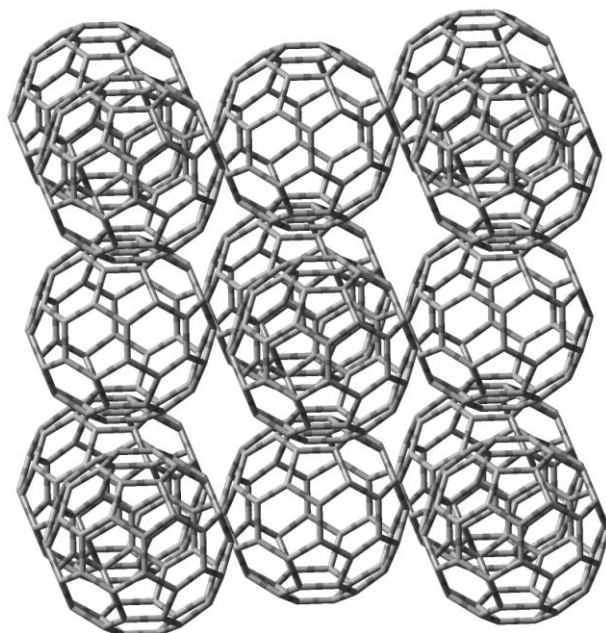


Figura 4. Modelo de cluster com 14 unidades C_{60} numa estrutura cúbica de face centrada

Esta estrutura cúbica de corpo centrado possui sítios tetraédricos e sítios octaédricos a uma distância aproximada de 3Å. Os cristais de A_3C_{60} também possuem estrutura fcc e em relação à geometria do C_{60} , diferem apenas pelo parâmetro de rede. Os metais A ficam justamente nos sítios tetraédricos e octaédricos. A estrutura do A_3C_{60} é semelhante ao BiF_3 , com as moléculas de C_{60} no lugar do Bi e os metais A no lugar do F. A figura 4 traz o cluster $K_{21}(C_{60})_{14}$ destacando os sítios tetraédricos e octaédricos com os potássios. O parâmetro de rede para este caso é 14,24 Å, 1% maior que o C_{60} puro.

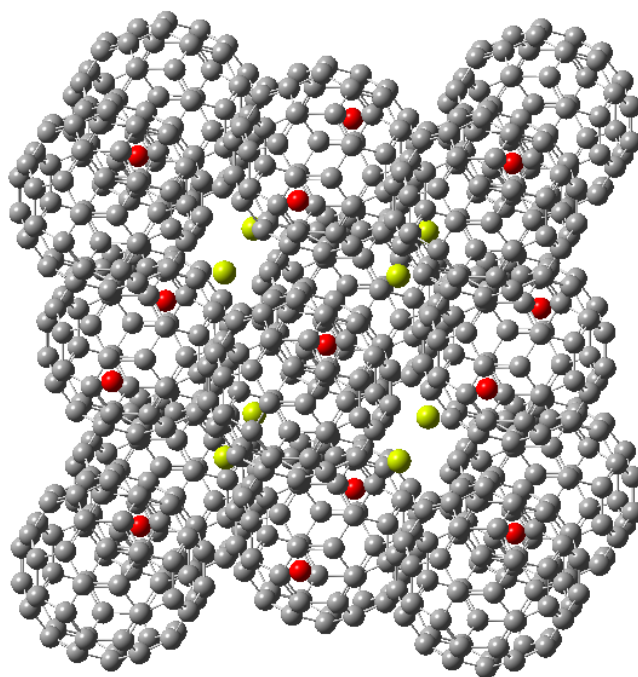


Figura 5. Representação da estrutura cfc do K_3C_{60} . Os potássios octaédricos e tetraédricos estão indicados em vermelho e amarelo, respectivamente.

Nossos modelos de *cluster* para o K_3C_{60} foram: $K_{38}(C_{60})_{23}$, $K_{17}(C_{60})_9$, $K_{17}(C_{60})_5$, $K_9(C_{60})_7$, $K_{13}(C_{60})_4$, $K_{13}(C_{60})_5$. O cluster $K_{21}(C_{60})_{14}$ foi montado a partir de duas referências distintas^{10a,10b}. A primeira referência traz o relato da síntese e identificação do K_3C_{60} . A segunda referência disponibiliza o arquivo da estrutura cristalográfica.

Os supercondutores Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} (temperaturas críticas 28 K e 37 K, respectivamente)^{10c)} têm estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, com parâmetros de rede 14,42 Å (1,3% maior que o parâmetro de rede do K_3C_{60} e 2,2% maior que para o C_{60}) 14,79Å (3,9% maior que o parâmetro de rede do K_3C_{60} e 4,8% maior que para o C_{60}). Os clusters para a célula unitária dos supercondutores Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} são $\text{Rb}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ e $\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, semelhantes ao caso K_3C_{60} . Os sistemas Li_3C_{60} e Na_3C_{60} não são supercondutores mas suas estruturas também são cfc. Os clusters para as células unitárias são $\text{Li}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ e $\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$. Montamos cinco clusters com uma vacância do metal: $\text{Li}_{20}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Na}_{20}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{20}(\text{C}_{60})_{14}$ e $\text{Cs}_{20}(\text{C}_{60})_{14}$. Fizemos clusters com apenas um metal no sítio tetraédrico ligado aos fulerenos $\text{A}_{\text{tetr}}\text{-C}_{60}$: $\text{Li}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Na}(\text{C}_{60})_4$, $\text{K}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Rb}(\text{C}_{60})_4$ e $\text{Cs}(\text{C}_{60})_4$. Da mesma forma também fizemos os clusters com apenas um metal no sítio octaédrico ligado aos fulerenos $\text{A}_{\text{oct}}\text{-C}_{60}$: $\text{Li}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Na}(\text{C}_{60})_4$, $\text{K}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Rb}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Cs}(\text{C}_{60})_4$.

Abaixo ilustramos os clusters representando $\text{A}_{\text{tetr}}\text{-C}_{60}$ e $\text{A}_{\text{oct}}\text{-C}_{60}$:

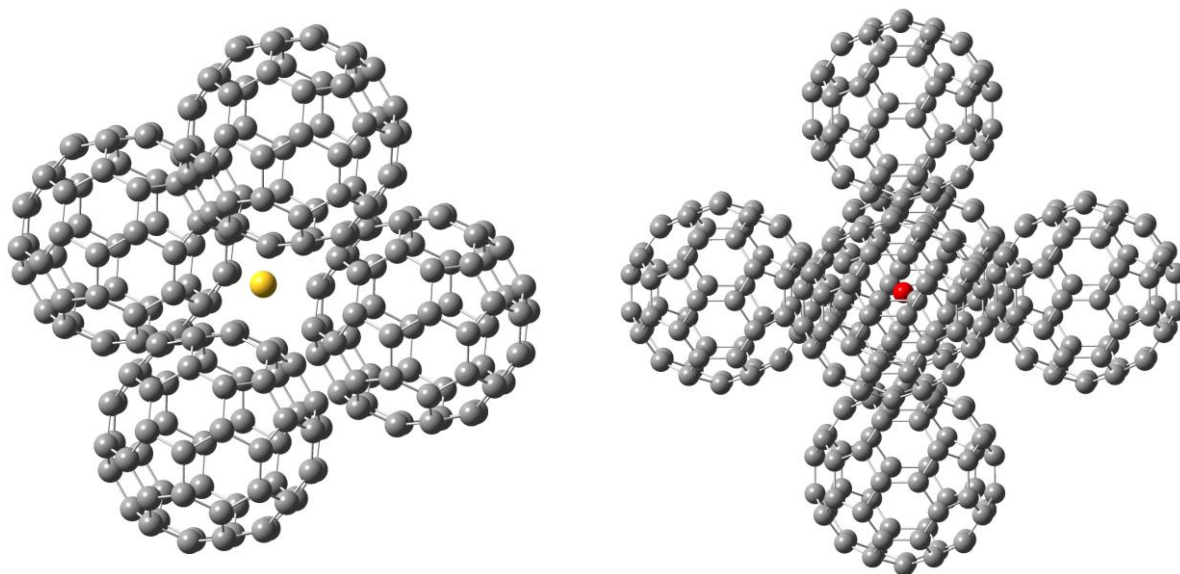


Figura 6. Modelo de cluster destacando os sítios octaédricos e tetraédricos indicados em vermelho e amarelo respectivamente. Em cinza estão os carbonos dos fulerenos.

Como o Cs_3C_{60} é o fulereno de maior T_c , buscamos indicar um fulereno que deva ter uma T_c superior ao Cs_3C_{60} . Para isso, teríamos dois caminhos a seguir: novas dopagens ou realização de vacâncias. Para novas dopagens, nos baseamos nos argumentos de Pauling de 1968 e de 1987. Como o cério é hipereletrônico o novo metal deve ser hipoeletrônico. O novo metal também deve

ter uma eletronegatividade e um raio compatíveis. Observando a tabela 1, o índio atende aos dois requisitos. Por isso propomos a montagem do $\text{Cs}_2\text{InC}_{60}$. Pauling já explicou que a T_c do índio puro é menor que a T_c da liga La_3In . A diferença de eletronegatividade entre o lantânio e o índio é 0,7. A diferença de eletronegatividade entre o cério e o índio é 1 (um). Assim como neste caso do La_3In , acreditamos que o $\text{Cs}_2\text{InC}_{60}$ tenha uma T_c maior que o Cs_3C_{60} . Para seguirmos fiéis às propostas dos clusters mostrados anteriormente, fizemos o cluster da célula unitária com índio em todos os sítios tetraédricos $\text{Cs}_{13}\text{In}_8\text{C}_{60}$, com um índio no sítio tetraédrico $\text{Cs}_{14}\text{In}_7(\text{C}_{60})_{14}$, com uma vacância no cério $\text{Cs}_{19}\text{In}_1(\text{C}_{60})_{14}$ e com o índio no sítio tetraédrico ligado aos fulerenos $\text{In}(\text{C}_{60})_4$.

2.2.2 Modelos de cluster para o YBCO

Para os supercondutores cerâmicos²⁸ YBCO tivemos um cuidado adicional com as ligações flutuantes (*dangling bonds*). Os cristais têm estrutura infinita, o que torna impossível de ser representado exatamente no computador. Ao optarmos pelo modelo de cluster assumimos a aproximação finita para o tamanho do sistema. Porém, nas fronteiras do cluster irão ocorrer as *dangling bonds*, pois os átomos não estão com seus vizinhos ligados. Os efeitos das *dangling bonds* podem ser minimizados através da saturação do cluster com átomos de hidrogênio. Por isso os clusters para a célula unitária do YBCO foram acrescidos de hidrogênio $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$. Os clusters para a célula unitária com vacância foram da forma $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{19}$.

Porém, a despeito das *dangling bonds*, também realizam-se cálculos sem saturar com hidrogênio.²⁶ Por isto também usamos os clusters de YBCO para a célula unitária sem hidrogênio $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}$ e para a célula unitária com vacância de oxigênio $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{19}$.

Abaixo as figuras dos clusters da célula unitária de YBCO com e sem vacância:

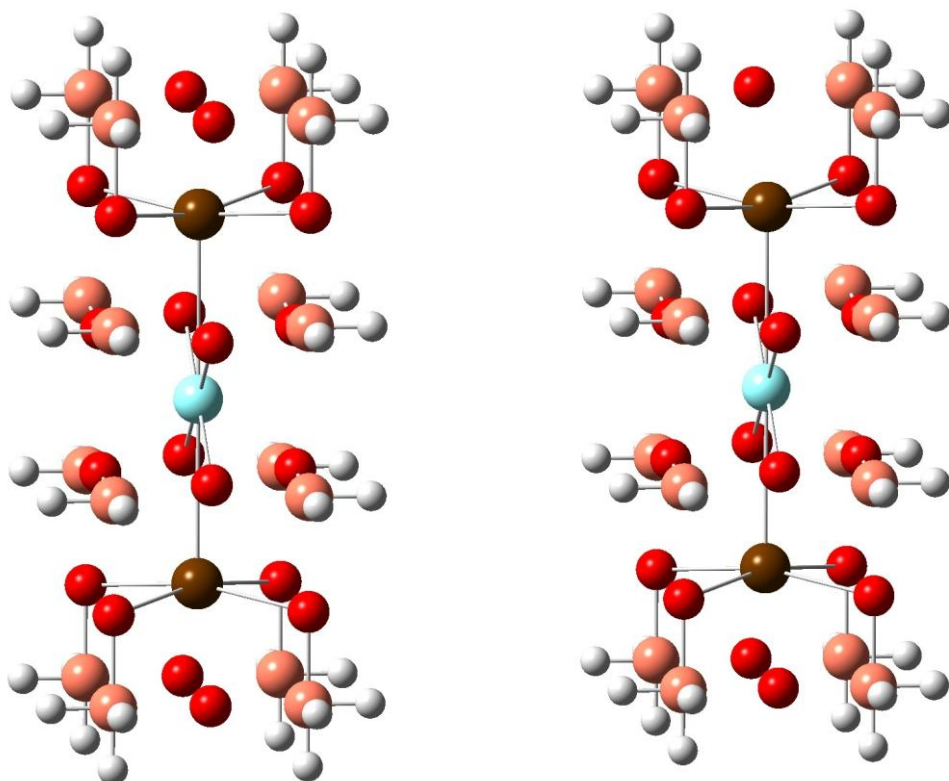


Figura 7. Um modelo de cluster saturado com hidrogênio (em branco) da estrutura ortorrômbica do YBCO sem vacância e ao lado a mesma estrutura com uma vacância no oxigênio. Temos o ytrio azul claro, os oxigênios em vermelho, os cobres em creme e os bários em marrom.

Os planos de cobre e oxigênio próximos aos átomos de bários, são os planos supercondutores na cerâmica YBCO. Então, neles deve ocorrer a ressonância não-sincronizada devido às vacâncias nos oxigênios. Por isto, montamos clusters com vacância de oxigênio nestes planos. Os resultados obtidos nesta tese e em trabalhos anteriores do grupo mostram, com muita clareza, que a estrutura eletrônica nestes sistemas é bastante sensível às vacâncias.²²

2.2.3 Modelos de cluster para o MgB_2

Visando abordar novos supercondutores, trabalhamos na proposta da tese de doutorado de JAMR Rocha para o cristal de MgB_2 ²⁹. Na construção dos clusters também consideramos os problemas devido as *dangling bonds* para o MgB_2 , fazendo clusters com hidrogênio e sem

hidrogênio. Fizemos então os seguintes clusters: Mg_{14}B_6 , $\text{Mg}_{21}\text{B}_{12}\text{H}_{66}$, $\text{Mg}_{28}\text{B}_{16}\text{H}_{52}$ e $\text{Mg}_{64}\text{B}_{192}$. A célula unitária do MgB_2 é composta por 14 átomos de magnésio e 6 de boro, o que em parte facilitou os cálculos, uma vez que a demanda computacional é relativamente baixa (se compararmos com a célula unitária dos fulerenos com mais de 1000 átomos). A figura 8 mostra um modelo de cluster para uma célula mínima e ao lado um modelo de cluster desta com hidrogênios. Como veremos a seguir, também conseguimos resultados aparentemente confiáveis acerca da estrutura eletrônica destes sistemas, que curiosamente parecem apresentar dois gaps característicos, o que ainda carece de investigação.

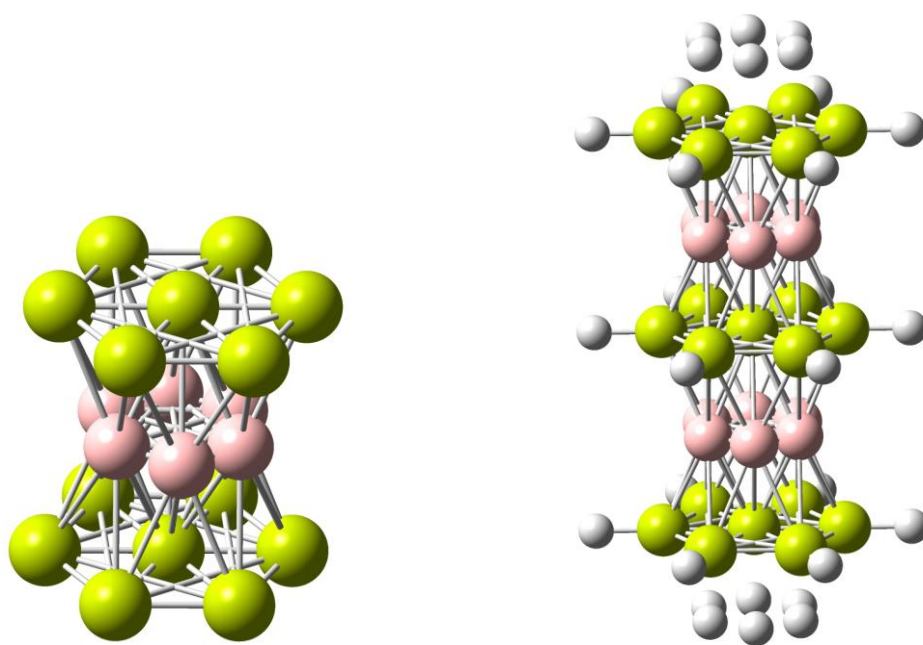


Figura 8. Modelo de cluster da célula representando dois planos de magnésio e um de boro no MgB_2 e ao lado um modelo acrescido de hidrogênios. Na ilustração temos: amarelo os átomos de magnésio, rosa os átomos de boro e brancos os átomos de hidrogênio.

A figura 9 mostra uma ilustração do maior cluster feito para o cristal de MgB_2 :

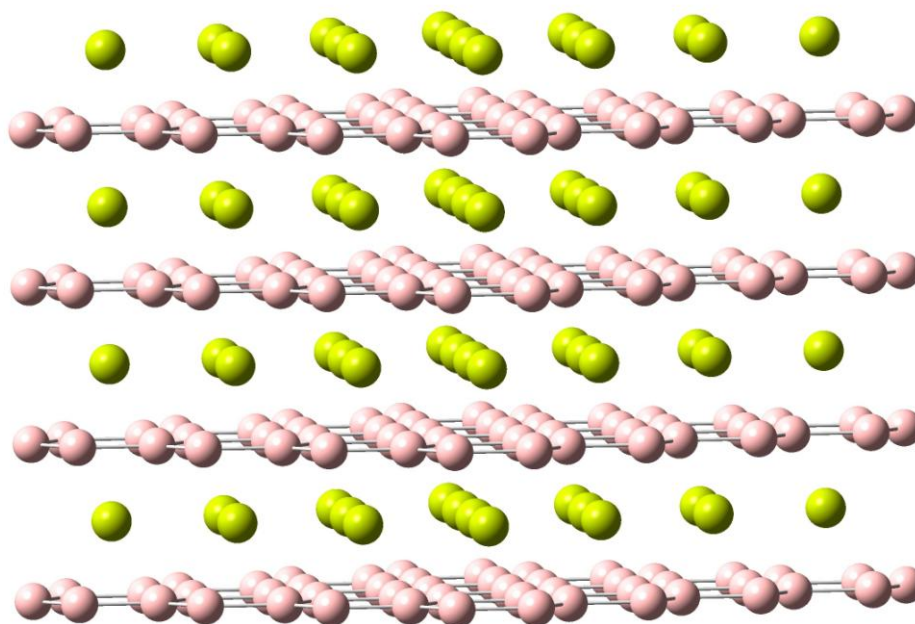


Figura 9. Modelo de cluster para o MgB_2 onde em amarelo estão os átomos de magnésio e de rosa os átomos de boro.

Este cluster tem 256 átomos, sendo 64 átomos de magnésio e 192 átomos de boro.

2.2.4 Modelos de cluster para o CsNbS_2

Iniciando estudos de novos supercondutores, decidimos tratar³⁰ o CsNbS_2 . O CsNbS_2 (um supercondutor de $T_c = 12,1\text{K}$) é formado por nióbio (um supercondutor de $T_c = 9,1\text{K}$), enxofre e cério (um supercondutor de $T_c = 1,3\text{K}$). É válido observar que este caso lembra o sistema Li_3In ($T_c = 10,4\text{K}$). A T_c resultante da união entre um hipereletrônico com um hipoeletrônico. Construímos os clusters $\text{Cs}_{12}\text{Nb}_8\text{S}_4$, $\text{Cs}_{16}\text{Nb}_{16}\text{S}_{32}$, $\text{Cs}_8\text{Nb}_8\text{S}_{16}$, $\text{Cs}_{54}\text{Nb}_{54}\text{S}_{108}$ e $\text{Cs}_{14}\text{Nb}_{21}\text{S}_8$. Mostramos na figura 10 um dos clusters utilizados nos cálculos do sistema CsNbS_2 .

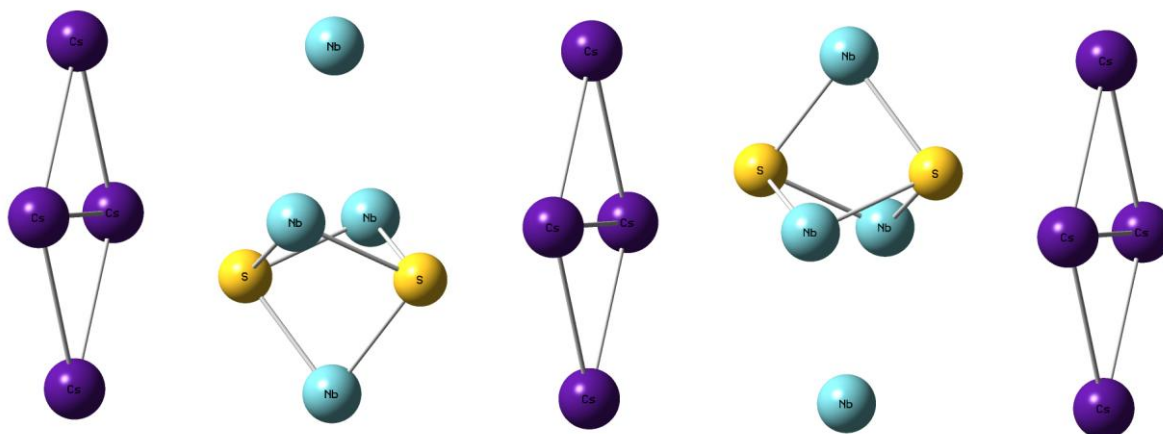


Figura 10. Modelo de cluster para o CsNbS_2 .

Na ilustração (figura 10) percebemos a alta simetria do sistema CsNbS_2 , o que até certo ponto deve facilitar os cálculos e a análise dos resultados.

2.2.5 Modelo de nanofio de carbono

Buscamos de forma inicialmente didática relacionar o problema da partícula na caixa com o presente estudo da supercondutividade. Para isso, montamos uma molécula hipotética com 60 átomos de carbono com geometria linear representando uma espécie de “caixa”. A figura 11 ilustra esses 60 átomos de carbono em linha. É possível encontrar na literatura trabalhos que estudam a relação do gap HL com os elétrons livres no metal.

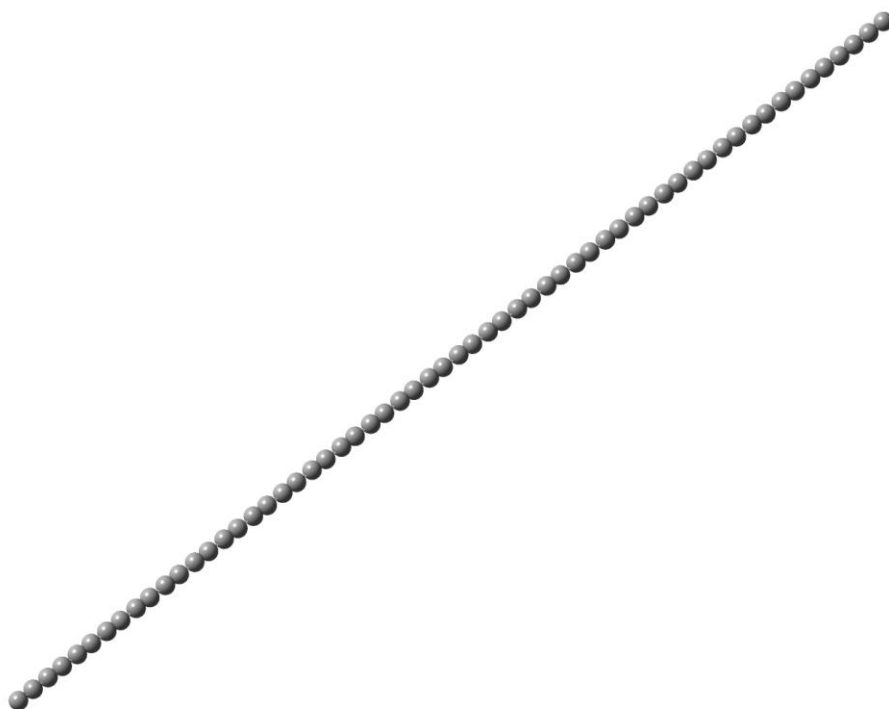


Figura 11. Modelo de um sistema hipotético com 60 carbonos em linha reta.

Este modelo de 60 carbonos em linha reta será calculado computacionalmente e utilizando-se o modelo da partícula na caixa.

2.2.6 Modelo de cluster para o lítio metálico

A fim de explicar a relação entre RVB e a análise das cargas atômicas em relação às valências previstas pela RVB, que serão bastante utilizadas nesta tese, montamos o cluster Li_4 . O modelo deste cluster mantém as distâncias experimentais de 3,04 Å e é ilustrado na figura 12.

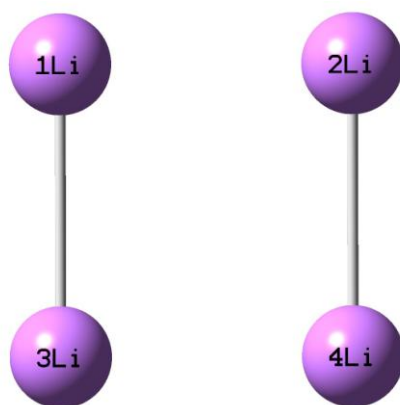


Figura 12. Modelo de cluster Li_4 para o lítio metálico

Como é um modelo muito simples, pode ser calculado com baixo custo computacional. Desta forma é bem prático para aplicarmos alguns conceitos da RVB.

2.3 Orbitais moleculares HOMO e LUMO

Os orbitais de fronteira, ocupado e virtual, podem ser associados a muitas propriedades das moléculas. Em particular, o *gap* HOMO-LUMO (*gap* HL) é muito usado em modelos de química quântica. Aqui, utilizaremos o *gap* HL como um dos parâmetros para identificar a sensibilidade de um sistema (cluster) em relação a supercondutividade. Buscamos indicar através de sua estrutura eletrônica, a propensão de um sistema assumir o estado supercondutor. Consideramos neste trabalho que o *gap* HL pode ser associado como um novo parâmetro para a supercondutividade através da RVB.

Os efeitos combinados do produto da densidade de elétrons pela energia de interação elétron-fônon presente na equação 5, devem ter uma relação com o *gap* HL. Como a *energia de Fermi* se relaciona com a densidade eletrônica, o *gap* HL pode conter informações deste efeito associado a interação elétron-fônon, que por sua vez tem relação com a energia de ionização. Neste ponto, acreditamos que dois novos parâmetros podem ajudar a identificar novos

supercondutores: o *gap* HL, relacionado ao espalhamento dos elétrons, e a assimetria de cargas atômicas entre os átomos, interpretadas como regiões de calhas e cristas. Aliás, J. Tanaka publicou em 2006 e 2007, artigos no conceituado periódico de supercondutividade *Physica C*, em que afirma explicitamente que o *gap* supercondutor pode ser associado diretamente com a diferença de energia para os estados singleto e tripleto nos cálculos UHF. Detalhe é que Tanaka utiliza clusters pequenos de até dezenas de átomos²⁶ em que despreza o acréscimo de hidrogênio para evitar as *dangling bonds*. Tanaka afirma que os cálculos de química quântica realizados para clusters com 14 e 18 átomos de alumínio, chumbo, vanádio, nióbio, estanho, índio e mercúrio servem para estabelecer uma correlação entre estas diferenças de energia total e o *gap* supercondutor experimental. É importante reforçar dois aspectos deste trabalho de Tanaka (embora outros tantos e de outros autores constem na literatura internacional). Um aspecto é que seus clusters não são saturados com hidrogênio (visando evitar *dangling bonds*). O outro aspecto é sua afirmação de que as energias envolvidas na supercondutividade são da ordem de meV, tanto para os cálculos de química computacional quanto para os valores experimentais de *gap* supercondutor. Tanaka obtém a diferença da energia total do singleto e do tripleto para o alumínio o valor de 0,16 meV e compara com o valor experimental do *gap* supercondutor que é 0,36 meV. Podemos dizer que os valores são bem próximos. Já para o índio a mesma comparação entre o teórico e o experimental coincidem em 1,10 meV. Concluimos que nossas comparações entre *gap* HL e *gap* supercondutor são bastante convincentes.

A última discussão que gostaríamos de abordar nesta seção é o modelo da partícula na caixa. Numa descrição inicial pode-se imaginar o par de Cooper teria a mesma energia de uma partícula em movimento livre de um potencial, uma espécie de “partícula na caixa”. Desta forma se pensarmos que os pares de Cooper são “quase-partículas” movendo-se livremente pelo material, sem ação de potencial, apenas assumindo uma trajetória retilínea, podemos utilizar a energia da partícula na caixa unidimensional para estimar as energias possíveis deste sistema:

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (10)$$

Onde h é a constante de Planck, n são os níveis de energia, m é a massa da partícula e L é o comprimento da caixa considerada. Desejamos fazer esta analogia entre o modelo da partícula na caixa unidimensional com os pares de Cooper para podermos comparar com o sistema hipotético de 60 carbonos em linha reta que pode ser calculado computacionalmente. Não desejamos modificar nenhum dos dois modelos, apenas queremos estudar se as energias envolvidas são da ordem de meV. Na verdade podemos estimar para uma determinada energia qual o L correspondente. Por outro lado como o tamanho dos pares de Cooper são estimados entre 100 Å - 1000Å e as energias são da ordem de milésimos de eletrons-volt (meV), esperamos que as energias de uma caixa linear de 100 Å - 1000Å deva ter energia também de meV. Se isto for verdade, postulamos que a energia sendo da ordem de meV temos um comprimento de onda associado entre 100 Å e 1000 Å. Isto estará em conformidade com os dados experimentais. Para este trabalho então, consideraremos razoável nossa hipótese de que o *gap* HL pode também ser associado com a hipótese de um sistema atingir o estado supercondutor a altas temperaturas, ou seja, da disponibilidade revelada pela a estrutura eletrônica de determinados materiais em estarem propensos a serem supercondutores a altas temperaturas.

O uso da espectroscopia para o estudo dos mecanismos de interação elétron-phonon nos supercondutores K_3C_{60} e Rb_3C_{60} , está presente em Mazin *et al* ³¹. Concluem neste trabalho que as temperaturas críticas seriam bem mais baixas se consideramos apenas os phonons e explicam que os modos vibracionais intramoleculares são fundamentais. Estes resultados concordam com experimentos de tunelamento e tempo de relaxação de spin em ressonância magnética nuclear. Els *et al* ³², concluem que a temperatura crítica é de 35K para o Rb_3C_{60} , com um phonon intramolecular de 75 cm^{-1} obtido por espalhamento Raman. O uso de energias vibracionais são propostas promissoras e estarão presente em perspectivas desta tese. O cálculo dos modos

vibacionais é bastante desenvolvido e corriqueiro utilizando métodos convencionais de química quântica.

2.4 Teoria do Funcional de Densidade

Mostraremos neste tópico como a teoria do funcional da densidade (DFT) resolve de forma aproximada a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons. Nesta aproximação, a equação de Schrödinger (sem considerar o spin) de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis³³.

Alguns trabalhos iniciais foram importantes e decisivos na formulação desta teoria. Como exemplo, o funcional de Thomas-Fermi-Dirac e a interpretação do termo de troca por Slater. Uma discussão mais detalhada, desses dois tópicos é apresentada na referência³⁴. Sem dúvida a maior contribuição no desenvolvimento da teoria do funcional da densidade foi dada por Walter Kohn. Em 1964 Hohenberg e Kohn publicam o trabalho “*Inhomogeneous electron gas*” no qual demonstram um teorema importante: a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina, de forma unívoca, todas as propriedades do estado fundamental desta molécula. Em um trabalho posterior, “*Self-consistent equations including exchange and correlation effects*”, Kohn e Sham deduzem as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica $\rho(r)$ utilizando procedimentos baseados no método variacional³³. Esta metodologia ficou conhecida como teoria do funcional da densidade.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn-Sham

O Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular, com M núcleos e N elétrons na aproximação de Born-Oppenheimer, desprezando-se os efeitos relativísticos, é dado, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B < A}^M \sum_A^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (11)$$

em que i e j representam elétrons; A e B , representam os núcleos atômicos; r_i e R_A , as coordenadas, respectivamente, do elétron i e do núcleo A ; e Z_A o número atômico do átomo A . O primeiro termo do lado direito desta equação é o operador de energia cinética; o segundo é potencial de atração elétrons-núcleo; o terceiro termo é o operador de repulsão elétron-elétron, que inclui a repulsão coulombiana e todos os termos não-clássicos (troca e correlação) por fim, o último termo da equação representa a repulsão entre os núcleos.

A densidade eletrônica é definida pela equação:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (12)$$

em que $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. A energia total do sistema é dada por:

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \hat{H}_{BO} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle \quad (13)$$

O potencial de atração elétrons-núcleo $[v(r)]$ pode ser separado em um funcional trivial da densidade eletrônica e, nesse caso, a energia total vai ser escrita da seguinte forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr. \quad (14)$$

Na equação 14 fica claro, em acordo com a equação 12, que o sistema é definido pelo número de elétrons, N , e pelo potencial em que estes elétrons se movem $[v(r)]$.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) estabelece que o potencial $v(r)$ sentido pelos elétrons é determinado, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica $\rho(r)$. Essa densidade eletrônica determina o hamiltoniano, a função de onda e todas as outras propriedades eletrônicas do sistema.

Sabendo que a energia do sistema é calculada através da resolução da equação de Schrödinger,

$$\hat{H}_{BO} \Psi = E \Psi \quad (15)$$

A energia de um sistema eletrônico é determinada pela densidade eletrônica $\rho(r)$:

$$E = E_v[\rho] \quad (16)$$

De acordo com o segundo teorema proposto por Hohenberg-Kohn (HK), a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata,

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (17)$$

Em que $\rho(r)$ é a densidade de um estado ψ , não necessariamente a densidade proveniente de, que é ρ_0 . Então:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$$

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ ou seja } E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ ou seja } E = E_0$$

Esse teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(r)$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

A equação 17 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (18)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (19)$$

Em que $F[\rho]$ é um funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ depende do sistema em questão. Analogamente para o estado fundamental temos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle, \quad (20)$$

Onde ψ_0 é a função do estado fundamental. Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional, isto é:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (21)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (22)$$

$$F[\Psi_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[\Psi] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (23)$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (24)$$

2.4.2 Equações de Kohn-Sham e aproximações para o funcional de troca-correlação

A Eq. 18 pode ser reescrita, tornando explícita a repulsão elétron-elétron de Coulomb e definindo uma nova função universal $G[\rho]$:

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)dr, \quad (25)$$

Em que

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (26)$$

Onde $T_s[\rho]$ é energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(r)$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$ e também a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem. A fórmula exata do funcional $E_{xc}[\rho]$ não é simples, e nem mesmo conhecida.

De acordo com Kohn e Sham, é possível utilizar-se um sistema de referência de elétrons que não interagem com um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$.

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (27)$$

A função de onda, Ψ^{KS} no estado fundamental é obtida utilizando a mesma aproximação empregada no método Hartree-Fock, ou seja, ela é aproximada por um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\psi_i(r_i)$, representado pelo determinante de Slater.

Portanto os orbitais de Kohn-Sham, ψ_i^{KS} , são obtidos a partir da Schrödinger de um elétron:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef} \right) \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (28)$$

ou

$$\hat{H}^{KS} \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS} \quad (29)$$

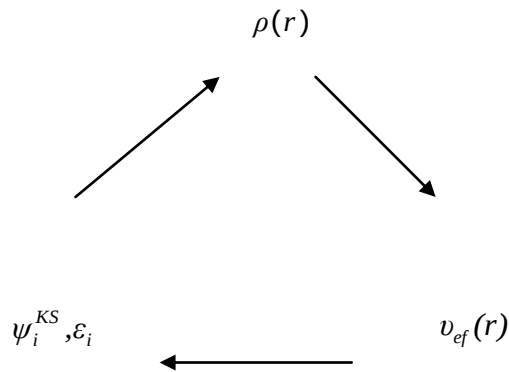
O potencial efetivo de Kohn-Sham é dado por:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 + v_{xc}(r) \quad (30)$$

Em que

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (31)$$

O processo para resolver a equação de Kohn-Sham é similar ao aplicado o método Hartree-Fock, um procedimento autoconsistente, como pode ser visto no esquema abaixo:



Esquema 1: Procedimento autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham, assim como as equações de Hartree-Fock, geram equações de um elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. Além disso, essas equações, em princípio podem ser consideradas exatas, uma vez que incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação). O esquema KS permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Todas as outras propriedades dos sistemas podem ser igualmente calculadas, desde que os funcionais da densidade eletrônica sejam devidamente conhecidos.

Para se obter o v_{ef} é necessário escolher o funcional de troca-correlação, $E_{XC}[\rho]$. Embora os teoremas de Hohenberg e Kohn estabeleçam que existe um funcional da densidade eletrônica, este é completamente desconhecido. Na metodologia DFT considera-se que não há uma forma clara e consistente neste formalismo para melhorar ou tornar o cálculo mais exato. Segundo os pesquisadores que trabalham no desenvolvimento de funcionais de troca e correlação, há um consenso de que vários desses funcionais devem ser adequados para cálculos de determinadas propriedades. Com isso a escolha do funcional de troca e correlação deve estar associada com a propriedade que se deseja calcular. Existem várias aproximações utilizadas na determinação deste funcional, que discutiremos em seguida.

A aproximação da densidade de spin local (LSDA) baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo, para gerar funcionais de troca e correlação aproximados. Nesta aproximação, um sistema real, molécula ou átomo, é tratado aproximando-se $E_{XC}[\rho]$ pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com a densidade eletrônica igual a $\rho(r)$.

Considerando que o funcional E_{XC} pode ser separado em dois termos: o de troca e o de correlação, temos:

$$E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_C[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (32)$$

Incorporando ao modelo DFT o funcional de troca para um gás de elétrons homogêneo proposto por Dirac, a fórmula para o termo de troca será dado por:

$$E_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} C_X \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr, \quad (33)$$

Em que

$$C_X = 3/4(3/\pi)^{1/3} \quad (34)$$

O termo de correlação, $E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, contém a correlação eletrônica não incluída no termo de Coulomb, e na energia de troca, além da contribuição da diferença entre T e T_s . Mesmo no modelo do gás de elétrons homogêneo, esse termo é complexo e não pode ser determinado exatamente. Volsko, Wilk e Nusair³⁵ apresentam uma discussão detalhada das várias formas de se aproximar um gás de elétrons spin-polarizados homogêneo. Com esse trabalho eles propuseram a descrição do funcional de correlação no limite de um gás homogêneo:

$$E_c^{VWN}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \epsilon_c[\rho, \zeta] dr, \quad (35)$$

Em que a função de polarização de spin é definida como

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}. \quad (36)$$

No esquema de Kohn-Sham essas equações fazem parte da aproximação da densidade de spin local. Para um sistema não-polarizado em que ρ^α é igual a ρ^β , a aproximação é chamada de aproximação da densidade local (LDA).

Apesar de nos sistemas reais, átomos, moléculas e outros, possuírem densidade eletrônica não homogênea, a utilização da aproximação LSDA obteve sucesso na predição de estruturas, em particular para os complexos de metais de transição e para sistemas no estado sólido. Com isso, atraiu a atenção de muitos pesquisadores, na busca de novos funcionais de troca e correlação³³.

Uma maneira de se aprimorar o método LSDA a fim de se aplicar em sistemas reais, é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação conhecida como expansão generalizada em termos de gradientes (GGA) tem a seguinte fórmula funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla \rho(r)) d^3r. \quad (37)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} . Os de troca mais populares são os devidos a Perdew e Wang (PW91-MPW91)^{36,37}, Becke 88 (B)³⁸ e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE-MPBE)^{39,40}. Em relação aos funcionais de correlação GGA, os mais importantes são os propostos por Lee, Yang e Parr (LYP)⁴¹, Becke (B95)⁴², Perdew (P86)⁴³, Perdew e Wang (PW91)³⁶ e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE-MPBE)^{39,40} que propuseram um funcional de troca e correlação sem parâmetros empíricos.

