



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RENATO CÉSAR DA SILVA

FULERETOS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Recife
2019

RENATO CÉSAR DA SILVA

FULERETOS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Teórica

Orientador: Antonio Carlos Pavão

Co-orientador: Cristiano Costa Bastos

Recife
2019

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S586f Silva, Renato César da
Fuleretos supercondutores de alta temperatura crítica / Renato
César da Silva. – 2019.
118 f.: il., fig., tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndice.

1. Química teórica. 2. Fulereos supercondutores. 3. Equação
BCS. 4. Modelo QSPR. I. Pavão, Antonio Carlos (orientador). II.
Título.

541.2

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-72

RENATO CÉSAR DA SILVA

FULERETOS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 16/09/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Antônio Carlos Pavão (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Eduardo Padrón Hernández

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física

Prof. Filipe da Silva Lima

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Hélcio José Batista

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Química

Prof. Ricardo Luiz Longo

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Dedico à minha mãe Severina Ana pela educação concedida, à minha companheira Dayanne Weslla pelo amor e compreensão, a minha filha bebê Luma Isabelly (papai te ama), “você me faz feliz”, acreditaram e torceram por mim dando todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus pela beleza da vida, por me ajudar a chegar até aqui com as linhas escritas ao longo desta Tese.

À minha mãe que verdadeiramente dedicou sua vida por amor e carinho a mim dando toda educação.

À minha companheira, pessoa maravilhosa e especial em minha vida, pelo grande carinho e companheirismo nos momentos mais difíceis.

À minha filha bebê (papai te ama).

Ao meu orientador e amigo, Professor Antonio Carlos Pavão que atuou como um pai, orientando com paciência e incentivando o progresso desta Tese, perdoando as minhas falhas.

Ao Professor Cristiano Bastos, por sua amizade, apoio, orientação, dedicação e parceria em todas as etapas desta Tese.

Aos Professores do Departamento de Química Fundamental (DFQ – UFPE) por seus valiosos ensinamentos.

Aos secretários da Pós-Graduação deste Departamento, Patrícia e Maurílio, pela colaboração oferecida durante esses anos.

Ao órgão financiador da minha bolsa a CAPES, ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta Tese.

RESUMO

A temperatura crítica (T_C) dos fulleretos supercondutores do tipo A_2BC_{60} e A_3C_{60} ($A, B = Na, K, Rb, Cs$), com os metais alcalinos isolados e solvatados com moléculas de amônia, metilamina e água, é calculada através da equação BCS modificada usando uma análise multivariada do parâmetro de rede, raio iônico, eletronegatividade, e outras propriedades eletrônicas obtidas a partir de cálculos da Teoria do Funcional da Densidade para átomos metálicos e diferentes modelos de cluster representando os cristais supercondutores. A literatura mostra que a solvatação dos metais aumenta o volume da célula sem modificar a simetria *fcc* do cristal. A expansão da rede cristalina e modificações na estrutura eletrônica do material podem modificar significativamente a temperatura crítica. Nossos resultados estão em boa concordância com os dados experimentais, tanto para os fullerenos dopados com metais alcalinos quanto para os compostos solvatados $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$, $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$ e $(NH_3)K_3C_{60}$. Na amoniação do Na_2CsC_{60} , ocorre uma expansão da rede e um aumento do caráter iônico das ligações químicas entre os ligantes nos sítios octaédricos e tetraédricos e o C_{60} , o que aumenta sua temperatura crítica em cerca de 20 K. A metilamina pode elevar a temperatura crítica, mas não é tão eficiente quanto à amônia. Encontramos também que a hidratação do Na_3C_{60} leva ao estado supercondutor e que $(H_2O)_4Cs_3C_{60}$ é um fullereto *high- T_C* em torno de 50 K. Cálculos de frequência nos clusters mostram que a região de interação elétron-fônon se situam na faixa de até 100 cm^{-1} , em acordo com dados experimentais.

Palavras-chave: Fulleretos supercondutores. BCS. Modelo QSPR. Cálculos DFT.

ABSTRACT

The critical temperature (T_C) of the fullerides superconductors A_2BC_{60} and A_3C_{60} ($A, B = Na, K, Rb, Cs$) with the alkali metals isolated and solvated with ammonia, methylamine and water molecules is calculated through the modified BCS equation using a analysis multivariate of the lattice parameter, ionic radius, electronegativity, and other electronic properties obtained from Density Functional Theory calculations for metallic atoms and different clusters models representing superconducting crystals. The literature shows that the solvation of the metals increases the volume of the cell without modifying the symmetry *fcc* of the crystal. The expansion of the crystalline lattice and modifications in the electronic structure of the material can significantly modify the critical temperature. Our results are in good agreement with the experimental data for both the alkali metal doped fullerides and the solvated compounds $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$, $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$ and $(NH_3)K_3C_{60}$. In the ammoniation of Na_2CsC_{60} , there is an expansion of the lattice and an increase in the ionic character of the chemical bonds between the ligands at the octahedral and tetrahedral sites and the C_{60} , which increases its critical temperature by about 20 K. The methylamine can raise the critical temperature, but is not as efficient as ammonia. We also found that the hydration of Na_3C_{60} leads to the superconducting state and that $(H_2O)_4Cs_3C_{60}$ is a *high- T_C* fulleride around 50K. Frequency calculations in the clusters show that the electron-phonon interaction region is in the range of up to 100 cm^{-1} , according to experimental data.

Keywords: Superconducting fullerides. BCS. QSPR model. DFT calculations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Resistividade elétrica do Hg <i>versus</i> temperatura.	17
Figura 2 –	Efeito Meissner: expulsão das linhas de campo magnético no interior de um supercondutor.	19
Figura 3 –	Densidade de estados próximo do nível de Fermi em um supercondutor, mostrando o <i>gap</i> de energia 2Δ em $T = 0$ K, e em um metal normal. Assume-se que todos os estados acima do <i>gap</i> estão vazios e aqueles abaixo estão preenchidos.	21
Figura 4 –	A dependência do <i>gap</i> de energia BCS $\Delta(T)$ com a temperatura.	22
Figura 5 –	Ilustração do movimento de um <i>par de Cooper</i> em uma rede cristalina.	22
Figura 6 –	Energia do orbital molecular para o C_{60}^{3-} e as correspondentes bandas de valência e condução para o sólido A_3C_{60} .	31
Figura 7 –	(a) Orbitais moleculares do C_{60} ; (b) bandas eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO do C_{60} ; (c) bandas eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO do K_3C_{60} .	33
Figura 8 –	Modos de vibração das moléculas C_{60} e dos átomos alcalinos no sólido A_3C_{60} . Os mais importantes são, em ordem crescente de energia: (a) libracionais; (b) intermoleculares; (c) ópticos; (d) e (e) intramoleculares.	34
Figura 9 –	Relação entre soma de energia de ionização para átomos alcalinos e temperatura crítica.	38
Figura 10 –	(a) A molécula de C_{60} ; (b) Estrutura <i>fcc</i> cristalina com 14 unidades C_{60} .	43
Figura 11 –	Modelos de cluster da célula unitária <i>fcc</i> : (a) A_3C_{60} ($A = Na, K, Rb, Cs$), amarelo e vermelho indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente; (b) A_2BC_{60} ($A, B = Na, K, Rb, Cs$), amarelo e verde indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente para o metal A, e vermelho indica o sítio octaédrico para o metal B.	44
Figura 12 –	Modelos de cluster: (a) $A_{octa}(C_{60})_6$; (b) $A_{tetra}(C_{60})_4$; (c) $A_{tetra}A_{octa}(C_{60})_7$, em que $A = Na, K, Rb, Cs$), amarelo e vermelho indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, para o metal A.	45
Figura 13 –	(a) $Na(NH_3)_4^+$; (b) $K(NH_3)^+$; (c) $K(CH_3NH_2)^+$.	45
Figura 14 –	Modelos de cluster para fulleretos solvatados: (a) $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$; (b) $(NH_3)K_3C_{60}$; (c) $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$; (d) $(H_2O)_4Cs_3C_{60}$.	47