Alguns dos funcionais são chamados de híbridos. A idéia deste funcional é misturar uma parte do termo de troca exato do método de Hartree-Fock no funcional GGA. Como exemplo a energia troca-correlação para o funcional híbrido B3PW91 é determinada assim:

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_x^{LSDA}) + bE_x^B + cE_c^{PW91} \quad (38)$$

Onde a , b e c são coeficientes semi-empíricos, $E_{xc}^{\lambda=0}$ é a energia de troca exata (HF), E_x^B é a correção de gradiente para a troca de Becke⁴⁴ e E_c^{PW91} é a correção de gradiente para a correlação de Perdew-Wang 91. O 2º termo substitui alguma parte de troca local (LDA) pela troca exata e captura o comportamento apropriado para $\lambda \rightarrow 0$. O coeficiente a reflete a relativa importância de um sistema com caráter de partículas independentes, ou equivalentemente, a taxa de contribuição da correlação quando λ aumenta a partir de 0. Os terceiros e quartos termos permitem uma mistura ótima das correções de gradiente de troca e de correlação. No funcional híbrido B3LYP implementado no Gaussian⁴⁵ 2003 a energia de troca correlação é determinada assim:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{\lambda=0(HF)} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + E_c^{VWN} \quad (39)$$

Os coeficientes a , b e c são sugeridos por Becke, onde E_x^B é a correção de gradiente para a troca de Becke⁴⁴ e E_c^{LYP} a correção de gradiente para a correlação. Como este último termo não possui caráter local destacado, logo é adicionada a correlação local VWN.

Outra maneira de se melhorar os funcionais de troca e correlação é melhorar a expansão do gradiente generalizado para gradientes de segunda ordem, e levar em conta a densidade da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem. Esses funcionais são chamados, coletivamente, de meta-GGA. Um dos primeiros funcionais meta-GGA propostos foi o funcional de correlação LAP⁴⁶. Outro que também tem sido utilizado é o meta-GGA-PKZB⁴⁷.

Percebe-se no procedimento de construção de alguns funcionais a utilização de dados experimentais de sistemas moleculares bem conhecidos e que contém, portanto, parâmetros ajustáveis, constituindo uma forma semi-empírica de tratar o problema. Por isso, muitos pesquisadores argumentam que o DFT é um método semi-empírico. Por outro lado, os funcionais PW91 e PBE são funcionais puros, que não contêm nenhum parâmetro semi-empírico, e por isso, devem ser considerados métodos *ab initio*. Diante desse impasse, o que vai fazer com que o método DFT seja considerado *ab initio* ou não, dependerá do funcional de troca-correlação escolhido.

2.5 Programa Gaussian

Embora não seja um software livre o programa Gaussian adquiriu grande popularidade e confiança internacional devido à sua robustez e qualidade dos resultados, sendo comercializado desde os anos 1970.

Com o Gaussian podemos realizar diversos cálculos de sistemas moleculares, sólidos e líquidos. Os métodos vão desde os *ab initio*, semi-empíricos, DFT até a mecânica molecular. De uma maneira geral, a escolha do método depende do tamanho e da complexidade do sistema. Em relação ao tamanho vemos uma tendência de utilização de métodos *ab initio* para sistemas com até

100 átomos. Os métodos DFT são cada vez mais utilizados para sistemas com mais de cem de átomos. Para os sistemas com milhares de átomos são muito utilizados os métodos semi-empíricos e da mecânica molecular ou mesmo híbridos de QM/MM. Entretanto, a limitação depende da disponibilidade computacional. Na presença de lantanídeos e actinídeos, a utilização de métodos semi-empíricos é muitas vezes uma saída viável.

Dentre os métodos *ab initio* temos Hartree-Fock, Configuração de Interação (CI), CCSD, CASSCF e Mollet-Plesset. Todos estes têm disponíveis um conjunto de funções bastante variado, como as STO-3G e as sofisticadas cc-PVQZ. Em geral, sistemas com até 100 átomos e sem muitos metais de transição ou lantanídeos e actinídeos, é provável a utilização de cálculos *ab initio* com estas bases acrescidas dos potenciais efetivos de caroço (do inglês *ECP - Effective Core Potential*). Quando os sistemas possuem entre cem e mil átomos, é bastante utilizada a DFT. Para cálculos DFT o programa dispõe de uma lista de funcionais, alguns são: B3LYP, PBE1PBE, LSDA, BPV86, HCTH e MPW1PW91. Estes também têm à disposição no programa as mesmas funções de base que os métodos *ab initio*. Porém dependendo dos tipos de átomos do sistema, quando temos mais que 100 átomos e desejamos realizar cálculos de otimização de geometria, por vezes são mais indicados os métodos semi-empíricos. Vale salientar que se esses sistemas possuem átomos metálicos, talvez também se tenha uma dificuldade em utilizar os métodos semi-empíricos. Os métodos semi-empíricos disponíveis no Gaussian são bastante utilizados, em especial: AM1, PM3, CNDO e INDO.

As dificuldades nos cálculos variam de método a método e com as funções de base. Também estão relacionadas com o tipo de cálculo a ser realizado e aos comandos adicionais necessários para rodarem. Em relação à demanda computacional, o programa Gaussian tem a vantagem de ser paralelizável, o que significa que um cálculo pode ser distribuído por muitos processadores simultaneamente e como veremos esse fato é determinante no nosso caso. Pode-se instalar o Gaussian, por exemplo, em máquinas de 2 núcleos ou de 4 núcleos e também de 8

núcleos, tornando possível certos cálculos devido ao tamanho do sistema ou mesmo do tipo de cálculo.

Com os métodos citados acima se pode realizar variados tipos de cálculos com este programa. Por exemplo, é possível calcular a energia do estado fundamental (com variados estados de spin), energias dos orbitais, energias cinéticas dos elétrons, energias de estados excitados, otimização de geometria, constantes de força, frequências vibracionais (IR, UV-Visível, Raman e NMR), cargas atômicas, superfícies potenciais, momento de dipolo elétrico, momento quadrupolar e hexaquadropolar, polarizabilidade, hiperpolarizabilidade, espectro hiperfino, modelos de solvente, volume molecular, orbitais moleculares, diversos cálculos termoquímicos como energia livre de Gibbs, entropia, calor específico, dentre outros.

Nesta tese usamos a DFT, implementada no programa Gaussian para todos diferentes modelos de clusters. Aqui usamos o funcional híbrido B3LYP, que combina os três parâmetros Becke's para o potencial de *exchange* (B3)⁴⁸ com o funcional de correlação eletrônica de Lee-Yang-Parr (LYP)⁴⁹. A aproximação ECP (*Effective core potential*) foi usada para todos os átomos através da base mínima LANL1MB de Hay e Wadt⁵⁰.

Capítulo 3



3. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para os sistemas YBCO, MgB₂, CsNbS₂ e fulerenos A₃C₆₀ (A=Li, Na, K, Rb, Cs). Analisaremos a ocorrência da supercondutividade nestes compostos sob a ótica da RVB. Começaremos com aplicações de algumas equações de Pauling para os sistemas A₃C₆₀. Em seguida discutiremos os resultados dos cálculos computacionais para cada um dos sistemas YBCO, MgB₂, CsNbS₂ e fulerenos A₃C₆₀. Para estes últimos apresentamos algumas idéias de modificação das estruturas cristalinas com dopantes e vacâncias para produção de novos materiais supercondutores.

3.1 Análise RVB do caráter iônico nos sistemas A₃C₆₀

Nesta seção vamos dar uma atenção especial ao caráter iônico definido por Pauling e sua relação com a transferência de elétrons nos sistemas A₃C₆₀. Consideremos a equação 40 que relaciona o caráter iônico (Ci) com a diferença de eletronegatividade:

$$Ci = 100 \left(1 - e^{\frac{-1}{4} \Delta\chi^2} \right) \quad (40)$$

onde $\Delta\chi$ é a diferença de eletronegatividade entre o átomo A e o átomo B.

Pauling calculou que no caso do K₃C₆₀ o caráter iônico é de 50%. Realizamos o mesmo cálculo para Rb₃C₆₀ e Cs₃C₆₀, obtendo 50% e 54% de caráter iônico, correspondendo a uma diferença de eletronegatividade de 1,70 e 1,76. Estes valores são compatíveis com a valência normal de um, correspondendo à transferência formal de um elétron do C para o Rb (ou Cs). Por outro lado, a diferença de eletronegatividade entre Li, Na e C, é respectivamente, 1,57 e 1,60, que corresponde a um caráter iônico abaixo de 50% para ambos. Isto indica que não deve ocorrer transferência de elétrons entre C e Li ou Na. Estes resultados fornecem uma explicação

simples porém, contundente para que tanto Li_3C_{60} como Na_3C_{60} não se apresentem como sistemas supercondutores.

3.2 Análise RVB das distâncias e valências

Neste tópico descreveremos alguns mecanismos da supercondutividade nos sistemas A_3C_{60} relacionados com distâncias de ligação, raios atômicos e valências. Consideremos a equação 9 que relaciona distâncias interatômicas dos átomos envolvidos $D(\text{A-B}, n)$, em que A e B representam os átomos, n é o número de ligações (n), com os raios atômicos $R_1(\text{A})$ e $R_1(\text{B})$ ¹¹:

$$D(\text{A-B}, n) = R_1(\text{A}) + R_1(\text{B}) - 0,60 \log n \quad (9)$$

Iniciaremos a aplicação desta equação para os sistemas Li_3C_{60} e Na_3C_{60} , que não são supercondutores. Para o sítios octaédricos de lítio (Li_{oct}) ligados aos 36 átomos de carbono, 12 estão a uma distância de ligação de 3,380 Å. Para os demais 24 átomos temos as distâncias de 3,671 Å. Para o sítios octaédricos de sódio (Na_{oct}) ligados aos 36 átomos de carbono, 12 estão a uma distância de ligação de 3,546 Å. Para os demais 24 átomos temos as distâncias de 3,825 Å. Aplicando a equação 9 (lembrando que $n = v/L$), obtemos $v = 0,08$ e $v = 0,17$, respectivamente para Li_{oct} e Na_{oct} , o que indica para ambos a valência $v = 0$. Portanto, não deve haver ressonância das ligações, inviabilizando o estado supercondutor. Talvez isto indique também o quão difícil é a formação do cristal de fulereno com lítio ou sódio.

Vejamos agora os sistemas supercondutores Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} . Os raios de ligação metálica para o Rb e Cs, são 2,16 Å e 2,35 Å, respectivamente, e para o carbono 0,77 Å. Somando os raios do metal alcalino e do carbono $D_1(\text{Rb-C}) = 2,93$ Å e $D_1(\text{Cs-C}) = 3,12$ Å. Os átomos de Rb e Cs nos sítios tetraédricos (Rb_{tet} e Cs_{tet}) são ligados a 24 átomos de carbono, o que implica raios de 3,34 Å e 3,39 Å neste sítio, respectivamente. Aplicando a equação 9 para Rb e Cs com $n = 0,207$ e

0,355, obtemos $v = 4,97$ e $8,52$. Estes valores para as valências significam considerarmos o arredondamento $v = 5$ e $v = 8$, respectivamente. Estes valores são surpreendentemente altos e indicam uma transferência de 3 elétrons do C_{60} para o Rb_{tetr} e Cs_{tetr} , o máximo permitido para a configuração sp^3 destes, atribuindo-lhes a carga formal -3 . Este comportamento não usual se deve à localização próxima dos átomos de Rb e Cs aos átomos de carbono nos sítios tetraédricos. As quatro ligações dos átomos Rb_{tetr} e Cs_{tetr} são do tipo sp^3 , ocorrendo diretamente dos seis carbonos dos hexágonos das esferas de C_{60} . Com a transferência máxima de três elétrons, não há orbital metálico disponível nestes sítios, portanto eles devem ter dificuldade de participar das ressonâncias.

Cada átomo do sítio octaédrico com Rb e Cs (Rb_{oct} e Cs_{oct}) está ligado a 36 átomos de carbono. Destes 36 átomos temos que 12 átomos estão a distância de $3,658 \text{ \AA}$ e $3,840 \text{ \AA}$ para o Rb e Cs respectivamente. Para os demais 24 átomos de carbono a distância entre eles e os metais Rb e Cs é $3,929 \text{ \AA}$ e $4,099 \text{ \AA}$, respectivamente. Aplicando a equação 9 para estas distâncias obtemos para Rb_{oct} e Cs_{oct} as valências $v = 1,101$ e $v = 1,171$. Estes resultados indicam um valor de $v = 1$ para a valência formal e desta forma uma ressonância metálica em torno de $v - 1$ (Rb^+ e Cs^+), $v = 1$ (Rb e Cs), e $v + 1$ (Rb^- e Cs^-). A ressonância metálica resulta das interações entre um único rubídio e o C_{60} (ou Cs- C_{60}); as menores distâncias Rb-Rb e Cs-Cs são $6,24 \text{ \AA}$ e $6,40 \text{ \AA}$, isto é grande demais para se exigir transferência entre estes átomos neste caso.

3.3 Cálculo RVB para a temperatura crítica dos sistemas A_3C_{60}

Nesta seção partiremos da equação 8 publicada por Pauling em 1968. Se lá ele a aplicou para supercondutores metálicos, aqui iremos tentar usá-la para supercondutores de fulerenos. Na equação 8 temos que z_i é a carga da valência, p_i é a fração do íon no cristal e ΔR_i é a variação do raio atômico em relação ao íon,

$$T_c = 120e^{\frac{-1}{0,36v_{av}^3 \sum z_i p_i \Delta R_i}} \quad (8)$$

Como desejamos aplicar aos sistemas A_3C_{60} , pelos cálculos da seção anterior a diferenciação entre eles é o v . Por isto a equação 8 se reduz a:

$$T_c = 120 e^{\frac{-1}{0.53 v^3}} \quad (41)$$

Na seção 3.2 já calculamos as valências v para os A_{tetr} e A_{oct} nos sistemas A_3C_{60} . Como estamos assumindo que os sítios octaédricos são os responsáveis pela supercondutividade, apenas suas valências serão utilizadas para o cálculo da T_c na equação 41. A tabela 2 traz as valências octaédricas calculadas, as temperaturas críticas obtidas da equação 41 e as temperaturas críticas experimentais para a série A_3C_{60} .

Tabela 2. Valências de ressonância e temperaturas críticas calculadas e experimentais

	Li_3C_{60}	Na_3C_{60}	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}	Cs_3C_{60}
v	0,08	0,17	0,923	1,101	1,171
T_c calculada	0	0	11	29	37
T_c experimental	-	-	19	28	38

Estes cálculos levam a uma surpreendente concordância entre os valores teóricos e experimentais. Mostram toda a aplicabilidade da RVB para o estudo dos supercondutores de fulerenos. Tendo em vista esta concordância, resolvemos aplicar a equação 41 também para a série de fulerenos da forma A_2BC_{60} com A e B metais alcalinos distintos. A tabela 2 traz as valências

octaédricas calculadas, as temperaturas críticas obtidas da equação 41 e as temperaturas críticas experimentais para a série A_2BC_{60} :

Tabela 3. As valências de ressonância e as temperaturas críticas calculadas e experimentais para os demais fulerenos dopados da série

	ν	$T_{\text{calculado}} \text{ (K)}$	$T_{\text{experimental}} \text{ (K)}$
Li_2RbC_{60}	0,390	2×10^{-12}	< 2
Li_2CsC_{60}	0,443	4×10^{-8}	< 2
Na_2RbC_{60}	0,480	4×10^{-6}	3,5
Na_2CsC_{60}	0,503	4×10^{-5}	12
K_2RbC_{60}	0,982	16	23
K_2CsC_{60}	1,005	19	24
KRb_2C_{60}	1,042	23	27
Rb_2CsC_{60}	1,124	32	31
$RbCs_2C_{60}$	1,147	34	33

Os resultados da tabela 3 são particularmente animadores, especialmente tendo em vista a simplicidade da abordagem.

A figura 13 apresenta um gráfico comparando a temperatura crítica experimental e calculada para todos os fulerenos dopados, incluindo A_3C_{60} e A_2BC_{60} .

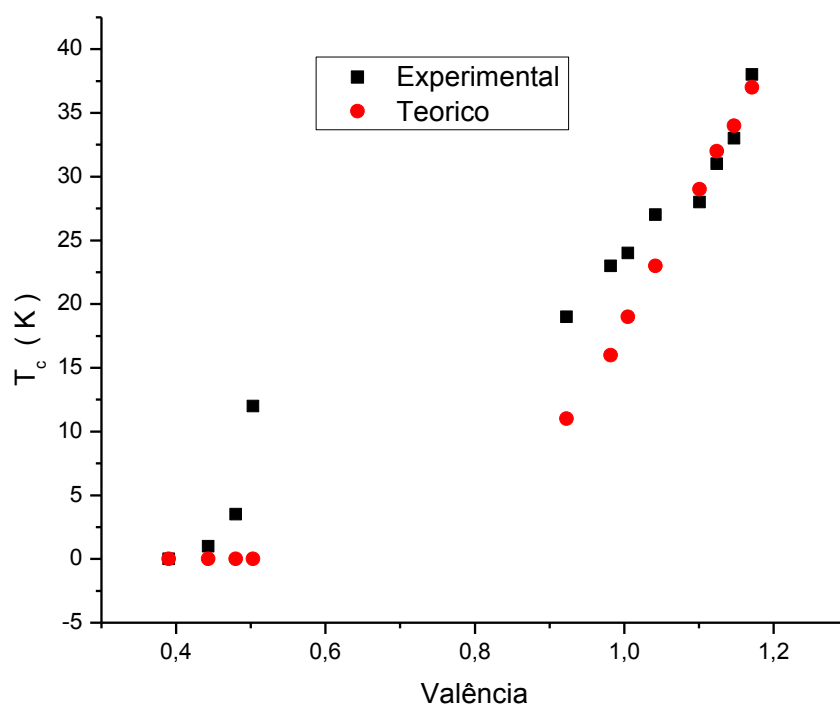


Figura 13. Em preto as temperaturas críticas experimentais e em vermelho as previsões teóricas para todos os sistemas A_2BC_{60} (incluindo $A=B$ (A_3C_{60})).

Os resultados mostrados na figura 13, obtidos a partir das valências calculadas com as equações 7 e 9, têm uma boa concordância com os dados experimentais. Observa-se uma tendência de crescimento da T_c em função do raio dos metais alcalinos, sendo, portanto o Cs_3C_{60} o de maior T_c . Podemos agora especular a possibilidade de construção de supercondutores de fulereno com T_c maior que o campeão Cs_3C_{60} . Como metais alcalinos são átomos hipereletrônicos, uma T_c maior pode ser alcançada com a combinação de um metal hipoeletrônico, como sugere a RVB. Nesta tese sugerimos então a utilização de átomos de In na estrutura Cs_3C_{60} . Como o raio do índio é suficientemente grande, permitem-se substituições isomórficas na rede. Além disso, como a eletronegatividade do In é intermediária entre o Cs o C, espera-se que favoreça a supercondutividade. Vemos também que a diferença entre as eletronegatividades do índio e do

césio é de um. Lembre que no caso da liga La_3In , a diferença de eletronegatividade é de 0,7. Os cálculos deste sistema serão mostrados na seção 3.4.

A figura 14 traz um gráfico de ajuste linear entre as temperaturas críticas experimentais e calculadas para todos os fulerenos dopados, incluindo A_3C_{60} e A_2BC_{60} .

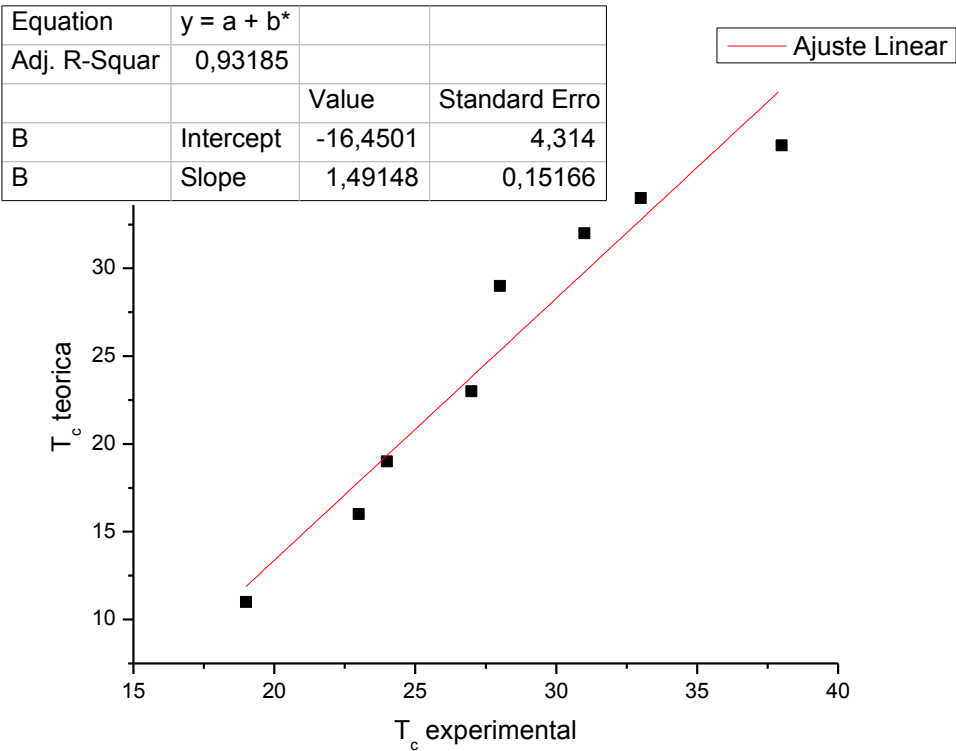


Figura 14. T_c teórica versus T_c experimental para os fulerenos de metais alcalinos supercondutores.

Pelo visto acima, a equação 41 é bem reveladora e confiável na previsão da temperatura crítica de fulerenos intercalados com metais alcalinos, o que indica a capacidade de previsão da RVB.

3.4 Análise RVB de orbitais moleculares para a série A_3C_{60}

Nesta seção vamos mostrar os resultados computacionais para os fulerenos, começando pelos clusters de K_3C_{60} . Uma parte destes resultados foi publicada¹³ em 2010 no *IJQC*. Para a realização dos cálculos utilizamos basicamente o laboratório de química computacional (LQTC) do DQF-UFPE e o CENAPAD-Campinas. Nestas máquinas estão disponíveis, dentre outros, o programa Gaussian em plataforma LINUX e Windows, e um eficiente sistema de fila. Tanto o LQTC quanto o CENAPAD dispõem de excelente espaço virtual para arquivos e memórias para cálculo de até 32GB por núcleo. Ambos os laboratórios foram decisivos para execução deste trabalho de tese, cada um a sua maneira. O CENAPAD dispõe de uma forte infraestrutura, onde por exemplo ocorrem pouquíssimas interrupções dos cálculos. Seja por falta de energia elétrica ou razões técnicas, os cálculos podem ser feitos mesmo que durem cerca de meses. Em nosso caso isto foi importante pois em média os cálculos dos clusters de fulerenos duraram 1 mês. No sistema de fila do CENAPAD-Campinas, um cálculo submetido não demora muito mais que um dia para iniciar, porém só é permitido ter dois cálculos em execução. Em geral é possível utilizar vários programas de química computacional, além do Gaussian.

Os cálculos dos clusters $K_{38}(C_{60})_{23}$, $K_{21}(C_{60})_{14}$, $K_{17}(C_{60})_9$, $K_{17}(C_{60})_5$, $K_9(C_{60})_4$, $K_9(C_{60})_7$, $K_{13}(C_{60})_4$, $K_{13}(C_{60})_5$, $(C_{60})_{14}$, $Li_{21}(C_{60})_{14}$, $Na_{21}(C_{60})_{14}$, $Rb_{21}(C_{60})_{14}$, $Cs_{21}(C_{60})_{14}$ exigiram um grande esforço computacional, apesar de não termos feito otimização de geometria. Em geral estes cálculos duraram mais de 30 dias e no caso dos clusters com mais de 500 átomos duraram até dois meses. A falta de energia foi um dos maiores fatores de interrupção dos cálculos. Para se ter uma idéia, a maioria dos cálculos tiveram que ser reiniciados mais de 5 vezes até que chegassem ao final, o que exigiu uma atenção constante ao desenvolvimento deste trabalho. Outro “gargalo” para a execução dos cálculos foi a longa espera na fila de submissão. Em média os cálculos demoraram cerca de uma semana para seu início. Por isto as contas no LQTC e no CENAPAD foram de certa forma complementares.

Na tabela 4 mostramos os resultados para o K_3C_{60} com os clusters $K_{38}(C_{60})_{23}$, $K_{21}(C_{60})_{14}$, $K_{17}(C_{60})_9$, $K_{17}(C_{60})_5$, $K_9(C_{60})_4$, $K_9(C_{60})_7$, $K_{13}(C_{60})_4$, $K_{13}(C_{60})_5$, e a título de comparação o cluster $(C_{60})_{14}$ do C_{60} puro.

Tabela 4. Gap *HOMO–LUMO* e distribuição de carga do potássio

Cluster	$K_{38}(C_{60})_{23}$	$K_{21}(C_{60})_{14}$	$K_{17}(C_{60})_9$	$K_{17}(C_{60})_5$	$K_9(C_{60})_4$	$K_9(C_{60})_7$	$K_{13}(C_{60})_4$	$K_{13}(C_{60})_5$	$(C_{60})_{14}$
Gap (meV)	39	52	57	66	74	76	81	89	2196
K_{oct}^+	0,210	0,221	0,038	0,018	0,099	0,147	0,148	0,134	-
K_{oct}^0	0,113	0,159	-0,128	-0,015	-0,290	-0,126	-0,130	-0,128	-
K_{oct}^-	-0,0340	-0,214	-0,508	-0,675	-0,544	-0,744	-0,380	-0,298	-
K_{tetr}	0,231	0,220	0,193	0,132	0,099	0,074	0,148	0,010	-

Podemos observar na tabela 4 a clara redução dos *gaps* quando comparamos o C_{60} puro com o C_{60} com potássios. Os resultados são cerca de mil vezes menor. O menor *gap* foi obtido para o maior *cluster* $K_{38}(C_{60})_{23}$, 39 meV. Comparativamente, a energia de ionização experimental é da ordem de $60 \text{ meV} \pm 30 \text{ meV}$, em boa concordância com o *gap* HL. A tendência de diminuição do *gap* com o tamanho do cluster pode revelar uma aproximação com o *gap* real do sistema. Este fato não pode ser considerado um efeito comum a todo cluster grande, pois senão o cluster $(C_{60})_{14}$ teria um *gap* da ordem de meV. Por outro lado, os clusters menores de fullereno e potássios como

o $K_9(C_{60})_4$, deveriam ter *gap* da ordem eV e seu *gap* é 74 meV. Portanto, deve ser válida a incorporação do *gap* HL como mais um parâmetro da RVB para avaliar o mecanismo da supercondutividade do K_3C_{60} .

Ainda sobre esta semelhança vamos usá-la para propor novos supercondutores de fulerenos a partir do K_3C_{60} . Nos supercondutores do tipo YBCO, os planos de CuO_4 são quadrados condensados com oxigênios intercalados entre os átomos de cobre: ...Cu—O ... Cu—O ... No entanto, quando estão faltando alguns átomos de oxigênio, a ressonância não-sincronizada se torna tão grande que permite a estabilização do estado supercondutor^{9,15}. Se ocorre um mecanismo similar no supercondutor K_3C_{60} , propomos então a realização de vacâncias como forma de favorecer a supercondutividade. A dificuldade seria então encontrar um parâmetro capaz de ser sensível a alguma representação do sistema K_3C_{60} com esta vacância. Como já foi comprovado pro YBCO¹⁵, escolhemos também o *gap* HL. Comprovamos este fato de forma animadora. Nossos cálculos com o cluster da célula unitária $K_{21}(C_{60})_{14}$, indicaram uma queda de 52 meV para 27 meV no *gap* HL quando realizamos uma vacância no sítio octaédrico. Este resultado pode indicar que uma melhora significativa na supercondutividade do K_3C_{60} pode ser feita removendo K_{oct} , causando um aumento na ressonância não-sincronizada.

A tabela 3 também ajuda a classificar os átomos de potássio de acordo com a RVB, como positivos, neutros e negativos. Todos os clusters os potássios tetraédricos têm a mesma carga atômica. Portanto não deve haver ressonância envolvendo estes átomos, em concordância com Pauling¹¹. Já os octaédricos apresentam sistematicamente três cargas diferentes. Este fato também está em concordância com Pauling¹¹, que prevê apenas os K_{oct} com estruturas ressonantes K^+ , K^0 e K^- . Pelo princípio de eletroneutralidade a proporção entre estas valências deve ser K^+ com 28%, K^0 com 44% e K^- com 28%. Encontramos no cluster $K_{38}(C_{60})_{23}$ a proporção de K^+ , K^0 e K^- de 25%, 50% e 25%, respectivamente, em bom acordo com as previsões de Pauling. Assim, a condução metálica deve envolver diretamente apenas os K_{oct} (K^+ , K^0 e K^-) e o C_{60} . Essa separação de cargas M^+ e M^- pode ocorrer em diferentes regiões do cristal e a grandes distâncias. O

mecanismo de supercondutividade ocorre envolvendo estas regiões com K_{oct} (K^+ , K^0 e K^-), pois este excesso de carga provoca mudanças nos raios dos átomos envolvidos e na presença da onda de fônon dá origem às regiões supercondutoras de crista e calha^{4d),9}.

Para caracterizar a contribuição dos K_{oct} e K_{tetr} para os orbitais de fronteira, a tabela 5 mostra os coeficientes dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para os sítios de potássio octaédrico e tetraédrico. Desejamos aferir que átomos de potássio contribuem mais para os orbitais HOMO e LUMO.

Tabela 5. Coeficientes dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para os potássios dos sítios octaédricos e tetraédricos no cluster da célula unitária $K_{21}(C_{60})_{14}$.

Orbital	K_{oct}^- (HOMO)	K_{oct}^0 (HOMO)	K_{oct}^+ (HOMO)	K_{tetr} (HOMO)	K_{oct}^- (LUMO)	K_{oct}^0 (LUMO)	K_{oct}^+ (LUMO)	K_{tetr} (LUMO)
S	0.40307	0.00000	0.00000	-0.02298	0.00000	0.24350	0.00000	-0.02256
PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.01737	0.01911	0.11997	0.00000	0.00918
PY	0.16269	0.00436	0.00000	-0.00346	0.00000	0.00000	0.00000	0.01502
PZ	0.16139	0.00000	0.01596	0.02456	0.00000	0.13306	-0.00328	-0.01993

Como já vimos nas propostas de Pauling, não há orbital metálico disponível para os K_{tetr} , e na tabela 5 fica evidente que estes contribuem pouco para os orbitais HOMO e LUMO. Este é mais um indicativo de que os átomos de K_{tetr} não têm participação direta com a ressonância envolvendo a troca de elétrons entre os potássios e o C_{60} . Por outro lado na tabela 5 vemos que os K_{oct} são os que mais contribuem entre os potássios para os orbitais HOMO e LUMO. Este é mais um argumento em favor da tese de que a condução metálica deve envolver os K_{oct} e os C_{60} . Notadamente entre os potássios octaédricos, o K_{oct}^- é o que mais contribui para o orbital HOMO. Já o orbital LUMO tem uma contribuição decisiva do K_{oct}^0 . Em ambos os casos os orbitais S parecem ser determinantes para essas características. Em se tratando de átomos de potássio, este resultado era esperado pois nos orbitais atômicos o orbital S é o orbital mais externo.

A título de comparação mostramos abaixo os resultados dos cálculos para os clusters construídos a partir da cristalografia de um artigo experimental de 1993 para o K_3C_{60} , também publicado na Nature^{10d)}. Os resultados de uma maneira geral não diferem muito dos anteriores. A tabela 5. traz estes resultados de *gap* HL e cargas atômicas.

Tabela 6. Gap *HOMO–LUMO* e distribuição de carga do potássio

Cluster	$K_{21}(C_{60})_{14}$	$K_{17}(C_{60})_9$	$K_{13}(C_{60})_9$	$K_{12}(C_{60})_4$
Gap (meV)	53	147	208	272
K^+	35%	45%	45%	40%
K^0	25%	22%	22%	40%
K^-	40%	33%	33%	20%
K_{tetr}	0,310	0,310	0,325	0,345

O gap HL para o cluster $K_{21}(C_{60})_{14}$ representando a célula unitária foi 53 meV e o obtido anteriormente foi de 52 meV (tabela 4), ou seja pouca diferença. Este fato consolida o modelo de cluster e os valores obtidos para o *gap* HL, ou seja, os valores obtidos devem ser confiáveis.

As distribuições de carga dos potássios mostradas na tabela 5 estão em concordância com as proporções obtidas anteriormente (tabela 4). As cargas dos potássios tetraédricos tiveram

valores próximos aos anteriores mostrados na tabela 4. Já os potássios dos sítios octaédricos mostraram-se com as três cargas, um cenário previsto pela RVB. Embora não termos encontrado para os K_{oct} do cluster $K_{21}(C_{60})_{14}$ cargas efetivamente negativas, pela interpretação das valências relativas, há presença do K^- . Já no cluster $K_{17}(C_{60})_9$ encontramos no potássio octaédrico central do cluster uma carga de -0,150 e nos demais clusters também encontramos potássios negativos. Por isto, potássios com carga atômica negativa não nos parece estranho, como acreditam alguns pesquisadores. Esta comparação entre os resultados da tabela 4 e da tabela 6, partindo de estruturas cristalográficas diferentes, reforça os resultados obtidos e neste momento não parecem ser fortuitos.

Repetimos a metodologia usada no K_3C_{60} para os demais sistemas A_3C_{60} da série (A = metais alcalinos). Começamos mostrando na tabela 7 a contribuição dos rubídios para os coeficientes dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. No caso do Rb_3C_{60} não contamos com artigos de Pauling sobre o assunto, sendo uma oportunidade de testarmos a RVB e os cálculos computacionais. Claro que outros cálculos de estrutura eletrônica foram realizados para estes sistemas e muitos deles estão citados nesta tese. De antemão esperamos para o Rb_3C_{60} um comportamento similar ao do K_3C_{60} . Por exemplo, entre os metais uma maior contribuição dos metais presentes nos sítios octaédricos aos orbitais de fronteira que definem o gap, em correspondência ao fenômeno supercondutor.

Tabela 7. Coeficientes dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* para os rubídios dos sítios octaédricos e tetraédricos no cluster da célula unitária $\text{Rb}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$.

Orbital	Rb_{oct}^- (HOMO)	Rb_{oct}^0 (HOMO)	Rb_{oct}^+ (HOMO)	Rb_{tetr} (HOMO)	Rb_{oct}^- (LUMO)	Rb_{oct}^0 (LUMO)	Rb_{oct}^+ (LUMO)	Rb_{tetr} (LUMO)
S	-0,32902	0,17358	-0,08626	-0,11478	0,03747	-0,26578	0,40703	0,03895
PX	0,10981	0,04930	0,12295	0,10122	0,14243	-0,12696	0,07699	0,00152
PY	-0,04219	0,15705	0,11198	0,07100	0,07260	-0,05883	0,03168	0,09619
PZ	0,23001	-0,14054	-0,04619	-0,00369	-0,01127	-0,08331	0,00237	-0,14193

Claramente as contribuições para os orbitais de saída de elétrons (elétrons de superfície) HOMO provêm dos rubídios octaédricos de valência negativa e neutra. Já os orbitais de chegada de elétrons (LUMO) são construídos predominantemente pelos metais de valência positiva e neutra. Este resultado é o esperado em sistemas químicos e concorda com as regras da RVB-Pauling. Mais adiante mostraremos os resultados para a análise de carga da série completa de fulerenos, incluindo os não-supercondutores e os supercondutores.

Seguindo os artigos publicados para o K_3C_{60} ^{11,13} apresentamos a tabela 7 com um resumo dos resultados dos cálculos DFT com o *gap* HL e as distribuições de cargas atômicas para os clusters representando a série completa de A_3C_{60} . Agora nosso objetivo é fazer uma analogia entre o K_3C_{60} , os demais A_3C_{60} e os dados experimentais. Lembramos como mostrado na Tabela 6, que nos supercondutores a diferença de energia HL é muito baixa em relação a sistemas convencionais.

Tabela 8. Gap *HOMO–LUMO* e distribuição de carga para A_{metal}

Cluster	$(C_{60})_{14}$	$Li_{21}(C_{60})_{14}$	$Na_{21}(C_{60})_{14}$	$K_{21}(C_{60})_{14}$	$Rb_{21}(C_{60})_{14}$	$Cs_{21}(C_{60})_{14}$
Gap (meV)	2196	146	140	52	35	24
A_{oct}^+	-	15%	7%	24%	31%	30%
A_{oct}^0	-	77%	53%	50%	46%	40%
A_{oct}^-	-	8%	38%	26%	23%	30%
A_{tet}	-	0.19	0.06	0.22	0.39	0.48

Primeiramente, vemos uma queda bruta de duas casas decimais do sistema fullerênico puro em relação aos supercondutores A_3C_{60} $A=K, Rb$ e Cs . Já para os sistemas A_3C_{60} $A=Li$ e Na o *gap* não atinge valores abaixo de 100 meV. Esse comportamento do *gap* HL separa os supercondutores A_3C_{60} $A=K, Rb$ e Cs dos que não apresentam supercondutividade A_3C_{60} $A=Li$ e Na . Esta separação entre os que são supercondutores também foi mostrada nas seções 3.1 à 3.3. De uma maneira geral, os resultados demonstram uma diminuição do *gap* HL ao longo da série dos fullerenos dopados. De fato as temperaturas críticas dos fullerenos aumentam do potássio ao cério, o que indica que o *gap* HL segue uma tendência inversa (quanto menor o *gap* HL maior a T_c). Vale ressaltar que as energias relacionadas ao fator ρ da equação 5, pertencem a mesma escala de energia do *gap* HL, e isto não deve ser coincidência.

Em relação as cargas atômicas dos metais podemos identificar questões relevantes para classificação dos supercondutores A_3C_{60} . Para A_3C_{60} $A=Li$ e Na as cargas atômicas dos sítios octaédricos discordam da proporção esperada para a RVB de 25%, 25% e 50%. Este fato junto com os apresentados nas seções 3.1 à 3.3, mostram que de acordo com a RVB, estes sistemas demonstram a impossibilidade de alcançarem o estado supercondutor da forma usual.

Para as cargas atômicas, finalmente vemos para estes fulerenos K_3C_{60} , Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} , um equilíbrio das porcentagens das três cargas segundo a RVB de Pauling nos três casos. Consideramos então verificado o outro postulado estabelecido ainda no capítulo 2, onde comparamos as cargas atômicas diretamente com os argumentos de Pauling sobre o princípio da eletroneutralidade e as regiões de crista e de calha de fônons. Talvez um fato deva ser salientado neste momento, o Cs_3C_{60} , o atual campeão de T_c (valor mais alto). As cargas neutras diminuíram na série do potássio para o céso, e as cargas M^- e M^0 ficaram com a mesma proporção, aparentemente bem definidas as regiões de interação elétron-fônon. Já os fulerenos com rubídio e céso comportam-se como o K_3C_{60} , tendo separações de cargas nos sítios octaédricos em concordância com os requisitos de Pauling para que o mecanismo RVB ocorra.

Realizando agora a vacância no sítio octaédrico do $Rb_{21}(C_{60})_{14}$ $Cs_{21}(C_{60})_{14}$ o gap HL em ambos os casos reduz (como avaliado para o $K_{21}(C_{60})_{14}$), respectivamente de 35 meV para 20 meV e de 24 meV para apenas 7meV. É pertinente observar também que o gap com vacância no caso do céso, como esperado na série, é menor. Neste sentido indicamos frente a estes resultados que se desenvolva um trabalho experimental que teste a temperatura crítica de fulerenos A_3C_{60} com vacância, ainda não observados na literatura. É nosso desejo ampliar todos estes cálculos e descrever toda a série A_2BC_{60} .

A tabela 9 traz os resultados dos cálculos dos clusters na série Li- C_{60} , Na- C_{60} , K- C_{60} , Rb- C_{60} e Cs- C_{60} feitos para cada sítio em separado. Buscamos estudar a possível dependência do gap HL com o sítio tratado e o metal presente.

Table 9. *Gap* HOMO–LUMO para os vários clusters representando os sítios octaédricos e tetraédricos

Cluster	C ₆₀	Li-C ₆₀	Na-C ₆₀	¹ K-C ₆₀	² K-C ₆₀	Rb-C ₆₀	Cs-C ₆₀
Tetr	5260	439	413	411	397	381	345
Oct	5250	331	306	302	299	293	278
T _{Cexp}	-	-	-	19	19	28	38

1. Referência 10 a)

2. Referência 10 d)

Mais uma vez é notável a diminuição do *gap* HL dos sistemas metal-fulereno em relação ao fulereno puro. Como mostra a tabela 8 os cálculos dos sítios em separado mostram que existe uma relação, ainda que qualitativa, entre a diminuição dos *gaps* HL e a T_c. Mais que uma coincidência, acreditamos que existe uma relação entre o *gap* HL e as temperaturas críticas. Também verificamos mais argumentos em favor da RVB em relação à diferenciação entre os sítios octaédricos e tetraédrico. Os sítios octaédricos possuem sempre um *gap* HL menor que os sítios tetraédricos (segundo Pauling os sítios octaédricos são os principais responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade). Já comparando os *gaps* HL apenas dos sítios octaédricos, repete-se a tendência da tabela 7. O *gap* HL diminui do Li ao Cs, onde a T_c aumenta. Notamos ainda na tabela 8 que as duas referências para o K₃C₆₀ dão praticamente os mesmos resultados, o que reforça mais uma vez a consistência dos argumentos desta tese.

Em relação às cargas atômicas não podemos identificar diferenciação de cargas por termos apenas um metal em cada cluster. Porém verificamos que a carga do potássio octaédrico é 0,210 e a do potássio tetraédrico é 0,340, o que significa que por ser mais positivo o A_{tetr}, este demonstra uma tendência mais convencional, tendo assim menos envolvimento com a supercondutividade.

Outra questão referente aos HOMO e LUMO que pode ser pertinente no estudo de supercondutores é a diferença de energia cinética orbital. Pela teoria BCS, a energia cinética para os elétrons no estado supercondutor é sempre menor que no estado normal. Esperamos então que os sistemas que tenham menores diferenças de energias cinéticas orbitais devam ser melhores supercondutores. Montamos a tabela 10 com o intuito de analisar sítio a sítio e verificar esta idéia. Simultaneamente poderemos observar se os sítios octaédricos são mais propícios a colaborar com a supercondutividade, tendo menores energias cinéticas orbitais.

Table 10. Diferença de energia cinética orbital entre os orbitais HOMO e LUMO para os vários clusters representando os sítios octaédricos e tetraédricos

Cluster	C ₆₀	Li-C ₆₀	Na-C ₆₀	K-C ₆₀	Rb-C ₆₀	Cs-C ₆₀
Tetr	2501	439	413	409	391	349
Oct	2538	321	306	292	285	278
T _{Cexp}	-	-	-	19	28	38

A tabela 10 traz claramente a dependência das energias cinéticas orbitais sempre menores para os sítios octaédricos e particularmente menores quando partimos do C₆₀ puro até o Cs-C₆₀.

Em complemento às tabelas 8-10, apresentamos na tabela 11 as cargas dos metais em cada sítio para a série completa A₃C₆₀. Acreditamos que as cargas entre os sítios no sistemas supercondutores devam ser diferentes e parecidas caso contrário.

Table 11. Diferença entre as cargas dos metais nos sítios octaédricos e tetraédricos

	C ₆₀	Li-C ₆₀	Na-C ₆₀	K-C ₆₀	Rb-C ₆₀	Cs-C ₆₀
Tetr	-	0,14	0,00	0,30	0,40	0,42
Oct	-	0,16	0,00	0,10	0,30	0,25
T _c	-	-	-	19 K	28K	37K

A tabela 11 comprova a conjectura de que as cargas semelhantes entre os metais nos sítios tetraédrico e octaédrico para o lítio e para o sódio são fortes indicativos de que estes não são supercondutores. Os demais, como são supercondutores, apresentam cargas diferentes em cada sítio. Ainda mais, o lítio é o único caso em que a carga do metal no sítio octaédrico é maior que no tetraédrico e o sódio o único caso em que a carga é zero. Sabemos inclusive que o Li₃C₆₀ além de não ser supercondutor também é difícil de ser sintetizado.

Seguindo a mesma análise sítio a sítio, verificamos a proposta teórica para o sistema de fulereno com césio na próxima tabela. Gostaríamos de lembrar que o efeito esperado para a combinação do césio com o índio nesse cristal hipotético, está relacionado com o argumento de Pauling, em que combinando átomos hipoeletrônicos e hipereletrônicos supercondutores, a tendência é uma T_c maior que estes em separado.

Table 12. Gap HL para os clusters de C₆₀ puro, com césio e na nova proposta com índio, representando os sítios tetraédricos e octaédricos

Cluster	C ₆₀	Cs-C ₆₀	In-C ₆₀
Tetr	5260	345	261
Oct	5250	278	-
T _{cexp}	0	38	-

Seguindo a tendência dos sistemas anteriores (a qual consideramos razoáveis), ocorre uma diminuição do *gap* HL para o sistema dopado com índio em relação ao fulereno com cério (atual recordista de T_c para os fulerenos com metais), o que nos indica que a nova dopagem com índio pode ser promissora. Para os clusters $Cs_{13}In_8C_{60}$ (todos os átomos de índio presentes em sítios tetraédricos), $Cs_{14}In_7(C_{60})_{14}$ (com um índio no sítio tetraédrico) e com uma vacância no cério $Cs_{19}In_1(C_{60})_{14}$, obtivemos respectivamente os *gaps* HL em meV de 18,5, 17,4 e 2. Em todos os casos os valores são menores que para o Cs_3C_{60} (24 meV) atual campeão de T_c para sistemas metal-fulereno.

Também comparamos a energia livre de Gibbs para a série dos fulerenos. Como foi dito na introdução, uma característica dos supercondutores é que a energia livre de Gibbs é menor para os elétrons no estado supercondutor. Acreditamos que a energia livre de Gibbs calculada por nós siga um comportamento semelhante. Além de estudarmos os sistemas entre si, comparamos os sítios tetraédricos e octaédricos. A energia livre de Gibbs diminui na série do C_{60} até o Cs_3C_{60} (que sabemos aumenta a T_c nessa mesma ordem) e também é sempre menor na série do C_{60} até o Cs_3C_{60} , para os sítios octaédricos e tetraédricos em separado.

Em acordo com os argumentos acima, acreditamos que seja razoável a idéia de relacionar os elétrons de valência com os elétrons que formam os pares de Cooper. Neste sentido uma teoria completa para a supercondutividade deve incluir a RVB de Pauling ou algo semelhante.

3.5 RVB, cálculo do *gap* HL e análise de carga atômica para os supercondutores YBCO, MgB_2 e $CsNbS_2$

A seguir mostramos os resultados inéditos obtidos para YBCO, MgB_2 e $CsNbS_2$. No caso do YBCO alguns trabalhos publicados anteriormente serviram de base para estudá-los novamente. O *gap* HL dos supercondutores YBCO, como publicado por Pavão e Rocha, é bastante sensível à

quantidade de oxigênio na amostra, o que é plenamente corroborado pelos dados experimentais. Já o fato do MgB_2 ser supercondutor a $T_c = 39\text{K}$ foi uma surpresa ao final do século XX, uma vez que este material já era conhecido há mais de 50 anos e nunca havia sido comentado nada sobre uma possível supercondutividade. Buscando aplicar a RVB para mais um supercondutor, escolhemos o CsNbS_2 por apresentar uma nova oportunidade de testar esta teoria associada aos cálculos computacionais. A tabela 13 traz os resultados para os três sistemas. Estes resultados foram gerados durante 1 ano e 6 meses de cálculos quase ininterruptos no período 2006-2007.

A tabela 13 apresenta resultados dos cálculos DFT e HF para o *gap* HL e as distribuições de cargas atômicas (optamos por usar as cargas de Mulliken) para diversos clusters. Mantivemos aqui a sugestão de que os sistemas tratados devam ter cargas diferenciadas para os metais diretamente ligados a supercondutividade e que o *gap* HL para os casos supercondutores em relação aos não-supercondutores seja bem mais baixo, ou mesmo da ordem de meV.

Tabela 13. Os resultados para sistemas YBCO, MgB₂, CsNbS₂, com os métodos utilizados, o *gap* HL e carga atômica.

System	Metodo	HL (meV)	M ⁻	M ⁰	M ⁺
YBa ₂ Cu ₁₆ H ₄₀ O ₂₀	HF	1877	100%	0%	0%
YBa ₂ Cu ₁₆ H ₄₀ O ₁₉	HF	94	25%	50%	25%
YBa ₂ Cu ₁₆ H ₁₀ O ₂₀	B3lyp	244	100%	0%	0%
YBa ₂ Cu ₁₆ H ₁₀ O ₁₉	B3lyp	76	15%	57%	28%
Mg ₁₄ B ₆	B3lyp	96	15%	0%	85%
Mg ₂₁ B ₁₂ H ₆₆	HF	21	28%	57%	15%
Mg ₂₈ B ₁₆ H ₅₂	HF	11	33%	33%	33%
Mg ₆₄ B ₁₉₂	B3lyp	23	25%	50%	25%
Cs ₁₂ Nb ₈ S ₄	B3lyp	93	25%	75%	0%
Cs ₁₆ Nb ₁₆ S ₃₂	B3lyp	98	50%	25%	25%
Cs ₈ Nb ₈ S ₁₆	B3lyp	88	50%	0%	50%
Cs ₈ Nb ₈ S ₁₆	B3lyp	38	50%	50%	0%
Cs ₅₄ Nb ₅₄ S ₁₀₈	B3lyp	37	44%	0%	56%
Cs ₂₁ Nb ₁₄ S ₈	B3lyp	3	28%	57%	15%

Os supercondutores YBCO confirmaram a queda do *gap* HL do sistema sem vacância para o sistema com vacância para ordem de meV, tanto com o método HF quanto para o método DFT. As cargas seguem os valores estimados por Pauling, em respeito às regiões de carga para cristas ou calhas dos supercondutores, aqui identificados com as cargas dos átomos de cobre.

Os resultados obtidos para o MgB_2 de uma maneira geral também tem *gap* HL da ordem de meV para todos os clusters e com os dois métodos: HF e DFT. A proporção das cargas do metal obedece a RVB. No caso, o metal é o magnésio, uma vez que as cargas dos boros são praticamente iguais. O melhor resultado (proporção de 25%, 50% e 25% para M^+ , M^0 e M^-) obtido foi para o maior cluster $\text{Mg}_{64}\text{B}_{192}$.

Para o supercondutor CsNbS_2 os resultados seguem os padrões anteriores e indicam *gaps* HL sempre da ordem de meV. As cargas atômicas variam para os átomos de nióbio e parece que os melhores resultados são para o cluster $\text{Cs}_{21}\text{Nb}_{14}\text{S}_8$.

Veremos agora os gráficos dos orbitais de fronteira para os sistemas YBCO, MgB_2 e CsNbS_2 . Seguindo a RVB estes orbitais devem ser proeminentemente formados pelos metais onde ocorrem as regiões das três cargas.

Para o sistema YBCO aguardamos diferenças significativas entre o caso sem vacância e o caso com vacância de oxigênio. Neste mesmo sentido, esperamos que os orbitais de fronteira sejam distribuídos em torno dos cobres de forma diferenciada na célula sem vacância e na célula com vacância. A figura 15 traz ilustrado o orbital HOMO e o LUMO para a célula sem vacância:

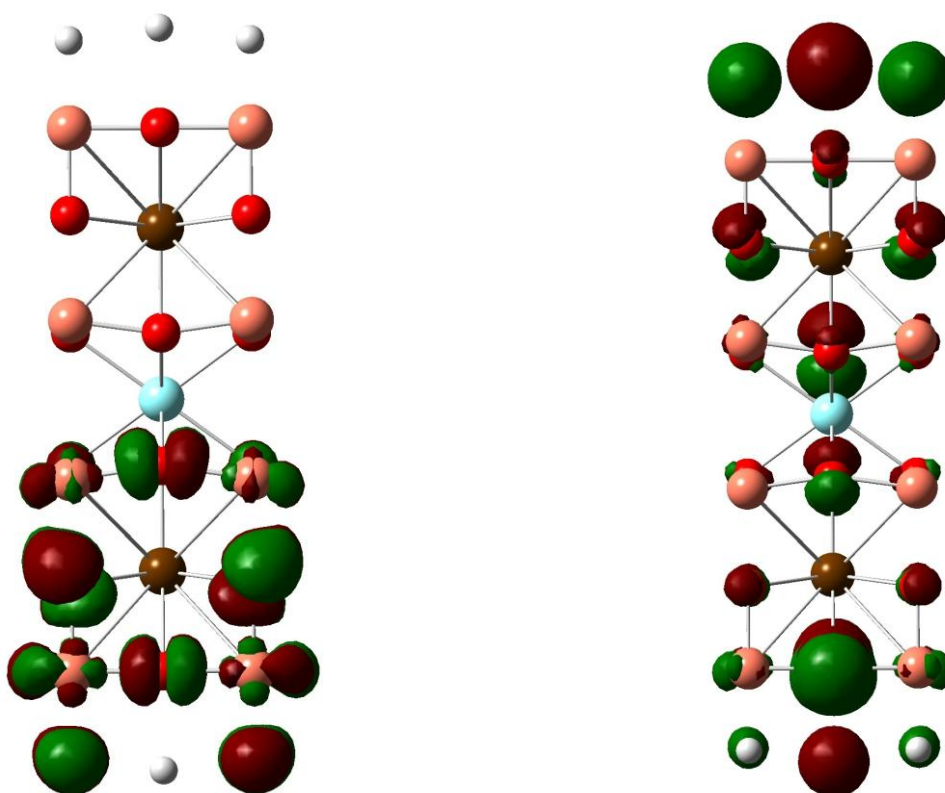


Figura 15. Os orbitais HOMO (direita) e LUMO (esquerda) para a célula unitária de YBCO.

A comparação do HOMO com o LUMO pode nos esclarecer na sequência, se a vacância causa alguma diferenciação dos cobres. Aparentemente o LUMO localiza-se em partes simétricas do cluster e principalmente nas partes superior e inferior. Vejamos agora se há alguma preferência dos orbitais de fronteira pelos átomos de cobre no cluster com vacância:

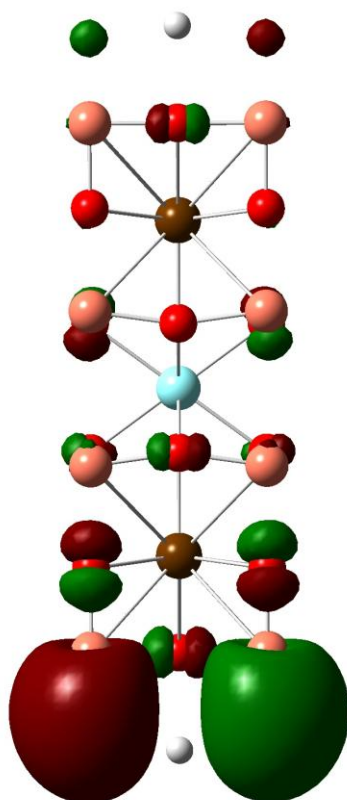


Figura 16. Os orbitais HOMO para a célula unitária de YBCO.

Em relação ao HOMO da célula sem vacância observamos que se localiza de forma mais distribuída na célula. Vejamos o LUMO no cluster com vacância,

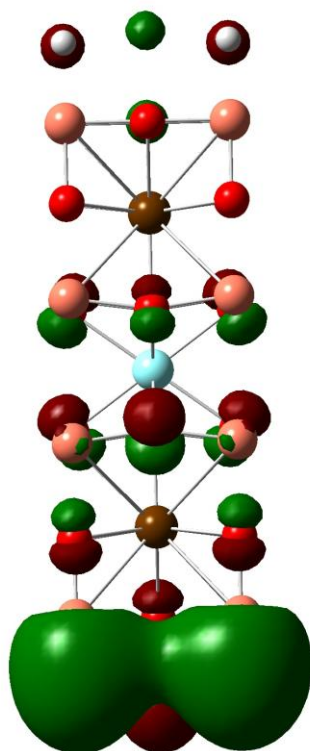


Figura 17. Os orbitais LUMO para a célula unitária de YBCO.

Podemos verificar que o LUMO agora se estende preferencialmente próximo do HOMO. Esta relação definitivamente diferente do sistema sem vacância pode estar relacionada com o pequeno *gap* HL para este cluster com vacância. Podemos especular que exista uma maior facilidade de transferência dos elétrons nesta estrutura, o que indicaria que o estado supercondutor estaria facilitado neste caso.

Vamos agora ver os gráficos dos orbitais HOMO e LUMO para o sistema MgB_2 . Inicialmente mostramos a representação do orbital HOMO no cluster da célula unitária Mg_{14}B_6 :

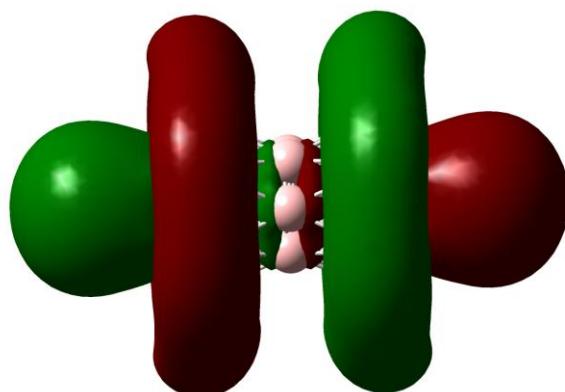


Figura 18. Ilustração do orbital HOMO para a célula unitária de MgB_2 . Ao centro vemos o desenho em rosa dos átomos de boro.

A predominância dos orbitais HOMO por todos os planos que contêm o magnésio parece corroborar com a idéia de que este metal é o responsável principal pela supercondutividade. Já os átomos de boro parecem fazer o papel de auxiliar a transferência de elétrons nos planos de magnésio. O que esperamos dos orbitais LUMO para o mesmo modelo de cluster pode ser visto em seguida:

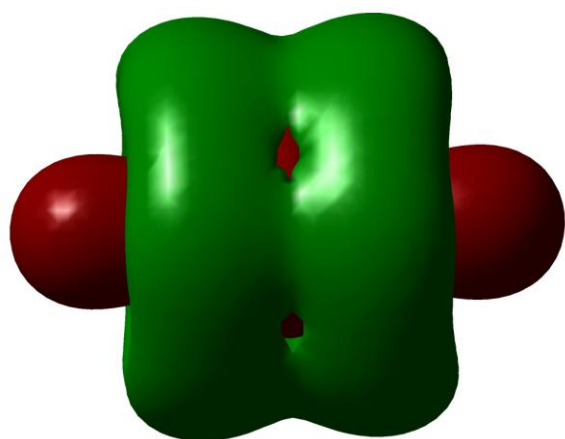


Figura 19. Os orbitais LUMO para a célula unitária de MgB_2 , onde vemos uma forte concentração ao centro do cluster.

O orbital LUMO parece se estabelecer principalmente na região dos átomos de boro, porém se estende por todo o cluster, sendo factível pensarmos que mais uma vez o boro faz um papel intermediário entre fornecedor de elétrons aos planos de magnésio e transportador de elétrons de um plano de magnésios a outro. Bem, como se sabe da literatura, existem algumas dúvidas quanto à existência de dois gaps supercondutores para este tipo de sistema. Talvez na origem deste problema estejam estas condições favoráveis ao transporte de elétrons em duas direções. Talvez um gap esteja relacionado com a passagem de elétrons entre dois planos de magnésio, favorecido pelo boro, e as transferências nos planos de magnésio propriamente dito.

Este derradeiro parágrafo sobre o MgB_2 serve apenas para destacarmos que, concomitantemente ao desenvolvimento dos trabalhos aqui mostrados, prestamos colaboração para com o desenvolvimento de uma dissertação de mestrado defendida por membro deste grupo. Atualmente colaboramos com uma tese de doutorado do mesmo em ciência de materiais. Parte do material da referida dissertação já se encontra confeccionado sob forma de artigo e submetido a publicação. São cálculos de carga atômica e diferenças de energias HL para sistemas supercondutores de altas temperaturas como o MgB_2 .

Vamos agora abordar o último caso CsNbS_2 . Mostramos como os orbitais de fronteira se localizam no cluster $\text{Cs}_{21}\text{Nb}_{14}\text{S}_8$, aqui poderemos mais uma vez revelar qual elemento seria o M^0 , M^+ e M^- .

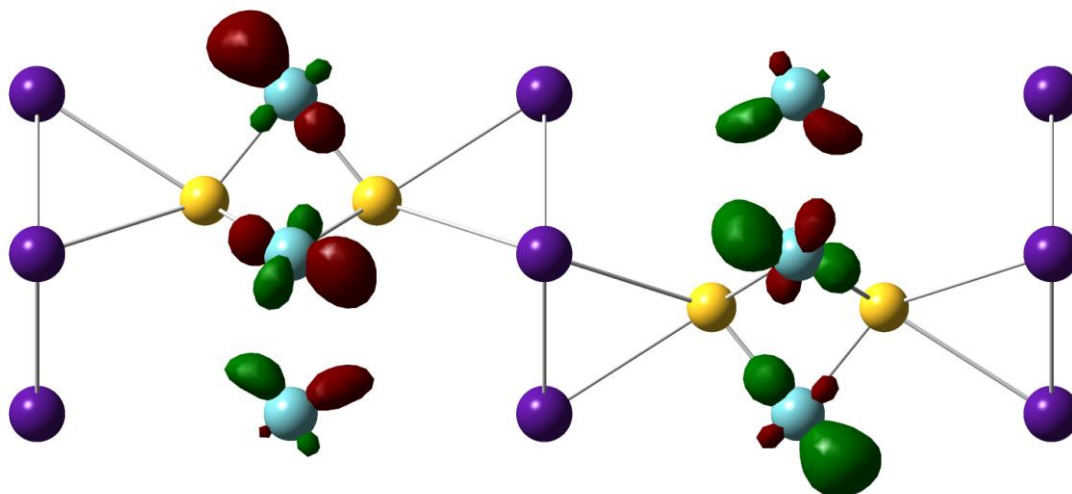


Figura 20. Os orbitais HOMO para a célula unitária de CsNbS_2 , lembrando que em azul escuro estão os césius, azul claro os nióbios e em amarelo os enxofres.

Os orbitais HOMO parecem concentrar-se nos átomos de nióbio, o que é o esperado em concordância com os dados da tabela 13, por estes apresentarem as cargas diferentes como preconiza Pauling. Agora vamos apresentar os resultados para o LUMO:

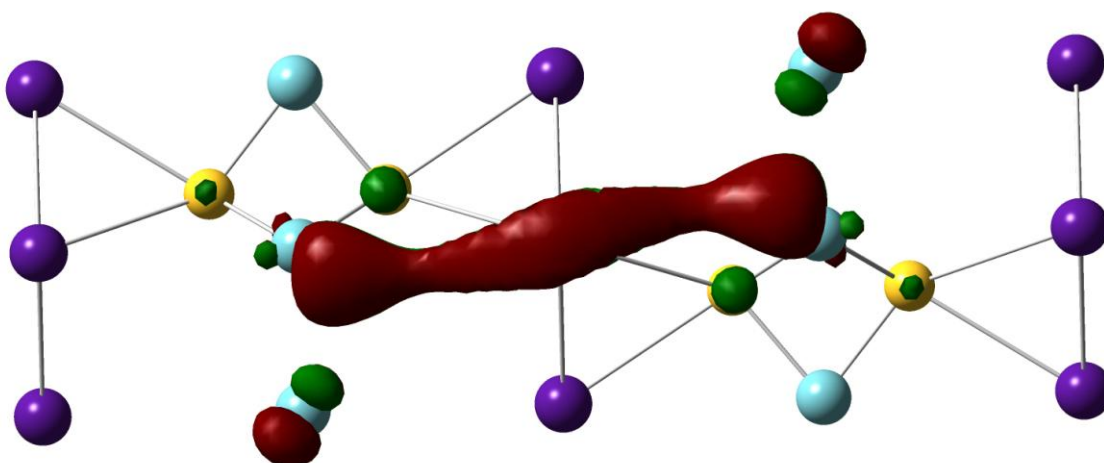


Figura 21. Os orbitais LUMO para a célula unitária de CsNbS_2 , lembrando que em azul escuro estão os césius, azul claro os nióbios e em amarelo os enxofres.

Este resultado ilustra de forma muito clara que o LUMO é também bastante correlacionado com os átomos de nióbios, que juntamente com o HOMO, podem estar nos dizendo que a diferença HL deve ser pequena (meV) e uma possível corrente supercondutora é factível neste tipo de material. Gostaríamos de frisar que nossa intenção aqui é apenas levantar questões e visões diferenciadas sobre as estruturas da matéria que revela supercondutividade a altas temperaturas, uma vez que a teoria BCS aparentemente não consegue estabelecer um modelo “fechado”.

A título de curiosidade, fizemos uma breve apreciação para o caso de 60 carbonos postos em linha reta como uma espécie de “nanofio de carbono”. O *gap* HL deste sistema de 60 carbonos deve apresentar alguma correlação com o modelo da partícula na caixa unidimensional, cuja energia é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento L da caixa.

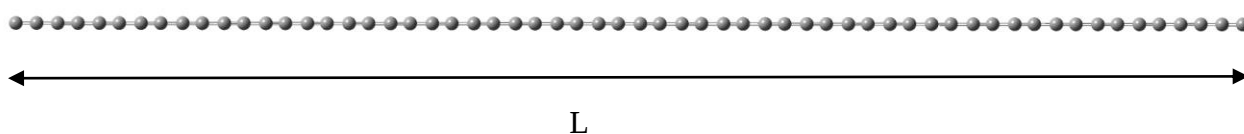


Figura 22. O sistema exótico de uma semi-reta formada por 60 carbonos

Usando a equação 10 vemos que para um valor de energia de meV devemos ter uma caixa com tamanho L entre $100 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$. Em nosso caso temos uma molécula com tamanho próximo destes valores, de aproximadamente $80 \text{ \AA}$. Acredita-se que os pares de Cooper têm um tamanho médio também entre $100 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$. O *gap* HL confirmou a previsão da energia da partícula na caixa e deu um valor perto de 2 meV . Em nossas considerações anteriores, todos os sistemas supercondutores apresentaram *gap* HL da ordem de meV. Suponha que o sistema dos 60 carbonos em linha reta represente um sistema que não apresenta supercondutividade. Como podemos explicar o *gap* HL calculado também sendo da ordem de meV? Para nós, o *gap* HL da ordem de meV deve ser uma propriedade dos sistemas supercondutores, mas não exclusiva a eles. Na

maioria dos sistemas conhecidos o gap HL é da ordem usual de eV, porém é possível encontrar “contra-exemplos”, como nosso nanofio hipotético com 60 carbonos em linha.

Abaixo nas figuras 23 e 24 temos a distribuição dos orbitais HOMO e LUMO nesta molécula de 60 carbonos formando uma semi-reta:

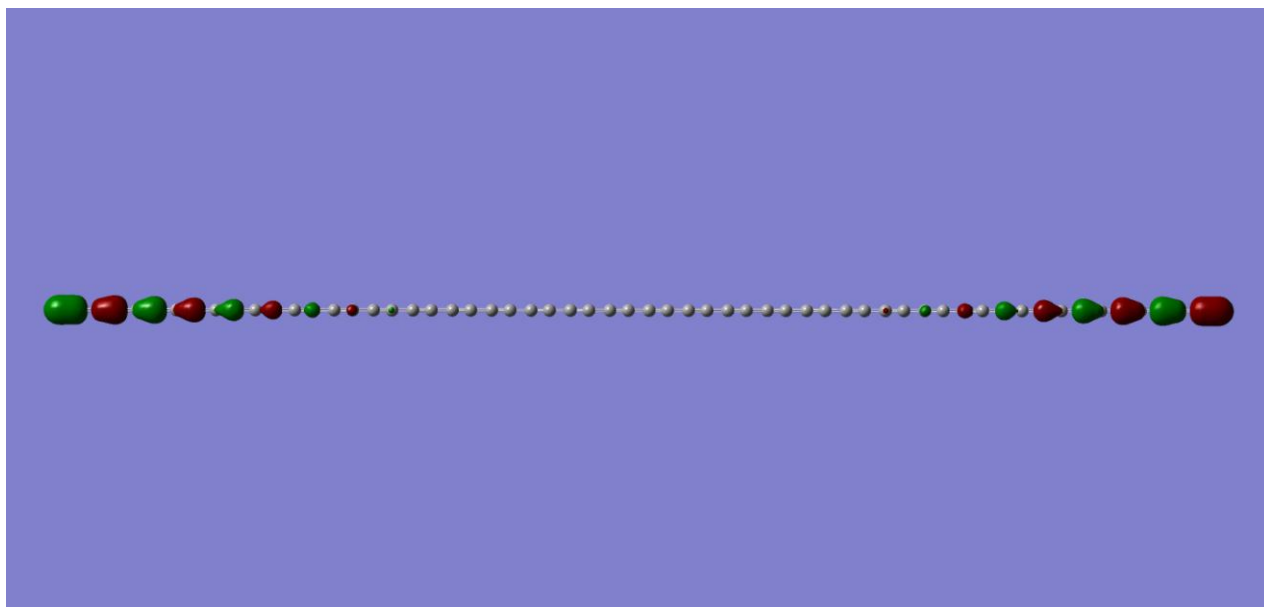


Figura 23. O orbital HOMO para o sistema exótico formado por 60 carbonos alinhados numa semi-reta

O HOMO claramente se posiciona nas extremidades do sistema e de forma simétrica. Abaixo mostramos a ilustração para o LUMO:

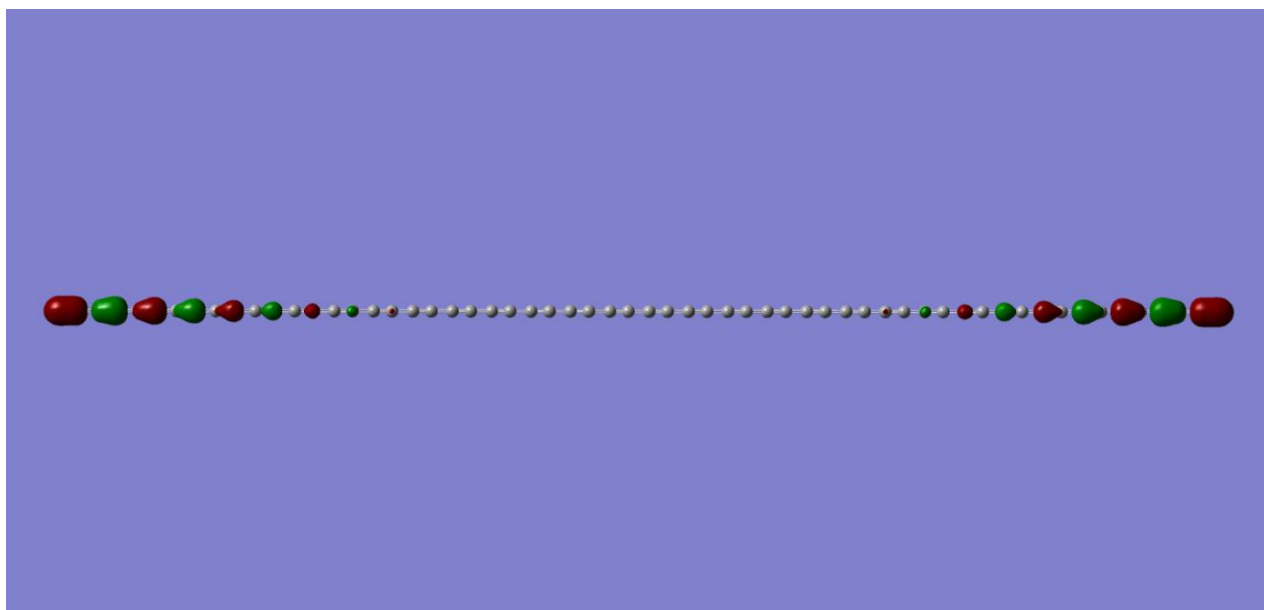


Figura 24. O orbital LUMO para o sistema exótico formado por 60 carbonos alinhados numa semi-reta

A figura 24 mostra que o LUMO está posicionado na proporção semelhante ao HOMO, nos átomos da extremidade e de forma a nos indagar da capacidade deste sistema transmitir uma corrente elétrica. Em comparação com o YBCO, MgB_2 e CsNbS_2 vemos uma semelhança. Quando o gap HL foi da ordem de meV os orbitais HOMO e LUMO tiveram distribuição espacial parecida.

Gostaríamos antes de finalizar o capítulo abordar uma construção didática que tentamos fazer para explicar melhor a relação entre as cargas atômicas e as valências metálicas previstas por Pauling. Os resultados a seguir são para o cluster de Li_4 utilizando dois modelos que se distinguem pelas funções de base utilizada para cada lítio. No primeiro modelo a função 3-21G para todos os átomos. A figura 25 ilustra as cargas atômicas obtidas com este modelo um.

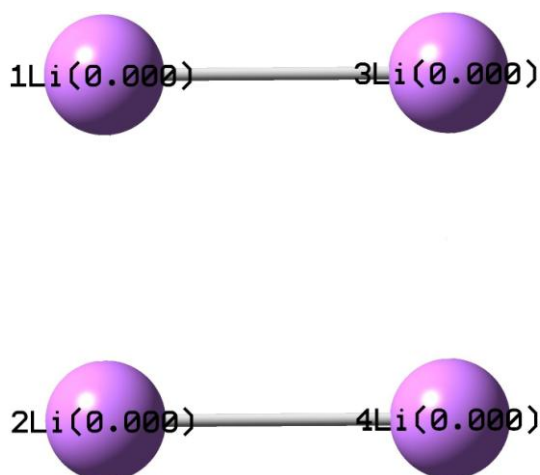


Figura 25. Os quatro átomos de lítio no cluster com as mesmas cargas atômicas

Neste resultado os quatro átomos de lítio evidenciam a ressonância sincronizada, o caso onde não há separação de cargas (estado isolante). A energia total calculada para este cluster foi - 21,6879 hartree.

Num segundo modelo tentamos considerar uma separação de cargas entre os átomos de lítio. Para isto usamos a 3-21G apenas para o lítio 1. Para os lítios 2 e 3 utilizamos esta função com um termo a menos (retiramos o último coeficiente). Para o lítio 4 utilizamos esta função (do lítio 2 e 3) retirando mais um termo (o penúltimo coeficiente da 3-21G). Buscamos com isto representar a situação em que o elétron se localiza no lítio 1, como na ressonância não-sincronizada. A figura 26 ilustra as cargas atômicas obtidas usando o segundo modelo pro Li_4 .

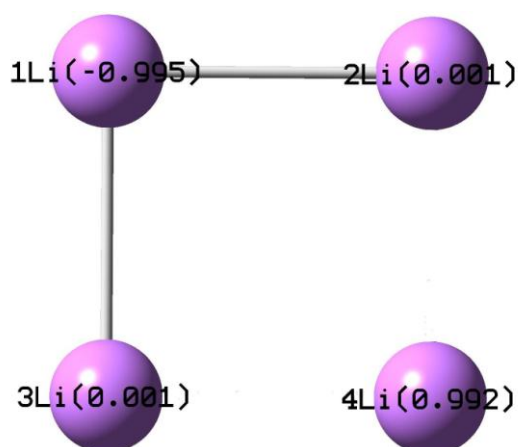


Figura 26. Os quatro átomos de lítio no cluster com cargas atômicas diferentes

Observamos que as cargas obtidas para o lítio 2 e para o lítio 3 são praticamente zero. À luz da RVB estes seriam os M^0 . Já o lítio 1 é o único de carga negativa por isto ele é o M^- (e neste caso a carga é muito próxima de -1). O lítio 4 tem a carga mais positiva, assim ele é o M^+ (no caso o valor positivo foi praticamente +1).

Este exemplo busca esclarecer a relação entre cargas atômicas e os estados M^0 , M^+ e M^- previstos por Pauling. A energia total calculada para este cluster foi -25,2722 hartree. Mais negativa em relação ao resultado mostrado anteriormente.

CAPÍTULO 4



4. Conclusão e Perspectivas

A RVB aplicada à série A_3C_{60} (A = metais alcalinos) confirmou as previsões de Pauling sobre a supercondutividade nestes sistemas. Primeiramente que a geometria e as características intrínsecas dos átomos envolvidos são fundamentais para compreensão da supercondutividade. Aplicamos a mesma metodologia de Pauling para o K_3C_{60} , no artigo de 1991, para analisar a série completa de fulerenos com metais alcalinos. Acreditamos que os resultados reforçam de maneira definitiva que Pauling conseguiu formular uma teoria que destaca a contribuição das ligações químicas, dos elementos químicos e as geometrias dos cristais para a supercondutividade. Chegamos a uma expressão particular para a T_c para esses fulerenos com resultados em muito boa concordância com os dados experimentais. Também partindo da metodologia de Pauling para o K_3C_{60} , encontramos um caráter iônico para os fulerenos de lítio e de sódio abaixo dos 50% que expõem a dificuldade de ocorrência de supercondutividade nestes sistemas. Para os sistemas Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} obtivemos respectivamente $v = 1,101$ e $v = 1,171$, que correspondem assim como no caso do K_3C_{60} a transferência normal de elétrons. Para estes supercondutores de rubídio e célio os caracteres iônicos são 50% e 54% respectivamente, demonstrando a tendência favorável à supercondutividade. Os cálculos computacionais confirmaram também de uma maneira geral que as previsões de Pauling para as distribuições de cargas no cristal, e chegamos a valores correspondentes de cargas atômicas (suas valências relativas). Já a análise dos sítios octaédricos mostra que estes são mais decisivos e atuantes no mecanismo da supercondutividade. Aplicando a RVB para os fulerenos dopados do tipo A_3C_{60} (A metal alcalino), obtivemos uma clara separação entre os sistemas que não apresentam supercondutividade C_{60} , Li_3C_{60} , Na_3C_{60} e os que são supercondutores K_3C_{60} , Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} . Para os supercondutores confirmamos as previsões do modelo RVB feitas por Pauling para o K_3C_{60} . Os resultados computacionais também são bastante coerentes tanto com estas previsões quanto com os dados experimentais. Nestes sistemas podemos identificar os três tipos de regiões de carga previstas por Pauling: M^- , M^0 e M^+ , nos sítios

octaédricos e a não separação de carga para os sítios tetraédricos. Com isto indicamos que estes átomos não participam diretamente da ressonância envolvendo os elétrons e o C_{60} . A condução elétrica envolve as interações entre os A_{oct} (A^+ , A^0 e A^-) e o C_{60} . Para o Li_3C_{60} e o Na_3C_{60} , que não apresentam supercondutividade a altas temperaturas, não encontramos uma distribuição de carga nos sítios octaédricos na proporção de 25%, 50% e 25%. Este fato ajuda a esclarecer por que nestes sistemas não é favorável o número de ressonâncias não-sincronizadas para uma supercondutividade.

Sugerimos baseados nos cálculos computacionais, que a supercondutividade no K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , Cs_3C_{60} pode ser favorecida realizando-se vacâncias nos sítios octaédricos e o caso bem instigante, propomos a dopagem com índio no Cs_3C_{60} , a fim de elevarmos a T_c dos atuais 38K para este sistema, baseados no fato do cério no caso ser hipereletrônico e o índio hipoeletrônico. O que aparentemente seria uma novidade experimental. Confirmamos a partir do abaixamento do *gap* HL que esta proposta pode ser viável. Os resultados termodinâmicos obtidos, embora iniciais, parecem agregar mais argumentos em relação as previsões de Pauling em relação a supercondutividade nestes fulerenos. Para os sistemas comparados, a energia livre de Gibbs diminui na mesma tendência entre o sítio tetraédrico e o sítio octaédrico, além de uma maneira geral, ser menor para os supercondutores de maior temperatura crítica. Estes resultados estão em bom acordo com os dados experimentais.

Trabalhados os YBCO, MgB_2 e $CsNbS_2$ chegamos a relações entre *gap* HL da ordem de meV e o estado supercondutor, além das proporções de cargas dos metais em conformidade com a RVB. Partimos de trabalhos anteriores, revalidamos o modelo de Pauling para supercondutores YBCO, agora expondo além da queda substancial do *gap* HL para o sistema com vacância e sem vacância, resultados sobre as três cargas dos metais de cobre. Esses resultados corroboram os anteriores e traz novas perspectivas de futuros trabalhos com outros sistemas do tipo YBCO.