Figura 15 –	Modelos de cluster A_3C_{60} com moléculas mono-coordenadas ou tetra-coordenadas ao metal no sítio octaédrico: (a) $(NH_3)Na(C_{60})_6$; (b) $(H_2O)Na(C_{60})_6$; (c) $(NH_3)K(C_{60})_6$; (d) $(H_2O)_4Cs(C_{60})_6$.	48
Figura 16 –	Temperatura crítica <i>versus</i> propriedades de um conjunto treino de fulleretos.	66
Figura 17 –	Temperatura crítica <i>versus</i> somatório da primeira energia de excitação dos metais alcalinos no conjunto treino de fulleretos.	67
Figura 18 –	Temperatura crítica <i>versus</i> somatório da primeira energia de excitação para o conjunto treino de fulleretos e um conjunto teste de fulleretos solvatados.	68
Figura 19 –	Destaca o intervalo de ρ para T_C experimental de um conjunto treino de fulleretos.	69
Figura 20 –	<i>Scores</i> : PCA de um conjunto treino de fulleretos.	70
Figura 21 –	<i>Loadings</i> (pesos) para PC1 e PC2 de um conjunto treino de fulleretos.	71
Figura 22 –	<i>Scores</i> : PCA dos propostos fulleretos solvatados.	75
Figura 23 –	<i>Loadings</i> (pesos) para PC1 e PC2 dos propostos fulleretos solvatados.	76
Figura 24 –	Parâmetro de rede experimental e calculado para o conjunto treino de fulleretos.	81
Figura 25 –	Valor experimental <i>versus</i> valor calculado para ρ obtido com o modelo matemático.	82
Figura 26 –	Análise residual para ρ calculado obtido com o modelo matemático.	82
Figura 27 –	T_C experimental e calculada para um conjunto treino de fulleretos e propostos supercondutores fulleretos solvatados.	84
Figura 28 –	T_C experimental e calculada para o conjunto treino dos cristais fulleretos supercondutores e para os compostos solvatados aqui propostos.	90
Figura 29 –	DOS calculada para a banda t_{1u} dos modelos de cluster que representam a estrutura <i>fcc</i> dos cristais fullerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados.	95
Figura 30 –	Espectro dos modos ativos no Raman para $Na(C_{60})_6$.	97
Figura 31 –	Espectro dos seis modos ativos no Raman para $K(C_{60})_6$.	98
Figura 32 –	Espectro dos quatorzes modos ativos no Raman para $Rb(C_{60})_6$.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades estruturais e eletrônicas calculadas a nível DFT para metais alcalinos e C_{60} .	64
Tabela 2 –	Soma da primeira energia de excitação (Δ), energia de ionização (I), afinidade eletrônica (A) e raio iônico (r) de metais alcalinos a nível DFT, parâmetro de rede (a) e T_C caracterizados experimentalmente, propriedades estas usadas na PCA e QSPR para um conjunto treino de fulleretos.	65
Tabela 3 –	Cálculos dos raios tetraédricos e octaédricos dos fulleretos, e raios do metal-ligante.	72
Tabela 4 –	Propriedades estruturais e eletrônicas calculadas (DFT) para propostos fulleretos solvatados.	74
Tabela 5 –	Matriz de correlação entre as variáveis independentes com ρ e a .	77
Tabela 6 –	Temperatura crítica e parâmetro de rede experimental e calculado para o conjunto treino de fulleretos.	80
Tabela 7 –	Complexos utilizados na expansão dos fulleretos.	83
Tabela 8 –	Propriedades calculadas a nível DFT para os cristais fulleretos e metais alcalinos. O <i>gap</i> HOMO-LUMO (Δ^*) e volume (V) dos cristais fulleretos, soma da energia de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) de metais alcalinos, parâmetro de rede e T_C caracterizados experimentalmente, propriedades estas usadas na QSPR para cálculo do parâmetro de rede e temperatura crítica.	87
Tabela 9 –	<i>Gap</i> HOMO-LUMO (eV) para vários clusters representando os sítios tetraédricos e octaédricos para metais isolados e solvatados.	92
Tabela 10 –	Energia dos orbitais de fronteira e DOS em nível DFT para os modelos de cluster que representam o cristal C_{60} puro e cristais fulerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados.	93
Tabela 11 –	Frequência dos modos vibracionais do fônon intramolecular e intermolecular, usando a espectroscopia Raman, calculada a nível DFT, para modelos de cluster dos cristais fulleretos A_3C_{60} no sítio octaédrico.	97
Tabela 12 –	<i>Gap</i> supercondutor para modelos de cluster dos cristais fulerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_C	Temperatura Crítica
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
B3LYP	Funcional de troca (Becke) com o funcional de correlação (Lee-Yang-Parr)
SDD	Potencial de Stuttgart / Dresden
LanL1mb	Potencial de Hay e Wadt
QSPR	<i>Quantitative structure-property relationship</i>
<i>ab initio</i>	De primeiros princípios
<i>high-T_C</i>	Alta temperatura crítica
USP	Universidade de São Paulo
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
RVB	<i>Unsynchronized resonating valence bond</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
ME	Migdal-Eliashberg
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação da densidade local
<i>fcc</i>	Cúbica de face centrada
eV	Elétron-Volt
SOMO	<i>Singly occupied molecular orbital</i>
DOS	<i>Density of states</i>
PCA	<i>Principal component analysis</i>
MLR	<i>Multiple linear regression</i>
PC1	Primeira componente principal
PC2	Segunda componente principal
teste- <i>F</i>	Teste de Fischer
p-valor	Avaliação do grau de significância
VC	Validação cruzada
FMO	<i>Frontier molecular orbital</i> (orbitais moleculares de fronteira)
GGA	Aproximações generalizadas de gradiente
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>B88</i>	Beck88
VWN	Vosko-Wilk-Nusair
VWN5	Vosko-Wilk-Nusair5
<i>LYP</i>	Lee-Yang-Parr
<i>B86</i>	Beck86
SVWN	<i>Slater-Vosko-Wilk-Nusair</i>
<i>BLYP</i>	Beck-Lee-Yang-Parr
IR	Infravermelho

LISTA DE SÍMBOLOS

2Δ	<i>Gap</i> supercondutor
k_B	Constante de Boltzmann
Hg	Mercúrio
ω_0	Frequência angular do fônon
$N(0)$	Densidade de elétrons no nível de Fermi
V_0	Energia de interação elétron-fônon
E_F	Nível de Fermi
T	Temperatura
M^-	Excesso de carga negativa associado com a <i>crista</i>
M^+	Deficiência de carga negativa associada com a <i>calha</i> do fônon
$\hbar/2\pi$	Constante de Planck
ρ	Rô - produto de $N(0)(V_0)$
Θ_M	Temperatura Debye
B	Coeficiente pré-exponencial
v_{av}^3	Cubo da valência média do metal ou da liga
p_i	Fração de íons i no cristal
ΔR_i	Variação do raio M^+ , M^0 , M^-
Z	Valor +1 para M^+ e -1 para M^-
ω_n	Média logarítmica das frequências do fônon
μ^*	Pseudo-potencial de Coulomb
λ	Constante de acoplamento elétron-fônon
$\alpha^2 F(\omega)$	Densidade espectral dos fônons
Å	Ångström (10^{-10} m)
K	Kelvin
A_{octa}	Metal no sítio octaédrico
A_{tetra}	Metal no sítio tetraédrico
$A_{tetra}A_{octa}$	Metal no sítio tetraédrico e octaédrico
t_{1u}	Orbital molecular de banda t_{1u}
h_u	Orbital molecular de banda h_u
U	Energia de repulsão local Coulombiana entre os elétrons no mesmo sítio
W	Largura de banda de condução
a	Parâmetro de rede
Δ	Primeira energia de excitação do metal alcalino
A	Afinidade eletrônica
I	Energia de ionização
r	Raio iônico
Δ^*	<i>Gap</i> HOMO-LUMO
V	Volume do cristal
V_A^+	Volume do íon catiônico
CI	Caráter iônico
η	Dureza química
X	Eletronegatividade
r_{oct}	Raio iônico do sítio octaédrico
r_{C60}	Raio do C ₆₀
r_{tet}	Raio iônico do sítio tetraédrico
X^t	Transposição da matriz X

t_i	Scores para i-ésima componente principal
X_a	Matriz autoescalona (pré-processamento)
l_i	<i>Loadings</i> de cada propriedade em relação à i-ésima componente principal
n	Pontos
P	Propriedades
α	Polarizabilidade
$X_1, \dots, X_k$	Descritores das variáveis independentes
$\beta_1, \dots, \beta_k$	Descobertos pelo comportamento e correlação das variáveis
$b_0, \dots, b_k$	Ajustados através da MLR
R	Coefficiente de correlação
S	Desvio padrão
R^2	Coefficiente de determinação
E	Energia
E_M	Energia total da espécie neutra
E_M^-	Energia total da espécie aniônica
E_M^+	Energia total da espécie catiônica
ΔX	Diferença de eletronegatividade
$\text{\AA}^3$	Ångström cúbico (10^{-30} m^3)
M	Massa do elétron
∇^2	Operador laplaciano
ϵ_0	Índice de permissividade no vácuo
E	Elétron
ψ	Função de onda
$\rho(\vec{r})$	Densidade eletrônica no ponto de coordenada $\vec{r}$
$\vec{r}$	Ponto de coordenada $\vec{r}$
N	Número de elétrons
$E[\rho(\vec{r})]$	Funcional de energia
$E[\rho]$	Energia exata do sistema
M	Número de núcleos
E_K	Energia cinética total
$E_{P;e,N}$	Energia potencial elétron-núcleo
$E_{P;e,e}$	Energia potencial elétron-elétron
$E_{XC}[\rho]$	Energia de troca-correlação
V_{XC}	Potencial de troca-correlação
ϵ_{XC}	Energia de troca-correlação
E_X	Energia de troca
E_C	Energia de correlação
M	Metais alcalinos isolados
$\sum$	Somatório
m^*	Massa dos portadores de carga do estado supercondutor
e^*	Carga dos superelétrons
C	Velocidade da luz
A^*	Potencial vetor
J_s	Densidade de corrente no estado supercondutor
L	Moléculas neutras – bases de Lewis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	A CENTENÁRIA E MISTERIOSA SUPERCONDUTIVIDADE	16
1.1.1	A descoberta por Onnes	17
1.1.2	Efeito Meissner	18
1.1.3	Equações de Ginzburg-Landau	19
1.1.4	Teoria BCS	20
1.1.5	Extensões da BCS	23
1.1.5.1	RVB e a supercondutividade	25
1.1.5.2	Supercondutividade em fuleretos	29
1.1.5.3	Supercondutividade em fuleretos solvatados	35
1.1.5.3.1	<i>Síntese e caracterização dos fuleretos solvatados</i>	36
1.1.5.4	Relações da TC com propriedades estruturais e eletrônicas	37
1.1.6	Aplicações dos supercondutores	39
2	OBJETIVOS	40
2.1	OBJETIVO GERAL	40
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
3	METODOLOGIA	41
3.1	NOVA EXTENSÃO DA BCS	41
3.2	MODELOS DE CLUSTER PARA OS FULERETOS	42
3.3	MODELOS DE CLUSTER PARA OS FULERETOS SOLVATADOS	46
3.4	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	49
3.5	REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA	50
3.5.1	Relação Quantitativa Estrutura-Propriedade	51
3.6	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE ÁTOMOS E CLUSTERS	54
3.7	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	57
3.7.1	Teoremas de Hohenberg e Gáspar-Kohn-Sham	59
3.7.2	Funcionais híbridos de troca-correlação	61
3.7.3	Procedimento computacional	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	PCA DOS FULERETOS A_2BC_{60} E A_3C_{60}	64
4.2	PCA DOS PROPOSTOS FULERETOS SOLVATADOS	71