Já os clusters de MgB_2 indicaram o magnésio como o pivô para a supercondutividade e uma janela se abre para avaliar se o boro tem um papel coadjuvante, mas fundamental para um

possível “dois-gap” neste sistema. Nestes também, os clusters trabalhados deram uma segurança de que a estrutura eletrônica nas condições do programa Gaussian parece estabelecer certos argumentos consistentes, como o gap HOMO-LUMO, distribuição de carga atômica e os coeficientes dos orbitais moleculares. O CsNbS₂ teve sua estrutura pioneiramente tratada aqui e indica-se fortemente que o nióbio faz a diferença na construção dos orbitais de fronteira e deve ser observado como o metal das três regiões de carga tão bem apresentadas por Pauling. Encontramos aproximadamente os padrões de carga previstos por Pauling de uma maneira genérica, o que parece revelar que a ressonância não-sincronizada ajuda a explicar condições que favorecem a supercondutividade. Obtivemos gaps HL também da ordem de meV, que como comentamos ao longo do texto, é a ordem de grandeza das energias dos processos que envolvem o estado supercondutor.

Com este trabalho tentamos contribuir para o desenvolvimento da teoria RVB, embora saibamos que muito pode ser feito como indicam as perspectivas abaixo:

- Testar o efeito Meissner através dos cálculos DFT incluindo o efeito de campo magnético. Acreditamos que o *gap* HL, por exemplo, deve aumentar, o que representaria a quebra dos pares de Cooper. A distribuição de carga também deve ser alterada de forma a indicar dificuldade de ocorrer a ressonância não-sincronizada, desfavorecendo também a supercondutividade.
- Realizar mais cálculos computacionais para os sistemas do tipo A₂BC₆₀ (por exemplo A=Cs e B=Rb)
- Verificar através dos cálculos outras dopagens que possam aumentar a T_c dos sistemas do tipo A₂BC₆₀, pelos argumentos de Pauling de 1968, de 1987 e de 1991.
- Estender o modelo RVB para outros sistemas do tipo M₃C₆₀ (por exemplo M=NH₃)
- Aperfeiçoar o cálculo da temperatura crítica para demais materiais supercondutores, testando a inclusão de novos parâmetros como eletronegatividade.

- Publicação dos novos resultados se possível em revistas de variadas áreas ou subáreas, como revistas específicas de supercondutividade, revistas de ciência de materiais, revistas de química quântica teórica e computacional
- Manter as parcerias com o CENAPAD-Campinas e o DQF, sendo uma profícua colaboração há quase 10 anos, sendo até nosso desejo aprofundar estes enlaces.
- Realizar cálculos vibracionais, reproduzindo os já publicados por Tanaka e ampliar para demais sistemas tratados nesta tese e os níveis de espectroscopia, visando correlações com os mecanismos RVB para supercondutores
- Buscar colaborações com demais grupos teóricos, agregando valores as pesquisas já realizadas. Testar todos os sistemas já trabalhados em outros níveis de cálculo (estados excitados, full CI, etc), utilizando inclusive diferentes programas além do Gaussian.
- Buscar colaborações para o estudo das equações de Ginzburg – Landau para supercondutores.
- Buscar colaborações para realizarmos cálculos utilizando teoria de bandas para os sistemas supercondutores. Observando a compatibilidade com a RVB.
- Atrair colaborações com grupos experimentais e realizar testes com novos sistemas propostos. Isto é factível, tendo em vista os numerosos avanços obtidos em síntese de novos materiais.
- Buscar colaborações para utilizarmos teorias matemáticas no estudo de supercondutores.

REFERÊNCIAS

- [1] Onnes, H.K.; Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, (119-120-122) (1911).
- [2] Abrikosov, A.; Zh. Eksperim. I Teor. Fiz., 32, 1442 (1957).
- [3] Ginsburg, V.L.; Fortschr. Physik 1, 101 (1953).
- [4] (a) Pauling, L.; Nature (London) 61, 1019 (1948). (b) Pauling, L.; Proc. R. Soc. London Ser. A 196 (1949) 343. (c) Pauling, L.; Sol. State Chem. 54 (1984) 297 (d) Pauling, L.; *P.N.A.S.*, 60, 59(1968). (e) Pauling, L.; J. Amer. Chem. Soc., 69, 542 (1947). Pauling, L.; Acta Cryst., B 24, 5 (1968). Pauling, L.; Proc. R. Soc. London Ser. A 379, 207 (1981). Pauling, L.; Patent Application 07/626, 723 (1990), USA. Pauling, L Patent 5158588 (1992), USA.
- [5] Meissner, W.; Ochsenfeld, R.; Naturwiss, 21, 787 (1933).
- [6] Ginsburg, V.L.; Landau, L.D.; Zh. Eksperim. I Teor. Fiz., 20, 1064 (1950).
- [7] Bardeen, J.; Cooper, L.N.; Schrieffer, J.R.; Phys. Rev., 108, 1175 (1957).
- [8] Bednorz, J.G.; Mueller, K.A.; Zeitschrift fur Physik B, 64(2), 189 (1986).
- [9] Pauling, L.; Phys. Rev. Let., 59 (2), 225(1987).
- [10] a) Holczer, K.; Klein, O.; Huang, S.M.; Kaner, R.B.; Fu, K.J.; Whetten, R.L.; Deiderich, F.; Science 252, 1154 (1991). b) Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R.; Nature 350, 600 (1991). c) Palstra, T. T. M.; Nature Materials; 7, 350 (2008). d) Rosseinsky, M.J.; Murphy, D.W.; Fleming, R.M.; Zhou, O.; Nature; 364, 425 (1993).
- [11] Pauling, L.; Proc. Nat. Acad. Sci. USA 88, 9208 (1991).
- [12] Bastos, C.C.; Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M.; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 177, 225 (2006).
- [13] Bastos, C.C.; Pavão, A.C.; Int. J. Quantum Chem. 110, 2093 (2010).

- [14] Pavão, A.C.; Bastos, C.C.; Ferreira, J.V.; Journal of the Brazilian Chemical Society 19, 305 (2008).
- [15] Paiva, G.S.; Pavão, A.C.; Bastos, C.C.; Pavão, A.C.; Physics Uspekhi 180, 218 (2010).
- [16] Paiva, G.S.; Pavão, A.C.; Bastos, C.C.; Journal of Geophysical Research 114, D03205 (2009).
- [17] Paiva, G.S.; Bastos, C.C.; Pavão, A.C.; (a) Ciência Hoje 43, 17 (2009). (b) Ciência Hoje 45 (269), 28 (2010).
- [18] Paiva, G.S.; Bastos, C.C.; Pavão, A.C.; Journal of Geophysical Research 116, D07205 (2011).
- [19] Aguiar, J.A.; Ferreira, J.M.; De Melo, M.T.; Schettini, C.; Schneider, F.; Barbosa, M.V.S.; De Melo, L.R.M.; Pavão, A.C.; Vanruitenbeek, J.M.; J. Mag. Mat. 104, 547 (1992).
- [20] Aguiar, J.A.; Ramos, A.S.; Cabral, L.R.E.; Barbosa, M.V.; Awana, V.P.S.; Ferreira, J.M.; Pavão, A.C.; Chavira, E.; Kurmaev, E.Z.; J. Phys. - Condensed Matter, 8, 10545 (1996).
- [21] Pavão, A.C.; Taft, C.A.; Guimarães, T.C.F.; Leão, M.B.C.; Mohallem, J.R.; Lester, W.A.; J. Phys. Chem. A 105, 5 (2001).
- [22] Rocha, J.A.M.R.; Pavão, A.C.; Physica C 411, 148 (2004).
- [23] Paiva, G.S.; Pavão, A.C.; Vasconcelos, E.A.; Mendes Jr., O.; Silva Jr., E.F.; Phys. Rev. Lett. 98, 048501-1 – 048501-4(2007).
- [24] Pavão, A.C.; Da Silva, J.B.P.; Chem. Solids 50, 669 (1989).
- [25] Pavão, A.C.; Santos, J.R.S.; Taft, C.A.; Molecular Simulation 35(4), 287 (2009).
- [26] a) Tanaka, J.; Physica C, 150, 445 (2006). b) Tanaka, J.; Physica C 194, 463 (2007).
- [27] Larsson, S.; Int. J. Quantum Chem. 90, 1457 (2002).
- [28] Wu, M.K.; Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [29] Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J.; Nature 410, 63 (2001).
- [30] Chen, B.H.; Eichhorn, B.; Peng, J.; Greene, L.; J. Solid State Chem., 103, 307 (1993).
- [31] Mazin, I.I.; Dolgov, O.V.; Golubov, A.; Shulga, S.V.; Phys. Rev. B 43(1), 538 (1993).

- [32] Els, G.; Lemmens, P.; van Loosdrecht, P.H.M.; Guntherodt, G.; Lang, H.P.; Geiser-Thommen, V.; Guntherodt, H.J.; *Physica C* 307, 79 (1998).
- [33] Viana, J.D.M.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – Simulação Computacional*, Ed. Livraria da Física, São Paulo-SP, 2004.
- [34] Hohenberg, P.; Kohm, W.; *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [35] Volsko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200 (1980).
- [36] Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B* 54, 16533 (1996).
- [37] Adamo, C.; Barone, V.; *J. Chem. Phys.* 108, 664 (1998).
- [38] Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* 38, 3098, (1988).
- [39] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [40] Adamo, C.; Barone, V. J.; *Chem. Phys. J. Chem. Phys.* 116, 5933 (2002).
- [41] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [42] Becke, A. D. J.; *Chem. Phys.* 104, 1040 (1996).
- [43] Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [44] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [45] Frish, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheesman, J. R.; Montgomery JR.; J. A., Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; AL-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.;

- Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [46] Proynov, E. I.; Vela, A.; Salahub, D. R.; Chemical Physics Letters 230, 419 (1994).
- [47] Perdew, P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P.; Phys. Rev. Lett. 82, 12, 2544 (1999).
- [48] Becke, A.D.; J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [49] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [50] Hay, P.J.; Wadt, W.R.; J. Chem. Phys. 82, 299 (1985).

ANEXOS

Trabalhos paralelos

Paralelamente ao tema desta tese, realizamos com êxito outros trabalhos que acreditamos demonstrar a polivalência da formação no doutorado. O primeiro trabalho refere-se à Química de Quarks onde complementamos estudos anteriores do período do mestrado, e idéias genuínas do professor Pavão que ainda não haviam sido colocadas nos anais da literatura internacional especializada. Trouxemos novos cálculos de sistemas atômicos de sódio com carga nuclear fracionária e uma fórmula analítica para a energia eletrônica total de átomos em função do número atômico, como se fosse uma pequena modificação da fórmula de Bohr¹⁴. Ajudamos a estruturar um modelo teórico para um fenômeno atmosférico raro denominado de “*ball-lightning*”, uma vez que obteve-se com êxito a parte experimental²³. Este modelo encontra-se publicado no periódico *Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN)*, com o título “*Energy density Calculations of the silicon ball-lightning-like luminous balls*”¹⁵, tendo recebido um comentário do editor (também anexado). O trabalho experimental teve muita repercussão na comunidade científica e na mídia internacional, o que gerou posteriormente uma peça musical semi-instrumental intitulada *Ball Lightning*, uma homenagem ao grupo do professor Pavão e seus colaboradores, que agora encontra-se presente num documentário do canal de TV *National Geographic*, intitulado *Lightning Chasers*. Aqui agradecemos a equipe: Manfred Christ e Klaus Auster.

Outro trabalho, que teve inclusive uma certa repercussão na revista *Ciência Hoje* e que contou com nossa participação, foi um modelo teórico que descreve outro fenômeno atmosférico raro chamado *Terrestrial Gama Ray Flashes*, ou abreviadamente TGF's^{16,17}. Conseguimos chegar a resultados bem compatíveis com os dados colhidos experimentalmente por satélites da NASA, explicamos que grande parte desse fenômeno se dá quando múons negativos vindo do espaço no sentido do planeta Terra, são freados sob uma nuvem que acaba de emitir um raio. O campo elétrico em cima da nuvem seria suficiente para parar uma quantidade desses múons que assim ejetariam isotropicamente elétrons. Ocorreu algo inédito conosco, dois autores (inclusive citados

por nós neste trabalho) escreveram um artigo em que questionam nosso trabalho, expondo que os resultados ainda careciam de maiores explicações. Prontamente, sob a liderança do professor Pavão, o trabalho foi recolocado, levando em conta algumas novas aproximações para os cálculos, e publicado na mesma revista¹⁸ em 2011.

Encerrando as considerações gerais, gostaria de fazer um breve comentário sobre a gravação do programa Globo Ciência, da TV Globo. Ainda durante a graduação no ano de 2003, cursamos a pioneira disciplina intitulada Divulgação Científica, idealizada e ministrada pelo professor Antonio Pavão. Nesta oportunidade deveríamos propor alguma atividade pública de divulgação científica, e como havia escrito cerca de 10 cordéis, passamos a escrever sobre temas e biografias científicas. Atualmente com mais de 300 títulos elaborados, um deles (o de número 41), é uma pequena biografia de Linus Pauling. Assim, o professor Pavão nos convidou para mostrar este cordel, agora musicado (uma vez que o autor desta tese já encontra-se registrado como músico na Ordem dos Músicos do Brasil), para o programa Globo Ciência do dia 21 de maio de 2011, especial sobre Linus Pauling. Agradecemos a equipe e ao repórter Alexandre Henderson.

O ultimo artigo está aceito para publicação no JBCS (Journal of the Brazilian Chemical Society):

Início da mensagem encaminhada

De: office@jbcs.sbq.org.br

Data: 13 de abril de 2012 15:24:51 GMT-04:00

Para: pavao@ufpe.br

Assunto: [JBCS] - 621/11V2

REF.:621/11V2ToProf.Pavao,AntonioCarlosUFPERecife,PE

I am pleased to inform you that your paper "Unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state" [REF.: 621/11V2] has been accepted for publication.

Editor'sComments:

The revised version of the manuscript has been accepted for publication in JBCS.

Regards

José Walkimar Carneiro - - JBCS Editor

Electronic Structure of Fractionally Nuclear Charged Atoms

Antonio C. Pavão, Cristiano C. Bastos and Joacy V. Ferreira*

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brazil

Diferentes propriedades da química de quarks são estudadas por cálculos *ab initio* Hartree-Fock em átomos com carga nuclear fracionária. Os estados fundamental e excitado de átomos de sódio com quarks ligados ao núcleo são obtidos usando cálculos de interação de configuração. Este estudo sugere que a transição eletrônica ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ no sódio pode ser usada como guia para observação de quarks não confinados. A variação da energia de ligação eletrônica com a carga nuclear para a série isoeletrônica de átomos com carga nuclear fracionária $A^{\pm 2/3}$ e $A^{\pm 1/3}$ ($A = \text{H, Li, Na, P and Ca}$) foi analisada. Os cálculos apresentados sugerem, que os quarks não confinados preferem se ligar a núcleos pesados, e que o par quark-antiquark poderia ser estabilizado na presença da matéria atômica.

Different properties of quark chemistry are studied by performing accurate *ab initio* Hartree-Fock calculations on fractionally nuclear charged atoms. Ground and first excited states of sodium atoms with quarks attached to the nucleus are obtained using CI calculations. It is suggested that the sodium ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ electronic transition can be used as a guide in searching for unconfined quarks. Also, the variation of the binding electronic energy with nuclear charge in the isoelectronic series of fractionally nuclear charged atoms $A^{\pm 2/3}$ and $A^{\pm 1/3}$ ($A = \text{H, Li, Na, P and Ca}$) is analyzed. The present calculations suggest that unconfined colored particles have large appetite for heavy nuclei and that quark-antiquark pairs could be stabilized in presence of the atomic matter.

Keywords: *ab initio* calculations, fractionally nuclear charged atoms, quark chemistry

Introduction

Quantum chromodynamics (QCD) gives a correct phenomenological description of the strong and electroweak interactions, however experimental evidence for quarks is only indirect, being obtained from the properties of hadrons.¹ There are theoretical and experimental evidence that particles having color cannot exist as free entities, but are confined to the interior of hadrons. Although no laboratory experiment has so far liberated a quark from a nucleon, this is not a statement that unconfined quarks do not exist in a stable matter. There may be, e.g., a tiny concentration of primordial quarks that have not found their partners in the expanding Big Bang universe.² Several experiments have been carried out to look for unconfined quark in matter.²⁻⁹ In these search quark experiments, it is important to know the behavior of unconfined quarks in the stable matter, that is, the so-called *quark chemistry*.² By applying quantum mechanics to describe the interaction of a $\pm 1/3e$ or $\pm 2/3e$ electrical charge with the atomic matter,

it is possible to get some useful information on this quark chemistry. In addition, there is the inherent interest to study these exotic systems, which poses new and stimulating questions in computational quantum chemistry.

The hypothesis of unconfined quarks raises the question of where they reside in the real world. A conjecture is that the quark is surrounded by an electron cloud interacting with atoms and molecules or crystals.^{2,9-12} Another possibility is that quarks will absorb baryons from ordinary matter forming quark nucleon complexes.² In this case, atoms with fractionally nuclear charge can be formed.^{2,3,5,11,12} Indeed, it is argued that unconfined quarks must have large nuclear appetite,¹⁰ which may be a reason to consider them as being associated with nuclei. The fractional quark charge in the nucleus of an atom modifies their electronic structure and an appropriated spectroscopic technique should be able to detect this change and assign transitions between quark-atom energy levels. In this paper, the ${}^2\text{P} \rightarrow {}^2\text{S}$ electronic transition (the D yellow sodium lines) is used as a guide in searching anomalous electronic transitions due to the presence of quarks attached to the nucleus. Total energy calculations of the fractionally nuclear charged H, Li, Na,

*e-mail: joacy@ufpe.br

P and Ca atoms indicate that quarks prefer to be bound with nucleus of heavy atoms. The variation of the binding energy with the nuclear charge and some other aspects of the quark chemistry are also discussed in results and discussions section.

Computational Details

Electronic structure calculations of fractionally nuclear charge atoms requires an appropriated choice of wavefunctions in order to take into account the peculiarities of these exotic systems. Here we use the generator coordinate method¹³ to design new basis set for the atomic systems. We maintain the 6-311G set of contracted basis in internal regions and include diffuse¹⁴ and polarization¹⁵ functions in external regions. In sodium case the purpose is to reproduce exactly the first D line (5896 Å). Electronic correlation effects are included by performing configuration interaction (CI) calculations with single, double, triple and quadruple excitations. For calculation of electronic transitions, where we consider differences in total energy, the so-called differential correlation effects are considered. The GAUSSIAN 98 program is used in all calculations.¹⁶

Results and Discussions

Total energies for the systems $\text{Na}^{+2/3}$, $\text{Na}^{+1/3}$, Na , $\text{Na}^{-1/3}$ and $\text{Na}^{-2/3}$ are given in Table 1. The fractional ionic charges in these systems reflect the quark (or antiquark) $\pm 1/3e$ or $\pm 2/3e$ charge added to the sodium nuclei. Each system contains 11 electrons and corresponds to a bound state.

Table 1. Total energy and $^2\text{P} \rightarrow ^2\text{S}$ transition for sodium and quark-sodium systems

Z	State ^2S (a.u.)	State ^2P (a.u.)	$^2\text{P} \rightarrow ^2\text{S}$ transition (Å)
11.666	-185.7585139	-189.3493139	3453
11.333	-173.2188732	-174.7132732	4411
11.000	-161.1172950	-163.2200950	5896
10.666	-149.4535019	-150.9479019	8297
10.333	-138.2260326	-139.2148326	12539

CI calculations of the $^2\text{P} \rightarrow ^2\text{S}$ electronic transition yield a wavelength of 5896 Å, which reproduces exactly the first sodium D line and is 6 Å away from the second yellow line, *i.e.*, an error about 0.1% (as relativistic effects such as spin-orbit coupling are not included in the calculations, only one transition energy is obtained). The accurate wavelengths calculated here can be a guide in search-for-quarks spectroscopic experiments. For example, the D line of the $\text{Na}^{+1/3}$ system lies in the violet region (4411 Å) and the

observance of this line would be indication of a $+1/3$ -quark attached to the nucleus.

Table 1 shows that the wavelength increases by decreasing the nuclear charge, indicating that the energy levels of the same principal quantum number (3s, 3p, 3d) approach each other for the negative $\text{Na}^{-1/3}$ and $\text{Na}^{-2/3}$ systems. Table 1 also shows that the variation of total energy is larger for the positive quark as compared to the corresponding negative quark. This is consistent with the fact that the total binding energy varies as $E = -kZ^\alpha$ (Z is the total nuclear charge, not just the number of protons) with $\alpha \geq 2$ (for Hydrogen $\alpha = 2$). Considering electronic binding energy for atoms from $Z = 1$ to 20, including $Z \pm 1/3$ and $Z \pm 2/3$ nuclei, we obtain $\alpha = 2.39$ (Figure 1).

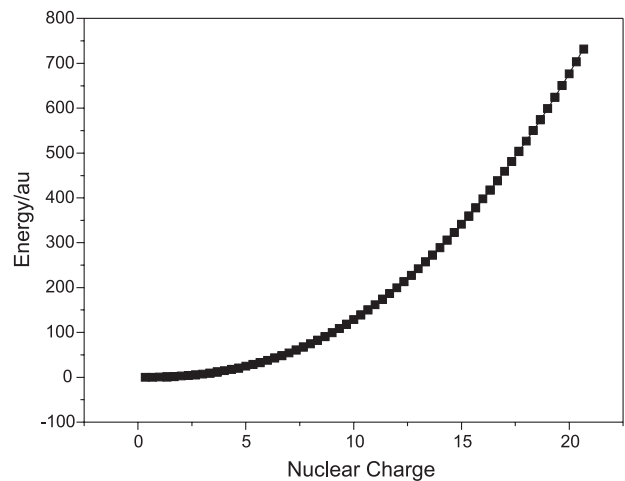


Figure 1. Electronic binding energy versus nuclear charge.

There are other consequences of the nonlinear dependence of the binding energy with the nuclear charge. In QCD, the vacuum state can be described as the lowest energy condensate state of gluons and quark-antiquark pairs. A primary creation process occurs when a quark-antiquark pair is produced by a gluon:



As the pair separates and becomes energetically favorable, another pair is created. This process goes until the hadron limit, where quarks are confined. When the mean separation between these particles exceeds the hadron limit, quarks are free. In this circumstance, if atomic matter is present we can consider formation of quark atoms according the equation:



where A is a neutral atom, Aq and A $\bar{q}$ are fractionally nuclear

charged atoms with opposite ion charge. Considering the Z^α dependence, the reaction for the Aq and $A\bar{q}$ formation (equation 2) will be an exothermic process. Here we are neglecting the color interaction, which overwhelms all the energies considered here. However, our purpose is to analyze only the atom-quark electronic interaction and consequences of the Z non-linear dependence of binding energy. Table 2 shows the amount of energy liberated (ΔE) when the quark-antiquark pair interacts with H, Li, Na, P and Ca atoms.

Table 2. Energy released in equation 2 for different atoms

System	ΔE (eV) u, $\bar{u}$	ΔE (eV) d, $\bar{d}$
H	-12.09	-3.02
Li	-25.90	-6.56
Na	-47.65	-11.91
P	-54.51	-13.63
Ca	-66.07	-14.23

We can observe that ΔE increases from Hydrogen to Calcium. Then, more energy is released as the nuclear charge is increased, indicating that quarks prefer to bound with nuclei of heavy atoms, in agreement with predictions of De Rújula *et al.*¹⁰ Another consequence of the negative signal of ΔE is that atomic matter stabilizes the quark-antiquark pair in relation to the condensate gluon state, which favors the hadron formation process.

Conclusions

The electronic structure of fractionally nuclear charged atoms is investigated using CI calculations. Even though more sophisticated calculation could affect the present numerical results and interpretations, our calculated ${}^2P \rightarrow {}^2S$ electronic transition for quark-sodium atoms illustrates how usual methods of quantum chemistry can be useful in searching for unconfined quarks. In addition, the electronic energy calculations of fractionally nuclear charged atoms produce new information on the interaction of quarks with the atomic matter, not generally considered by researchers in this area. Our results suggest the possibility that unconfined quarks have preference for heavy nuclei and that quark-antiquark pairs could be stabilized in the interaction with the atomic matter.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Professor Ricardo Ferreira for his incentive to continue our research

on exotic systems. The financial support is from CNPq and CAPES Brazilian agencies.

References

1. Nambu, Y.; *Quarks*; Word Scientific: Philadelphia, PA, 1985.
2. Lackner, K. S.; Zweig, G.; *Phys. Rev. D* **1983**, 28, 1671.
3. Barbosa, A. G. H.; Nascimento, M. A. C.; *Mol. Phys.* **2002**, 100, 1677.
4. Halyo, V.; Kim, P.; Lee, E. R.; Lee, I. T.; Loomba, D.; Perl, M. L.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2576.
5. Tamassy-Lentei, I.; Szanislo, J.; *Acta Physica Hungarica New Series-Heavy Ion Physics* **1998**, 8, 123.
6. Sen, K. D.; Mayer, B.; Schmidt, P. C.; Garza, J.; Vargas, R.; Vela, A.; *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 90, 491.
7. Hendricks, C. D.; Shaw, G. L.; *Phys. Lett. B* **1998**, 421, 360.
8. Fairbairn, M.; Kraan, A. C.; Milstead, D. A.; Sjostrand, T.; Skands, P.; Sloan, T.; *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **2007**, 438, 1.
9. Perl, M. L.; Loomba, D.; *Mod. Phys. Lett.* **2004**, 35, 2595.
10. De Rújula, A.; Giles, R. C.; Jaffe, R. L.; *Phys. Rev. D* **1978**, 17, 285.
11. Pavão, A. C.; Craw, J. S.; Nascimento, M. A. C.; *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, 48, 219.
12. Schaad, L. J.; Hess, B. A.; Wikswo, J. P.; Fairbank, W. M.; *Phys. Rev. A* **1981**, 23, 1600.
13. Custodio, R.; Goddard, J. D.; Santos, M. G.; Morgon, N. H.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 411, 42.
14. Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R.; *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 294.
15. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
16. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*. [A.9]. 1998. Pittsburgh PA, Gaussian, Inc.

Received: September 2, 2007

Published on the web: February 27, 2008

“Seed” electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production

Gerson S. Paiva,¹ Antonio C. Pavão,¹ and Cristiano C. Bastos¹

Received 21 May 2008; revised 23 November 2008; accepted 10 December 2008; published 14 February 2009.

[1] We describe a mechanism of enhanced terrestrial gamma ray flash production seeding via muon decay in the presence of high electric fields associated with lightning. Our model predicts 10^7 relativistic seed electrons per millisecond at about 15 km altitude with mean energy of 35 MeV and an avalanche multiplication factor of about 10^{10} , in good agreement with Monte Carlo simulations.

Citation: Paiva, G. S., A. C. Pavão, and C. C. Bastos (2009), “Seed” electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production, *J. Geophys. Res.*, 114, D03205, doi:10.1029/2008JD010468.

1. Introduction

[2] Terrestrial gamma ray flashes (TGFs) are very short blasts of gamma rays lasting about one millisecond emitted into space from Earth’s upper atmosphere. They seem to be connected with powerful thunderstorm activity [Cummer *et al.*, 2005]. TGFs were first observed in the early 1990s [Fishman *et al.*, 1994] and more recently on the RHESSI (Reuven Ramaty High Energy Solar Spectroscopic Imager) spacecraft [Dwyer and Smith, 2005]. The measurements of TGFs obtained by the RHESSI show a photon spectrum extending of 0.003 up to typically 10 to 20 MeV (sometimes exceeding 20 MeV).

[3] Acceleration of electrons to high energies in electric fields above thunderstorms was predicted in 1924 by Wilson [1924] and this runaway process was recently shown [Gurevich *et al.*, 1992] to be capable of avalanche multiplication, making its variants good candidates for the TGFs parent process [Roussel-Dupré *et al.*, 1998]. However, the proper mechanism that accelerates electron beams to produce gamma rays is still uncertain. Suggested physical mechanisms include the following:

[4] 1. In model of relativistic runaway breakdown from quasi-static electric field (QES) [Roussel-Dupré *et al.*, 1998], electrons originated by the cosmic rays are accelerated upward by the transient electric field at high altitudes (>30 km) produced by the lightning will form TGFs by a process of bremsstrahlung of electrons with atoms;

[5] 2. In low-altitude (<20 km) QES-driven runaway electrons [Gurevich *et al.*, 2004], a new type discharge generated in thunderclouds by joint action of runaway breakdown and extensive atmospheric shower will produce TGFs;

[6] 3. In heating by the electromagnetic pulse (EMP) associated with the rapidly moving return strokes of cloud-to-ground (CG) lightning [Inan and Lehtinen, 2005] the

relativistic runaway electron (RRE) avalanche driven by electromagnetic impulses (EMP) radiated by rapidly moving lightning return strokes indicates that TGFs can be produced by discharges with peak return stroke currents $I_p > 450\text{--}700$ kA with velocities $v_{rs}/c = 0.99\text{--}0.995$.

[7] 4. In EMP acceleration from a fractal intracloud flash [Milikh and Valdivia, 1999] the model relies upon a horizontal fractal lightning discharge, which generates the electromagnetic pulses that produce the stochastic electron runaway discharge in the stratosphere that will form TGFs;

[8] 5. In whistler generation of runaway electrons [Kaw *et al.*, 2001] the runaway discharge produces a plasma in which the whistler waves are excited by the energetic electrons. Whistlers are produced abundantly during thunderstorms and the coupling to the relativistic electrons of the runaway discharge can excite a self-focusing instability which leads to the formation of ducts in which the energetic electrons propagate to higher altitudes and producing TGFs.

[9] A new physical concept of an avalanche type increase of a number of energetic electrons in air under action of the thundercloud electric field was proposed by Gurevich *et al.* [1992]. The avalanche can grow in the thundercloud at the heights 3–10 km in the electric fields $E > E_c \approx 1\text{--}2$ kV/cm, which is almost an order of magnitude less than the threshold electric field of conventional air breakdown $E_{th} \approx 10\text{--}20$ kV/cm. The condition $E > E_c$ alone is insufficient for “runaway breakdown” (RB). The presence of fast seed electrons, having energy of 0.1–1 MeV, is also necessary. Because of collisions with air they can generate new fast electrons having energies $\varepsilon > \varepsilon_c$. This process of acceleration and collisions leads directly to the avalanche type growth of the number of runaway electrons.

[10] In this paper we consider the production of “seed” electrons based on the assumption that they come out from the decay of a rest muon after an intracloud lightning discharge. Considering a source with an area of 1 km², we estimate that 10^7 relativistic electrons per millisecond with mean energy of 35 MeV are produced in this process.

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil.

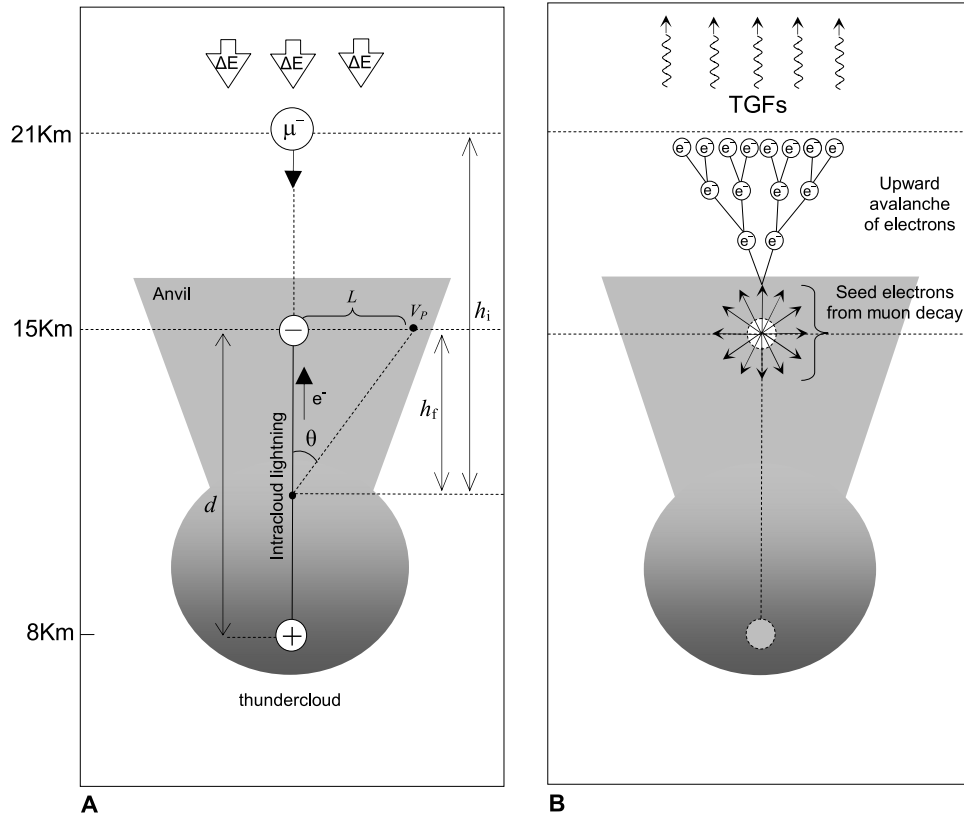


Figure 1. (a) Muon stopped by the ΔE transient electrostatic field produced by an energetic intracloud lightning. (b) Isotropic muon decay producing seed electrons, electron avalanche, and TGFs.

Section 2 describes the TGFs muon model. Calculations and discussions are presented in section 3.

2. TGF Muon Model

[11] In this work we suggest that relativistic upward electrons produced by the muon decay

$$\mu^- \rightarrow e^- + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$$

originates the TGF energy spectrum observed above electrical storms. Muons are particles originated by several nuclear processes, including decay of pions produced in hadronic interactions of cosmic rays [Yao *et al.*, 2006]. Experimental measurements show that muon decay produces electrons with mean kinetic energy 35 MeV [Barlow *et al.*, 1964]. Surprisingly, Monte Carlo calculations of Smith *et al.* [2005] indicate that seed electrons producing TGFs have this same mean energy. Then, our model is consistent with such findings.

[12] As illustrated in Figure 1, these muons decelerate because of repulsion with the transient electrical field (ΔE) created by lightning discharges (ΔQ). From the isotropic muon decay, the relativistic upward electrons will produce gamma rays in an avalanche-type process of runaway electrons.

3. Results

[13] Lightning is responsible for rapid electrostatic field changes of thunderstorms [Uman, 1984]. When positive

charge of the cloud is destroyed because of an intracloud discharge, a transient electric field produces runaway electrons on the top of the thunderstorm, as illustrated in Figure 1b. The potential change measured on the conductive plane due to an intracloud discharge destroying a portion of vertically oriented positive electrical dipole can be calculated according to equation (1) [Uman, 1984]:

$$\Delta V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Qd \cos \theta \sin^2 \theta}{L^2} \quad (1)$$

where Q is the total charge transferred by the lightning, d is the dipole length (lightning length), ϵ_0 is the vacuum dielectric permittivity, and L is the distance to the center of the horizontal conductive plane, and θ is the angle relative to the dipole axis. Using equation (1), we verify that ΔV is approximately constant along of a horizontal plane above the positive charge ($+Q$) for $0 \leq L \leq 1$ km, a representative thundercloud radius [Uman, 1984]. Thus, the maximum kinetic energy of muons that the cloud can stop is given by:

$$K_{\max} = q(V_f - V_i) = q \left(\frac{Qd}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{h_f^2} - \frac{1}{h_i^2} \right) \right) \quad (2)$$

where q is the muon charge, and h_i and h_f are the initial and final positions of muon relative to the center of the dipole (see Figure 1). Dwyer and Smith [2005] and Williams *et al.*

[2006], proceeding from the results of simplified simulations, placed the TGFS source origin in the range of 15–21 km. Thus, we will consider those stopped muons between 15 and 20 km, corresponding to the estimated source altitudes given by *Dwyer and Smith* [2005]. TGFS are strongly concentrated around Earth's equator when compared to lightning [*Williams et al.*, 2006] and thundercloud tops are higher near to this region. In general case, the main negative charge in the lower part of a thundercloud [*Krehbiel et al.*, 1979] occurs at a height where the atmosphere temperature is between -10°C and -20°C . This temperature range is typically between 6 and 8 km. The positive charge at the top of the storm does not have so clear a relationship with temperature as the negative charge but can typically occur between -25°C and -60°C depending on the size of the storm. This temperature range usually lies between 8 and 16 km in altitude [*Singh et al.*, 2004; *Uman*, 1984]. For the other side, *Stanley et al.* [2006] recorded a link between TGFS and intracloud lightning discharges. In this case, TGFS were produced by positive polarity intracloud (+IC) discharges that transferred electrons upward. A typical intracloud discharge travels over a total path length of 5 to 10 km and neutralizes 10 to 30 C [*Uman*, 1984]. TGFS are relatively atypical and rare phenomena. The more recent RHESSI satellite has a greatly improved detection rate [*Smith et al.*, 2005] with >620 probable TGFS events detected in over 3 years of operations.

[14] The peak currents of TGF-associated lightning discharges are often among the most intense [*Inan et al.*, 2006], in the range of 450–700 kA [*Inan and Lehtinen*, 2005]. Here, we will consider positive polarity energetic intracloud lightning (+EIC) as responsible for the TGFS production. EIC is an isolated lightning event that occurs in thunderstorms and produce very powerful HF/VHF radiation and distinctive narrow bipolar electric field change pulses, occurring between 7 and 15 km altitude ground level [*Smith et al.*, 2004]. The association of a TGF with strong VHF pulses from IC flashes was recorded by *Rison et al.* [1999] and *Jacobson* [2003].

[15] Thus, let us consider an intracloud charge transfer of $Q = 450$ C over a time scale ~ 1 ms (corresponding to the peak current of 450 kA) between 8 and 15 km altitude, $h_i = 9.5$ km, and $h_f = 3.5$ km (see Figure 1a), the calculated (equation (2)) maximum kinetic energy of muons that the thunderclouds can stop is about $K_{\text{max}} = 4$ GeV. However, muons lose energy at a fairly constant rate of about 2 MeV g^{-1}cm^2 [*Earnshaw et al.*, 1973]. According to the barometric height formula given by:

$$A = 1033 - (0.03648H) + (4.26 \times 10^{-7}H^2) \quad (3)$$

where A is in g/cm^2 and H is the altitude in feet [*Ziegler*, 1996], the mean amount of air between 21 km and 15 km is about 90 g/cm^2 . Thus, muons will lose $K_i = 0.2$ GeV to ionization before reaching the top of the cloud. Consequently, the total kinetic energy loosed by the muons is $K_{\text{max}} + K_i = 4.2$ GeV.

[16] Roughly 80% of the secondary cosmic ray flux consists of positive and negative muons [*Motoki et al.*, 2003], where about half of this flux is formed by negative muons [*Yao et al.*, 2006]. Let us consider that the cosmic ray rate of muon is $\sim 10^4 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ at sea level, for all energies, and all angles [*Djemil et al.*, 2007]. Particle flux of cosmic ray increased very rapidly with altitude, with a 10 times increase at 15 km altitude [*Pfotzer*, 1936; *Ziegler*, 1996]. This means an ambient atmospheric muon flux of $\phi_0 = 1.5 \times 10^5 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ at about 15 km altitude. Considering a cloud area of $A = 1 \text{ km}^2$, the total muon flux is:

$$\phi_t = \phi_0 A \cong 1.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

From the muon momentum spectrum of *Bugaev et al.* [1998] we estimate that about 15% of the total flux has energy between 1 GeV and 4.2 GeV. Without an electric field, we estimate that less than 0.001% of total atmospheric muon flux (with energy less than 0.2 GeV) is stopped through ionization process. This fraction is insufficient to produce TGFS. Then, it seems that a strong electrical field is needed to produce detectable TGFS in higher altitudes. Considering that the duration of a TGF is 1 ms [*Smith et al.*, 2004] the muon flux over the cloud can be taken as 2×10^7 . Considering that about half of this flux is formed by negative muons, this amount of decelerated muons will decay to produce about 10^7 energetic seeding electrons per millisecond. Monte Carlo simulations of *Dwyer and Smith* [2005] predict that about 10^{16} runaway electrons are created by the runaway breakdown avalanche for a source at 21 km altitude, and 2×10^{17} runaway electrons are created if avalanche was located at 15 km altitude. *Dwyer and Smith* [2005] have considered an ambient atmospheric cosmic ray flux of $1000 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ and a source with an area of 1 km^2 , resulting in 10^6 seed electrons per millisecond (at 15 km altitude). In this work, we consider ambient cosmic ray flux (of muons) as being $1.5 \times 10^5 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ and a source (thundercloud) with an area of 1 km^2 , resulting in 10^7 seed electrons per millisecond (at 15 km altitude). It corresponds to the avalanche multiplication factor of about 10 times lower ($\sim 2 \times 10^{10}$ at 15 km altitude) as compared with that calculated by *Dwyer and Smith* [2005] ($\sim 2 \times 10^{11}$ at 15 km altitude).