4.3	QSPR DOS ÁTOMOS NOS FULERETOS A_2BC_{60} E A_3C_{60}	77
4.3.1	Previsão da T_c para os átomos isolados e solvatados nos fuleretos A_2BC_{60} e A_3C_{60}	83
4.4	QSPR DOS CLUSTERS E ÁTOMOS NOS FULERETOS A_2BC_{60} E A_3C_{60}	86
4.5	ORBITAIS DE FRONTEIRA	92
4.6	DOS E FREQUÊNCIA DO FÔNON DOS CLUSTERS	93
5	CONCLUSÕES	102
6	PERSPECTIVAS	104
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO	118

1 INTRODUÇÃO

1.1 A CENTENÁRIA E MISTERIOSA SUPERCONDUTIVIDADE

Há quase um século do seu descobrimento (ONNES, 1913; ONNES, 1991; ONNES, 2011) a supercondutividade continua sendo um enorme campo de pesquisa e, apesar dos avanços e das aplicações que empregam supercondutores, resta ainda muitas perguntas a serem respondidas, onde até hoje não se dispõe de uma teoria precisa para prever novos materiais supercondutores (ARAÚJO-MOREIRA *et al.*, 2002). Um dos grandes desafios que se almeja é o desenvolvimento de uma teoria microscópica *ab initio* (de primeiros princípios) que seja capaz de explicar a supercondutividade em qualquer intervalo de temperatura e a obtenção de um material supercondutor com temperatura crítica (T_C) igual ou superior à temperatura ambiente. Depois dos cinco prêmios Nobel em física (sendo o último em 2003) terem sido concedidos a pesquisadores desta área (MLA, 2003), é possível conjecturar que mais serão entregues aos que superarem os desafios destacados acima, e que levarão a avanços tecnológicos com supercondutores na temperatura ambiente.

As teorias que obtiveram maiores destaques nos estudos da supercondutividade foram as teorias propostas por Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957) e Ginzburg-Landau, consideradas até hoje teorias mais relevantes do estado sólido (COOPER; FELDMAN, 2011). Contudo, apesar de explicar satisfatoriamente várias propriedades do estado supercondutor, ela sofreu um abalo com a descoberta dos supercondutores *high- T_C* (alta temperatura crítica) (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). Com base na teoria BCS, acreditava-se na existência de um limite superior no valor da temperatura crítica, no caso 30 K. No entanto, novos materiais supercondutores foram recentemente descobertos com T_C acima desse limite, com recorde acima dos 160 K (FERNANDES; CAETANO; MAIA, 2013). Depois da BCS houve avanços significativos via extensões desta teoria, na busca de melhorar a descrição da supercondutividade.

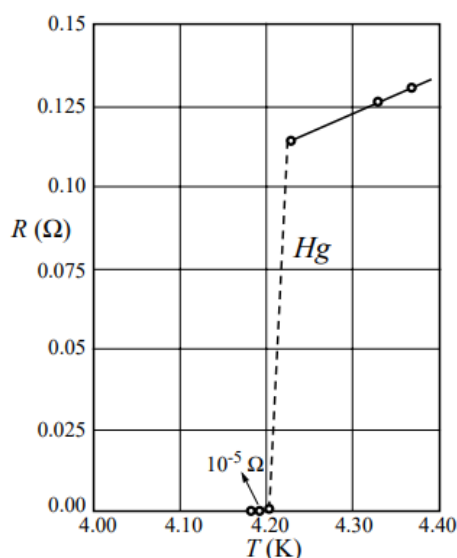
Neste capítulo, será apresentada uma discussão breve concernente aos principais acontecimentos relacionados à pesquisa sobre supercondutividade, sendo descrito um breve histórico dos supercondutores desde a sua descoberta, as teorias propostas, os protagonistas, e estudo da classe de supercondutores envolvendo fulerenos dopados com metais alcalinos isolados e solvatados, estudados nesta Tese. Também serão descritas as propriedades

estruturais e eletrônicas dos fuleritos, suas correlações com a temperatura crítica, abordagem da teoria BCS e suas extensões.

1.1.1 A descoberta por Onnes

Em 1908, na Universidade de Leiden – Holanda, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926) após ter liquefeito o hélio, estudou a condutividade elétrica em metais a baixas temperaturas. O primeiro supercondutor a ser descoberto foi o mercúrio (Hg) em 1911. Onnes verificou casualmente que a resistividade do mercúrio diminuía para zero, quando a temperatura da amostra atingia 4,2 K (ONNES, 1913), como representado na Figura 1. A resistividade nula do Hg, o tornaria um condutor. Logo, Onnes chamou o novo fenômeno de supercondutividade.

Figura 1 – Resistividade elétrica do Hg versus temperatura.



(Fonte: Adaptado de ONNES, 1913).

Onnes também descobriu a supercondutividade em outros metais resfriados em temperaturas próximas do zero absoluto, em banho de hélio líquido. Para o chumbo, verificou o mesmo fenômeno, porém em uma temperatura mais alta de 7 K. Estas temperaturas aonde as resistividades vão abruptamente à zero, convencionou-se chamar de temperatura crítica. Por essas observações, Onnes recebeu o prêmio Nobel de física em 1913 (ONNES, 1991) “*Por sua investigação das propriedades da matéria a baixas temperaturas a qual levou à produção de hélio líquido*”.

Desde então o fenômeno da supercondutividade continua sendo estudado visando principalmente à descoberta de novos materiais que sejam supercondutores em temperaturas cada vez mais elevadas, criando novas possibilidades de aplicações para estes materiais. Desde a descoberta de Onnes, novos supercondutores foram sendo descobertos. Uma explicação satisfatória para os fatos observados por Onnes só viria muitos anos depois com o advento da teoria BCS. Neste intervalo, alguns outros avanços foram obtidos sendo apresentados a seguir.

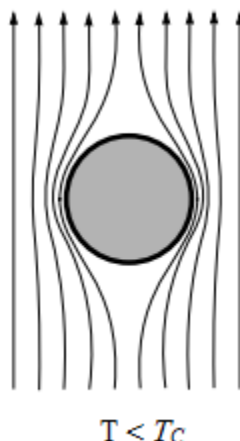
1.1.2 Efeito Meissner

Após a descoberta de Onnes em 1911, vários laboratórios no mundo iniciaram uma corrida na tentativa de dominar as técnicas de liquefação do hélio. Desta forma, o estudo da supercondutividade se popularizou, ficando não mais restrito ao laboratório de Onnes na Holanda. Assim outro avanço notável foi obtido em 1933 com a descoberta do efeito Meissner.

Os cientistas Walther Meissner (1882–1974) e Robert Ochsenfeld (1901–1993) descobriram que a distribuição de um campo magnético aplicado ao material no estado supercondutor era sempre nulo, independente das condições iniciais (da história da magnetização). O fenômeno passou a ser conhecido e denominado como efeito Meissner (BUCKEL; KLEINER, 2004). Um ímã flutuando espontaneamente sobre um material supercondutor refrigerado por nitrogênio líquido (cuja temperatura é -196°C ou 77 K), em que às linhas de campo são expulsas do supercondutor, é um exemplo do efeito Meissner.

Meissner e Ochsenfeld descobriram propriedades fundamentais do estado supercondutor, resistência elétrica nula e diamagnetismo perfeito, em que as linhas de indução são expulsas espontaneamente do interior da amostra supercondutora, sendo chamados de *supercondutores Tipo I*. Ou seja, quando a T_C é alcançada, o material supercondutor passa a repelir as linhas de campo magnético, não permitindo mais que estas penetrem no material (Figura 2).

Figura 2 – Efeito Meissner: expulsão das linhas de campo magnético no interior de um supercondutor.



(Fonte: Adaptado de MAROUCHKINE, 2004).

A indução magnética é nula no interior de materiais que se encontram no estado supercondutor para qualquer valor de campo externo aplicado abaixo de um limite crítico sem importar a história magnética do material antes da transição. Esse fenômeno não podia ser explicado apenas pela condutividade perfeita, pois neste caso o fluxo magnético na amostra é constante, porém no estado supercondutor, é zero. Deste modo, a condutividade e o diamagnetismo perfeitos são as propriedades que de fato caracterizam o estado supercondutor (POOLE *et al.*, 2007; POOPLE, 2000).

1.1.3 Equações de Ginzburg-Landau

Outro passo importante empreendido na tentativa de compreender o comportamento supercondutor foi dado pelos russos Vitaly Lazarevich Ginzburg (1916–2009) e Lev Davidovich Landau (1908–1968). A teoria fenomenológica dos russos em 1950 mereceu grande destaque na supercondutividade. A teoria é baseada na teoria de Landau para as transições de fase entre o estado normal e o estado supercondutor (GINBURG; LANDAU, 1950). Os *supercondutores Tipo I*, no qual apresentam transição de fase de primeira ordem, foram os primeiros a serem descobertos e os cientistas verificaram que a transição para o estado supercondutor a baixa temperatura tinha características peculiares, acontecendo de forma abrupta, e sendo acompanhada pelo efeito Meissner (diamagnetismo perfeito). Já os de transição de fase de segunda ordem chamados *supercondutores Tipo II*, as temperaturas críticas associadas a eles são muito mais altas que as do *Tipo I*. Nos do *Tipo II*, a transição

para o estado supercondutor é gradual, com a presença de um estado intermediário. Além disso, o efeito Meissner não era perfeito, em que o material permitia a penetração de algum campo magnético, de modo contrário aos do *Tipo I*. No estado intermediário, os do *Tipo II* apresentam regiões no estado normal, cercada por regiões supercondutoras. Essas regiões, chamadas de vórtices, permitem a penetração de campo magnético no material.

1.1.4 Teoria BCS

Em 1957, os três estadunidenses John Bardeen (1908–1991), Leon Neil Cooper (1930–) e John Robert Schrieffer (1931–) apresentaram uma nova teoria microscópica para a supercondutividade: a teoria BCS (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957) (em referência aos sobrenomes Bardeen-Cooper-Schrieffer). De acordo com a BCS, há uma relação adimensional entre a T_C , à ω_0 e a magnitude de interação $N(0)V_0$, de acordo com a equação 1:

$$k_B T_C = 1,14 \hbar \omega_0 e^{-\frac{1}{N(0)V_0}} \quad (1)$$

em que, ω_0 é a frequência angular do fônon, k_B a constante Boltzmann, $\hbar/2\pi$ a constante de Planck, $N(0)$ é a densidade de elétrons no nível de Fermi e V_0 é a energia de interação elétron-fônon. O coeficiente 1,14 é um valor que está associado à temperatura Debye do metal. A temperatura crítica é proporcional a $\hbar \omega_0$, o que é consistente com o efeito isotópico. Tal efeito fornecia dados que confirmavam a participação do fônon no mecanismo da supercondutividade, uma vez que T_C varia com a massa isotópica de supercondutores elementares. Tal efeito é expresso por $T_C M^\gamma = \text{cte}$, em que T_C é a temperatura crítica, M é a massa do isótopo e γ é aproximadamente 0,5 para a maioria dos supercondutores. A pequena magnitude da T_C , em comparação com a temperatura de Debye, é presumivelmente devido ao cancelamento da interação do fônon e a interação de Coulomb para transições importantes na descrição do estado supercondutor, e o efeito resultante do exponencial.

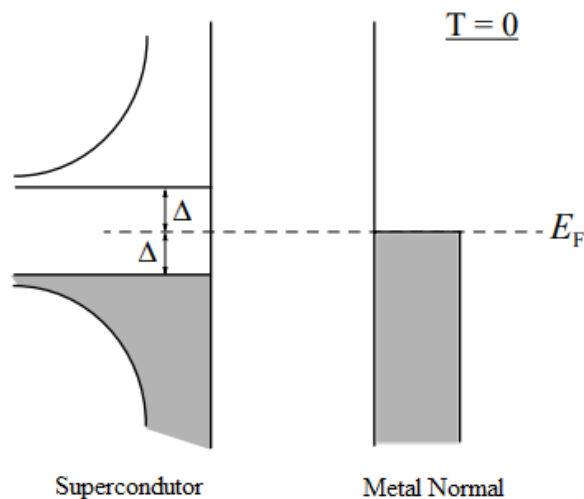
A temperatura crítica é uma forte função da concentração de elétrons, pois a densidade de estados depende exponencialmente. Na literatura, vários autores estimam $N(0)V_0$ usando a equação BCS para o cálculo da temperatura crítica, por isso até hoje é uma das teorias mais admiráveis e utilizadas da supercondutividade. Aqui nesta Tese, estimamos o produto $N(0)V_0$,

representada pela variável ρ , a partir de propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos e clusters. A BCS foi acompanhada pelo desenvolvimento de conceitos marcantes como o *gap* supercondutor e os *pares de Cooper*. Para a teoria BCS o estado supercondutor representa um movimento coletivo de pares de elétrons acoplados por fônons da rede (quantum de vibração da rede cristalina). Esta interação elétron-fônon ficou conhecida como os *pares de Cooper*. A energia necessária para quebrar estes *pares de Cooper* é o chamado *gap* supercondutor (COOPER, 1956) definido pela teoria BCS. Em zero Kelvin, o *gap* para supercondutores convencionais segundo a BCS é dado pela equação 2:

$$2\Delta(0) = 3,5 k_B T_C \quad (2)$$

em que, 2Δ é o *gap* supercondutor, k_B é a constante de Boltzmann. A Figura 3 apresenta a densidade de estados próxima ao nível de Fermi (E_F)¹ para um supercondutor e para um metal normal.

Figura 3 – Densidade de estados próximo do nível de Fermi em um supercondutor, mostrando o *gap* de energia 2Δ em $T = 0$ K, e em um metal normal. Assume-se que todos os estados acima do *gap* estão vazios e aqueles abaixo estão preenchidos.



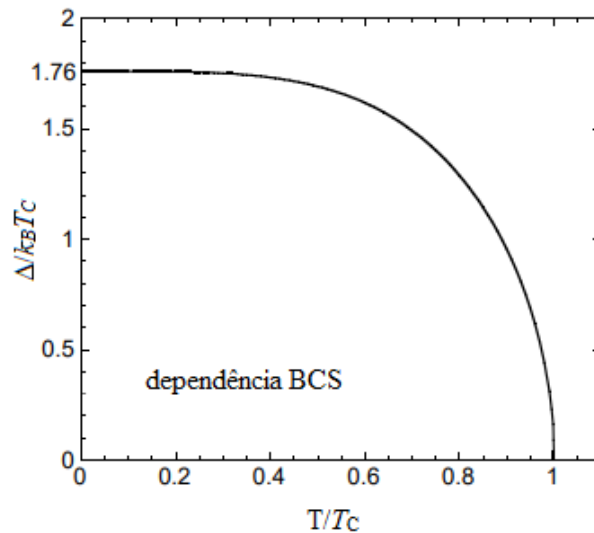
(Fonte: Adaptado de MAROCHKINE, 2004).

A formação dos *pares de Cooper* conduz a uma diminuição da energia em relação ao E_F . A largura da banda proibida em supercondutores é da ordem de $10^{-4} E_F$. A Figura 4

¹ Energia de Fermi - é a energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico em zero kelvin.

apresenta a dependência do *gap* da teoria BCS com a temperatura. Quanto menor a temperatura maior o *gap*. Em zero Kelvin o *gap* é máximo, pois não há vibrações da rede cristalina por flutuações térmicas.

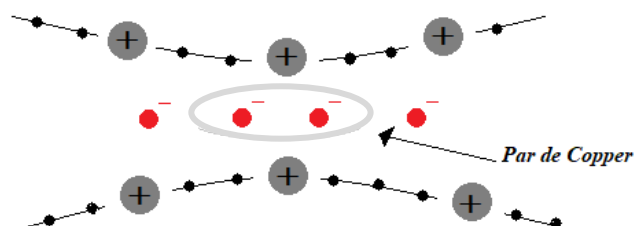
Figura 4 – A dependência do *gap* de energia BCS $\Delta(T)$ com a temperatura.



(Fonte: Adaptado de MAROCHKINE, 2004).

Os diferentes *pares de Cooper* estão fortemente acoplados entre si o que leva a um complexo padrão coletivo no qual uma fração do número total de elétrons de condução está acoplada para formar o estado supercondutor. Devido à característica do acoplamento, não é possível quebrar um único par sem perturbar todos os demais e isto requer uma quantidade de energia que excede um valor crítico. A Figura 5 apresenta uma ilustração aproximada dos *pares de Cooper* se movendo em uma rede cristalina.

Figura 5 – Ilustração do movimento de um *par de Cooper* em uma rede cristalina.



(Fonte: Adaptado de COSTA; PAVÃO, 2012).