[17] The proposed model raises many interesting questions, including the origin of electrons that produces gamma rays seen on the ground. *Dwyer et al.* [2004] detected gamma rays on the ground in association with rocket-triggered lightning with energies extending up to more than 10 MeV. According to our model, the possibility of muons stopped below 15 km is important for its possible connections to ground based gamma ray bursts (Figure 2). Thus, we believe that the ground based observations of gamma rays may be different in nature from those observed on satellites. In other words, seed electrons for ground-based X-ray observations, and satellite based X-ray observations, may be dominated by different altitudes, where different physical mechanisms (involving decaying of positive or negative muons) are dominant. For example, below altitude

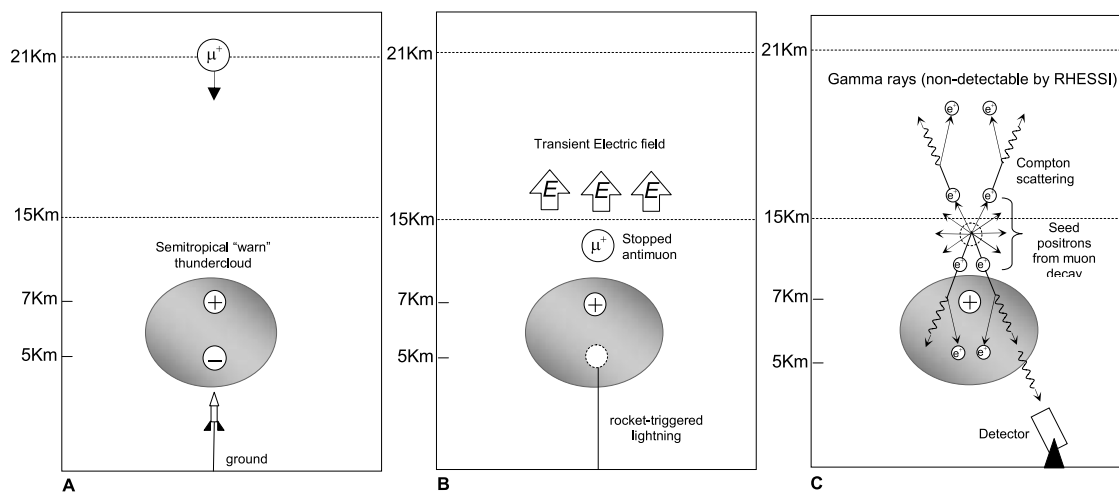


Figure 2. Mechanism for production of TGFs seen on the ground. (a) Small thunderclouds can stop positive muons by (b) rocket-triggered lightning. (c) It will produce gamma rays on the ground.

of 15 km (considering a negative cloud-to-ground lightning), positive muon decay is dominant, producing an avalanche of positrons. Efforts in exploring such questions are in progress.

4. Conclusion

[18] In this paper we consider an aspect of TGFs production that has been comparatively ignored by theoreticians, which is the availability of so-called upward “seed” electrons to feed into (upward) avalanche process. Considering a source area of 1 km², the present model for TGFs formation based on stationary muon decay predicts 10⁷ relativistic seed electrons per millisecond with mean energy of 35 MeV and an avalanche multiplication factor of about 10¹⁰, in good agreement with Dwyer and Smith [2005]. According to muon decay model, seed electrons for ground-based X-ray observations [Dwyer et al., 2004], and satellite based X-ray observations, may be dominated by different altitudes, where different physical mechanisms (involving positive or negative muon decay) are crucial.

[19] **Acknowledgments.** This work is supported by the Brazilian agencies CAPES and CNPq.

References

- Barlow, J., P. S. L. Booth, L. J. Carroll, G. R. Court, J. D. Davies, D. N. Edwards, R. G. Johnson, and J. R. Wormald (1964), The momentum spectrum of electrons from muon decay, *Proc. Phys. Soc.*, **84**, 239, doi:10.1088/0370-1328/84/2/306.
- Bugaev, E. V., A. Misaki, V. A. Naumov, T. S. Sinogovskaya, S. I. Sinogovskiy, and N. Takahashi (1998), Atmospheric muon flux at sea level, underground, and underwater, *Phys. Rev. D*, **58**, 054001, doi:10.1103/PhysRevD.58.054001.
- Cummer, S. A., Y. Zhai, W. Hu, D. M. Smith, L. I. Lopez, and M. A. Stanley (2005), Measurements and implications of the relationship between lightning and terrestrial gamma-ray flashes, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L08811, doi:10.1029/2005GL022778.
- Djemil, T., R. Attallah, and J. N. Capdevielle (2007), Sensitivity of atmospheric muon flux calculation to low energy hadronic interaction models, *J. Phys. G Nucl. Part. Phys.*, **34**, 2119, doi:10.1088/0954-3887/34/10/010.
- Dwyer, J. R., and D. M. Smith (2005), A comparison between Monte Carlo simulations of runaway breakdown and terrestrial gamma-ray flash observations, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L22804, doi:10.1029/2005GL023848.
- Dwyer, J. R., et al. (2004), Measurements of x-ray emission from rocket-triggered lightning, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L05119, doi:10.1029/2003GL018771.
- Earnshaw, J. C., A. C. Machin, D. R. Pickersgill, and K. E. Turver (1973), The height of origin of muons in large air showers, *J. Phys. A Math. Nucl. Gen.*, **6**, 1244.
- Fishman, G. J., et al. (1994), Discovery of intense gamma-ray flashes of atmospheric origin, *Science*, **264**, 1313, doi:10.1126/science.264.5163.1313.
- Gurevich, A. V., G. M. Milikh, and R. Roussel-Dupre (1992), Runaway electron mechanism of air breakdown and preconditioning during a thunderstorm, *Phys. Lett. A*, **165**, 463.
- Gurevich, A. V., Y. V. Medvedev, and K. P. Zybin (2004), New type discharge generated in thunderclouds by joint action of runaway breakdown and extensive atmospheric shower, *Phys. Lett. A*, **329**, 348.
- Inan, U. S., and N. G. Lehtinen (2005), Production of terrestrial gamma-ray flashes by an electromagnetic pulse from a lightning return stroke, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L19818, doi:10.1029/2005GL023702.
- Inan, U. S., D. M. Smith, and L. I. Lopez (2006), Terrestrial gamma ray flashes and lightning discharges, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L18802, doi:10.1029/2006GL027085.
- Jacobson, A. R. (2003), How do the strongest radio pulses from thunderstorms relate to lightning flashes?, *J. Geophys. Res.*, **108**(D24), 4778, doi:10.1029/2003JD003936.
- Kaw, P. K., G. M. Milikh, A. S. Sharma, P. N. Guzdar, and K. Papadopoulos (2001), Gamma ray flashes by plasma effects in the middle atmosphere, *Phys. Plasmas*, **8**, 4954, doi:10.1063/1.1407821.
- Krehbiel, P. R., M. Brook, and R. A. McCrosy (1979), An analysis of charge structure of lightning discharges to ground, *J. Geophys. Res.*, **84**, 2432, doi:10.1029/JC084iC05p02432.
- Milikh, G., and J. A. Valdivia (1999), Model of gamma-ray flashes due to fractal lightning, *Geophys. Res. Lett.*, **26**(4), 525, doi:10.1029/1999GL000001.
- Motoki, M., et al. (2003), Precise measurements of atmospheric muon fluxes with the BESS spectrometer, *Astropart. Phys.*, **19**, 113, doi:10.1016/S0927-6505(02)00195-0.
- Pfotzer, G. (1936), Dreifachkoinzidenzen der Ultrastrahlung aus vertikaler Richtung in der Stratosphäre, *Z. Phys.*, **102**, 23, doi:10.1007/BF01336829.
- Rison, W., R. J. Thomas, P. R. Krehbiel, T. Hamlin, and J. Harlin (1999), A GPS-based three dimensional lightning mapping system: Initial observations in central New Mexico, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3573, doi:10.1029/1999GL010856.
- Roussel-Dupré, R., E. Sybalisty, Y. Taranenko, and V. Yukhimuk (1998), Simulations of high-altitude discharges initiated by runaway breakdown, *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, **60**, 917, doi:10.1016/S1364-6826(98)00028-5.
- Singh, D. K., R. P. Singh, and A. K. Kamra (2004), The electrical environment of the Earth's atmosphere: A review, *Space Sci. Rev.*, **113**, 375.
- Smith, D. A., M. J. Heavner, A. R. Jacobson, X. M. Shao, R. S. Massey, R. J. Sheldon, and K. C. Wiens (2004), A method for determining intracloud lightning and ionospheric heights from VLF/LF electric field records, *Radio Sci.*, **39**, RS1010, doi:10.1029/2002RS002790.
- Smith, D. M., L. I. Lopez, R. P. Lin, and C. P. Barrington-Leigh (2005), Terrestrial gamma-ray flashes observed up to 20 MeV, *Science*, **307**, 1085, doi:10.1126/science.1107466.
- Stanley, M. A., X.-M. Shao, D. M. Smith, L. I. Lopez, M. B. Pongratz, J. D. Harlin, M. Srock, and A. Regan (2006), A link between terrestrial gam-

- ma-ray flashes and intracloud lightning discharges, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L06803, doi:10.1029/2005GL025537.
- Uman, M. A. (1984), *Lightning*, pp. 2, 69, and 255 and Appendix E, Dover, New York.
- Williams, E. A., et al. (2006), Lightning flashes conducive to the production and escape of gamma radiation to space, *J. Geophys. Res.*, **111**, D16209, doi:10.1029/2005JD006447.
- Wilson, C. T. R. (1924), The electric field of a thunderstorm and some of its effects, *Proc. Phys. Soc. London*, **37**, 32D, doi:10.1088/1478-7814/37/1/314.
- Yao, W. M., et al. (2006), Review of particle physics, *J. Phys. G*, **33**, 246.
- Ziegler, J. F. (1996), Terrestrial cosmic rays and soft errors, *IBM J. Res. Dev.*, **40**, 19.
-
- C. C. Bastos, G. S. Paiva, and A. C. Pavão, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife, Brazil. (gersonspaiva@ufpe.br)

GEOFÍSICA

BRILHO ESTRANHO NAS NUVENS

Um fenômeno majestoso que ocorre nas nuvens permanecia há vários anos envolto em uma aura de mistério. O esclarecimento da situação veio por meio do trabalho de pesquisadores da Universidade Federal de Pernambuco.

Sobre as nuvens de tempestades já foram descobertos inúmeros fenômenos luminosos. Mas, em 1994, astrônomos da Nasa (agência espacial norte-americana), por meio do Observatório Compton de Raios Gama, descobriram mais um fenômeno intrigante: os TGFs (do inglês, *flashes* terrestres de raios gama).

Os TGFs são pulsos muito breves (da ordem de milissegundos) de raios gama (a radiação mais energética do espectro eletromagnético), explicados, até então, como provenientes da colisão, contra moléculas de nitrogênio e oxigênio da atmosfera, de elétrons relativísticos (aqueles que viajam com velocidades próximas à da luz, ou seja, 300 mil km/s). Esses choques geram uma avalanche de elétrons acelerados por campos elétricos remanescentes de intensos relâmpagos das nuvens de tempestade (ver 'Eletricidade e poluição no ar: como as queimadas afetam as nuvens de tempestade e os relâmpagos' em *CH* 252). A média diária desses eventos no planeta parece estar na casa dos 50, localizados entre 15 km e 20 km do solo.

Até aí, a ciência conhecia. Mas permanecia um mistério sondando esse fenômeno atmosférico. Qual a origem desse mecanismo de avalanche de elétrons? E como essas partículas atingiam velocidades iniciais tão altas, a ponto de desencadear a formação de raios gama no choque com as moléculas de ar?



Concepção artística do satélite *Firefly*, que irá investigar os *flashes* terrestres de raios gama

A resposta veio das pesquisas de Gerson Paiva, Antonio Pavão e Cristiano Bastos, do Departamento de Química Fundamental da UFPE. O trio propôs que esses elétrons relativísticos têm origem na 'decomposição' (decaimento) de múons contidos nos raios cósmicos, essa 'chuva' de partículas provenientes do Sol e de regiões remotas do universo, que constantemente bombardeia a atmosfera terrestre. Os múons (primos dos elétrons, com a mesma carga, porém mais pesados) seriam freados pelo campo elétrico remanescente dos relâmpagos de nuvens de tempestade, decaindo naturalmente em elétrons acelerados e seus respectivos neutrinos (partículas sem carga), que seguem em todas as direções. Os elétrons que se deslocam para cima formam os TGFs. O estudo dos brasileiros mostrou o mecanismo por completo dos TGFs, esclarecendo-o para a comunidade internacional.

Porém, há outros enigmas que rondam o fenômeno recém-descoberto. Para tentar entendê-los, está previsto, para o ano que vem, o lançamento do satélite *Firefly*, pela Nasa.

Journal of Geophysical Research,
14/02/09

SINTONIA FINA

Mês passado, neste espaço, o leitor viu um caso de 'fraude' com contornos humorísticos: a invenção de uma inflamação no escroto causada pelo atrito com o violoncelo. A doença havia sido inventada há mais de 30 anos por, hoje, uma baronesa britânica e seu marido, químico teórico. A carta na qual se descrevia o 'escroto de violoncelo' chegou a ser vista com humor pelo periódico científico. Mas agora veio à luz outra fraude (sem aspas). E das feias, beirando a ação criminosa. Um dos mais destacados anestesiológicos do mundo, Scott Reuben, chefe (bem, agora ex-chefe) da área de dor aguda do Centro Médico Baystate (Estados Unidos), foi levado a confessar que forjou total ou parcialmente 21 artigos científicos, publicados em revista de prestígio da área. Isso valeu a ele, pela revista *Scientific American*, o título de Madoff da medicina (uma referência a Bernie Madoff, que 'sumiu' recentemente com bilhões de dólares de seus investidores). Os fatos vieram a público quando o próprio Reuben apresentava dados preliminares de um estudo que não havia sido autorizado pelo comitê de ética de seu hospital. A partir daí, especialistas decidiram vasculhar e esmiuçar trabalhos anteriores. O mau odor tomou conta da investigação: desde 1996, Reuben praticava a fraude de modo contumaz. Pior: os resultados dele influenciaram o modo como milhões de pessoas foram tratadas. E também, segundo um crítico, ajudaram a vender bilhões de dólares em drogas que se mostravam 'eficazes' em seus estudos. Sua especialidade é a anestesia multimodal, um tipo de coquetel que combina várias drogas para combater a dor. Há evidências de que Reuben chegou mesmo a falsificar a assinatura de pesquisadores para incluí-los como autores. O Centro Médico Baystate inocentou os co-autores, alegando que desconheciam os truques de Reuben. A mácula do hospital, que é da Universidade Tufts, saiu arranhada, justo quando a instituição havia ganhado um prestigioso prêmio como um dos melhores hospitais dos Estados Unidos. Reuben foi afastado de suas funções educativas e de pesquisa. A *CH* efetuou uma busca por referências ao nome de Reuben na página do hospital. Nada. Como se ele nunca tivesse passado por lá. Por outro lado, a fama lhe rendeu um verbete da Wikipedia: en.wikipedia.org/wiki/Scott_Reuben.



Resonating Valence-Bond Mechanism for the Superconductivity in K_3C_{60}

CRISTIANO C. BASTOS,¹ MARCONI B. S. COSTA,²
ANTONIO C. PAVÃO¹

¹*Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
Recife 50.740-540, PE, Brazil*

²*Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco,
Recife 50.670-901, PE, Brazil*

Received 28 December 2009; accepted 22 February 2010

Published online 10 May 2010 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

DOI 10.1002/qua.22689

ABSTRACT: Density functional theory calculations in different cluster models, the largest one $K_{38}(C_{60})_{23}$ with 1,418 atoms, combined with the resonating valence-bond theory show that superconductivity in K_3C_{60} involves interaction of C_{60} with K^+ , K^0 , and K^- in octahedral interstices as well as immobilization of negative charges on positive tetrahedral K atoms. We found that the orbitals involved in the highest occupied molecular orbital–lowest unoccupied molecular orbital gap are mainly from C_{60} and octahedral potassium atoms. We suggest that a K_3C_{60} superconductor improvement can be achieved through potassium atom vacancy in octahedral sites. © 2010 Wiley Periodicals, Inc. *Int J Quantum Chem* 110: 2088–2093, 2010

Key words: DFT calculations; resonating valence-bond theory; K_3C_{60} superconductivity

Introduction

Following our previous studies on the superconductivity in YBCO [1–4], we now present a K_3C_{60} superconductivity analysis within the framework of the resonating valence-bond (RVB) theory, a theory of the electronic structure of metals, developed 60 years ago by Pauling [5–8], which provides the basis for a detailed descrip-

tion of the electron–phonon interaction in relation to the atomic numbers of the elements and the composition of superconductors. The RVB theory successfully explains a number of superconductor properties; it is consistent with Bardeen–Cooper–Schrieffer (BCS) theory [9], and it is directly connected to chemical properties that may be calculated by quantum chemical methods. It is based on the idea that pairs of electrons, occupying bond positions between adjacent pairs of atoms, are able to carry out unsynchronized or partially unsynchronized resonance through the crystal.

Correspondence to: A. C. Pavão; e-mail: pavao@ufpe.br
Contract grant sponsor: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil.

Cooper's discussion [10] of the motion of electron pairs in interaction with phonons led to the development of the BCS theory, which has introduced great clarification in the field of superconductivity [9]. Electron pairs of the BCS theory (Cooper pairs) are appealing to chemists because there is no reason to believe electron pairs in superconductors should differ greatly from electron pairs in other systems, particularly the mixed valence systems where difference between oxidation states must be two units—given that at least two electrons are involved in each elementary charge transfer step [10, 11]. In RVB theory, the electronic structure of the superconductor is described in successive steps that involve integrals of decreasing magnitude. First, two electrons with opposite spins and which occupy orbitals at adjacent atoms form a covalent bond, which may have some ionic character. Then, these covalent bonds resonate among alternative positions in the system. Superconductivity results from unsynchronized resonance of covalent bonds $M-M \rightarrow M^+M^-$, which allows electric charge to move through the crystal. The valence bonds (electron pair) resonate from one position to another at electronic frequencies, as determined by the resonance energy, which is comparable in magnitude to the bond energy and is only about an order of magnitude less than the binding energy of a valence electron to the atom [7]. The effective radius of the neutral atom (M) is the value corresponding to the valence, which with ligancy leads to the average bond number for the bonds. The effective radius of M^- is increased by screening action of the added electron (decrease in effective nuclear charge), and M^+ is decreased by removal of an electron. In the crystal, the charged atoms are under strain, tension for M^- and compression for M^+ . In the compressed regions of the crystal, corresponding to the crest compressional waves of the phonon, the interatomic distances are decreased, and in the expanded regions, the troughs of the waves, they are increased. The strain is accordingly decreased for M^- in the crests and increased for M^+ in the crests and decreased in the troughs. As result, the normal electronic state of the crystal in the presence of a phonon involves a larger concentration of M^- in the crests and a larger concentration of M^+ in the troughs of the wave. The stability of the crystal is increased by this electron-phonon interaction, in that in the compressional regions the strain is essentially divided between M^- and M, and in the expanded regions between M and M^+ .

The quadratic dependence of energy on strain leads to smaller amount of strain energy than in the absence of the phonon, and the amount of resonance energy is nearly as great, because unsynchronized resonance can take place in the crests between the M anions and neutral M atoms (which have a metallic orbital), and in the troughs between neutral M atoms and cations [8, 12]. Rough quantitative calculations of the energy of interaction of the electron pairs and the phonon can be made with use of the force constants for the bonds [13] and changes in the position of the minimum in the potential functions for a bond, as given by foregoing values of the change in effective radius.

The RVB theory is equivalent to the conventional band theory of metals in many ways, but it has the advantage to describe in details the dependence of conduction properties on the identity of the constituent atoms [8, 14]. The discovery that K_3C_{60} and Rb_3C_{60} are superconductors—below 19.3 K [15] and 28 K [16], respectively—and the K_3C_{60} crystal structure determination provide a new opportunity to use the RVB theory to obtain additional insight into the nature of the electric conduction, supplementing the information provided by the properties of the K_3C_{60} system [17]. To analyze highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gap, potassium charge distribution, and other electronic properties of K_3C_{60} , we have performed density functional theory (DFT) calculations in eight different cluster models. Confirming the RVB prediction, the superconductivity mechanism involves the C_{60} interaction with octahedral potassium atoms in three different atomic charges, corresponding to the resonating structure K^+ , K^0 , and K^- . On the other hand, there is no charge separation for tetrahedral K atoms (K_{tet}), which correctly indicates that they are not directly involved in the unsynchronized resonance of the covalent bonds. In addition, we found that the HOMO–LUMO gap is defined mainly by C_{60} and octahedral potassium (K_{oct}) orbitals. We have also calculated that the HOMO–LUMO gap can be reduced through an octahedral K vacancy.

Computational Details

DFT theory implemented in Gaussian program [18] is used to calculate the different clusters used to model the K_3C_{60} superconductor. DFT has been successfully used to describe electronic structures

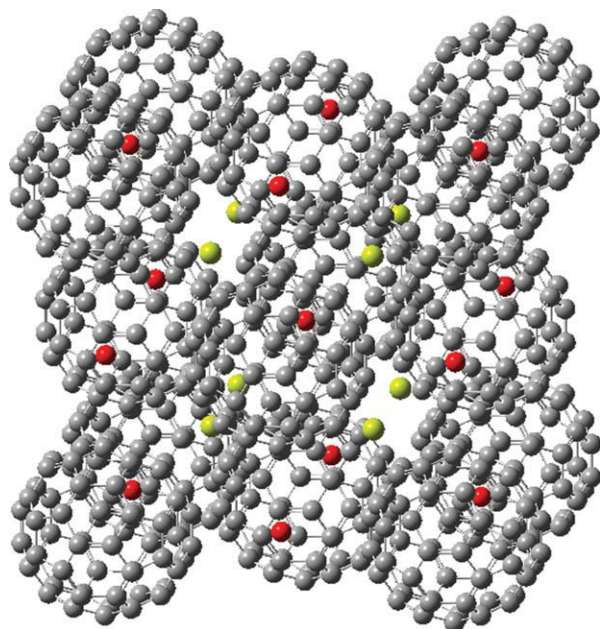


FIGURE 1. The $K_{21}(C_{60})_{14}$ fcc unit cell cluster model. Gray and black indicate octahedral and tetrahedral K sites, respectively. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

of molecules, metals, and several materials. Here, we used the B3LYP functional, which combines Becke's three-parameter hybrid exchange potential (B3)[19] with the Lee–Yang–Parr (LYP) correlation functional [20]. The effective core potential using the minimum base set LANL1MB of Hay and Wadt [21] was used for all atoms.

We have considered the fcc unit cell of K_3C_{60} as our cluster model ($K_{21}(C_{60})_{14}$, see Figure 1, but different clusters are also analyzed: $K_{38}(C_{60})_{23}$, $K_{17}(C_{60})_9$, $K_{17}(C_{60})_5$, $K_9(C_{60})_4$, $K_9(C_{60})_7$, $K_{13}(C_{60})_4$, and $K_{13}(C_{60})_5$. Clusters are composed of large numbers of atoms, the largest cluster $K_{38}(C_{60})_{23}$ has 1,418 atoms, but their high symmetry allowed calculations to be performed with relatively low computational demand. All distances were taken

from the Rietveld analysis of X-ray diffraction data from the superconducting phase. The cubic lattice parameter is $a = 14.24 \text{ \AA}$.

Results and Discussions

In molecular orbital theory, the HOMO is separated from the LUMO by the so-called HOMO–LUMO energy gap. The frontier orbitals, both occupied and virtual, are responsible for many of the molecules' properties, and HOMO–LUMO energy gap has been a useful construction in quantum chemistry. The HOMO–LUMO gap is not the superconducting gap, which is defined as the lowest energy gap originated from the electron–electron interaction of the Cooper pair and is responsible for the main characteristics of the superconducting state [22–26]. However, a comparative analysis of the HOMO–LUMO gap can be useful to correlate the superconductor state with the atoms involved in the electron transfer [4].

We carried out calculations on very large systems using DFT. The RVB theory effectively involves configuration interaction, but the purpose here is to describe the atomic charges distribution, which can be correctly obtained with the one-electron DFT model. Table I presents the DFT calculations of the HOMO–LUMO energy gap and atomic charge distribution for the various cluster models considered in this study. As expected, the HOMO–LUMO gap is very small because the energy-level distance in the t_{1u} "bands" is reduced to the collection of discrete levels in our large cluster. This is consistent with the lowest gap obtained for the largest cluster, $K_{38}(C_{60})_{23}$.

It is interesting to observe in Table I that there is a sharp reduction of the HOMO–LUMO gap for the pure unit cell C_{60} (2,196 meV) when compared with the doped system K_3C_{60} (ranging from 39 to 89 meV). The observed modifications

TABLE I
HOMO–LUMO energy gap and potassium charge distribution.

Cluster	$K_{38}(C_{60})_{23}$	$K_{21}(C_{60})_{14}$	$K_{17}(C_{60})_9$	$K_{17}(C_{60})_5$	$K_9(C_{60})_4$	$K_9(C_{60})_7$	$K_{13}(C_{60})_4$	$K_{13}(C_{60})_5$	$(C_{60})_{14}$
Gap (meV)	39	52	57	66	74	76	81	89	2,196
K_{oct}^+	0.210	0.221	0.038	0.018	0.099	0.147	0.148	0.134	—
K_{oct}^0	0.113	0.159	−0.128	−0.015	−0.290	−0.126	−0.130	−0.128	—
K_{oct}^-	−0.0340	−0.214	−0.508	−0.675	−0.544	−0.744	−0.380	−0.298	—
K_{tet}^-	0.231	0.220	0.193	0.132	0.099	0.074	0.148	0.010	—

TABLE II

HOMO and LUMO molecular orbital coefficients for octahedral and tetrahedral potassium sites in the $K_{21}(C_{60})_{14}$ unit cell cluster.

Orbital	K_{oct}^- (HOMO)	K_{oct}^0 (HOMO)	K_{oct}^+ (HOMO)	K_{tetr} (HOMO)	K_{oct}^- (LUMO)	K_{oct}^0 (LUMO)	K_{oct}^+ (LUMO)	K_{tetr} (LUMO)
S	0.40307	0.00000	0.00000	-0.02298	0.00000	0.24350	0.00000	-0.02256
PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.01737	0.01911	0.11997	0.00000	0.00918
PY	0.16269	0.00436	0.00000	-0.00346	0.00000	0.00000	0.00000	0.01502
PZ	0.16139	0.00000	0.01596	0.02456	0.00000	0.13306	-0.00328	-0.01993

in the electronic structure indicate important participation of the alkali metal.

In the calculated clusters, tetrahedral potassium atoms are found to have the same atomic charge, whereas octahedral atoms systematically have three different charges. In Table I, the octahedral atoms are classified according to the RVB scheme, that is, positive, neutral, and negative potassium atoms. This is consistent with superconductivity in fullerenes theory, which predicts an increasing T_c with the lattice parameter [27]. Sometimes, separation of M^+ and M^- by a large distance occurs, and ordering of these excess charges may result, which allows superconductivity to set in. The excess charges might change bond lengths in opposite ways, giving rise to crest and trough superconductors [8]. Pauling suggests that a mechanism somewhat different operates for K_3C_{60} [17]. The atoms K_{tetr} do not have much participation in resonances involving electron exchange with C_{60} . In fact, Table I shows that there is no charge separation between tetrahedral potassium sites. Instead, the metallic conduction involves the interaction of K_{oct} (octahedral potassium site; resonating among K^+ , K^0 , and K^-) with C_{60} (C_{60}^{5+} , C_{60}^{6+} , and C_{60}^{7+}). The positive charges are able to move synchronically because the negative charges are immobilized on K_{tetr} and are not available to participate in annihilation.

According to Pauling, there is good evidence that in a metallic element such as K, the resonating structure K^+ , K^0 , and K^- occurs with coefficients 28, 44, and 28%, respectively [17]. Metallic conduction results from motion of the charges from one atom to adjacent atom as directed by the applied field. However, this effect is usually chaotic, in that 56% of the atoms having been charged, the path of each charge is usually very short, and it ends when a bond moves from M^- to M^+ , leaving two neutral atoms. For the octahedral potassium atoms in the $K_{38}(C_{60})_{23}$ cluster, we

have obtained 25, 50, and 25%, respectively, in a fairly good agreement with Pauling's prediction.

According to RVB theory, two physical requirements must be satisfied for high-temperature superconductivity to be achieved: (1) metallic conductivity and (2) a mechanism that keeps electrons moving in the same direction. In the BCS theory, this mechanism is the electron-phonon interaction. However, an alternative mechanism is provided by RVB theory [8]. Generally, the superconductor temperature is kept low by the scattering of electrons by phonons, the same mechanism that causes the conductivity of metals to decrease with increasing temperature. Electron-phonon scattering can be kept at low levels by having the superconductive current supported both by crest and trough superconductors. Crest superconductors are hypoelectronic metals at the left of the periodic table, whereas trough superconductors are hyperelectronic metals. In a crest superconductor, excess negative charge is associated with the phonon, and a deficiency of negative charge is associated with trough. As it is electron pairs, carrying a negative charge, that travel with the phonon, the charge of the superconducting current in a crest superconductor travels with the crest of the waves. The opposite situation prevails for a trough superconductor. The M^- electrons ride the crest (higher density) of the phonons and the holes— M^+ —tend to ride troughs. If the holes moved as effectively as electrons do, there would be no current. The rate of $M^-M^0 \rightarrow M^0M^-$ (electron pairs moving to the right on the phonon crest) is, however, greater than that of $M^+M^0 \rightarrow M^0M^+$ (holes moving to right on phonon trough) because the exchange integral is smaller for the hole motion than that of the electron pair, as a result of M^+ being larger than M^- , which causes the holes to fall behind the electrons following the phonons [8]. Table II shows HOMO and LUMO molecular orbital coefficients for both octahedral

and tetrahedral potassium sites. It may be observed that the main contribution to these frontier orbitals comes from C_{60} but also involves octahedral potassium atoms.

The four bonds formed by K_{tet} are tetrahedral sp [3] bonds, each directed toward its own C6 hexagon in the C_{60} spheres. There is no metallic orbital available, and, therefore, each of the four covalent bonds carried out pivoting resonance among its six carbon atoms. The atoms K_{tet} do not have much participation in resonances involving electron exchange with C_{60} . Instead, the metallic conduction involves the interaction of C_{60} and K_{oct} mainly through HOMO and LUMO s-orbitals (Table II). According to the RVB analysis, the electric current is carried by positive charge motion (holes) through the network of C_{60} spheres and K atoms in octahedral holes [17]. Superconductivity is favored by negative charge immobilization on tetrahedral K atoms and their noninvolvement in valence-bond resonance, thus decreasing the both electron and hole mutual extinction rates.

In $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, the CuO_4 squares are condensed into infinite layers, with each O lying midway between two Cu atoms: $\dots Cu-O \dots Cu-O \dots Cu-O \dots$. However, if some O atoms were missing, so that the vacancies interrupted the sequences, the amount of unsynchronized resonance would become so large that it would stabilize the superconducting state [8, 14]. A similar mechanism may operate in the K_3C_{60} superconductor, in which the octahedral vacancies will favor the phenomenon. Our calculations on the $K_{21}(C_{60})_{14}$ unit cell cluster with a K_{oct} vacancy led to a superconducting gap of 27 meV, which is approximately half that gap with no vacancy. This is an indication that a significant improvement to K_3C_{60} superconductor could be achieved by removing K_{oct} , which would enhance unsynchronized resonances.

Conclusions

The present DFT calculations on different cluster models are consistent with the RVB mechanism for the superconductivity in K_3C_{60} . Accordingly, three octahedral potassium atomic charges were identified, and no charge separation was found for tetrahedral K atoms, indicating that the atoms K_{tet} do not have much participation in resonances involving electron exchange with C_{60} . Instead, the electric conduction involves an interaction between K_{oct} (resonating among K^+ , K^0 ,

and K^-) and C_{60} . It is found that the orbitals involved in the HOMO-LUMO gap are mainly from C_{60} and octahedral potassium atoms. Our calculations also suggest that a K_3C_{60} superconductor improvement can be achieved through potassium atom vacancy in octahedral sites.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD).

References

1. Aguiar, J. A.; Ferreira, J. M.; Pavão, A. C.; Ruitenbeek, J. M. V. *J Magn Magn Mater* 1992, 104, 547.
2. Aguiar, J. A.; Ramos, A. S.; Cabral, L. R. E.; Barbosa, M. V.; Awana, V. P. S.; Ferreira, J. M.; Pavão, A. C.; Chavira, E.; Kurmaev, E. Z. *J Phys: Condens Matter* 1996, 8, 10545.
3. Pavão, A. C.; Taft, C. A.; Guimarães, T. C. F.; Leão, M. B. C.; Mohallem, J. R.; Lester, W. A. *J Phys Chem A* 2001, 105, 5.
4. Rocha, J. A. M. R.; Pavão, A. C. *Physica C* 2004, 411, 148.
5. Pauling, L. *Phys Rev* 1938, 54, 899.
6. Pauling, L. *Proc R Soc London Ser A* 1949, 196, 343.
7. Pauling, L. *J Solid State Chem* 1984, 54, 297.
8. Pauling, L. *Proc Natl Acad Sci USA* 1968, 60, 59.
9. Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R. *Phys Rev* 1957, 108, 1175.
10. Cooper, L. N. *Phys Rev* 1962, 104, 1189.
11. Larsson, S. *Int J Quantum Chem* 2002, 90, 1457.
12. Pauling, L. *J Am Chem Soc* 1947, 69, 542.
13. Waser, J.; Pauling, L. *J Chem Phys* 1950, 18, 747.
14. Pauling, L. *Phys Rev Lett* 1987, 59, 225.
15. Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. *Nature* 1991, 350, 600.
16. Holczer, K.; Klein, O.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Fu, K. J.; Whetten, R. L.; Deiderich, F. *Science* 1991, 252, 1154.
17. Pauling, L. *Proc Natl Acad Sci USA* 1991, 88, 9208.
18. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.;

- Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cio-slawski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian03, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
19. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
20. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785.
21. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J Chem Phys* 1985, 82, 299.
22. Yokoya, D. T.; Campuzano, J.; Takahashi, T.; Mochiku, T.; Giapintzakis, J. *Nature* 1996, 382, 51.
23. Tobin, J. G.; Olson, C.; Gu, C.; Liu, J. Z. *Phys Rev B* 1992, 45, 5563.
24. Maggio-Aprile, I.; Renner, C.; Erb, A.; Walker, E.; Fischer, O. *Phys Rev Lett* 1995, 75, 2754.
25. Schlesinger, Z.; Collins, R. T.; Holtzberg, F.; Feild, C.; Blanton, S. H. *Phys Rev Lett* 1990, 65, 801.
26. Coutinho, K.; Canuto, S.; Fazzio, A.; Mota, R. *Mod Phys Lett B* 1995, 9, 95.
27. Gunnarsson, O. *Rev Mod Phys* 1997, 69, 575.

Energy density calculations for ball-lightning-like luminous silicon balls

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 Phys.-Usp. 53 209

(<http://iopscience.iop.org/1063-7869/53/2/A06>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 150.161.5.186

The article was downloaded on 20/08/2010 at 14:59

Please note that [terms and conditions apply](#).

Energy density calculations for ball-lightning-like luminous silicon balls

G S Paiva, J V Ferreira, C C Bastos, M V P dos Santos, A C Pavão

DOI: 10.3367/UFNe.0180.201002g.0218

Contents

1. Introduction	209
2. The silicon luminous ball model	211
3. Results and discussions	211
4. Conclusions	212
References	212

Abstract. The energy density of a luminous silicon ball [*Phys. Rev. Lett.* **98** 048501 (2007)] is calculated for a model with a metal core surrounded by an atmosphere of silicon oxides. Experimental data combined with the molecular orbital calculations of the oxidation enthalpy lead to a mean energy density of 3.9 MJ m^{-3} , which is within the range of estimates from other ball lightning models. This result provides good evidence to support the silicon-based model.

1. Introduction

Ball lightning (BL) is a luminous phenomenon sometimes associated with thunderstorms. It takes the form of a long-lived glowing sphere, as opposed to the short-lived arcing between two points, commonly associated with lightning. According to reports collected from thousands of witnesses in the past two centuries, BL is a luminous globe observed in nature, most often after ordinary lightning, either near the impact or at some distance from it. Its diameter varies from a few centimeters to several meters. It sometimes hovers at a height of a few to tens meters, but it can also bounce or roll on the ground. Various colors of BL have been seen: sometimes its colors change, and occasionally it has internal structure such as glowing layers or moving sparks. Sometimes it disappears silently, at other times it explodes with extreme violence. Various mechanisms underlying the generation of luminous balls with a similar appearance can be imagined, and this has given rise to a variety of theories for the origin of ball lightning [1–19].

David Turner [4] has suggested that BL is a plasma surrounded by water molecules, hydrated ions, and aerosols

of nitric and sulfuric acid. All the apparent anomalies in BL behavior seem to result from electro-chemical processes which arise at the surface of a wet air plasma. The structure and stability of BL are maintained by these processes and the ball operates as a thermochemical heat pump powered by the electric field of a thunderstorm. BL can sometimes develop from the rare spherical form of St. Elmo's fire. Over the last few years the author of Ref. [4] has occasionally attempted to prepare St. Elmo's fire in a spherical form within a large humidity-controlled chamber, the hope being that ball lightning could then be detached from the conductor. However, he has never been able to control more than a few of the variables whose regulation seems to be essential. Probably for this reason, he has not even succeeded in making the large spherical kinds of corona discharge to which he believes this phenomenon is related.

According to Bychkov [2] BL appears as the result of the aggregation of natural polymers, such as lignin and cellulose, soot, polymeric silica, and other natural dust particles produced when linear lightning hits trees. Its ability to glow is explained by the appearance over its perimeter of gas discharges near the highly charged BL surface and the electrical breakdown of some regions on the surface, consisting of polymerized and aggregated threads. A number of experiments [12] have been conducted to verify the conclusions of this theory. Glowing spheres have also been obtained by wood breakdown in a discharge [13].

Kapitza [14] suggested that ball lightning should appear at the antinodes of electromagnetic waves in the radio-frequency band between the earth and thunderclouds. Ohtsuki and Ofuruton [15] and Ofuruton et al. [16] obtained fireballs by microwaves in an air-filled cavity, which exhibited motions similar to those observed in nature (also through ceramic plates and against wind).

According to Meshcheryakov [17], the processes of electrochemical oxidation within separate aerosol particles are the basis for this phenomenon, and BL is a cloud of composite nano- or submicron particles, where each particle is a spontaneously formed nanobattery which is short-circuited by the surface discharge because it is of such a small size. As free discharge-short-circuited current loops, aerosol nanobatteries are exposed to a powerful mutual magnetic

G S Paiva, J V Ferreira, C C Bastos, M V P dos Santos, A C Pavão
Departamento de Química Fundamental,
Universidade Federal de Pernambuco,
50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil.
E-mail: pavao@ufpe.br

Received 10 April 2009, revised 27 November 2009
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (2) 218–222 (2010)
DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002g.0218
Translated by E N Ragozin; edited by A Radzig

dipole–dipole attraction. The gaseous products and thermal energy produced by each nanobattery as a result of the intraparticle self-sustaining electrochemical reactions cause a mutual repulsion of these particles over short distances and prevent their aggregation, while a collectivization of the current loops of separate particles, due to the electric arc overlapping between adjacent particles, weakens their mutual magnetic attraction over short distances. Discharge currents in the range of several amperes to several thousand amperes, as well as pre-explosive megaampere currents generated in reduction–oxidation reactions and distributed between all the aerosol particles, explain both the magnetic attraction between the elements of the ball lightning substance and the impressive electromagnetic effects of ball lightning.