As distorções da rede são provocadas pela passagem de um elétron que acarreta na atração de outro. Uma teoria baseada no modelo de dois fluidos (GORTER; CASIMIR, 1934) para o *gap* de energia foi apresentada (BERNARDES, 1957) pelo físico brasileiro Newton Bernardes (1931–2007), aluno de mestrado de John Bardeen, professor da Universidade de São Paulo (USP), e um dos orientadores do professor Antonio Carlos Pavão (1950–) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) que orienta este trabalho de Tese.

Para Bernardes ("aquele prêmio Nobel que era meu") o *gap* era devido à excitação de uma “quase-partícula”. Seu trabalho é citado na terceira página do artigo (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957) BCS. O título da dissertação (LILLIAN; DAITCH, 2002) de Bernardes, defendida em 1957, é o mesmo do seu artigo (BERNARDES, 1957): “*Theory of the specific heat of superconductors based on an energy-gap model*”.

“*Pelo desenvolvimento conjunto da teoria da supercondutividade...*”, Bardeen, Cooper e Schrieffer receberam o prêmio Nobel de física (MLA, 1972) em 1972. Apesar do enorme sucesso alcançado pela teoria BCS, em 1986, ela foi incapaz de explicar o comportamento dos supercondutores com temperatura crítica superior a 30 K. A BCS então não se mostrava adequada para explicar a supercondutividade nestes materiais, inclusive o mecanismo baseado nos *pares de Cooper* não era satisfatório. Desta forma, teorias alternativas são necessárias para tentar explicar estes aspectos dos supercondutores, sendo apresentadas logo em seguida.

1.1.5 Extensões da BCS

Diante do sucesso da teoria BCS na descrição de metais e ligas, e de suas limitações, é natural que se busque ainda extensões dessa teoria para descrever supercondutores não convencionais (ou supercondutores de segunda geração), como fuleretos e cupratos. Esta descreveu satisfatoriamente dados experimentais observados nos supercondutores de modo que alcançou rapidamente a aceitação da comunidade científica. Nos sistemas em que a supercondutividade é mediada pela interação elétron-fônon, a temperatura crítica pode ser calculada utilizando a teoria de Migdal-Eliashberg (ME) em 1960 (ELIASHBERG, 1960). As primeiras estimativas simples da T_C , a partir da teoria de ME, foram apresentadas em 1968 por McMillan pelas equações 3 e 4 (MCMILLAN, 1968):

$$T_C = \frac{\Theta_M}{1,45} e^{\left[-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right]} \quad (3)$$

ou

$$k_B T_C = \frac{\hbar \omega_{ln}}{1,2} e^{\left[-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right]} \quad (4)$$

em que, Θ_M a temperatura Debye² do metal, k_B é a constante Boltzmann, $\hbar/2\pi$ a constante de Planck, ω_{ln} é a média logarítmica das frequências do fônon, μ^* é o pseudo-potencial de Coulomb (CARBOTTE, 1990) que descreve a repulsão Coulombiana entre os elétrons e é frequentemente tratado como um parâmetro ajustável, e λ é a constante de acoplamento elétron-fônon. Para estimar a T_C é preciso considerar em particular λ e μ^* , sendo que a diferença entre esses termos ($\lambda - \mu^*$) pode ser associada ao produto da interação elétron-fonon (V_0) e a densidade eletrônica no nível Fermi $N(0)$. A constante de acoplamento elétron-fônon é dada pela equação 5:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (5)$$

em que, $\alpha^2 F(\omega)$ é a densidade espectral dos fônons e o momento logarítmico é definido pela equação 6.

$$\omega_{ln} = e^{\left[\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega \right]} \quad (6)$$

Através de medidas de tunelamento eletrônico obtém-se a densidade espectral dos fônons $\alpha^2 F(\omega)$, a qual é grandeza essencial para a solução numérica das equações de Eliashberg. Para a relação adimensional do *gap* supercondutor, $2\Delta(0)/k_B T_C$, a fórmula aproximada é expressa pela equação 7 (CARBOTTE, 1990).

$$2\Delta(0)/k_B T_C = 3,5 \left[1 + 12,5 \left[\frac{T_C}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{2T_C} \right] \right] \quad (7)$$

² Temperatura Debye – É a temperatura mais alta ligada as vibrações da rede que um cristal pode obter.

É preciso explorar extensões da teoria BCS, como fez McMillan e ME. Mesmo assim essas extensões não foram suficientes para descrever a supercondutividade nesses materiais, devido apresentar incertezas nas estimativas de λ e μ^* . Portanto, a DFT baseada na formulação de Kohn-Sham (KS) utilizando a aproximação da densidade local (LDA) de fuleritos³ supercondutores tipo A_3C_{60} de Akashi e Arita (AKASHI; ARITA, 2013) sugerem a necessidade de ir além da teoria de Migdal-Eliashberg. Para os resultados de Akashi e Arita, eles verificaram que os valores calculados da T_C para os fuleritos A_3C_{60} foram aproximadamente 60% menor do que os valores observados experimentalmente, e sugerem a necessidade de considerar alguns fatores ausentes na teoria de ME baseada no KS-LDA.

1.1.5.1 RVB e a supercondutividade

Para contornar as dificuldades em explicar o comportamento dos *high- T_C* , uma vez que a teoria BCS era incapaz de fazê-lo, algumas outras teorias foram desenvolvidas, como, por exemplo: a do bipolaron (MOTT, 1987) formulado por Sir Nevill Francis Mott (1905–1996) e a da ligação de valência ressonante (ANDERSON, 1987), desenvolvida por Philip Warren Anderson (1923–). “*Por suas investigações teóricas fundamentais da estrutura eletrônica de sistemas magnéticos e desordenados*”, ambos foram premiados com o Nobel de física (MLA, 1977) em 1977. No entanto, as teorias propostas por Anderson e Mott, foram alternativas que tentaram explicar a supercondutividade em altas temperaturas. No mesmo ano em que os trabalhos de Anderson e Mott foram publicados, o estadunidense Linus Carl Pauling (1901–1994) apresentou uma proposta baseada na teoria da ressonância não sincronizada das ligações covalentes (*Unsynchronized Resonating Valence Bond – RVB*) (PAULING, 1948), desenvolvida por ele décadas antes, para explicar o fenômeno da supercondutividade nas cerâmicas então descobertas.

Além de explicar a condutividade elétrica em termos da RVB, Pauling propôs explicações alternativas para diversas propriedades dos metais, desde a variação do raio atômico até o magnetismo. Depois da década de 1950, a teoria BCS se consolidou como uma das mais importantes no estudo da supercondutividade. Dentre os muitos fenômenos estudados, Pauling investigou a supercondutividade em três sistemas: metálicos (PAULING, 1948; PAULING, 1981; PAULING, 1989), cupratos (PAULING, 1987) e no K_3C_{60} (PAULING, 1991). A condutividade metálica e o mecanismo RVB que mantém o movimento

³ Fulereitos – Fulerenos (C_{60}) dopados com metais alcalinos (Na, K, Rb, Cs).

de elétrons numa mesma direção, chamada de interação elétron-fônon, são requisitos essenciais para satisfazer a supercondutividade em altas temperaturas. No entanto, os detalhes deste mecanismo têm uma versão própria na RVB.

A RVB, formulada por Pauling para explicar processos de transferência de elétrons, ganhou notoriedade entre os físicos em função dos trabalhos de Anderson (ANDERSON, 1987), que aplicou seus conceitos ao estado supercondutor. Pauling, apesar de reproduzir com sucesso o valor da T_C de alguns elementos e ligas, o mecanismo sugerido por ele para os supercondutores elementares não se aplica aos cupratos e demais *high- T_C* (PAULING, 1987; PAULING, 1991). Nos cupratos, Pauling identificou que o átomo de cobre ressona em três estados de oxidação: Cu^+ , Cu^{++} e Cu^{+++} . O Cu^+ possui dois átomos de oxigênio ligados a uma distância de $\approx 1,85$ °A. O Cu^{++} têm quatro átomos de oxigênio a uma distância de $\approx 1,92$ °A, com dois outros mais distantes. O Cu^{+++} situa-se no centro de um quadrado CuO_4 com a ligação $\text{CuO} \approx 1,85$ °A. O fato é que há sempre um átomo de oxigênio entre dois átomos de cobre. Para Pauling, é a interação desta camada com os átomos de Y, Ba, La, etc. que fornece o caráter supercondutor aos cupratos.

No quadrado de CuO_4 as ligações podem ser vistas como duas ligações covalentes ressonando entre as quatro posições. Isso porque a diferença de eletronegatividade entre Cu e O fornece 47% de caráter iônico, ou seja, metade das quatro ligações são covalentes e metade são iônicas. Na sequência $\text{Cu-O...Cu-O...Cu-O...}$ há sempre uma alternativa de ligação e de não-ligação. Esta sequência pode ser interrompida por uma oscilação de um par de elétrons do O para formar uma ligação com um dos quatro átomos vizinhos La, Ba, Sr, etc. A eletronegatividade de átomos como Ba, Sr, La e Y variam de 0,9 até 1, de modo que estes átomos assumem cargas positivas e o oxigênio carga negativa, pela transferência de um elétron. Porém, essa estabilidade não proporciona o movimento de pares de elétrons ao longo da sequência de átomos $\text{Cu-O...Cu-O...Cu-O}$. O par de elétrons formando a ligação no lado esquerdo de cada átomo de oxigênio move-se para o lado direito ocupando o mesmo orbital p , mas formando uma nova ligação com seu lobo negativo.

A ressonância da ligação covalente deste tipo leva a um estado isolante em que não há separação de cargas, mas com a presença de dopantes o sistema tornar-se condutor (ANDERSON, 1987). Isso foi demonstrado por Anderson que descreveu o mecanismo da supercondutividade como predominantemente eletrônico e magnético apesar de fracas interações com fônons poder favorecer o estado supercondutor. Pauling aceitava as idéias de Anderson, mas aponta que interações de outra natureza estão envolvidas (PAULING, 1987).

Em uma linha de átomos com alternância de ligação e não-ligação há apenas duas estruturas e a probabilidade de ressonância é muito pequena. Se alguns átomos de oxigênio estiverem ausentes, de modo que a vacância interrompa a sequência, então há possibilidade de ressonância não sincronizada. Além disso, Pauling admite haver alguma desproporção entre 2Cu^{++} para $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{+++}$. O Cu^+ pode passar seu par adicional de elétrons para o próximo Cu^{+++} doando-o para o lobo posterior de um orbital p do O e o par de elétrons ocupando o lobo frontal move-se para o próximo Cu^{+++} , convertendo-o em Cu^+ . Se os seguimentos são suficientemente curtos, a quantidade de ressonância não sincronizada pode ser tão grande que torna o estado supercondutor mais estável que o isolante, como no caso dos metais.

A transferência de elétrons de átomos hipereletrônicos (Cu) para os átomos hipoeletrônicos (La, Sr, Ba, Y) é esperada, o que torna relevante a interação das camadas de Cu-O com outros metais que compõem a cerâmica. Isto leva à formação de ligações covalentes que ressoam entre as posições de M-M e M-Cu, conferindo condutividade eletrônica a substância. Essa condutividade é ampliada pela ressonância ao longo da sequência ...Cu-O...Cu-O e a interação com fônons conduz a supercondutividade. É certo que no mecanismo da supercondutividade o espalhamento de elétrons via fônons é pequeno, ou seja, a energia de interação é reduzida. A combinação de átomos hipereletrônicos (Cu) com átomos hipoeletrônicos (La, Sr, Ba, Y) causa uma diminuição na quantidade de espalhamento de elétrons pelos fônons, ocorrendo consequente elevação da temperatura crítica.

No entanto, 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 em baixas temperaturas, porém a supercondutividade em altas temperaturas é suportada pelas ressonâncias não-sincronizadas. Para a RVB ao ocorrer a transferência de ligação química (recebendo ou doando elétrons) os átomos aumentam ou diminuem seus raios devido à formação de íons.

Pauling propôs a existência de dois tipos de supercondutores: o de *crista* e o de *calha* (PAULING, 1989). *Supercondutores de crista* são em geral átomos hipoeletrônicos (cátions), enquanto *supercondutores de calha* são átomos hipereletrônicos (ânions). A região do cristal formada por átomos hipoeletrônicos é estabilizada pela *crista* da onda de fônons, enquanto que nos átomos hipereletrônicos, a região de maior estabilidade corresponde à *calha* da onda de fônons. Em um *supercondutor de crista*, há um excesso de carga negativa associado com a *crista* (M^-) do fônon e uma deficiência de carga negativa associada com a *calha* do fônon

(M^+). A carga da corrente supercondutora nesse sistema é transportada na *crista* (região mais contraída) e por isso é chamado de *supercondutores de crista*. A situação inversa prevalece no *supercondutor de calha*. 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*. Nesse mecanismo, a ressonância não sincronizada entre M^- e M^0 na *crista*, e M^0 e M^+ na *calha* do fônon, é responsável por minimizar a elevada concentração de cargas em ambas as regiões do cristal contribuindo para sua estabilização e consequentemente aumento da T_C (PAULING, 1989). Ou seja, Pauling relaciona a interação elétron-fônon com a transferência de ligações químicas, que criariam regiões de desequilíbrios de cargas, e o tamanho dos átomos, 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*. Com essas idéias, podemos associar que o mecanismo de transferência de elétrons é descrito como transferência de ligações químicas, com transições eletrônicas entre os orbitais de fronteira HOMO – orbital molecular ocupado mais alto (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Como na teoria BCS, para formar 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 de Cooper*. Os níveis preenchidos pelos *pares de Cooper* irão compor o estado supercondutor, e por isso é exatamente a energia necessária para quebrar os *pares de Cooper*.

Em 1968, a teoria RVB de Pauling foi aplicada pela primeira vez à supercondutividade (PAULING, 1968) como uma alternativa, complementando ou aprofundando à teoria BCS. De uma forma geral, Pauling propõe algumas modificações na equação da T_C utilizando argumentos da sua teoria RVB e sugere a inclusão de novos parâmetros físicos e químicos na explicação dos mecanismos de supercondutividade. Ele aplica alguns argumentos e equações em que relaciona raios atômicos dos elementos químicos, valências, número de ligação, geometrias, temperatura crítica e densidade eletrônica.

A utilidade destes conceitos levou Pauling a calcular a T_C de metais e ligas obtendo concordância satisfatória com dados experimentais (PAULING, 1968). Pauling reescreve a equação 1 da teoria BCS para o cálculo da temperatura crítica, obtendo a seguinte equação 8:

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

em que, Θ_M é a temperatura Debye característica do metal, B é um coeficiente pré-exponencial, v_{av}^3 é o cubo da valência média do metal ou da liga, uma representação aproximada da constante de força das ligações, p_i é a fração de íons i no cristal, ΔR_i é a variação do raio M^+ , M^0 , M , z é um coeficiente de valor +1 para M^+ e -1 para M . Pauling adota o valor de 0,3 apesar de outros autores sugerirem 0,286 ou 0,344. Para obter a temperatura crítica de alguns metais e ligas, ele adota o valor de 120 K (PAULING, 1968) para $B\Theta_M$. O coeficiente 0,36 foi introduzido no intuito de proporcionar um melhor ajuste no valor de T_C para o elemento químico tecnécio.

Em 1991, o trabalho mais recente de Pauling (PAULING, 1991) neste campo trata do mecanismo da supercondutividade no K_3C_{60} usando a teoria RVB. Neste sistema ele identifica os átomos de K octaédricos como os responsáveis pelo mecanismo da supercondutividade, que estão em ressonância (K^+ , K^0 , K^-) com C_{60} , previsão esta confirmada (BASTOS *et al.*, 2010) através de cálculos usando a teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Em correspondência com o Professor Antonio Carlos Pavão, Pauling mostra sua preocupação em desenvolver modelos microscópicos para a supercondutividade: *"I have been working for some time on the effort to develop a better understanding of electric conductivity of metals and also superconductivity. Do you know about any published theoretical dependence of the conductivity and the value of the superconductivity on the structure of the metal or alloy?"*.

1.1.5.2 Supercondutividade em fulleretos

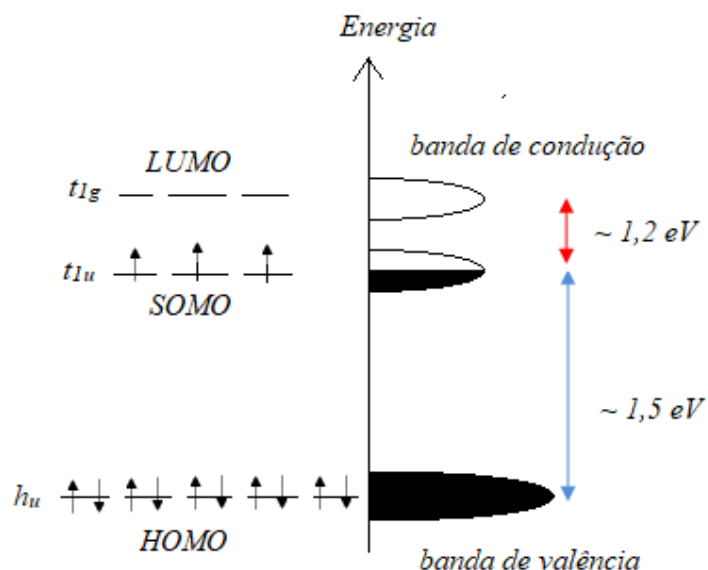
Ao intercalar metais alcalinos de tamanho adequado na estrutura do fulereno, é possível aumentar a temperatura crítica de 18 K para K_3C_{60} (HEBARD *et al.*, 1991), sendo a primeira dopagem com K em 1991, para a atual de 38 K para Cs_3C_{60} (IHARA *et al.*, 2010; GANIN *et al.*, 2010). A supercondutividade em altas temperaturas críticas ainda é um desafio teórico-experimental, e desde a descoberta dos fulleretos, estes materiais ainda vêm sendo estudados a fim de compreender o fenômeno. Além disso, vários grupos diferentes também conseguiram observar a supercondutividade em fulleretos (FLEMING *et al.*, 1991; ROSSEINSKY *et al.*, 1993; TANIGAKI *et al.*, 1991) e T_C alcançada de 33 K para o

$\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ (TANIGAKI *et al.*, 1991). Em 1995, a $T_C \sim 40$ K para o Cs_3C_{60} sob pressão foi relatado por Palstra *et al.* (PALSTRA *et al.*, 1995). Em estudos recentes, a estrutura *fcc* para o composto Cs_3C_{60} foi mostrado com T_C máxima de 35 K (IHARA *et al.*, 2010; GANIN *et al.*, 2010). No entanto, os fulerenos dopados com metais alcalinos de mais alta T_C não atingem mais do que 40 K.