Abrahamson and Dinniss [5] proposed that BL is due to the oxidation of silicon nanoparticles in the atmosphere. At the high temperatures created by a lightning strike, the carbon in the soil chemically reduces the Si oxides to the vaporized, metallic form of Si: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. The passage of a lightning strike through sand is discussed in the study by Andrianov and Sinitsyn [20], which presents a picture of the obtained fulgurites. As the hot vapor cools in the atmosphere, the Si condenses into an aerosol of nanometer-sized Si particles in the air. Electrical charges created on heating gather around the surface of the aerosol, binding it together, and the resulting ball begins to glow with the heat of the Si oxidation in the atmosphere: $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$. This model has been extended by Abrahamson to include a broad range of starting materials, from soil, or soil and wood, and to also include metal and plastic or metal and wood.

Recently, Fußmann has produced plasmoids above a water surface that have lifetimes of about 0.3 second and diameters of 10 to 20 centimeters [18]. This involves igniting a short high-voltage discharge (5 kV, 60 A) in a water tank. Fußmann analyzed the light in the plasma balls with a spectrograph at short intervals. In their tests, the researcher established the characteristic emission lines of calcium hydroxide and other molecules, as well as those of atoms and ions. From these, the physicist deduced that the initial temperature in the balls was on the order of 5,000 degrees, and that it fell by about half within the first tenth of a second, which is quite hot plasma containing electrons and positive ions of, for instance, sodium, calcium, and copper. While the first two are present in tap water in the form of salts, the copper ions come from the electrode.

Previously, we performed experiments with electric arc discharges in pure silicon to generate luminous balls with a lifetime on the order of seconds and with several properties usually reported for natural ball lightning [19]. We used pieces of 2-inch diameter, (111) or (100), 0.02 to 1 Ωcm resistivity, p-type doped, $350 \pm 50 \mu\text{m}$ thick Si wafers placed on a 5 mm thick $1000 \times 1000 \text{ mm}$ flat steel plate as the base electrode and a tungsten (or graphite) top electrode, as shown in Fig. 1a. The top electrode is 4 mm in diameter and 30 cm long. The voltage at the secondary winding is in the range from 20 to 25 V and the current varies from 100 to 140 A. The top electrode is movable and is hand operated. The operator gently touches the Si piece with the top electrode and closes the circuit, as shown in Fig. 1b. Then, the top electrode is raised to a distance of approximately 1 to 2 mm. An electrical arc is formed during the upraising movement, as shown in Fig. 1c. During the upward movement of the top electrode, glowing hot fragments and, eventually, ball-lightning-like luminous balls fly away in all directions.

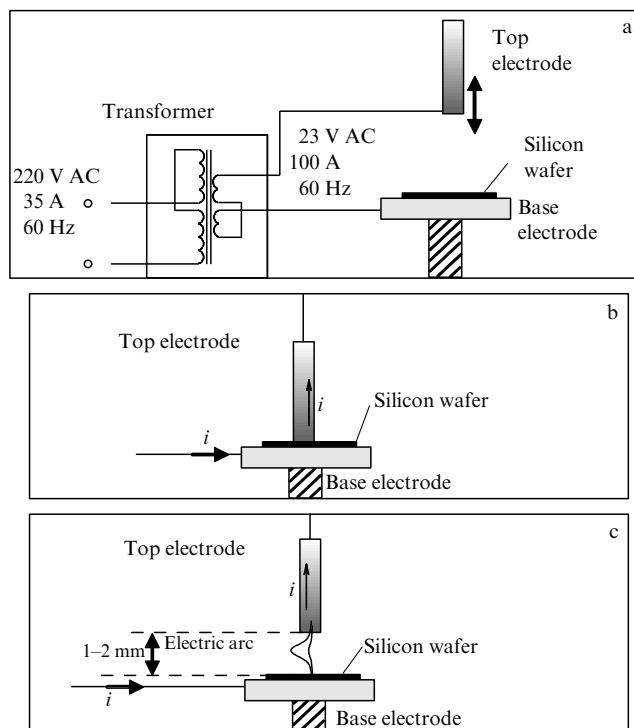


Figure 1. Experimental arrangement showing the power supply, electrode geometry, and Si wafer.

Many small, glowing hot fragments fly away in all directions during the discharge. It is clear that the luminous balls resembling the ball-lightning phenomenon have a very distinct behavior. Their apparent diameter is in the range from 1 to 4 cm, much bigger than that of a typical fragment. Also, their lifetime may be up to 8 s, whereas the fragments cool very quickly: in approximately 1 s. The balls leave smoke trails behind themselves. The balls seem to be spinning because the smoke trails tend to form spirals. Also, the inclination angle changes in this rotational axis (from vertical to horizontal, for instance) may be responsible for the sudden increase in speed and changes in direction observed in BL movement, as can be seen in a video widely available to the public [21]. The luminous balls behave like a jumping, elastic ball with glowing jets off its turbulent surface that apparently thrust it forward or sideways. These balls are hot (they burned polystyrene Styrofoam upon contact and ignited ethanol-saturated cotton) and decay leaving no trace.

There have been many claims that BL represents a significant hazard and that it has caused death, injury, and severe damage. However, it can be inferred from several publications that BL cannot contain high energy [5, 9, 10]. For example, Stenhoff [9] states that all strong effects associated with BL are in reality connected with the action of linear lightning, and that BL creates some sort of a route for atmospheric currents. Stakhanov (1979) [11], who supposed that the energy density (ED) of average BL is about $20\text{--}30 \text{ MJ m}^{-3}$, expresses the opinion that BL can take up charges that are induced on the surfaces of different objects under thunderstorm conditions, and then carry them, producing high-energy effects. In this article we have calculated the mean ED of silicon luminous balls (SLBs) produced in our previous experiments to be 3.9 MJ m^{-3} ,

which is in the same range of ED calculated by several other authors. The present finding is an additional evidence in considering the SLB as similar to the natural phenomenon.

2. The silicon luminous ball model

Let us consider the SLB model (Fig. 2) in which a metallic silicon core is surrounded by an atmosphere of oxidizing silicon atoms:

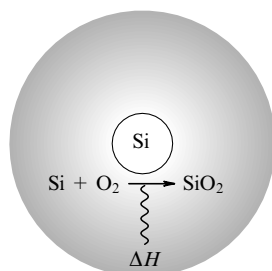
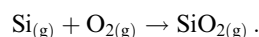


Figure 2. The SLB model showing a hot condensed core surrounded by an oxidizing silicon atmosphere.

This SLB model is in agreement with the recently reported sightings of ball lightning [3] and with the theory developed by Abrahamson and Dinniss [5]. According to this theory, at the high temperatures created by a lightning strike, the silicon dioxide in the soil is reduced to the metallic form of silicon. The fast-cooling hot vapor condenses the silicon into an aerosol of nanometer-sized particles. Balls appear once silicon starts to oxidize with the oxygen from the air. The oxidation rate, however, is limited by the need of oxygen to diffuse through the developing silicon-oxide layer at the surface of the ball. Here, we consider that the most important source of energy in the SLB is the silicon-oxidation exothermic reaction going on in the sphere. Details of calculations are presented in the next section.

3. Results and discussions

Let us calculate the temperature of an SLB. As shown in the video images (Fig. 3), the SBL orange-white color is invariant during ball lifetime, indicating a constant, or almost constant, temperature of the ball.

The SLB spectrum obtained by using a portable photo-spectrometer (Ocean Optics, USB 2000 model) is presented in Fig. 4.

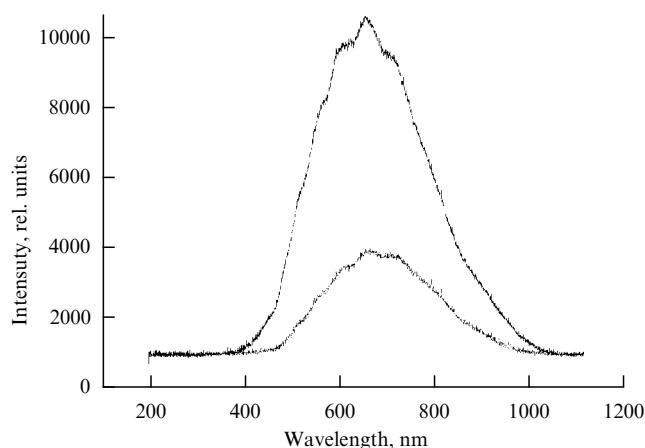


Figure 4. Optical spectra of two distinct SLBs.

The color temperature of the SLB can be calculated by using the Wien law [22]:

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3}}{\lambda_{\max}}, \quad (1)$$

where $\lambda_{\max}$ is the wavelength at which a Planck peak occurs. According to Fig. 4, $\lambda_{\max} = 675$ nm, which gives $T = 4296$ K. Recently, Stephan and Massey [23] made a rough estimate of the temperature of the sphere. In spite of the fact that they found $\lambda_{\max} = 700$ nm, which corresponds to $T = 4142$ K, their corrected experimental relative intensity data from the spheres give a temperature of 3140 K. However, they match the actual spectrum of liquid silicon, while we are considering gaseous silicon.

We have observed that in our experiments the SLB leaves a white powder trail [19]. Our Fourier Transform Infrared (FT-IR) system operating in transmission mode showed that the spectrum of these particles has strong absorption bands at 1463 cm^{-1} and 2924 cm^{-1} , thus confirming SiO_2 formation (Fig. 5).

The mean mass of the white powder collected in the trail left by selected luminous balls was measured as 7×10^{-3} g for each SLB. The energy released in the formation of this powder can be calculated by using the SiO_2 heat of reaction (ΔH) in the gas phase. Since the SiO_2 heat of reaction of gaseous silicon at that temperature is not available experimentally, we have performed molecular orbital calculations, using different levels of theory, in order to estimate its value at a temperature of 4296 K.

According to Helgaker et al. [24], the *ab initio* coupled cluster calculations, including simple, double, and triple excitations with the correlation-consistent polarized basis

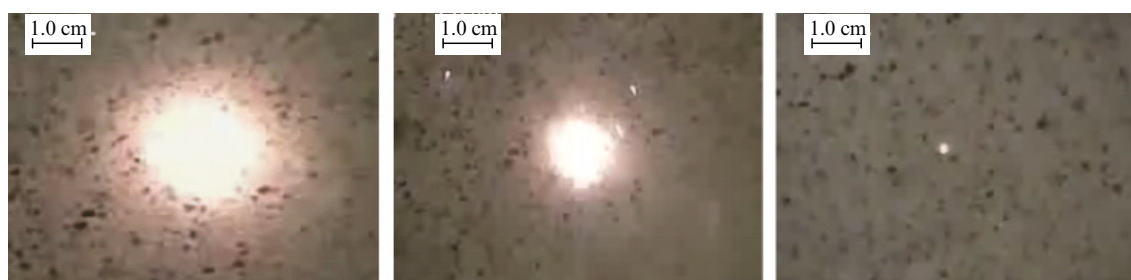


Figure 3. Successive video frames showing the decay of a luminous ball. Time interval between frames is 80 ms.

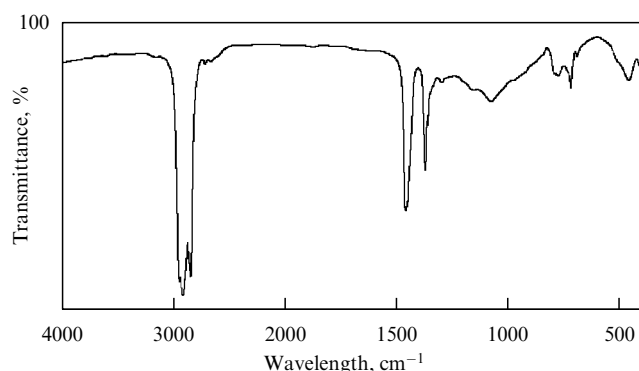


Figure 5. FT-IR spectrum of the white powder produced by SLB.

sets of Dunning and coworkers, denoted as CCSD(T)/cc-pVTZ, give accurate reaction enthalpies [25]. The coupled-cluster (CC) method, which accounts well for dynamical electron correlation, treats excitations between pairwise correlated electrons (pair clusters) in a nonlinear way via a cluster operator acting on a single-determinantal reference state. The cluster operator is partitioned into classes of all single (S), double (D), or triple (T) excitations. The SiO_2 heat of reaction is determined as the difference in electronic energies between product and reactants in the ground state, in accordance with the expression

$$\Delta H = E(\text{SiO}_2) - [E(\text{Si}) + E(\text{O}_2)],$$

where $E(\text{SiO}_2)$, $E(\text{Si})$, and $E(\text{O}_2)$ are the electronic energies (including the zero-point energy correction) plus thermal enthalpy contributions for SiO_2 (-439.3166897 a.u.), Si (-288.9000116 a.u.), and O_2 (-150.1254283 a.u.), respectively. Thus, we found $\Delta H = -755$ kJ mol $^{-1}$. Including entropic effects, which are relevant to the energetic content of SLBs, we found $\Delta H = -273.4$ kJ mol $^{-1}$, resulting in $H = 31.9$ J as the released energy during the SLB oxidation process. All calculations are performed by using the Gaussian03 program.

The energy density of the SLB is given by

$$\text{ED} = \frac{W_t}{(4/3)\pi R^3}. \quad (2)$$

Taking the mean radius of the SLB as $R = 1.25$ cm $^{-1}$, one finds $\text{ED} = 3.9$ MJ m $^{-3}$. Table 1 shows the energy densities estimated for BLs by several authors based on the damage caused by this phenomenon.

We can see in Table 1 that our calculated energy density of SLBs is in the same range as those for BL (with a diameter of

Table 1. Mean diameter of various BLs, associated with their energy density.

Observation case / author	D, m	ED, MJ m $^{-3}$
Stakhanov [11]	0.08	25.85
Stakhanov [11]	0.055	1.99×10^2
Imyanitov, Tikhii [26]	0.07	6.25
Stenhoff [9] (the 1981 case, p. 65)	0.0175	2.4×10^2
Stenhoff [9] (the Smethwick event)	0.099	6
Barry [10]	0.098	0.8
This work	0.025	3.9

the same order of magnitude as the SLB) estimated by Stakhanov [11], Imyanitov and Tikhii [26], and Barry [10]. Therefore, the SLB can be included in the BL category. It is important to observe that our SBL has a relatively small diameter, maybe due to the experimental conditions in which it was produced. For instance, we used 20–25 V and 100–140 A in the electric discharges, but natural conditions are quite different. We pointed out that the use of pure Si wafers probably optimized the evaporation of Si, so that ball-lightning-like luminous balls could appear to be associated with discharges involving currents much lower than expected in normal lightning strikes [1]. One discrepancy that should be addressed is the difference between eyewitness accounts of the apparent diameter of these spheres and their true diameter. As pointed out by Stephan and Massey [23], in the case of silicon spheres, the difference can be explained by the cloud of particulates that surrounds the sphere in motion. Even photographs of silicon experiments give the impression that the spheres are at least 1 cm in diameter. If we implicate this ball radius in our calculations, the ED will be about sixteen times higher.

4. Conclusions

The energy content of the SLB has been estimated by using experimental data and the thermochemistry-calculated silicon oxidation heat. For an SLB with a radius of 1.25 cm, the calculated total energy released by the ball is 31.9 J, leading to an energy density of 3.9 MJ m $^{-3}$, in fairly good agreement with the estimates of many authors for natural BL. It seems quite plausible that BL could contain within its small volume sufficient thermal energy to explain several high-energy events of the natural phenomenon.

We stress that our SLB experiment does not rely on energy sources and excitation mechanisms that are improbable in the natural phenomenon and clearly demonstrates the role of vaporization and oxidation of Si, as proposed by the Abrahamson–Dinniss theory for ball-lightning formation [5]. It results in generation of luminous balls with long lifetimes and several properties observed in the natural phenomenon (to move over an extended, erratic path, sometimes with varying speeds; to subdivide into smaller balls; a vibrating surface, sparks; to have a fluffy cotton appearance; to roll; to bounce off the ground or solid objects; to squeeze into confined spaces; to spin; to burn objects upon contact; to have a bright orange-white color; to be spherical in shape without well-defined boundaries, and to have a lifetime of 2 to 5 seconds). However, this work adds new evidence in favor of the silicon BL theory.

Acknowledgments. The authors are grateful to Elder A de Vasconcelos, Eronides F da Silva, Jr., and Lucio Acioli from the Physics Department of the Federal University of Pernambuco for support in developing the present work. This work is sponsored by the Brazilian research agencies CAPES and CNPq.

References

1. Barry J D *Ball Lightning and Bead Lightning: Extreme Forms of Atmospheric Electricity* (New York: Plenum Press, 1980) [Translated into Russian (Moscow: Mir, 1983)]
2. Bychkov V L *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 37 (2002)
3. Singer S *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 5 (2002)
4. Turner D J *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 107 (2002)

5. Abrahamson J, Dinniss J *Nature* **403** 519 (2000)
6. Matthews R *New Scientist* (2233) 23 (2000)
7. Abrahamson J, Bychkov A V, Bychkov V L *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 11 (2002)
8. Uman M A *Lightning* (New York: McGraw-Hill, 1969) p. 230
9. Stenhoff M *Ball Lightning: An Unsolved Problem in Atmospheric Physics* (New York: Kluwer Acad., 1999) p. 24
10. Barry J D J. *Geophys. Res.* **85** (C7) 4111 (1980)
11. Stakhanov I P *Fizicheskaya Priroda Sharovoi Molnii* (On the Physical Nature of Ball Lightning) (Moscow: Atomizdat, 1979)
12. Emelin S E et al. *Zh. Tekh. Fiz.* **67** (3) 19 (1997) [*Tech. Phys.* **42** 269 (1997)]
13. Slyusarev N M “Sharovaya molniya i drevesina” (“Ball lightning and wood”), in *Sharovaya Molniya* (Ball Lightning) (Ed. B M Smirnov) (Moscow: IVTAN, 1990) pp. 18–29
14. Kapitza P L *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **57** 1801 (1969) [*Sov. Phys. JETP* **30** 973 (1970)]
15. Ohtsuki Y H, Ofuruton H *Nature* **350** 139 (1991)
16. Ofuruton H et al. *J. Geophys. Res.* **106** (D12) 12367 (2001)
17. Meshcheryakov O *Nanoscale Res. Lett.* **2** 319 (2007)
18. Fußmann G *Phys. unserer Zeit* **39** 246 (2008)
19. Paiva G S et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 048501 (2007)
20. Andrianov A M, Sinitsyn V I *Zh. Tekh. Fiz.* **47** 2318 (1977) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **22** 1342 (1977)]
21. Real Ball Lightning Created in the Lab, <http://www.youtube.com/watch?v=KVDU-6opEqA&feature=fvw>
22. Lang K R *Astrophysical Formulae: A Compendium for the Physicist and Astrophysicist* 3rd ed. (New York: Springer, 1999)
23. Stephan K D, Massey N J. *Atm. Sol. Terr. Phys.* **70** 1589 (2008)
24. Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J *Molecular Electronic-Structure Theory* (Chichester: Wiley, 2000)
25. Kendall R A, Dunning T H (Jr.), Harrison R J J. *Chem. Phys.* **96** 6796 (1992)
26. Imyanitov I M, Tikhii D Ya *Za Gran'yu Zakonov Nauki* (Beyond the Edge of Scientific Laws) (Moscow: Atomizdat, 1980)

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Расчёт плотности энергии кремниевых светящихся шаров подобных шаровой молнии

Г.С. Пайва, Дж.В. Феррейра, К.К. Бастос, М.В.П. дос Сантос, А.К. ПавАО

*Плотность энергии кремниевых светящихся шаров [Phys. Rev. Lett. **98** 048501 (2007)] вычисляется с помощью сферической модели, представляющей собой металлическое ядро, окружённое атмосферой из окисляющегося кремния. Экспериментальные данные в сочетании с молекулярными расчётами энтальпии реакции окисления методом орбиталей приводят к средней плотности энергии в шаре $3,9 \text{ МДж м}^{-3}$, которая находится в том же диапазоне плотностей энергии, что и различные оценки для природной шаровой молнии. Настоящий вывод свидетельствует в пользу теории кремниевой шаровой молнии.*

PACS numbers: 52.80.Mg, 92.60.Pw

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002g.0218

Содержание

1. Введение (218).
 2. Модель кремнивого светящегося шара (220).
 3. Результаты и обсуждение (220).
 4. Выводы (222).
- Список литературы (222).

1. Введение

Шаровая молния (ШМ) представляет собой светящееся явление, иногда ассоциирующееся с грозами. Она принимает форму долгоживущей светящейся сферы, в отличие от недолговечной искры между двумя точками, как, например, обычная линейная молния. Согласно сообщениям, собранным от тысяч наблюдателей за последние два столетия, ШМ представляет собой светящийся шар, наблюдаемый в природе, чаще всего после удара обычной линейной молнии, либо вблизи неё или на некотором расстоянии от линейной молнии. Диаметр ШМ может быть от нескольких сантиметров до нескольких метров. Она может парить на высоте от нескольких метров до десятков метров, но она может также подпрыгивать или катиться по земле. ШМ может быть разного цвета, иногда были замечены изменения цвета в процессе её существования, иногда ШМ имеет внутреннюю структуру, такую, как, например, светящиеся слои или движущиеся искры. Иногда она исчезает беззвучно, а иногда взрывается с сильным грохотом. Генерирование искус-

ственных светящихся шаров различными способами и усмотрение их аналогии с природной ШМ дало повод для появления множества теорий о происхождении шаровой молнии [1 – 19].

Давид Тёрнер [4] предположил, что ШМ является плазмой, окружённой молекулами воды, гидратированной плазмой и аэрозолями азотной и серной кислот. Аномальные свойства ШМ, видимо, являются следствием электрохимических процессов, которые возникают на поверхности плазмы в контакте с влажным воздухом. Структура и стабильность ШМ поддерживаются этими процессами, и она работает как термохимический тепловой насос, получивший энергию от электрического поля грозы. ШМ иногда может развиваться из огня Святого Эльма, имеющего редкую сферическую форму. За последние несколько лет автор статьи [4] время от времени пытался получить огонь Святого Эльма сферической формы в большой камере с контролируемой влажностью. Предполагалось, что ШМ может быть отделена от проводника. Однако автор [4] никогда не был в состоянии управлять всеми необходимыми переменными процесса, контроль которых, кажется, является существенным. Вероятно, по этой причине он даже не смог получить большой коронный разряд сферического вида, с которым, как он полагает, это явление связано.

Бычков [2] считает, что ШМ возникает в результате агрегации природных полимеров, таких как лигнин и целлюлоза, сажа, полимерные кремниевые и другие природные частицы пыли, образующиеся при ударе линейной молнии в деревья. Способность светиться объясняется появлением по периметру ШМ газовых разрядов около её высоко заряженной поверхности, электрические пробой происходят в некоторых областях на поверхности, состоящей из полимеризовавшихся и переплетённых нитей. Ряд экспериментов [12] был проведён для проверки выводов этой теории. Также пылающие сферы были получены в разряде с использованием древесины [13].

Г.С. Пайва, Дж.В. Феррейра, К.К. Бастос, М.В.П. дос Сантос, А.К. ПавАО. Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil
E-mail: pavao@ufpe.br

Статья поступила 10 апреля 2009 г.,
после доработки 27 ноября 2009 г.

Капица [14] предположил, что шаровая молния возникает в пучностях электромагнитной волны радиочастотного диапазона, электромагнитная волна образуется между землёй и грозовой тучей. Отуки и Офурутон [15] и Офурутон и др. [16] получали светящиеся шары, используя микроволновое излучение в полости, заполненной воздухом, движения их аналогичны тем, которые наблюдаются в природе у ШМ (как через керамические пластинки, так и против ветра).

Согласно работе Мещерякова [17], процессы электрохимического окисления в пределах отдельных аэрозольных частиц лежат в основе феномена шаровой молнии, которая является облаком из композитных нано- или субмикронных частиц, где каждая частица оказывается спонтанно сформированной нанобатарейкой, которая из-за малого размера уже в процессе своего формирования претерпевает короткое замыкание внутренне-поверхностным разрядом. Таким образом, как свободные, закороченные поверхностными электрическими пробоями токовые контуры, аэрозольные нанобатареи подвергаются мощному взаимному магнитному диполь-дипольному притяжению. Газообразные продукты, в первую очередь такие, как водород, угарный или углекислый газ, и тепловая энергия, производимая каждой нанобатарейкой в результате внутри-частичных самоподдерживающихся электрохимических реакций, обуславливают взаимное отталкивание этих наночастиц на малых расстояниях и таким образом предотвращают их агрегацию. В то же время, коллективизация токовых контуров отдельных частиц, возникающая благодаря электродуговому перекрытию между смежными частицами, сильно ослабляет их взаимное магнитное притяжение на малых расстояниях. Разрядные токи от нескольких ампер до нескольких тысяч ампер, а также предвзрывные мегаамперные разрядные токи, генерированные в окислительно-восстановительных реакциях и распределённые между всеми аэрозольными наночастицами с их огромной высокоразвитой поверхностью, объясняют как магнитное притяжение между элементами вещества ШМ, так и впечатляющие электромагнитные эффекты, часто демонстрируемые ШМ.

Абрахамсон и Диннис [5] предположили, что ШМ существует благодаря окислению наночастиц Si в атмосфере. При высокой температуре, созданной ударом линейной молнии, оксиды кремния и углерод, содержащиеся в почве, переходят в газообразное состояние и химически взаимодействуют, восстанавливая оксид до металлического кремния: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. Прохождение молнии через песок обсуждается в работе Андрианова и Сеницына, в которой представлена фотография образующегося фульгурита при электрическом разряде через песок [20]. Горячие пары Si, охлаждаясь в атмосфере воздуха, конденсируются в аэрозоль, размеры частиц которого порядка нанометров. Электрические заряды, образовавшиеся при высокой температуре, собираются на поверхностях частичек аэрозоля и способствуют компоновке их в шар, который начинает светиться благодаря высокой температуре окисления Si в атмосфере: $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$. Эта модель была расширена Абрахамсоном, который включил при рассмотрении данного процесса широкий круг исходных материалов из почвы или из почвы и древесины, а также включил в рассмотрение металл и пластик или металл и дерево.

Недавно Фуссман получил над поверхностью плазмойды воды, время жизни которых составляло около 0,3 с и диаметр от 10 до 20 см [18]. Это происходило при зажигании короткого высоковольтного разряда (5 кВ, 60 А) в ёмкости с водой. Спектр излучения плазменных шаров через короткие промежутки времени был получен и проанализирован Фуссманом. Были идентифицированы спектральные линии излучения гидрооксида кальция и других молекул, а также линии атомов и ионов. Был сделан вывод, что начальная температура шара порядка 5000 градусов и что она падает почти вдвое в течение первой десятой доли секунды. Это довольно горячая плазма, содержащая электроны и положительные ионы, например, натрия, кальция и меди. Если первые два иона находятся в водопроводной воде в виде солей, то ионы меди образуются от электродов.

Ранее мы провели эксперименты с электрическими дугowymi разрядами через чистый кремний для получения светящихся шаров со временем жизни порядка секунд и некоторыми свойствами, обычно наблюдаемыми у природной ШМ [19]. Мы использовали кремниевые (Si) образцы двухдюймовой толщины с ориентацией плоскостей (111) или (100), с удельным электрическим сопротивлением от 0,02 до 1 Ом см, с легированием р-типа, пластины из которых толщиной 350 ± 50 мкм размещали на плоском стальном электроде, используемом в качестве базового электрода толщиной 5 мм и площадью 1000×1000 мм, к которому сверху подвели вольфрамовый (или графитовый) верхний электрод, как показано на рис. 1а. Верхний электрод 4 мм в диаметре и 30 см длиной. Напряжение на вторичной обмотке находится в диапазоне от 20 до 25 В, и ток колеблется от 100 до 140 А. Движение верхнего электрода осуществляется рукой оператора. Оператор мягко касается

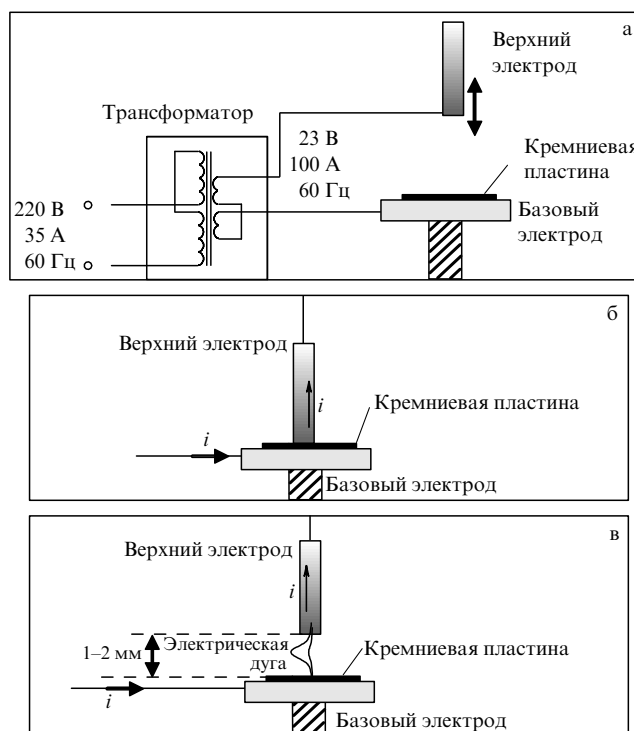


Рис. 1. Экспериментальная установка, схема электропитания, геометрия расположения электродов и пластины кремния.

верхним электродом кремниевой пластины, лежащей на базовом электроде, и замыкает электрическую цепь, как показано на рис. 1б. Затем верхний электрод поднимается вверх примерно на 1–2 мм. При этом движении формируется электрическая дуга, как показано на рис. 1в. При движении вверх с верхнего электрода срываются горячие светящиеся фрагменты и, в конце концов, подобные ШМ светящиеся шары, которые разлетаются в разных направлениях.

В процессе разряда много маленьких горячих светящихся фрагментов разлетается во все стороны. В разряде также имеются светящиеся шары, напоминающие явление шаровой молнии и имеющие чётко выраженное поведение. Их видимый диаметр находится в диапазоне 1–4 см, что намного больше, чем типичный маленький фрагмент. Кроме того, время их жизни может быть до 8 с, в то время как маленькие фрагменты остывают очень быстро, примерно за 1 с. Шары оставляют над собой следы дыма. Кажется, что шары вращаются, потому что следы дыма имеют тенденцию формироваться в воздухе, как правило, в форме спирали. Кроме того, изменение угла наклона оси вращения шаров (например, с вертикального в горизонтальное) может быть причиной внезапного увеличения скорости и изменения в направлении в их движения, как это можно видеть в широко доступном для общественности видео [21]. Светящиеся шары подпрыгивают, как упругие шары, огненные струи от его турбулентной поверхности придают импульс шару вперёд или вбок. Эти шары являются горячими (они сожгли пенополистирол и подожгли хлопок, смоченный этанолом при контакте с ними) и распадаются, не оставляя следов.

Часто говорят о том, что ШМ представляет существенную опасность, что её воздействие может привести к смерти и серьёзным повреждениям. Однако из ряда публикаций следует, что ШМ не может быть объектом, содержащим высокую энергию [5, 9, 10]. Например, Стенхофф [9] утверждает, что все сильные эффекты, ассоциирующиеся с ШМ, в действительности связаны с действием линейной молнии и что ШМ создаёт своего рода маршрут для атмосферных токов. Стаханов (1979) [11] предположил, что плотность энергии средней ШМ составляет приблизительно $20\text{--}30\text{ МДж м}^{-3}$ и высказывает мнение, что ШМ может снимать заряды, которые накапливаются на поверхностях различных объектов в условиях грозы, и затем переносить их, что сопровождается высокоэнергетическими эффектами.

В настоящей статье мы вычисляем среднюю плотность энергии кремниевых светящихся шаров (КСШ), полученных в наших предыдущих экспериментах, и она составила $3,9\text{ МДж м}^{-3}$. Это значение находится в том же

самом диапазоне плотностей энергии, что и вычисленные различными авторами для природной ШМ. Настоящий вывод является дополнительным аргументом при рассмотрении КСШ как аналога природного явления.

2. Модель кремниевого светящегося шара

Давайте рассмотрим модель КСШ (рис. 2), в которой ядро из металлического кремния окружено атмосферой окисляющихся атомов кремния:

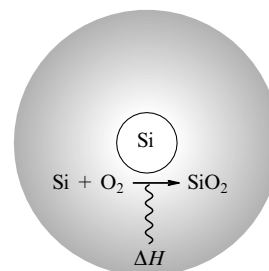
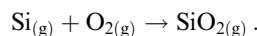


Рис. 2. Модель КСШ. Показано горячее конденсированное ядро, окружённое атмосферой из окисляющегося кремния.

Модель КСШ согласуется с недавно сообщённым наблюдением шаровой молнии [3] и с теорией, разработанной Абрахамсоном и Диннисом [5]. Согласно этой теории, при высоких температурах, созданных ударом молнии, двуокись кремния в почве переходит в металлическую форму кремния. Из быстро охлаждаемых горячих паров кремния образуется аэрозоль с частицами нанометровых размеров. Шары появляются, как только кремний начинает окисляться кислородом воздуха. Скорость окисления, однако, ограничивается необходимостью диффузии кислорода через образующийся кремний-оксидный слой на поверхности шара. Мы считаем, что наиболее важным источником энергии в КСШ является экзотермическая реакция окисления кремния, происходящая в этой сфере. Подробности расчёта приведены в следующем разделе.

3. Результаты и обсуждение

Давайте вычислим температуру КСШ. Как показала видеосъёмка (рис. 3), КСШ имеет оранжево-белый цвет в течение всего срока своего существования, что свидетельствует о постоянной или почти постоянной температуре шарика.

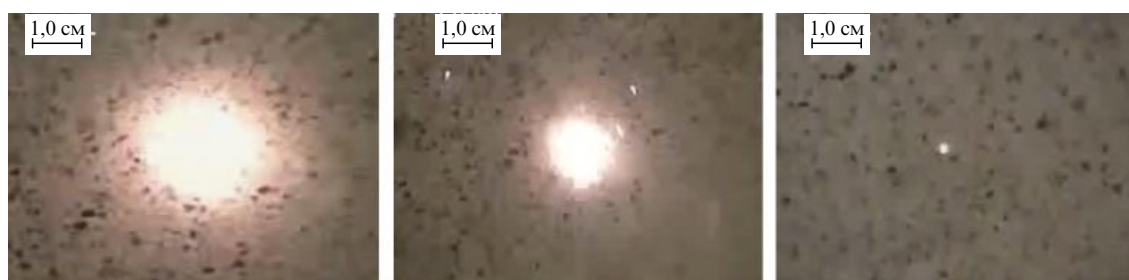


Рис. 3. Видеокдры распада светящегося шара. Временной интервал между кадрами 80 мс.

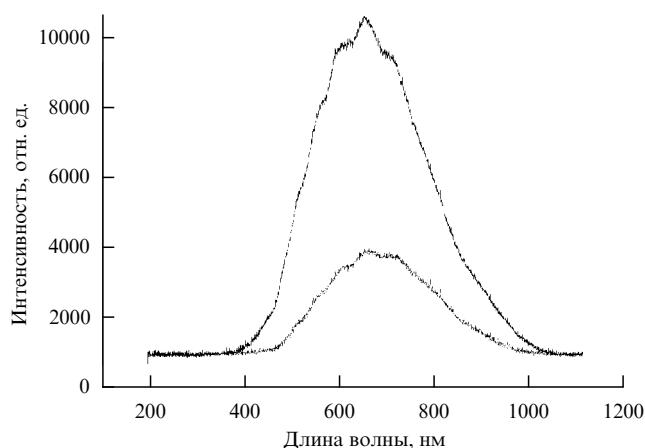


Рис. 4. Оптические спектры двух разных КСШ.

Спектр КСШ, полученный портативным фотоспектрометром (Ocean Optics, USB модель 2000), представлен на рис. 4.

Цветовая температура КСШ может быть вычислена с помощью закона Вина [22]:

$$T = \frac{2,9 \times 10^{-3}}{\lambda_{\max}}, \quad (1)$$

где $\lambda_{\max}$ — длина волны, соответствующая планковскому максимуму. Согласно рис. 4, $\lambda_{\max} = 675$ нм, что даёт $T = 4296$ К. Недавно Стефан и Месси [23] сделали грубую оценку температуры сферы. Несмотря на то, что они нашли $\lambda_{\max} = 700$ нм, что соответствует $T = 4142$ К, скорректированные экспериментальные данные по относительной интенсивности излучения от сфер дают температуру 3140 К. Однако эта температура соответствует фактическому спектру жидкого кремния, в то время как мы рассматриваем газообразный кремний.

Мы обнаружили, что в наших экспериментах КСШ оставляет след из белого порошка [19]. Наша фурье-преобразующая инфракрасная система, работающая в режиме пропускания, показала, что спектр этих частиц имеет сильное поглощение в полосах 1463 см^{-1} и 2924 см^{-1} , подтверждая образование SiO_2 (рис. 5).

Средняя масса белого порошка, собранная в следе от выбранного светящегося шара, составляла 7×10^{-3} г для каждого КСШ. Энергия, выделяемая при образовании этого порошка, может быть рассчитана с помощью значений тепловыделения реакции образования SiO_2

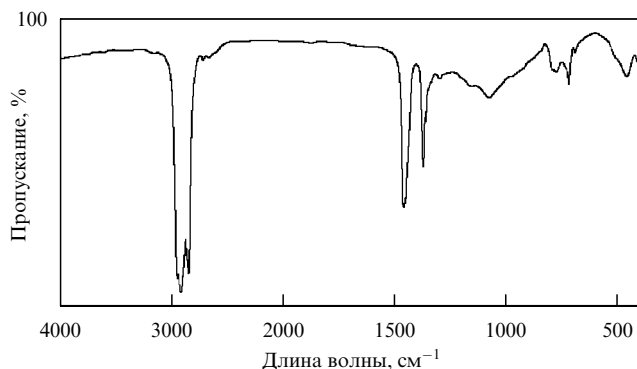


Рис. 5. Инфракрасный спектр поглощения белого порошка, полученного от КСШ.

(ΔH) в газовой фазе. Поскольку данные для реакции образования SiO_2 из газообразного кремния при такой температуре не доступны экспериментально, мы выполнили расчёты методом молекулярных орбиталей, используя различные уровни приближения теории для оценки этих параметров при температуре 4296 К.

Согласно Хелгакеру и др. [24] расчёты *ab initio* методом связанных кластеров (включая однократные, двукратные и трёхкратные возбуждения), с корреляционно-согласованными поляризованными базисными наборами, разработанными Dunning с сотрудниками и обозначенными CCSD(T)/cc-pVTZ, дают точное значение энтальпии реакции [25]. Метод связанных кластеров, хорошо учитывающий динамические электронные корреляции, рассматривает возбуждения между коррелированными парами электронов (парными кластерами) как нелинейные, применяя кластерный оператор к однодетерминантному стандартному состоянию. Кластерный оператор подразделяется на классы для одно-, двух- и трёхкратных возбуждений. Тепло реакции образования SiO_2 определяется как разность между электронной энергией продукта реакции и реагентами в основном состоянии согласно

$$\Delta H = E(\text{SiO}_2) - [E(\text{Si}) + E(\text{O}_2)],$$

где $E(\text{SiO}_2)$, $E(\text{Si})$ и $E(\text{O}_2)$ — электронные энергии (включая энергии основного состояния) плюс термальные вклады, которые составляют $-439,3166897$ а.е. для SiO_2 , $-288,9000116$ а.е. для Si и $-150,1254283$ а.е. для O_2 . Мы находим, что $\Delta H = -755 \text{ кДж мол}^{-1}$. Включая энтропийные эффекты, которые относятся к энергосодержанию КСШ, мы находим $\Delta H = -273,4 \text{ кДж мол}^{-1}$, в результате $H = 31,9 \text{ Дж}$ — энергия, выделенная КСШ за время окислительного процесса. Все вычисления выполнены с использованием Gaussian03 Program.

Плотность энергии (ПЭ) КСШ определяется по формуле

$$\text{ПЭ} = \frac{W_t}{(4/3)\pi R^3}. \quad (2)$$

Возьмём средний радиус КСШ $R = 1,25 \text{ см}^{-1}$, тогда плотность энергии равна $3,9 \text{ МДж м}^{-3}$. В таблице приведены оценки плотности энергии для ШМ нескольких авторов, которые в своих расчётах исходят из подсчёта энергии, необходимой для разрушений, которые вызваны этим природным явлением.