Ao realizar a dopagem dos fulerenos com metais alcalinos de modo a formar a estequiometria do tipo A_2BC_{60} ou A_3C_{60} (A, B = Na, K, Rb e Cs) a supercondutividade foi observada, exceto para o Na_3C_{60} (WEAVER, 1992). O surpreendente com os fenômenos associados com os fulleretos é o caráter metálico ou isolante desses materiais e a transição metal-isolante observada ao variar a concentração do dopante. De acordo com a teoria de banda (SAITO; OSHIYANA, 1991; ERWIND; PICKETT, 1992) é previsto um comportamento metálico para todos os compostos fulleretos devido à tripla degenerescência da banda de condução.

A primeira afinidade eletrônica da molécula de C_{60} , que é alta, em torno de 2,6 eV (TAKAHATA *et al.*, 1998) e o baixo potencial da primeira energia ionização dos metais alcalinos indicam que para a estequiometria A_3C_{60} poderá haver uma transferência de carga dos átomos dopantes para a molécula C_{60} . Ou seja, nesta dopagem, os átomos de metais alcalinos doam um elétron cada para o orbital molecular t_{1u} do C_{60} . Os elétrons transferidos ocupando os três sítios SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbital* – orbital molecular ocupado por apenas um elétron) de simetria t_{1u} , formando uma banda semipreenchida, resultando num comportamento metálico (Figura 6) (TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016). O caráter iônico dos compostos A_3C_{60} é assumido como $[\text{A}]^{3+}[\text{C}_{60}]^{3-}$, sendo completa a transferência de carga, ou seja, cada um dos três metais “A” perde um elétron para cada molécula de C_{60} .

Figura 6 – Energia do orbital molecular para o C_{60}^{3-} e as correspondentes bandas de valência e condução para o sólido A_3C_{60} .



(Fonte: Adaptado de TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016).

Os fulleretos apresentam diferentes fases eletrônicas em função dos átomos alcalinos e do seu grau de dopagem. Embora a presença de fortes correlações eletrônicas esteja bem estabelecida nesses supercondutores, investigações recentes também evidenciam a instabilidade dinâmica do efeito de Jahn-Teller no A_3C_{60} (TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016). Além da teoria BCS convencional, estudos com fulleretos aborda efeitos de correlação eletrônica e acoplamento de elétrons a fônons por vibrações dos modos ativos intramoleculares do A_3C_{60} , considerando os efeitos de Jahn-Teller, sendo capaz de fornecer avanço significativo no entendimento dos estados de transição metal-isolante para supercondutores *high- T_C* (CAPONE *et al.*, 2002; HAN; GUNNARSSON; CRESPI, 2003; CAPONE *et al.*, 2009; AKASHI; ARITA, 2013; MURAKAMI *et al.*, 2013; NOMURA *et al.*, 2015). Evidências do efeito de Jahn-Teller no C_{60}^{3-} com isolamento de Mott são fornecidas pela observação de um estado fundamental de baixa rotação $S = 1/2$ (WEAVER, 1992; TAKAHATA *et al.*, 1998; TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016) dos orbitais moleculares do C_{60}^{3-} para uma simetria I_h sem distorção e com uma tripla degeneração não dividida para o orbital SOMO de banda t_{1u} . Com retenção da sua simetria cúbica, resulta a um estado $S = 3/2$ de alta rotação para o ânion C_{60}^{3-} , com simetria distorcida D_{2h} de Jahn-Teller e com tripla divisão para o orbital SOMO de bandas b_{1u} , b_{2u} e b_{3u} (EIS, *et al.*, 1994). Mais diretamente, a espectroscopia no infravermelho identifica inequivocamente a existência de mudanças

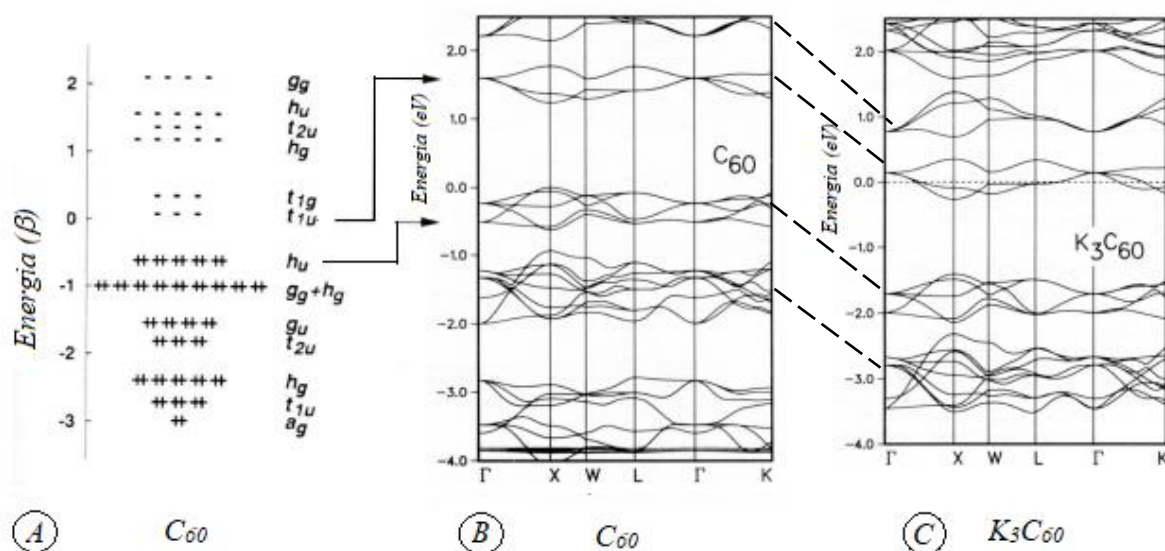
imperceptíveis na forma do íon C_{60}^{3-} devido a distorções dinâmicas de Jahn–Teller em estruturas isolantes com simetria A_{15} e fcc no Cs_3C_{60} (EIS, *et al.*, 1994). Esse estudo foi demonstrado para o fullereto Cs_3C_{60} , que passa por transições antiferromagnéticas de Mott-Hubbard para um supercondutor de alta temperatura ($T_C = 38$ K), e depois para um metal fortemente correlacionado sob pressão externa.

No entanto, a temperatura crítica dos fuleretos tipo A_3C_{60} depende criticamente do parâmetro de rede, que pode ser ajustado por processos físicos ou químicos (DIEDERICHS *et al.*, 1997; MARGADONNA *et al.*, 1999; CAPONE *et al.*, 2009; HEBARD *et al.*, 1991; IHARA *et al.*, 2010; GANIN *et al.*, 2010). Artigos recentes têm afirmado que o parâmetro de rede está relacionado ao *gap* supercondutor através da relação de Hubbard U/W , em que U é a energia de repulsão local Coulombiana entre os elétrons no mesmo sítio e W é a largura de banda de condução. A energia de Mott-Hubbard U pode ser aproximada por $U = I - A - (1/R)$, em que $I - A > 0$ é a diferença entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica, e R é a distância entre os sítios da rede (LARSSON, 2015). De acordo com a BCS, esta relação pode ser entendida como uma forma de densidade de estados (DOS – *density of states*). Isto também controla a transição metal – isolante. Com o aumento do parâmetro de rede, a largura de banda é reduzida (CAPONE *et al.*, 2009), favorecendo o fenômeno da supercondutividade.

O modelo de Hubbard é utilizado para estudar propriedades magnéticas de sólidos, transição metal-isolante (transição de Mott) e supercondutores de alta temperatura crítica. De acordo Hubbard (CAPONE *et al.*, 2009), para o C_{60}^{3-} , o HOMO é a banda h_u , o SOMO é a banda t_{1u} , e o LUMO é a banda t_{1g} . Na Figura 6, o C_{60}^{3-} apresenta *gap* HOMO–SOMO com $U \sim 1,5$ eV. Por outro lado SOMO–LUMO é significativamente reduzido para A_3C_{60} com $U \sim 1$ eV. Já a diferença HOMO–LUMO com estimativas de U para a molécula de C_{60} está em torno de 3,0 eV. Os valores típicos de W para todos fuleretos tipo A_3C_{60} mantém a tripla degeneração do SOMO na ordem de $W \sim 0,5$ eV, sendo a razão $U/W \sim 2$. Resultados experimentais e teóricos (WEAVER, 1992; HEBARD *et al.*, 1991) confirmam que U está na faixa de 1 a 3 eV. Para a largura de banda estas mesmas referências encontraram W na faixa de 0,2 a 0,6 eV. A razão U/W ao redor de quatro sugere que os efeitos de correlação elétron-elétron são muito importantes nesses materiais. Portanto, como a razão U/W é maior do que um, se espera que a banda t_{1u} possa se dividir em duas, uma sub-banda inferior de Hubbard (três elétrons por sítio), uma sub-banda superior de Hubbard vazia e, como resultado, um isolante de Mott Hubbard deve ser observado experimentalmente.