Из таблицы видно, что наша расчётная плотность энергии КСШ находится в том же диапазоне значений, что и для ШМ (с диаметром того же порядка, как у КСШ), что и у Стаханова [11], Имянитова и Тихого [26] и Барри [10]. Таким образом, КСШ может быть включён в

Таблица. Средний диаметр и плотность энергии различных ШМ

Наблюдения/ автор	Диаметр, м	Плотность энергии, МДж м ⁻³
Стаханов [11]	0,08	25,85
Стаханов [11]	0,055	$1,99 \times 10^2$
Имянитов и Тихий [26]	0,07	6,25
Стенхофф [9] (случай 1981 г., с. 65)	0,0175	$2,4 \times 10^2$
Стенхофф [9] (событие в Сметвике)	0,099	6
Барри [10]	0,098	0,8
Настоящая работа	0,025	3,9

категорию ШМ. Важно отметить, что наши кремниевые ШМ имеют относительно малый диаметр, что может быть связано с экспериментальными условиями, в которых мы их получаем. Например, мы использовали напряжение 20–25 В и ток 100–140 А в электрических разрядах, но природные условия являются весьма различными. Мы указывали, что использование чистого Si, вероятно, оптимизировало испарение кремния, так что светящиеся шары, похожие на ШМ, могут появляться при токах намного более низких, чем токи в разрядах линейных молний [1]. Одним несоответствием, на которое должно быть обращено внимание, является различие между рассказами очевидцев о видимом диаметре этих сфер (ШМ) и их истинным диаметром. Как указано Стефаном и Месси [23], в случае кремниевых сфер различие может быть объяснено облаком частиц, которое окружает сферу в движении. Даже фотографии светящихся кремниевых шаров производят впечатление, что диаметр сфер составляет 1 см. Если мы возьмем этот радиус шара для наших вычислений, то плотность энергии будет приблизительно в шестнадцать раз выше.

4. Выводы

Содержание энергии в КСШ оценено с помощью экспериментальных данных и расчётных данных по выделению тепла при окислении кремния при высокой температуре. Выделяемая КСШ с радиусом 1,25 см полная расчётная энергия составляет 31,9 Дж, что даёт величину плотности энергии для этого шара $3,9 \text{ МДж м}^{-3}$, которая находится в достаточно хорошем согласии с оценками многих авторов для природной ШМ. Представляется весьма вероятным, что ШМ может содержать в своём небольшом объёме достаточное количество тепловой энергии для проявления высокоэнергетических воздействий, проявляющихся в некоторых наблюдениях.

Мы подчёркиваем, что наш эксперимент с КСШ не привлекает источники энергии и механизмы возбуждения, невероятные в природном явлении, и ясно демонстрирует роль испарения и окисления кремния, как предложено теорией Абрахамсона – Динниса для формирования ШМ [5]. На основании вышеизложенного объясняется образование светящихся шаров с большим временем жизни и некоторыми свойствами, наблюдаемыми в природной шаровой молнии (продолжительное движение с изменением направления и скорости, деление на меньшие шары, испускание искр, вибрирующая поверхность, благодаря которой шары могут катиться и, наткаясь на преграду, подпрыгивать, проникать в ограниченное пространство, сжигать объекты при контакте, иметь вид вод ворса или пуха из ваты, яркий

оранжево-белый цвет при сферической форме без хорошо определённых границ и временем жизни 2–5 с).

Эта работа добавляет новые свидетельства в пользу теории кремниевой шаровой молнии.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Елдер А. де Васконселос, Ерониес Ф. да Силва, Джерэли и Луисо Асиоли, сотрудникам физического факультета Федерального университета штата Пернамбуку за помощь в подготовке настоящей работы. Эта работа финансируется бразильскими научно-исследовательскими агентствами CAPES и CNPq.

Перевёл с английского Г.Д. Шабанов

Научные консультанты перевода Е.Н. Рагозин, И.В. Святанько

Список литературы

1. Barry J D *Ball Lightning and Bead Lightning: Extreme Forms of Atmospheric Electricity* (New York: Plenum Press, 1980) [Барри Дж Д *Шаровая молния и чёткая молния* (М.: Мир, 1983)]
2. Bychkov V L *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 37 (2002)
3. Singer S *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 5 (2002)
4. Turner D J *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 107 (2002)
5. Abrahamson J, Dinniss J *Nature* **403** 519 (2000)
6. Matthews R *New Scientist* (2233) 23 (2000)
7. Abrahamson J, Bychkov A V, Bychkov V L *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **360** 11 (2002)
8. Uman M A *Lightning* (New York: McGraw-Hill, 1969) p. 230
9. Stenhoff M *Ball Lightning: An Unsolved Problem in Atmospheric Physics* (New York: Kluwer Acad., 1999) p. 24
10. Barry J D J. *Geophys. Res.* **85** (C7) 4111 (1980)
11. Стаханов И П *Физическая природа шаровой молнии* (М.: Атомиздат, 1979)
12. Емелин С Е и др. *ЖТФ* **67** (3) 19 (1997) [Emelin S E et al. *Tech. Phys.* **42** 269 (1997)]
13. Слюсарев Н М "Шаровая молния и древесина", в сб. *Шаровая молния* (Под ред. Б М Смирнова) (М.: ИВТАН, 1990) с. 18–29
14. Капица П Л *ЖЭТФ* **57** 1801 (1969) [Kapitza P L *Sov. Phys. JETP* **30** 973 (1970)]
15. Ohtsuki Y H, Ofuruton H *Nature* **350** 139 (1991)
16. Ofuruton H et al. *J. Geophys. Res.* **106** (D12) 12367 (2001)
17. Meshcheryakov O *Nanoscale Res. Lett.* **2** 319 (2007)
18. Fußmann G *Phys. unserer Zeit* **39** 246 (2008)
19. Paiva G S et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 048501 (2007)
20. Андрианов А М, Синицын В И *ЖТФ* **47** 2318 (1977) [Andrianov A M, Sinitsyn V I *Sov. Phys. Tech. Phys.* **22** 1342 (1977)]
21. Real Ball Lightning Created in the Lab, <http://www.youtube.com/watch?v=KVDU-6opEqA&feature=fw>
22. Lang K R *Astrophysical Formulae: A Compendium for the Physicist and Astrophysicist* 3rd ed. (New York: Springer, 1999)
23. Stephan K D, Massey N J. *Atm. Sol. Terr. Phys.* **70** 1589 (2008)
24. Helgaker T, Jørgensen P, Olsen J *Molecular Electronic-Structure Theory* (Chichester: Wiley, 2000)
25. Kendall R A, Dunning T H (Jr.), Harrison R J J. *Chem. Phys.* **96** 6796 (1992)
26. Имянитов И М, Тихий Д Я *За гранью законов науки* (М.: Атомиздат, 1980)

Energy density calculations for ball-lightning-like luminous silicon balls

G.S. Paiva, J.V. Ferreira, C.C. Bastos, M.V.P. dos Santos, A.C. Pavão

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil. E-mail: pavao@ufpe.br

The energy density of a luminous silicon ball [*Phys. Rev. Lett.* **98** 048501 (2007)] is calculated for a model with a metal core surrounded by an atmosphere of silicon oxides. Experimental data combined with the molecular orbital calculations of the oxidation enthalpy lead to a mean energy density of 3.9 MJ m^{-3} , which is within the range of estimates from other ball lightning models. This result provides a good evidence to support the silicon-based model.

PACS numbers: 52.80.Mg, 92.60.Pw

Bibliography — 26 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (2) 218–222 (2010)

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002g.0218

Received 10 April 2009, revised 27 November 2009

Physics – Uspekhi **53** (2) (2010)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Гипотезы и эксперименты по созданию шаровой молнии

(отклик на статью Г.С. Пайвы, Дж.В. Феррейры, К.С. Бастоса, М.В.П. дос Сантоса, А.К. Павао "Расчёт плотности энергии кремниевых светящихся шаров подобных шаровой молнии")

Г.Д. Шабанов

Обсуждаются вопросы оценки плотности энергии кремниевых светящихся шаров, интервала плотностей для природной шаровой молнии и соответствия объекта, экспериментально созданного и описанного в статье Г.С. Пайвы, Дж.В. Феррейры, К.С. Бастоса, М.В.П. дос Сантоса, А.К. Павао "Расчёт плотности энергии кремниевых светящихся шаров подобных шаровой молнии" [УФН 180 218 (2010)] природному феномену.

PACS numbers: 52.80.Mg, 92.60.Pw

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002h.0223

В.Л. Гинзбург считал, что проблема шаровой молнии (ШМ) и выяснения природы её существования будет решена только после создания этих объектов в лаборатории при ясном контроле всех условий и параметров [1]. Эксперимент без "предвзятой идеи" бесплоден [2]. Четверть века назад "предвзятых идей" — гипотез о природе ШМ — было более сотни [3], в настоящее время их более двухсот [4], но экспериментов по созданию ШМ на порядок меньше. Статья Г.С. Пайвы и др. [5] относится к довольно редкому типу статей, когда ШМ рассматривается не только с теоретических позиций, но и имеет экспериментальное сопровождение. С этой стороны их работа находится в ряду общеизвестных работ, например, Планте, Барри [6], Капицы [7, 8]. Однако, на наш взгляд, статья имеет и некоторые недостатки.

В статье [5], в разделе "Результаты и обсуждение", рассматривается вопрос о диаметре (D) генерируемых сфер, от которого сильно зависит рассчитываемая плотность энергии ($1/D^3$). Для сравнения в статье приведена таблица плотностей энергии природной ШМ, которые лежат в интервале $0,8\text{--}240\text{ МДж м}^{-3}$. Видимый диаметр светящихся кремниевых сфер, получаемых авторами, составляет 2,5 см, что соответствует плотности энергии $3,9\text{ МДж м}^{-3}$. Полученная плотность энергии сфер оказалась у нижнего края в интервале значений, приведённых в таблице. Авторы заметили, что на снимках, возможно, диаметр сфер можно определить как 1 см. Тогда плотность энергии составит около 61 МДж м^{-3} , что ближе к середине предлагаемого интервала значений плотностей энергии.

При расчёте плотности энергии используется также более определённая величина — масса SiO_2 , собранная в следе от светящихся шаров, которая в среднем составляет $7 \times 10^{-3}\text{ г}$. Оксид кремния образуется из металлического кремния, который, как предполагается в статье, находится в виде аэрозоля (очевидно, что вес исходного кремния тогда составляет $3,27 \times 10^{-3}\text{ г}$). По этим данным можно определить плотность светящейся сферы из аэрозоля. Если принять её диаметр за 2,5 см, то она будет иметь плотность в три раза меньше плотности воздуха и должна подниматься

вверх. Если принять диаметр сферы за 1 см, то её плотность будет в 4,8 раза больше плотности воздуха и она должна падать. Как видно из видеозаписи [9], кремниевые сферы после образования падают на пол и катятся по нему, что говорит о том, что сферы, во всяком случае, тяжелее воздуха и видимый диаметр больше истинного. Задача определения диаметра светящихся образований, аналогичная [5], стояла и перед автором [10]. Она была решена с применением зондовой диагностики [11], а ранее, для светящихся образований, полученных по технологии [10] в работах С.Е. Емелина [12] и затем Г. Фуссмана [13], — с использованием светофильтров. Некоторая аналогия, предполагаемая по температуре светящихся сфер в [5], со светящимися образованиями Г. Фуссмана требует уточнения. В работе [14] показано, что если создать светящиеся образования (по методике [13]), но с большим временем жизни, то они большую часть времени будут иметь низкую температуру, приближающуюся к комнатной.

Данные по плотности энергии в таблице [5] также нуждаются в комментарии. В статье С.И. Степанова [15], на которую довольно часто ссылаются, энергия собственно ШМ (не связанной с другими явлениями) составляет порядка 100 Дж ("средняя энергия"). Диаметр средней наблюдаемой ШМ составляет 23 см (табл. 10 из [16]), отсюда плотность энергии средней ШМ составит порядка $0,016\text{ МДж м}^{-3}$. С другой стороны, наиболее полно исследованный случай по большому энерговыделению от ШМ [17] даёт плотность энергии ШМ около 4000 МДж м^{-3} . Представляется, что попадание в интервал плотностей энергии ($0,016\text{--}4000\text{ МДж м}^{-3}$), где наименьшее значение отличается от большего почти на 6 порядков, не может служить весомым подтверждением отношения какого-то процесса, имеющего сходное энерговыделение, к явлению ШМ.

Авторам работы [5] поведение светящихся кремниевых сфер (падение и качение по полу, подпрыгивание при ударе о препятствия, сжигание диэлектрических предметов при контакте и т.д. [5]) представляется присущим ШМ. Мы считаем, что согласно [3, 4] ШМ, в основном, летает (левитирует) горизонтально и равномерно в 75 % случаев [3, 4], а "падает из облака" всего в 5 % случаев [4]. Кстати, довольно просто определить ту долю природных ШМ, на которую претендуют авторы [5]. Из 25 % наблюдений, в которых ШМ не левитируют горизонтально и равномерно, нужно отобрать случаи, когда ШМ падают, катятся по земле (полу), имеют цветовую температуру около 4000 К и размеры порядка 1–3 см. Природных ШМ с такими свойствами будет не более 3 %. Далее, природная ШМ

Г.Д. Шабанов. Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова УРАН,
188300 Орловая роща, г. Гатчина, Ленинградская область,
Российская Федерация
Тел. (81371) 302-57. Факс (81371) 302-57
E-mail: shabanov@npfi.spb.ru

Статья поступила 18 декабря 2009 г.

крайне редко взаимодействует с диэлектриками и мало похожа на шар с температурой 4000 К, сжигающий всё на своём пути, как в [5]. Из 500 очевидцев ШМ, наблюдавших её с расстояния менее одного метра, только 22 наблюдателя сообщили о наличии теплового потока от ШМ [4]. Из [5] трудно сделать вывод о реальной опасности или безопасности ШМ. Имеется статистика [18], где указано на основании исследований около 6 тыс. случаев наблюдения ШМ, что для 8,6 % случаев встречи людей с ШМ заканчиваются трагически, из них 14,4 % — летальным исходом. По данным этой статистики ясно, что основная причина травм и смертей связана с поражением электротоком. В [3, 4] поражение электрическим током от ШМ констатируется как обычный факт. Из [4]: "...у нас имеется уже почти 6000 описаний. ...Кроме того, ШМ обладает большим электрическим зарядом, и известно много случаев, когда она убивала людей и животных именно электрическим зарядом. В целом можно сказать, что неприятностей неосторожным наблюдателям ШМ может принести ничуть не меньше, чем обычная линейная молния, "возможности" которой всем хорошо известны". В [5] об электрических свойствах ШМ не упоминается, возможно, потому, что работы [3, 4] изданы на русском языке и поэтому недостаточно хорошо известны не русскоязычным исследователям.

С другой стороны, игнорирование основной массы наблюдательных данных имеет давнюю традицию. Обычно это предлагается в виде "одного из возможных видов шаровой молнии" — А.М. Андрианов и В.И. Синицын [19], или "Барри впервые воспроизвел явление, похожее на шаровую молнию ...в качестве... одного, а никак не всех типов шаровой молнии" ([6], с. 166 и 172). В.Л. Бычков и др. [20] считают, что "некоторые природные шаровые молнии имеют органическую природу". Выше приведены работы [6, 19–20], в которых авторы явно видели несоответствие свойств своих экспериментально создаваемых светящихся образований свойствам основной массы наблюдаемых природных ШМ. Гипотез о природе ШМ несколько сотен, поэтому гипотезы, не проверенные экспериментально, мы здесь не приводим. Авторы вышеприведённых работ [5, 7, 8, 13], а также С.Е. Емелин и др. [21], Л.В. Фуров [22], Г.Д. Шабанов и др. [23], А.И. Егоров и С.И. Степанов [24], видимо, не подразделяют ШМ на виды (типы) и считают, что их экспериментально создаваемые светящиеся образования и природная ШМ имеют идентичные механизмы образования и существования. Обсуждаемые светящиеся образования, создаваемые в [5], могли бы войти в категорию "некоторых видов ШМ", и их доля могла бы составить некоторый процент (выше дана верхняя оценка доли ШМ по [5]) в банках наблюдательных данных, если для ШМ такое деление на виды возможно в принципе.

О природе ШМ были категорические высказывания, например, Капицы [7]: "Нам думается, что ранее высказанные гипотезы о природе шаровой молнии неприемлемы, так как они противоречат закону сохранения энергии". Для Н. Тесла (1900 г.), Я.И. Френкеля (1940 г.) [25], П.Л. Капицы

(1955 г.), Барри ([6] с. 75), И.П. Стаханова (1985 г.) и др. ШМ представляла собой единое явление с одной физической природой. Стаханов считал, что если ШМ считать комплексом разнородных явлений и предлагать различные причины для объяснения сложных, иногда противоречивых свойств ШМ, то противоречия, конечно, сами собой устроятся. Однако анализ статистически надёжного банка данных наблюдений ШМ, собранных по определённой методике Стахановым, показал: "Пока нет оснований сомневаться в том, что шаровая молния представляет собой единое явление с одной физической природой" [3].

Благодаря работе Г.С. Пайвы и др. [5] проверена очередная возможность интерпретации ШМ как кремниевой шаровой молнии.

Список литературы

1. Гинзбург В Л *УФН* **169** 419 (1999) [Ginzburg V L *Phys. Usp.* **42** 353 (1999)]
2. Пуанкаре А *О науке* (Под редакцией Л С Понтрягина) (М.: Наука, 1983)
3. Стаханов И П *О физической природе шаровой молнии* 3-е изд. (М.: Научный мир, 1996)
4. Григорьев А И *Шаровая молния* (Ярославль: ЯрГУ, 2006)
5. Пайва Г С и др. *УФН* **180** 218 (2010) [Paiva G S et al. *Phys. Usp.* **53** (2) (2010)]
6. Barry J D *Ball Lightning and Bead Lightning: Extreme Forms of Atmospheric Electricity* (New York: Plenum Press, 1980) [Барри Дж *Шаровая молния и чёткая молния* (М.: Мир, 1983)]
7. Капица П Л *ДАН* **101** 245 (1955)
8. Капица П Л *ЖЭТФ* **57** 1801 (1969) [Kapitza P L *Sov. Phys. JETP* **30** 973 (1970)]
9. Real Ball Lightning Created in the Lab, <http://www.youtube.com/watch?v=KVDU-6opEqA&feature=fvw>
10. Шабанов Г Д *Письма в ЖТФ* **28** (4) 81 (2002) [Shabanov G D *Tech. Phys. Lett.* **28** 164 (2002)]
11. Шабанов Г Д, Соколовский Б Ю *Физика плазмы* **31** 560 (2005) [Shabanov G D, Sokolovskii B Yu *Plasma Phys. Rep.* **31** 512 (2005)]
12. High voltage erosional water discharge, <http://balllightning.narod.ru/hvewd.html>
13. Versteegh A et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 024014 (2008)
14. Шабанов Г Д и др. *Физика плазмы* **35** 665 (2009) [Shabanov G D et al. *Plasma Phys. Rep.* **35** 611 (2009)]
15. Степанов С И *ЖТФ* **60** (2) 211 (1990) [Stepanov S I *Sov. Phys. Tech. Phys.* **35** 267 (1990)]
16. Смирнов Б М *УФН* **162** (8) 43 (1992) [Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **35** 650 (1992)]
17. Дмитриев М Т и др. *ЖТФ* **51** 2567 (1981) [Dmitriev M I et al. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **26** 1518 (1981)]
18. Григорьев А И *Огненные убийцы* (Ярославль: Дебют, 1990)
19. Андрианов А М, Синицын В И *ЖТФ* **47** 2318 (1977) [Andrianov A M, Sinitsyn V I *Sov. Phys. Tech. Phys.* **22** 1342 (1977)]
20. Бычков В Л, Бычков А В, Тимофеев И Б *ЖТФ* **74** (1) 128 (2004) [Bychkov V L, Bychkov A V, Timofeev I B *Tech. Phys.* **49** 128 (2004)]
21. Емелин С Е и др. *ЖТФ* **67** (3) 19 (1997) [Emelin S E et al. *Tech. Phys.* **42** 269 (1997)]
22. Фуров Л В *ЖТФ* **75** (3) 98 (2005) [Furov L V *Tech. Phys.* **50** 380 (2005)]
23. Шабанов Г Д и др. *Химическая физика* **25** (4) 74 (2006)
24. Егоров А И, Степанов С И, Шабанов Г Д *УФН* **174** 107 (2004) [Egorov A I, Stepanov S I, Shabanov G D *Phys. Usp.* **47** 99 (2004)]
25. Френкель Я И *ЖЭТФ* **10** 1424 (1940)

Lightning ball: experiments on creation and hypotheses

(comment on "Energy density calculations for ball-lightning-like luminous silicon balls")

by G.S. Paiva, J.V. Ferreira, C.C. Bastos, M.V.P. dos Santos, A.C. Pavão)

G.D. Shabanov

B.P. Konstantinov St. Petersburg Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences

188300 Orlovaya roshcha, Gatchina, Leningrad region, Russian Federation

Tel. (7-81371) 302-57. Fax (7-81371) 302-57. E-mail: shabanov@pnpi.spb.ru

The problems addressed in this paper include estimating: the energy density of luminous silicon balls, the density range of a natural lightning ball, and whether and how the object created and described in the commented paper (*Usp. Fiz. Nauk* **180** 218 (2010) [*Phys. Usp.* **53** (2) (2010)] corresponds to the natural phenomenon.

PACS numbers: 52.80.Mg, 92.60.Pw

Bibliography — 25 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **180** (2) 223–224 (2010)

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002h.0223

Received 18 December 2009

Physics – Uspekhi **53** (2) (2010)



Em uma região da atmosfera, acima das tempestades elétricas, a cerca de 20 km do solo, ocorre um fenômeno majestoso: os flashes terrestres de raios gama. Descobertos apenas em 1994, por um observatório espacial norte-americano, esses pulsos eletromagnéticos de energia extrema têm sua origem na violenta colisão de elétrons acelerados a velocidades próximas à da luz contra moléculas de ar. A natureza desse fenômeno permaneceu misteriosa até o ano passado, quando uma equipe de pesquisadores brasileiros explicou seu mecanismo. Ano que vem, o satélite Firefly promete dar a prova definitiva sobre os processos físicos envolvidos na formação desse espetáculo atmosférico.

Gerson Silva Paiva,

Cristiano Costa Santos

e Antonio Carlos Pavão

*Departamento de Química Fundamental,
Centro de Ciências Exatas e da Natureza,
Universidade Federal de Pernambuco*

ESPETÁCULOS LUMINOSOS NA ATMOSFERA

A ORIGEM DOS FLASHES TERRESTRES DE RAIOS GAMA

Por volta de 1750, o cientista, inventor e estadista norte-americano Benjamim Franklin (1706-1790) descobriu que os raios de tempestades não passavam de descargas elétricas de mesma natureza daquela gerada quando atritamos um pente em uma flanela. Séculos mais tarde, no entanto, ainda permanecem mistérios em torno das descargas elétricas atmosféricas. A natureza desse fenômeno se mostrou mais complexa do que se pensava.

A pesquisa no século passado mostrou que a colisão de raios cósmicos (chuveiro de partículas de origem espacial) contra moléculas do ar desempenha um papel crucial no desencadeamento da descarga inicial que antecede um relâmpago.

Mas o estudo da atmosfera nos traria mais novidades. Por exemplo, em 1994, foram registrados fenômenos luminosos que ocorrem em regiões acima das tormentas. São os chamados jatos vermelhos de luz (*red sprites*), que alcançam de 60 km a 90 km acima das tempestades, e os jatos azuis (*blue jets*), que se estendem do cimo da nuvem de tempestade até uns 50 km de altitude. Ambos estão também relacionados à combinação de raios cósmicos com a atividade elétrica das tempestades.

Aquele mesmo ano, porém, revelaria surpresa ainda maior. O Observatório Compton de Raios Gama, embarcado em um satélite da Nasa (agência espacial norte-americana), detectou pulsos muito breves de raios gama. Eram os chamados *flashes* terrestres de raios gama (ou TGE, na sigla em inglês).

Flashes terrestres de raios gama ocorrem, em média, 50 vezes por dia e têm duração de cerca de

um milésimo de segundo por pulso. Sua energia varia de alguns milhares de elétrons-volt até 20 milhões de elétrons-volt (20 MeV) – elétron-volt (eV) é a unidade de energia usada comumente em física de partículas e é muito pequena quando comparada aos valores de energia com os quais estamos acostumados no dia a dia, mas é apropriada para lidar com entidades (elétrons, prótons, nêutrons, fótons etc.) que são, em média, trilhões de vezes menores que um grão de areia.

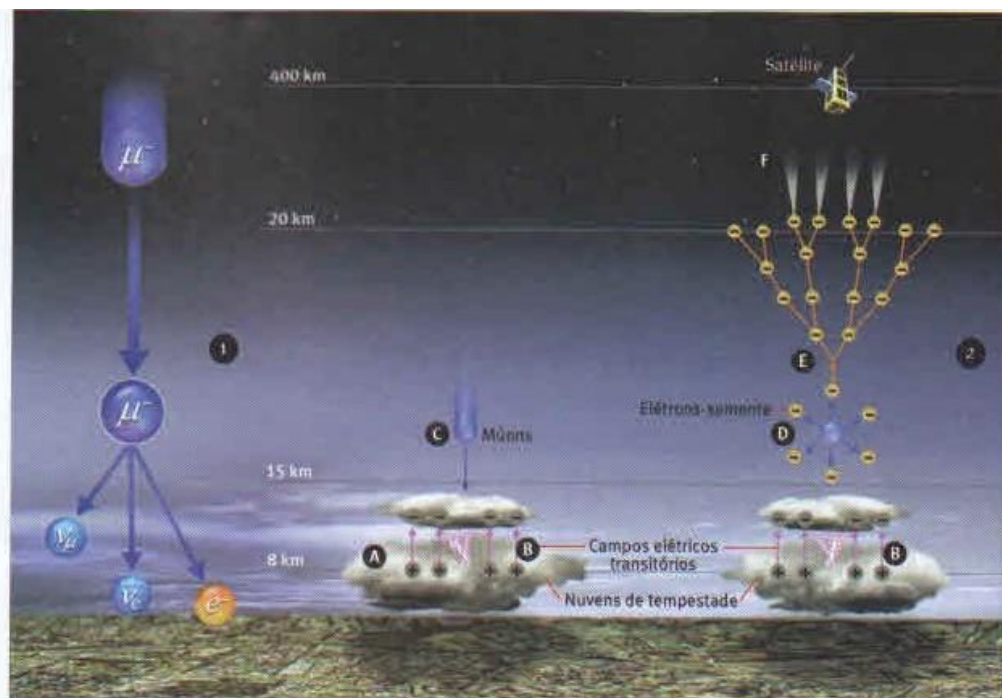
Sabe-se que raios gama – que são ondas eletromagnéticas ainda mais energéticas que os raios X – são produzidos, por exemplo, em fenômenos astrofísicos de alta energia, como em explosões de estrelas, ou no decaimento radioativo de núcleos atômicos excitados.

A maior parte dos raios gama produzidos no espaço não chegam à superfície da Terra, pois são absorvidos na parte mais alta da atmosfera. Para observar o universo nessa faixa de frequência, é preciso o uso de balões estratosféricos ou observatórios espaciais embarcados em satélites.

ELÉTRONS COMO SEMENTES

Inicialmente, pensou-se que os *flashes* de raios gama estavam associados aos jatos vermelhos e azuis. Porém, a energia máxima dos elétrons associados a esses fenômenos luminosos não ultrapassa os 20 eV. Para que um elétron gere raios gama nas colisões com as moléculas de ar, ele

Concepção artística de vários *flashes* de raios gama nas tempestades, mostrados como os cones de luz que partem do meio da imagem em direção ao topo



Em 1, o múon negativo (μ^-) é uma partícula instável que decai, em cerca de 2 microssegundos, em um elétron (e^-), um neutrino do múon (ν_μ) e um antineutrino do elétron ($\bar{\nu}_e$). São esses elétrons, decorrentes da decomposição do múon, que estão na origem dos *flashes* terrestres de raios gama. Em 2, mecanismo proposto pelos autores deste artigo para explicar a formação dos *flashes* terrestres de raios gama: relâmpagos energéticos no interior das nuvens de tempestades (A) geram campos elétricos transitórios (B) que repelem múons de carga negativa (C) a ponto de pará-los. O múon assim freado tem tempo suficiente para decair, emitindo o elétron com igual probabilidade em qualquer direção (D). Os elétrons (no caso, chamados elétrons-semente) que se deslocam para cima (E), ao colidirem com as moléculas do ar, irão gerar, por um processo de avalanche, os *flashes* terrestres de raios gama (F). Esses *flashes* podem ser observados por satélites

precisa ter, pelo menos, energia (cinética) dezenas de vezes maior, em torno de 1 MeV.

Por conta disso, os cientistas têm criado modelos particulares para explicar a formação dos *flashes* terrestres de raios gama. Alguns deles propõem que os *flashes* são originados quando certos pulsos de ondas eletromagnéticas, os chamados *whistlers*, cuja frequência vai de 3 mil hertz (3 kHz) a 30 kHz, se propagam através de uma das camadas da atmosfera (ionosfera). Os *whistlers* são guiados por 'canais' dentro das linhas magnéticas terrestres, impulsionando os elétrons da ionosfera para cima a grandes velocidades. Outros modelos mais simplificados sugerem que os elétrons que geram os *flashes* de raios gama adquirem elevada energia cinética ao serem repelidos pelo próprio campo eletrostático dos relâmpagos.

A produção de raios gama terrestres, segundo vários modelos, funciona assim: um elétron-semente, de alta energia (provavelmente, liberado de um átomo pelo choque de uma das partículas do chuva cósmica), ioniza várias moléculas de ar. Os elétrons arrancados dessas moléculas são, por sua vez, acelerados pelos altos campos elétricos presentes nas nuvens de tempestade. Esse enxame de elétrons energéticos pode, então, emitir radiação gama à medida que são freados pelo ar circundante.

Com base em cálculos computacionais e em dados obtidos por meio do satélite *Rhessi*, da Nasa, David Smith e colaboradores, do Departamento de Física da Universidade da Califórnia, em Santa Cruz (Estados Unidos), sugeriram que, para os *flashes* de raios gama ocorrerem, seria necessário 10^{17} elétrons dotados de grande velocidade, em uma altitude entre 15 km e 20 km. Mas haveria outro pré-requisito: esses elétrons deveriam ter energia (cinética) média de 35 MeV.

O PULO DO GATO

A explicação para a formação dos *flashes* de raios gama, em concordância com os resultados acima, foi obtida pelos autores deste artigo. A equipe de pesquisadores do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco achou algo que havia passado despercebido pelos teóricos até então: a natureza das partículas que originam a avalanche de elétrons, ou seja, aquele 'enxame' de elétrons-semente. A resposta poderia estar nos elétrons provenientes da 'decomposição' (ou decaimento, como preferem os físicos) de múons, os primos mais pesados dos elétrons (cerca de 200 vezes mais pesados).

Os múons são cerca de 80% do número das partículas que formam o chuveiro cósmico. Esses 'elétrons pesados' são oriundos principalmente do decaimento de outras partículas, os chamados mésons pi (ou píons), cuja descoberta teve participação decisiva do físico brasileiro César Lattes (1924-2005).

Os múons chegam a atingir a Terra com velocidade de $0,9998c$ (onde c é a velocidade da luz no vácuo, ou seja, 300 mil km/s). Tão alta é essa velocidade que é possível notar nessas partículas uma das consequências da teoria da relatividade do físico de origem alemão Albert Einstein (1879-1955): a chamada dilatação temporal, que faz com que o tempo passe mais devagar para os corpos em alta velocidade. Esse fenômeno faz com que a vida dos múons se 'prolongue', dando a eles tempo suficiente para cruzar toda a troposfera e atingir o solo. Um múon parado vive apenas dois microssegundos (0,000002 s), mas, a velocidades próximas à da luz no vácuo, seu tempo de vida, para alguém que o observa, fica cerca de 100 vezes mais longo, o que lhe permite viajar grandes distâncias na atmosfera.

Para nossa sorte, praticamente todos os múons atmosféricos atravessam nosso corpo sem interagir com nossos átomos e decaem nas profundezas do solo, decompondo-se em partículas (elétrons e neutrinos) que continuam viajando para o interior da Terra (figura).

O que justifica o papel dos elétrons oriundos do decaimento dos múons como protagonistas dos *flashes* terrestres de raios gama é a magnitude de sua energia cinética. Ela é, em média, exatamente aquela calculada por Smith e colegas: 35 MeV.

E aqui reside o 'pulo do gato' da proposta dos pesquisadores brasileiros.

Segundo o modelo proposto pelos autores deste artigo, para que os *flashes* terrestres de raios gama venham a se formar, é necessário que a nuvem gere um tipo específico de relâmpago muito intenso, chamado, pelos meteorologistas, relâmpago intranuvem energético de polaridade positiva. Esses relâmpagos transferem, no interior da nuvem de tempestade, que fica entre 8 km e 15 km do solo, enorme carga elétrica, da ordem de 500 coulombs, em um intervalo de tempo de um milésimo de segundo. Para se ter uma ideia, a corrente elétrica envolvida nesse fenômeno é cerca de 50 mil vezes superior àquela que passa por um ferro elétrico ligado a uma voltagem de 110 volts.

Após o raio, a nuvem, carregada negativamente, irá frear os múons, que assim terão tempo suficiente para decair e produzir os elétrons altamente energéticos necessários para gerar os raios gama.

Deve-se considerar outro fator crítico para a formação dos *flashes* terrestres de raios gama: a altitude da avalanche de elétrons. De forma simplificada, o

modelo proposto prevê o seguinte: se os *flashes* se formarem acima de 15 km, eles então poderão ser detectados por um satélite (no caso, o Rhessi, da Nasa); abaixo disso, os fótons serão absorvidos pela espessa camada atmosférica e não serão detectados. A figura detalha esse processo.

A PROVA DEFINITIVA

É entendendo os pormenores de como esses pulsos de raios gama se formam aqui na Terra que poderemos prever sua possível formação em outros planetas do Sistema Solar e em outras partes menos acessíveis do universo. Estudá-los é também uma forma de nos prevenir contra doses altas dessa forma de radiação letal. Devido à sua elevada energia, os raios gama podem causar danos no núcleo de nossas células.

Sabe-se que os raios gama são radiações letais para os organismos vivos — daí serem usados para matar micro-organismos em equipamentos médicos e alimentos —, pois são suficientemente energéticos para destruir as cadeias de DNA ou para causar mutações que podem desencadear o câncer. Por isso, a importância de se entender melhor como prever e evitar esse tipo de radiação em viagens aéreas, principalmente quando se sobrevoa uma tempestade elétrica.

Talvez, os elétrons que originam os *flashes* terrestres de raios gama sejam também responsáveis por parte dessas partículas presentes no chamado cinturão de Van Allen, região entre 13 mil e 55 mil km da superfície da Terra onde ocorrem fenômenos atmosféricos devido à interação de partículas elétricas com o campo magnético terrestre.

É muito provável que o satélite Firefly, da Nasa, previsto para ser lançado ano que vem, nos dê a prova definitiva dos processos físicos envolvidos na formação dos *flashes* terrestres de raios gama e nos esclareça dúvidas que restam sobre esse espetáculo atmosférico.

Sugestões para leitura

CIÊNCIA HOJE: "Relâmpago estranho nas nuvens", v. 43, n. 258, p. 12 (2000).

PAIVA, G., PAVÃO, A., BASTOS, C. "Seed electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production", *Journal of Geophysical Research* v. 114, p. D01009 (2009).

PAIVA, G. T., e AUGUSTO, C. R. A. "Explosões de raios gama: e o domingo em que a televisão ficou mudo em esse magnífico espetáculo cósmico", *Ciência Hoje* v. 35, n. 266, pp. 22-27.

Na internet:

Raios gama terrestres e os elétrons 'sem freio':

<http://www.sciencetotal.com/vl/runaway/>

Sobre o satélite Firefly (em inglês):

http://www.nasa.gov/news/space/story11/firefly_for_study_lightning_terrestrial_gamma_ray_flashes/

Tempestades celestes:

<http://www.clogless.blogspot.com/2005/10/tempestades-celestes.html>



Comment on comment by J. R. Dwyer and D. M. Smith on “‘Seed’ electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production”

G. S. Paiva,¹ C. C. Bastos,² and A. C. Pavão²

Received 21 November 2010; revised 2 February 2011; accepted 15 February 2011; published 13 April 2011.

Citation: Paiva, G. S., C. C. Bastos, and A. C. Pavão (2011), Comment on comment by J. R. Dwyer and D. M. Smith on “‘Seed’ electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production,” *J. Geophys. Res.*, 116, D07205, doi:10.1029/2010JD015368.

[1] In this reply, it is shown that the comments on the paper “Seed” electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production, by Dwyer and Smith [2010] are based on simplistic explanations of thundercloud electrostatics, leading to errors in potential difference, electric field, and unphysical values for runaway electron avalanche multiplication factor.

[2] Considering that the charge centers of the thundercloud are immersed in vacuum (or air), they have calculated 8.0 GV for the potential difference between 8 and 15 km, which gives an average electric field of 1.1×10^6 V/m, much larger than values commonly used to model thunderclouds at those altitudes. Nevertheless, the charge centers are not immersed in vacuum, but are in a system where the water polarization effect plays an important role.

[3] Water reduces the electric field in the cloud due to polarization effect in the hydrogen-bonding structures. The real part of the dielectric constant (or relative static permittivity) in this heterogeneous system is between that of air, $\epsilon_{ra} = 1$, and that of supercooled water or ice, $\epsilon_{rw} = 100$ at 220 Kelvin (mean temperature between 8 and 15 km altitude) [Petrenko and Whitworth, 1999].

[4] Mean droplet concentration in the clouds is of about $n = 4 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ [Raj et al., 1993]. Considering that the water density at 220 Kelvin is $d = 922 \text{ kg m}^{-3}$ [Lide, 1998] and that mean radius of cloud droplets is $R = 3 \times 10^{-5} \text{ m}$, total water content for each cubic meter in the cloud is given by

$$m_w = \frac{4}{3} \pi R^3 n d. \quad (1)$$

[5] Substituting the values in equation (1), one obtains $m_w \sim 4 \times 10^{-2} \text{ kg}$. On the other hand, air density between 8 and 15 km is about 0.4 kg m^{-3} [Lide, 1998]. In this case, the total mass of air for each cubic meter is $m_a = 0.4 \text{ kg}$. These masses determine the relative importance of each

individual dielectric constant on the average dielectric constant that can be estimated by a simple approximation using a weighted mean:

$$\bar{\epsilon} = \frac{m_a \epsilon_{ra} + m_w \epsilon_{rw}}{m_a + m_w}. \quad (2)$$

The equivalent dielectric constant is $\bar{\epsilon} \sim 10$. Thus, the potential difference between 8 and 15 km will be 800 MV, which gives an average electric field of 1.1×10^5 V/m, a typical value found in thunderclouds [Miller et al., 2001].

[6] The runaway electron avalanche multiplication factor is given by [Dwyer, 2003; Dwyer and Smith, 2010]

$$N_{RE} = \exp\left(\frac{\Delta V - 2.13 \times 10^6 I}{7.3 \times 10^6}\right), \quad (3)$$

where ΔV is the potential difference of the avalanche region in volts and I is the column depth of the avalanche region in g/cm^2 . Between 8 and 15 km, $I = 245 \text{ g/cm}^2$. Thus, for $\Delta V = 800$ MV the runaway electron avalanche multiplication factor will be $N_{RE} = e^{38} \sim 10^{16}$. It is a reasonable value. Similarly, the avalanche multiplication factor between 15 and 20 km altitude ($I = 90 \text{ g/cm}^2$, $\Delta V = 400$ MV) is of about $N_{RE} = e^{28} \sim 10^{12}$, which is also physical. To $\bar{\epsilon} > 10$, the runaway electron avalanche multiplication factor will be insufficient to produce TGFs. On the other side, if $\bar{\epsilon} < 10$, N_{RE} will produce depolarization of electrical field. It is noteworthy that the TGFs are a rare phenomenon and that certain conditions within the thunderclouds should be crucial for their formation. According to Dwyer and Smith, the only viable mechanism for generating TGFs is through relativistic runaway-electron avalanches (RREAs). However, in spite of successfully fitting the TGF energy spectrum, it is unable to explain the scarceness of TGFs. The value of $\bar{\epsilon}$ is one interesting possibility.

[7] Using $\bar{\epsilon} = 10$ in our calculations, the maximum kinetic energy of muons that the thunderclouds can stop is about $K_{\max} = 0.4 \text{ GeV}$. Considering that muons will lose $K_i = 0.02 \text{ GeV}$ to ionization before reaching the top of the electrical dipole, we have that maximum energy of muons is $K_{\max} = 0.42 \text{ GeV}$. From the cosmic ray momentum spectrum [Shellard, 2001], we estimate that about 1% of the total muon flux has energy between 10 MeV and 0.42 GeV. Thus, considering cloud area $A = 1 \text{ km}^2$, muon flux $\phi_0 =$

¹Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil.

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil.

$1.5 \times 10^5 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ between 15 to 20 km altitude, and 1 ms TGF duration, negative muon flux over the thundercloud produces 7×10^5 energetic seeding electrons. Considering that $N_{RE} \sim 10^{12}$ between 8 and 15 km, we found a total number of 7×10^{17} electrons, in good agreement with Monte Carlo simulations at those altitudes [Dwyer and Smith, 2005].

[8] Dwyer and Smith [2010] make objections to the muon cosmic ray flux magnitude used in our paper that is $\phi_0 = 1.5 \times 10^5 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ between 15 and 20 km altitude. However, we have compiled this value (including cosmic ray variations with the altitude) from reliable references [Djemil et al., 2007; Pfozter, 1936; Ziegler, 1996].

[9] Dwyer and Smith [2010] also make objections to the electrical current magnitude of lightning used in our model. They say that peak current of 450 kA was not an observation associated with any TGF-related lightning. However, it is a value required by Inan and Lehtinen's [2005] electromagnetic-pulse model of TGFs. Inan and Lehtinen consider that TGFs can be produced by discharges with peak return stroke currents $I_p > 450\text{--}700$ kA with velocities $v_{rs}/c = 0.99\text{--}0.995$. In addition, the total charges neutralized in the intracloud lightning is probably on the same order of magnitude as the charge transferred in a cloud-to-ground discharge [Uman, 1984].

[10] In summary, the comments by Dwyer and Smith [2010] on the paper "'Seed' electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production" are based on simplistic explanations on thundercloud electrostatics. Their calculations, assuming that electrical charges in the thundercloud are immersed in vacuum (or air), give relatively large values of the potential difference (8 GV) and the electric field (1.1×10^6 V/m), and an unphysical runaway electron avalanche multiplication factor (10^{22}). We showed here that by including the water polarization effect in the calculations, a good agreement with the experiments can be obtained, demonstrating that the terrestrial gamma ray flash production seeding via muon decay is therefore relevant to explain this atypical phenomenon.

[11] **Acknowledgments.** This work is supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and MCT.

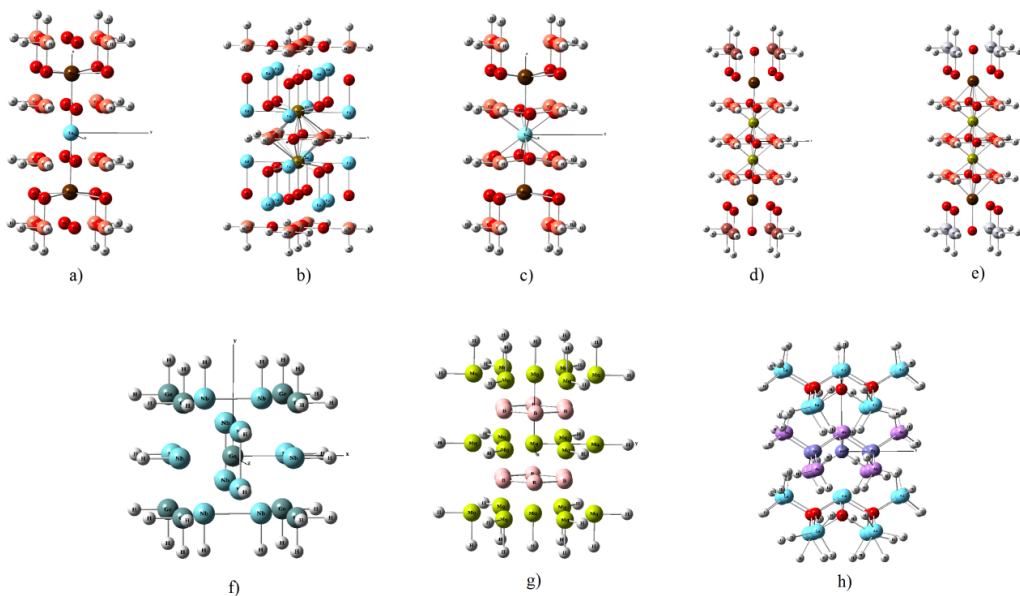
References

- Djemil, T., R. Attallah, and J. N. Capdevielle (2007), Sensitivity of atmospheric muon flux calculation to low energy hadronic interaction models, *J. Phys. G Nucl. Part. Phys.*, **34**, 2119, doi:10.1088/0954-3899/34/10/002.
- Dwyer, J. R. (2003), A fundamental limit on electric fields in air, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(20), 2055, doi:10.1029/2003GL017781.
- Dwyer, J. R., and D. M. Smith (2005), A comparison between Monte Carlo simulations of runaway breakdown and terrestrial gamma-ray flash observations, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L22804, doi:10.1029/2005GL023848.
- Dwyer, J. R., and D. M. Smith (2010), Comment on the paper "'Seed' electrons from muon decay for runaway mechanism in the terrestrial gamma ray flash production," by Gerson S. Paiva, Antonio C. Pavão, and Cristiano C. Bastos, *J. Geophys. Res.*, **115**, D10207, doi:10.1029/2009JD012255.
- Inan, U. S., and N. G. Lehtinen (2005), Production of terrestrial gamma-ray flashes by an electromagnetic pulse from a lightning return stroke, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L19818, doi:10.1029/2005GL023702.
- Lide, D. R. (Ed.) (1998), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Miller, K., A. Gadian, C. Saunders, J. Latham, and H. Christian (2001), Modelling and observations of thundercloud electrification and lightning, *Atmos. Res.*, **58**, 89–115, doi:10.1016/S0169-8095(01)00089-8.
- Petrenko, V. F., and R. W. Whitworth (1999), *Physics of Ice*, Oxford Univ. Press, Oxford, U. K.
- Pfozter, G. (1936), Dreifachkoinzidenzen der Ultrastrahlung aus vertikaler Richtung in der Stratosphäre I. Meßmethode und Ergebnisse, *Z. Phys.*, **102**, 23–40, doi:10.1007/BF01336829.
- Raj, P. E., P. C. S. Devara, A. M. Seham, and A. S. R. Murty (1993), Aircraft observations of electrical conductivity in warm clouds, *Adv. Atmos. Sci.*, **10**, 95–102, doi:10.1007/BF02656957.
- Shellard, R. C. (2001), Cosmic accelerators and terrestrial detectors, *Braz. J. Phys.*, **31**, 247, doi:10.1590/S0103-97332001000200015.
- Uman, M. A. (1984), Introduction to lightning, in *Lightning*, pp. 1–10, Dover, Mineola, N. Y.
- Ziegler, J. F. (1996), Terrestrial cosmic rays and soft errors, *IBM J. Res. Develop.*, **40**, 19, doi:10.1147/rd.401.0019.
- C. C. Bastos and A. C. Pavão, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Luiz Freire, S/N, 50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil. (pavao@ufpe.br)
- G. S. Paiva, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, 22290-180, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.

Unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state

Marconi B. S. Costa, Cristiano C. Bastos, and Antonio C. Pavão¹

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil



Clusters models employed for the atomic charge distribution and HOMO–LUMO energy gap analysis. This work presents evidence for the unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state, according predictions of the RVB theory developed by L. Pauling.

¹ pavao@ufpe.br

Unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state

Resumo

Cálculos DFT em modelos de cluster de cupratos ($\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.78}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.27}$), de sistemas metálicos (Nb_3Ge , MgB_2) e do pnictido $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ indicaram a ocorrência da ressonância não-sincronizada no estado supercondutor, como prevê a teoria RVB (Resonating Valence Bond) de Pauling. Para os cupratos, a ressonância não-sincronizada envolve transferência de elétron entre átomos de Cu acompanhada pela redução da carga dos átomos La, Sr, Y e Ca. Para o MgB_2 , a transferência de elétron ocorre na camada do Mg, enquanto a do B comporta-se como reservatório de cargas. Para o Nb_3Ge , a ressonância ocorre entre átomos de Ge, que devem ser os responsáveis pela transferência de carga. Para o $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$, ambas as camadas de La–O e Fe–As estão envolvidas no mecanismo da supercondutividade. A observação de ressonâncias não-sincronizadas nestes sistemas fornece uma evidência em favor da RVB como uma teoria apropriada para a supercondutividade em altas temperaturas.

Abstract

DFT calculations are performed on different cluster models of cuprates ($\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.78}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.27}$), metallic systems (Nb_3Ge , MgB_2) and the pnictide $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ to investigate the occurrence of unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state, as predicted by the Pauling's Resonating Valence Bond (RVB) theory. For cuprates, the unsynchronized resonance involves electron transfer between Cu atoms accompanied by charge decreasing of the La, Sr, Y and Ca atoms. For MgB_2 , electron transfer occurs in the Mg layer, while the B layer behaves as charge reservoir. For Nb_3Ge , unsynchronized resonance occurs among the Ge atoms, which would be responsible for charge transfer. For $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ the results suggest that both La–O and Fe–As layers are involved in the superconductivity mechanism. The identification of unsynchronized resonances in these systems provides evidence in favor of RVB as a suitable theory for high- T_C superconductivity.

Keywords: RVB theory, superconductivity, DFT calculations

The RVB theory for superconductors

The resonating valence bond theory (RVB), developed by L. Pauling about sixty years ago [1], has proved to be valuable and versatile tool in explaining electron transfer mechanism, crystal structure and interatomic distances of alloys, intermetallic compounds and transition metals complexes. However, Pauling also employed his theory to describe superconducting properties of metals, alloys, cuprates and fulleride system in terms of their crystal structure and atomic composition [2]. Pavão *et al.* have used the RVB theory to explain magnetism in metals [3], adsorption and dissociation of small molecules on metallic surfaces [4], chemical carcinogenesis [5], mechanism of the O₄ formation [6], conductivity in lithium clusters [7] as well as superconductivity in YBCO and K₃C₆₀ [8], demonstrating the versatility of this theory [9]. Some other authors have also succeeded in using the RVB theory [10-12], including the singular Anderson's studies on the RVB theory [13].

The central concept of the RVB theory is related to the metallic bond, which is described as a shared-electron-pair covalent bond resonating among the available interatomic positions, and to the possession by each atom or each of many atoms in the metallic phase of an extra orbital, the so-called *metallic orbital*, in addition to the orbitals normally occupied by electrons. [1]. The metallic orbital allows the *unsynchronized* resonance of covalent bonds by electron transfer from an atom to the next one, represented as $M - M \cdots M \rightarrow M^+ \cdots M^0 - M^-$, resulting stabilization of the system by resonance energy and charge separation which is the conductor state [1]. It is the electroneutrality principle [1] that permits M^+ , M^0 and M^- but not charges larger than ± 1 . The unsynchronized resonance energy is comparable in magnitude to the bond

energy and the effect of thermal agitation in temporarily lengthening some bonds and shortening others, interferes with the resonance of the bonds, being an explanation for the electron scattering by phonons [1]. Based on the concept of unsynchronized resonance, Pauling classifies superconductors into two classes: crest and trough [2]. Crest superconductors are hypoelectronic elements, whereas trough superconductors are hyperelectronic elements. Hypoelectronic elements are electron-deficient atoms that can increase their valence by receiving electrons. In the neutral state, they have more bond orbitals than valence electrons. On the other hand, hyperelectronic elements are electron-excess atoms that can increase their valence by giving up an electron. These elements have more valence electrons than bond orbitals. In a crest superconductor there is excess of negative charge associated with the phonon, and a deficiency of negative charge associated with trough. As it is electron pairs that travel with the phonon, the charge of the superconducting current in a crest superconductor travels with the crest of the waves. The reverse situation occurs for a trough superconductor. For the RVB theory, the high-temperature superconductivity fulfills two conditions: (1) metallic conductivity and (2) a mechanism that keeps electrons moving in the same direction. This mechanism in the BCS theory is the electron–phonon interaction. Though, an alternative way is provided by RVB theory. The superconductor temperature is low due to electron scattering by phonons, the same mechanism that causes conductivity of metals to decrease with increasing temperature. To obtain high- T_c superconductors, the electron scattering can be kept low by combination of crest and trough superconductors. According the RVB theory, this electron-phonon interaction occurs with unsynchronized resonance between M^- and M^0 in the crest, and M^0 and M^+ in the trough, resulting in greater stability for the crystal [2].

In the present DFT calculations on cuprates, metallic and iron pnictide systems, we have identified the M^+ , M^0 and M^- states required for the unsynchronized resonance of the covalent bonds in superconductors. For cuprates, we found that depopulation of one or two oxygen sites along the copper–oxygen chains creates the M^+ and M^- states and decreases the charge of the La, Sr, Y and Ca, in agreement to the RVB theory [2]. For MgB_2 , we found that the unsynchronized resonance of covalent bonds occurs in the Mg layer, whereas B layer behaves as a charge reservoir. For Nb_3Ge , the unsynchronized resonance involves only germanium atoms. For the $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ pnictide, substitution of oxygen by fluorine produces charge separation between La atoms, suggesting involvement of the La–O layer in the superconductivity mechanism. In the next sections we present computational details of the calculations and discussions on the occurrence of unsynchronized resonance in the superconducting state.

Computational details

The calculations were carried out with BLYP gradient–corrected LDA density functional [14], as implemented in Gaussian03 computational code [15]. BLYP density functional combines Becke exchange–energy functional with the Lee–Yang–Parr correlation–energy functional and provides appropriated energy values for metal–containing compounds [14]. The effective core potential (ECP) LanL1dz basis set of Hay and Wadt was used for all atoms [16]. To minimize effects of loss of regularity and the presence of some kind of surface, the boundary atoms of the clusters are saturated with hydrogen atoms. This procedure prevents the dangling bonds, which would introduce excess of electrons into the cluster. Accordingly the clusters formulas are: $\text{LaBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{24}\text{H}_{40}$, $\text{La}_{16}\text{Sr}_2\text{Cu}_{14}\text{O}_{30}\text{H}_{42}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$, $\text{Tl}_8\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_{22}\text{H}_{48}$,

Hg₈Ba₂Ca₂Cu₁₂O₂₂H₄₈, Nb₁₂Ge₉H₃₆, Mg₂₁B₁₂H₃₂ and La₂₄O₁₀Fe₅As₁₂H₇₆. Hydrogen atoms were added at the limits of the cluster following the crystal directions *a*, *b* and *c*. The metal–hydrogen bond length is taken as the sum of the covalent radii of the atoms. Fig. 1 shows the cluster models used in the calculations [17–24].

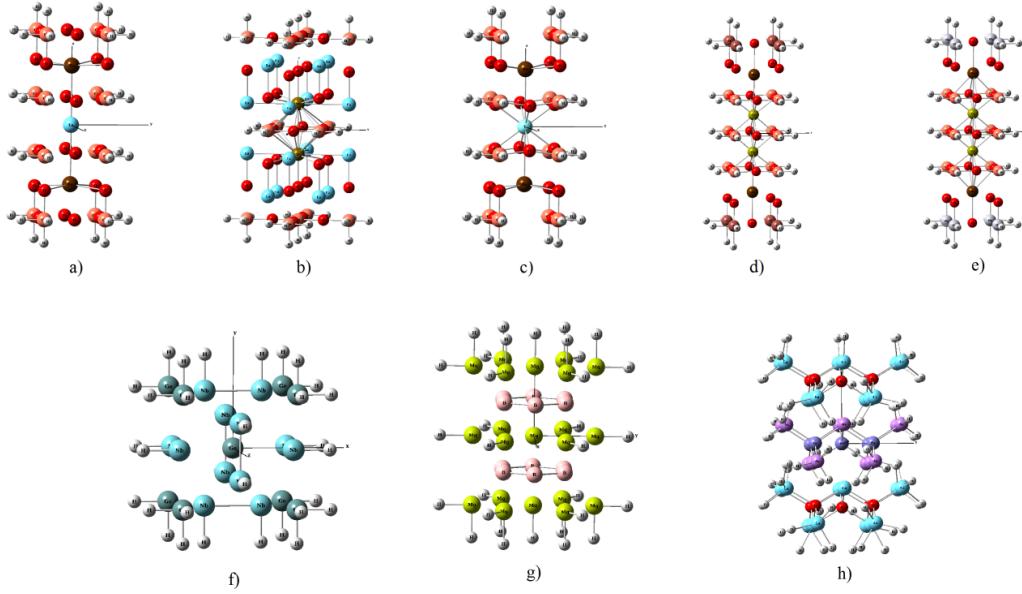


Fig. 1 Cluster models: a) LaBa₂Cu₁₆O₂₄H₄₀, b) La₁₆Sr₂Cu₁₄O₃₀H₄₂, c) YBa₂Cu₁₆O₂₀H₄₀, d) Tl₈Ba₂Ca₂Cu₁₂O₂₂H₄₈, e) Hg₈Ba₂Ca₂Cu₁₂O₂₂H₄₈, f) Nb₁₂Ge₉H₃₆, g) Mg₂₁B₁₂H₃₂ and h) La₂₄O₁₀Fe₅As₁₂H₇₆. **Legend:** La; Ba; Cu; O; H; Sr; Y; Tl; Ca; Hg; Nb; Ge; Mg; B; Fe; As.

The clusters models were built by using Powder Cell software [25], a program for representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. The X-ray and neutron diffraction data for LaBa₂Cu₃O_{6.7} [17], La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ [18], YBa₂Cu₃O₇ [19], TlBa₂Ca₂Cu₃O_{8.78} [20], HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8.27} [21], Nb₃Ge [22], MgB₂ [23], and LaO_{0.92}F_{0.08}FeAs [24] are taken according to Rietveld refinement employed by the respective authors. This procedure ensures complete absence of defects in the clusters that we used in the calculations. Previous studies have

demonstrated the effectiveness of this method, in particular, for superconducting crystals [8].

The oxygen vacancies in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$ and $\text{LaBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{24}\text{H}_{40}$ clusters are positioned at the O(3) site. For $\text{La}_{16}\text{Sr}_2\text{Cu}_{14}\text{O}_{30}\text{H}_{42}$, $\text{Tl}_8\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_{22}\text{H}_{48}$ and $\text{Hg}_8\text{B}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{12}\text{O}_{22}\text{H}_{48}$ the oxygen vacancy is at the O(4) site. The lattice parameters for the defective cuprates clusters (with oxygen vacancies) are the same of that used for the fully oxygenated clusters. The superconducting copper ceramics are inhomogeneous systems containing both superconducting and nonsuperconducting regions that coexist in the same crystal as observed by Scanning Tunnelling Microscopy (STM) [26]. However, the X-ray or neutron diffraction measurements do not detect differences of the lattice parameters in the superconducting phase, where oxygen vacancies occur [17–21]. This means that we are analyzing the results in a relaxed system, where an average atom positions are used. Then, our results clearly indicate oxygen vacancy as responsible for changing dramatically the value of the band gap [8].

Results and discussion

According the BCS theory, the superconducting energy gap 2Δ originates from the electron–electron interaction via phonon [27]. Tanaka correlates the superconducting energy gap to the energy difference between the unrestricted Hartree–Fock singlet state and the triplet state [28]. The agreement between experiments and calculated values is a first argument in favor the Tanaka’s procedure. In addition, it is well-known that the transition from normal to superconducting state of a material is accompanied by main modifications in its electronic structure and not in their crystal structure. Thus, the first

excited state corresponds to normal state (in the triplet state there is no Cooper pairs), and the ground state corresponds to the superconducting state (in the singlet state Cooper pairs can be formed). However, the energy difference between these two states is a satisfactory evaluation of the superconducting gap. Following this procedure, we correlate the superconducting gap to the energy difference between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital (Δ_{HL} gap). The difference to the Tanaka's procedure is that, instead unrestricted calculations, we have performed restricted closed-shell DFT calculations. Accordingly, the Δ_{HL} value is a criterion to distinguish the superconducting state. In our previous calculations [8], we have used this same criterion to recognize the oxygen vacancy site responsible for the occurrence of superconductivity in YBCO systems. We also have identified the occurrence of superconductivity in K_3C_{60} system by analyzing the variation of the Δ_{HL} gap [8]. Table 1 compares the Δ_{HL} gap for the fully oxygenated cluster of cuprates to that containing one and two oxygen vacancies.

Table 1 Calculated Δ_{HL} gap for cuprates (in meV)

System	Fully oxygenated	One vacancy	Two vacancies	Exp.
$LaBa_2Cu_{16}O_{24}H_{40}$	293	18	8	10–23 ^a
$La_{16}Sr_2Cu_{14}O_{30}H_{42}$	104	45	12	2–13 ^{a,b}
$YBa_2Cu_{16}O_{20}H_{40}$	320	14	5	12–30 ^b
$Tl_8Ba_2Ca_2Cu_{12}O_{22}H_{48}$	200	63	26	20–40 ^b
$Hg_8Ba_2Ca_2Cu_{12}O_{22}H_{48}$	185	49	32	48–70 ^b

^a Ref. [29] ^b Ref. [30]

It is remarkable that the Δ_{HL} gap of the cuprates clusters containing oxygen vacancies lies at the same range of the experimental gap. On the other hand, the Δ_{HL} gap for the fully oxygenated clusters is in the order of hundreds of meV. This result indicates that

the superconductivity is associated to oxygen vacancies in specific sites of the cuprate crystal, in agreement to experimental data [17–21, 26].

The calculated Δ_{HL} gaps for the Nb_3Ge , MgB_2 and $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ superconductors also compares well to the experimental values [31–33]. For the $\text{Nb}_{12}\text{Ge}_9\text{H}_{36}$ cluster, we obtained 4.5 meV, very close to the experimental gap, which varies between 3.8 and 4.2 meV [30, 31]. For the $\text{Mg}_{21}\text{B}_{12}\text{H}_{32}$ cluster, the calculated Δ_{HL} value is 3 meV, which compares well to the experimental values of 2 and 7.5 meV [32]. For the $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ superconductor, which has experimental gap between 3.6 and 4.1 meV [33], the calculated Δ_{HL} gap of the undoped cluster ($\text{La}_{24}\text{O}_{10}\text{Fe}_5\text{As}_{12}\text{H}_{76}$) is 106 meV, but is reduced to 7 meV for the Fluorine doped cluster ($\text{La}_{24}\text{FO}_9\text{Fe}_5\text{As}_{12}\text{H}_{76}$).

Since the present DFT cluster calculations give very low Δ_{HL} gaps, which according our criterion distinguish the superconducting state, let us employ these calculations to identify the atoms involved in the unsynchronized resonances of the superconducting state by analysis of the atomic charge distribution . As predicted by the RVB theory, we have observed the occurrence of the M^+ , M^0 and M^- states for all superconducting systems. In cuprates we have identified unsynchronized resonances only for clusters containing oxygen vacancies, in agreement with experiments [17-21]. For the metallic systems Nb_3Ge and MgB_2 , it is found atomic charge distribution according to the RVB predictions. For the pnictide system $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$, we have observed unsynchronized resonances only for the fluorine doping cluster, in agreement to the experimental data [24]. Therefore, for all systems studied we have identified unsynchronized resonance of covalent bonds in the superconducting state.

For cuprates, the alternation of the covalent bond and no-bond in the chain give rises to synchronized resonance, corresponding to the movement of electron pairs along the string of atoms in synchronism



With the synchronized resonance there is no charge separation, which would lead to an insulator state. However, the oxygen vacancy (indicated by $\cdots$) interrupt this atom sequence, giving rise to charge separation and to unsynchronized resonance

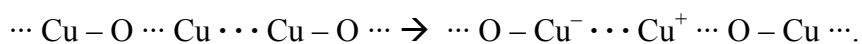


Table 2 presents the calculated Mulliken atomic charge of copper atoms adjacent to the oxygen vacancy. As can be observed, these atomic charges follow the scheme of the unsynchronized resonance. Even though Mulliken analysis has limitations due to significant basis set dependence and separation of the atomic electron population, it was employed here instead of Bader charge analysis, method that would be more suitable when DFT is used. The reason is that there are restrictions in the Gaussian code in calculating systems with a very unusual topology, which always results in errors in Bader atomic charges of less than 2.0×10^{-4} per atom [15]. Nevertheless, by considering relative values, the Mulliken atomic charges are appropriated to identify the unsynchronized resonances predicted by the RVB theory [2, 8].

234 **Table 2** Atomic charge distribution for cuprates

Cluster	Atomic charge			Atom	Atomic charge
	Cu ⁺	Cu ⁰	Cu ⁻		
^a LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₄ H ₄₀		0.120		La	1.510
^b LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₃ H ₄₀	0.161	–	0.055	La	1.502
^c LaBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₂ H ₄₀	0.149	–	0.052	La	1.500
^a La ₁₆ Sr ₂ Cu ₁₄ O ₃₀ H ₄₂	–	1.132	–	Sr	2.423
^b La ₁₆ Sr ₂ Cu ₁₄ O ₂₉ H ₄₂	1.209	–	0.430	Sr	2.288
^a YBa ₂ Cu ₁₆ O ₂₀ H ₄₀	–	0.124	–	Y	1.905
^b YBa ₂ Cu ₁₆ O ₁₉ H ₄₀	0.081	–	0.025	Y	1.862
^c YBa ₂ Cu ₁₆ O ₁₈ H ₄₀	0.080	–	–0.040	Y	1.737
^a Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₂ H ₄₈	–	0.242	–	Ca	2.071
^b Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₁ H ₄₈	0.526	–	0.184	Ca	2.024
^c Tl ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₀ H ₄₈	0.128	–	0.045	Ca	1.939
^a Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₂ H ₄₈	–	0.010	–	Ca	1.955
^b Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₁ H ₄₈	0.130	–	–0.004	Ca	1.948
^c Hg ₈ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₁₂ O ₂₀ H ₄₈	0.126	–	0.036	Ca	1.939

235 ^a fully oxygenated
 236 ^b one oxygen vacancy
 237 ^c two oxygen vacancies
 238

239 Table 2 shows that copper atoms have different charges only in presence of oxygen
 240 vacancies. For example, in the LaBa₂Cu₁₆O₂₄H₄₀ fully oxygenated cluster (no vacancy),
 241 the copper atomic charge is +0.120e but copper atoms adjacent to the oxygen vacancy
 242 have charges 0.161e (M^+) and 0.055e (M^0), indicating electron transfer and some
 243 dismutation of $2M$ to M^+ and M^0 , in agreement to the unsynchronized resonating
 244 covalent bond scheme. This behavior is observed for the all the cuprate clusters. Table 2
 245 also shows the charge decreasing of the La, Sr, Y and Ca atoms with the oxygen
 246 vacancies. Such reduction of the atomic charges reveals the interaction of the Cu–O
 247 layers with the La, Sr, Y and Ca metals, in agreement with the RVB predictions [2].
 248 Pauling pointed out that extra charges received by the La, Sr, Y and Ca atoms cause

tighter binding and greater local density, the so-called phonon crest [2]. In the Cu–O superconducting layer, the extra charges lead to a decrease in bonding and local density, the phonon trough. This mechanism provides an explanation for the decreases in the amount of scattering of the electrons by phonons, once the strength of the electron–phonon interaction becomes smaller with the crest–trough superconductors combination [2].

For the $\text{Mg}_{21}\text{B}_{12}\text{H}_{32}$ cluster, we found that the unsynchronized resonance of covalent bonds occurs in the Mg layer, whereas the B layer behaves as a charge reservoir. The calculated atomic charges of magnesium varies from $+0.513 (M^+)$ to $-0.090 (M^0)$, as boron atoms is $-0.138 (M^-)$. Akimitsu *et al* [34] found that the valence of the whole boron 2D sheet changes from neutral to monovalent, increasing valence by one unit below T_C . Such variation is also observed in the present calculations, which show that boron atom becomes negative in the superconducting state.

For the $\text{Nb}_{12}\text{Ge}_9\text{H}_{36}$ cluster, the atomic charge distribution indicates unsynchronized resonance among germanium atoms, as showed in Fig. 2. According Cohen *et al* [35] the charge transfer from Ge to Nb is not prominent, in agreement with our calculations that show charge transfer between Ge atoms ($+1.458 (M^+)$ and $-0.171 (M^-)$) whereas Nb atoms remain (almost) neutral. The RVB charge transfer mechanism can be represented by the unsynchronized resonance: $\text{Ge} - \text{Nb} \cdots \text{Ge} \rightarrow \text{Ge}^+ \cdots \text{Nb} - \text{Ge}^-$.

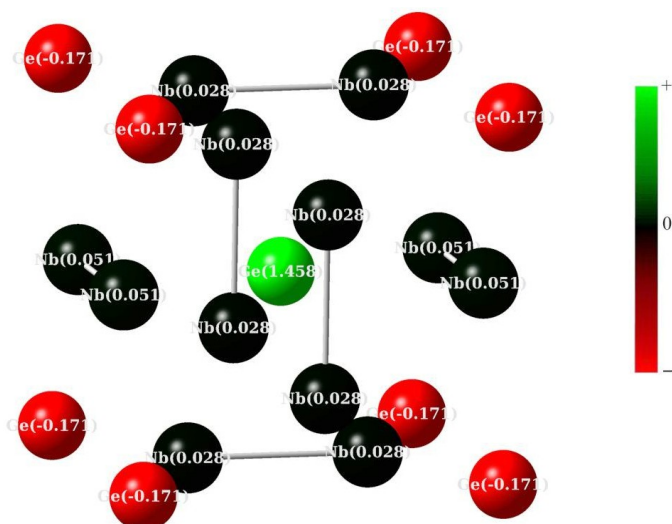


Fig. 2 Mulliken atomic charge distribution in the $\text{Nb}_{12}\text{Ge}_9\text{H}_{36}$ cluster.

Black for Nb neutral atoms, red for negative and green for positive Ge atoms.

Germanium is a trough superconductor [2, 36] and would increase its valence in a region where there is electrons deficiency, and decrease its valence in a region where there is excess of electrons. An electron wave would consequently result in the lattice to contract in the electron extra region and to expand in the region where there is deficient electron, so that the additional electrons would ride trough in the phonon [2]. Niobium is a crest superconductor and the situation is reversed. Crest–trough superconducting combination results in greater T_C and enhanced performance of the material [2].

Calculations on the pnictide clusters show that the fluorine doping leads to charge distribution consistent with the unsynchronized resonating covalent bond scheme. We found unsynchronized resonance in the Fe–As layer, in agreement with Takahashi *et al* [37], that suggested superconductivity occurring in such layer. For the undoped cluster ($\text{La}_{24}\text{O}_{10}\text{Fe}_5\text{As}_{12}\text{H}_{76}$) there is no charge separation between the La atoms, but if oxygen is substituted by fluorine there is charge separation among the La atoms (+2.151 and –0.204), suggesting the involvement of La–O layer in the superconductivity mechanism.

Conclusions

We conclude that the present DFT calculations of the atomic charge distribution in different superconducting systems support the idea of the unsynchronized resonance of covalent bonds to confer high-superconductivity properties, as predicted by Pauling. For cuprates we found that superconductivity requires oxygen vacancies along the copper–oxygen chain, which lead to electron transfer between Cu atoms and to charge decrease of the La, Sr, Y and Ca atoms. For MgB_2 , it is found that the unsynchronized resonance of covalent bonds occurs in the Mg layer, whereas B layer behaves as a charge reservoir. For Nb_3Ge , unsynchronized resonance of covalent bonds occurs among the germanium atoms, which would be responsible to charge carrier. For the $\text{LaO}_{0.92}\text{F}_{0.08}\text{FeAs}$ pnictide, our results suggest that the Fe–As layer as well as the La–O is involved in the superconductivity mechanism.

Acknowledgments

This work is supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. The authors acknowledge to the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho, São Paulo (CENAPAD – SP), Brazil.

References

313 1. Pauling, L.; *Nature* **1948**, *161*, 1019; *J. Chem. Soc. (London)* **1948**, 1461; *Proc. Roy.*
 314 *Soc. (London) A* **1949**, *196*, 343; *Nature* **1961**, *189*, 656; *J. Solid State Chem.* **1984**, *54*,
 315 297.
 316 2. Pauling, L.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1968**, *60*, 59; *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 225;
 317 *The role of the metallic orbital and of crest and trough superconduction in high*
 318 *temperature superconductors*, Gordon and Breach Scientific Publishers: New York,
 319 **1989**; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 9208.
 320 3. Pavão, A. C.; Santos J. R. S.; Taft, C. A.; *Mol. Simul.* **2009**, *35*, 287; Pavão, A. C.;
 321 Taft, C. A.; Hammond, B. L.; Lester, W. A.; *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 2879.
 322 4. Ferreira, J. V.; Pavão, A. C.; *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1964.
 323 5. Leão M. B. C.; Pavão, A. C.; Taft, C. A.; Espinoza, V. A. A.; Bulnes, E. P. J.; *J. Mol.*
 324 *263 Struc–Theochem* **2005**, *719*, 129.
 325 6. Paula, J. C. F.; Pavão, A. C.; Taft, C. A.; *J. Mol. Struc–Theochem* **2004**, *713*, 33;
 326 Pavão, A. C.; Paula, J. C. F.; Custódio, R.; Taft, C. A.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*,
 327 789.
 328 7. Mohallem, J. R.; Vianna, R. O.; Quintão, A. D.; Pavão, A. C.; McWeeny, R.; *Z. Phys.*
 329 *D* **1997**, *42*, 135.
 330 8. Bastos, C. C.; Costa, M. B. S.; Pavão, A. C.; *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 2088;
 331 Rocha, J. A. M. R.; Pavão, A. C.; *Physica C* **2004**, *411*, 148.
 332 9. Pavão, A. C.; Taft, C. A.; Guimarães, T. C. F.; Leão, M. B. C.; Mohallem, J. R.;
 333 Lester, J. W. A.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5.
 334 10. Liao C. N.; Chern, C. H.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323*, 232; Liu, J.; Ma, T.;
 335 Tong, H.; Luo, W.; Yan, M.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 940.

336 11. Yao, Y.; Tse, J. S.; Klug, D. D.; *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 094106; Phillips, J. C.;
 337 *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*, 98; Krasinkova, M. V.; *Physica C* **2006**, *449*, 33; Sachdev,
 338 S.; *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 913.
 339 12. Nissenbaum, D.; Spanu, L.; Attaccalite, C.; Barbiellini, B.; Bansil, A.; *Phys. Rev. B*
 340 **2009**, *79*, 035416; Harcourt, R. D.; Styles, M. L.; *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3877;
 341 Marchi, M.; Azadi, S.; Casula, M.; Sorella, S.; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 154116.
 342 13. Anderson, P. W.; *Phys. Today* **2008**, *61*, 8.
 343 14. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys.*
 344 *Rev. B* **1988**, *37*, 785; Miehllich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H.; *Chem. Phys. Lett.*
 345 **1989**, *157*, 200; Medina, J.; Coss, R.; Tapia, A.; Canto, G.; *Eur. Phys. J. B* **2010**, *76*,
 346 427; Massobrio, C.; Micoulaut, M.; Salmon, P. S.; *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 199.
 347 15. Gaussian 03, Frisch, M. J. *et al*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**, Revision D.01.
 348 16. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*,
 349 284; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; Dunning, T. H.; Hay, P. J.; Modern Theoretical
 350 Chemistry, Plenum: New York, **1976**.
 351 17. Izumi, M.; Uchinokura, K.; Maeda, A.; Tanaka, S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*,
 352 L1555.
 353 18. Radaelli, P. G.; Hinks, D. G.; Mitchell, A. W.; Hunter, B. A.; Wagner, J. L.;
 354 Dabrowski, B.; Vandervoort, K. G.; Viswanathan, H. K.; Jorgensen, J. D.; *Phys. Rev. B*
 355 **1994**, *49*, 4163.
 356 19. Calamiotou, M.; Gantis, A.; Margiolaki, I.; Palles, D.; Siranidi, E.; Liarokapis, E.; *J.*
 357 *Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 395224.
 358 20. Mikusu, S.; Takami, S.; Tokiwa, K.; Takeuchi, K.; Iyo, A.; Tanaka, Y.; Watanabe,
 359 T.; *Supercond. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 085014.

360 21. Wagner, J. L.; Hunter, B. A.; Hinks, D. G.; Jorgensen, J. D.; *Phys. Rev. B* **1995**, *51*,
 361 15407.
 362 22. Matthias, B. T.; Geballe, T. H.; Willens, R. H.; Corenzwit, E.; Hull, G. W.; *Phys.*
 363 *Rev.* **1965**, *139*, A1501; Gavalier, J. R.; *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 480; Poole, C. P.;
 364 Superconductivity, 2rd. edn., Elsevier: Holanda, **2007**.
 365 23. Nakagawa, N.; Muranaka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J.; *Nature* **2001**, *410*, 63;
 366 Jones, M. E.; Marsh, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1434.
 367 24. Cruz, C.; Huang, Q.; Lynn, J. W.; Li, J. Y.; Ratcliff, W.; Zarestky, J. L.; Mook, H.
 368 A.; Chen, G. F.; Luo, J. L.; Wang, N. L.; Dai, P. C.; *Nature* **2008**, *453*, 899.
 369 25. Kraus, W.; Nolze, G.; *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 301.
 370 26. Lang, K. M.; *Nature* **2002**, *415*, 412.
 371 27. Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R.; *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175.
 372 28. Tanaka, J.; *Physica C* **2007**, *463*, 194.
 373 29. Valla, T.; Fedorov, A. V.; Lee, J.; Davis, J. C.; Gul, G. D.; *Science* **2006**, *314*, 1914;
 374 Suga, M.; Nishino, T.; Tarutani, Y.; Takagi, K.; *Physica C* **1991**, *185*, 2573.
 375 30. Poole, C.; Farach, H. A.; Creswick, R. J.; Prozorov, R.; Superconductivity, 2rd.
 376 edn., Elsevier: Amsterdam, **2007**; Okawa, M.; Ishizaka, K.; Uchiyama, H.; Tadatomo,
 377 H.; Masui, T.; Tajima, S.; Wang, X. Y.; Chen, C. T.; Watanabe, S.; Chainani, A.;
 378 Saitoh, T.; Shin, S.; *Physica C* **2010**, *470*, S62; Giubileo, F.; Jossa, A.; Bobba, F.;
 379 Akimenko, A. I.; Malandrino, G.; Perdicaro, L. M.S.; Fragala, I. L.; Cucolo, A. M.;
 380 *Physica C* **2002**, *367*, 170.
 381 31. Kihlstrom, K. E.; Mael, D.; Geballe, T. H.; *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 150; Stewart, G.
 382 R.; Newkirk, L. R.; Valencia, F. A.; *Solid State Com.* **1978**, *26*, 417; Gavalier, J. R.;
 383 Janocko, M. A.; Jones, C. J.; *Appl. Phys. Let.* **1973**, *23*, 480.

384 32. Tarantini, C.; Affronte, M.; Ferdeghini, C.; Manfrinetti, P.; Braccini, V.; Lehmann,
385 E.; Putti, M.; *Physica C* **2007**, *460*, 560; Buzea, C.; Yamashita, T.; *Supercond. Sci.*
386 *Technol.* **2001**, *14*, R115; Giubileo, F.; Roditchev, D.; Sacks, W.; Lamy, R.; Thanh, D.
387 X.; Klein, J.; Miraglia, S.; Fruchart, D.; Marcus, J.; Monod, P.; *Phys. Rev. Lett.* **2001**,
388 *87*, 177008.

389 33. Sato, T.; Souma, S.; Nakayama, K.; Terashima, K.; Sugawara, K.; Takahashi, T.;
390 Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **2008**, *77*, 063708; Qiu, T.;
391 Kofu, M.; Bao, W.; Lee, S. H.; Huang, Q.; Yildirim, T.; Copley, J. R. D.; Lynn, J. W.;
392 Wu, T.; Wu, G.; Chen, X. H.; *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 052508.

393 34. Akimitsu, J.; Muranaka, T.; *Physica C* **2003**, 388, 98.

394 35. Ho, K. M.; Pickett, W. E.; Cohen, M. L.; *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 580.

395 36. Narlikar, A. V.; *Frontiers in superconducting materials*, Springer–Verlag: Berlin,
396 2005.

397 37. Takahashi, H.; Igawa, K.; Arii, K.; Kamihara, Y.; Hirano, M.; Hosono, H.; *Nature*
398 **2008**, *453*, 376.