Como a energia do nível de Fermi fica cerca de 1,5 eV abaixo da banda t_{1u} , conclui-se que o sólido fullereno é um isolante. Ao intercalar nos interstícios do fullereno átomos de metais alcalinos (que são elétron-doadores) seus elétrons desemparelhados são adquiridos pelo C_{60} elevando o nível de Fermi do material até a faixa de energia do orbital t_{1u} , passando de isolante (no caso do C_{60} puro) a condutor quando se intercalam três metais alcalinos por molécula C_{60} . Na Figura 7 é representado os orbitais moleculares do C_{60} e as bandas eletrônicas do C_{60} e C_{60} -metal (K).

Figura 7 – (a) Orbitais moleculares do C_{60} ; (b) bandas eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO do C_{60} ; (c) bandas eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO do K_3C_{60} .



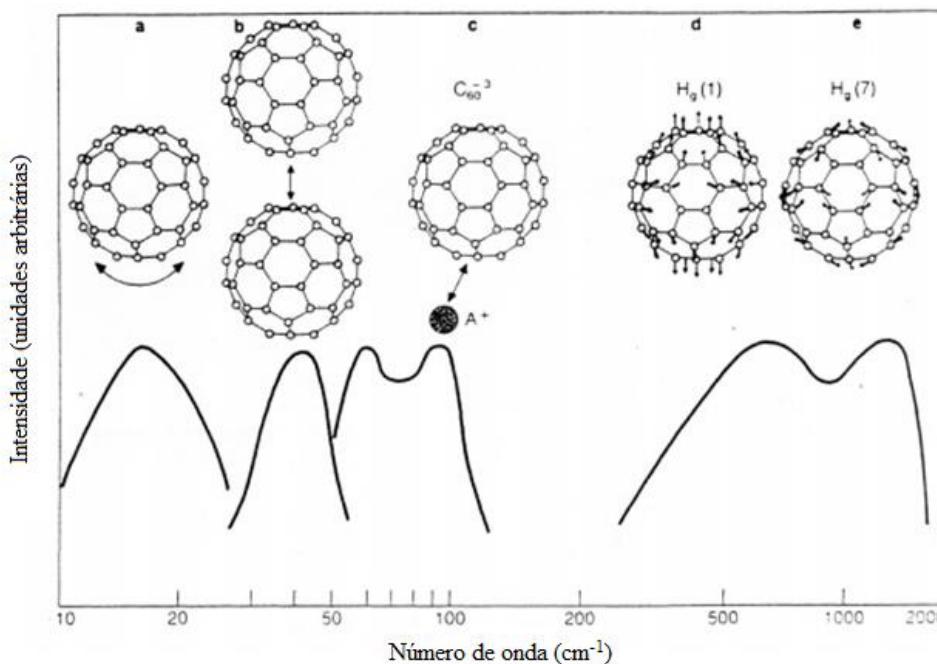
(Fonte: Adaptado de HEBARD *et al.*, 1991).

É observado na Figura 7b o *gap* entre o nível de Fermi e a banda de valência t_{1u} para o C_{60} . As bandas em torno de -0,5 eV são as bandas h_u , que são ocupadas no C_{60} , e as bandas em torno de 1,5 eV são as bandas t_{1u} , que ficam preenchidas no A_3C_{60} . Ao comparar a estrutura de bandas do K_3C_{60} (Figura 7c) com a do C_{60} (Figura 7b), observa-se que a estrutura de bandas, perto do nível de Fermi, praticamente não se altera, ocorrendo apenas um deslocamento da escala de energia em cerca de -1 eV.

As moléculas de C_{60} na rede cristalina apresentam basicamente três movimentos: oscilam ao redor de um eixo passando pelo centro da esfera (modos libracionais), oscilam ao redor do centro-de-massa que define a esfera (modelos intermoleculares) e se contorcem e expandem/contraem (modos intramoleculares tangenciais e radiais, respectivamente). Com a dopagem, surgem novos modos vibracionais na faixa de 100 cm^{-1} : os modos ópticos (Figura

8c), que são modos de vibração nos quais os íons alcalinos oscilam ao redor das suas posições de equilíbrio contra as moléculas de C_{60} (GUNNARSSON, 1997).

Figura 8 – Modos de vibração das moléculas C_{60} e dos átomos alcalinos no sólido A_3C_{60} . Os mais importantes são, em ordem crescente de energia: (a) libracionais; (b) intermoleculares; (c) ópticos; (d) e (e) intramoleculares.



(Fonte: Adaptado de GUNNARSSON, 1997).

Na Figura 8 estão representados de maneira esquemática os principais modos citados anteriormente. É observado que o eixo das frequências está em escala logarítmica, o que mostra como os modos intramoleculares (Figura 8d e Figura 8e) são mais alargados. Tem sido demonstrado que, entre os modos, os libracionais, intermoleculares e ópticos são pequenos comparados com aos modos intramoleculares (GUNNARSSON, 1997). Portanto, como a molécula C_{60} é altamente simétrica, apenas propriedades dos fônons intramoleculares podem acoplar-se aos elétrons da banda t_{1u} por razões de simetria.

No entanto, a BCS é compatível com vários resultados experimentais, e um destes resultados mostra que a mudança de átomos dopantes no C_{60} leva uma correlação positiva entre a constante de rede e a T_C (FLEMING *et al.*, 1991; ZHOU *et al.*, 1992), ou seja, o aumento do parâmetro de rede causa o aumento da T_C . A dependência do parâmetro de rede e T_C em K_3C_{60} (ZHOU *et al.*, 1992) e Rb_3C_{60} (ZHOU *et al.*, 1992; SPARN *et al.*, 1992) com a pressão revela uma correlação inversa. Ou seja, quando se diminui a pressão sobre um fullereto supercondutor, a rede cristalina se expande e a temperatura crítica é aumentada. Esta

relação pode ser entendida naturalmente dentro da estrutura da BCS, ou seja, quando a constante da rede é aumentada, a integral de transferência dos elétrons entre as moléculas de C_{60} diminui. Isso leva à diminuição da largura de banda W e aumento na densidade de estados no nível de Fermi. De acordo com a T_C da BCS, quanto maior densidade de estados no nível de Fermi, maior a T_C . Estudos realizados utilizando espalhamento eletrônico Raman em fulleretos Rb_3C_{60} (EIS *et al.*, 1994; ELS *et al.*, 1998) para determinação do *gap* supercondutor, observaram mudanças na intensidade do espalhamento eletrônico em temperatura abaixo da T_C . A dependência da temperatura crítica com a constante de rede indica que a supercondutividade pode ser devido ao acoplamento elétron-fônon, isto é, o formalismo de BCS de acoplamento fraco.

A estrutura dos fulleretos é geralmente *fcc*, com as moléculas C_{60} nos pontos da rede *fcc* e os metais alcalinos ocupando os sítios intersticiais tetraédricos (dois por unidade C_{60}) e octaédricos (três por unidade C_{60}) do sólido C_{60} . Os sítios tetraédricos são próximos em tamanho ao íon Na^+ , enquanto o sítio octaédrico é maior do que qualquer íon alcalino. O valor do parâmetro de rede do fulereno dopado com metal alcalino é apenas cerca de 1% maior que o C_{60} , mas uma modificação tão pequena é crucial para permitir a transição para o estado supercondutor.

1.1.5.3 Supercondutividade em fulleretos solvatados

Espaçadores estruturais formados pela solvatação de íons alcalinos com moléculas neutras, como amônia (NH_3) (ZHOU *et al.*, 1993) e metilamina (CH_3NH_2) (TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016), também foram utilizados com a finalidade de expandir a rede cristalina e aumentar a temperatura crítica. Zhou *et al.* (1993) modificaram a estrutura do cristal Na_2CsC_{60} , com $T_C = 10,5$ K; parâmetro de rede $a = 14,132$ Å, solvatando os íons sódio com amônia para produzir o composto $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$ com expansão da célula unitária $a = 14,473$ Å e aumentar a $T_C = 29,6$ K (TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016).

Em Na_2CsC_{60} os dois íons Na^+ ocupam os sítios tetraédricos, enquanto o íon Cs^+ ocupa o sítio octaédrico. A solvatação dos íons $Na(NH_3)_4^+$ são maiores e passam a ocupar os sítios octaédricos. Ou seja, as moléculas de NH_3 formam uma estrutura tetraédrica ao redor do íon sódio, $Na(NH_3)_4^+$, de tal forma que o complexo aumenta o raio efetivo dos sítios octaédricos do cristal fulereno-metal. No entanto, a distância entre os C_{60} parece não ser o único fator relevante que conduz o comportamento supercondutor do composto. Vale ressaltar

que o aumento significativo da temperatura crítica, que quase triplicou no caso da amônia, indica que além da expansão da rede, modificações na estrutura eletrônica introduzidas pela solvatação do metal adquirem uma grande importância no processo de transporte de carga.

Para os íons potássio mono-coordenados com NH_3 , a temperatura crítica também aumenta, embora não muito, subindo para 28 K em $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ ($a = 14,971$) (TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016) comparado com 18 K para K_3C_{60} ($a = 14,253$ Å) (HEBARD *et al.*, 1991). A intercalação de moléculas nem sempre leva a resultados positivos. Os íons potássio mono-coordenados com CH_3NH_2 reduz a temperatura crítica de 11 K para $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$ ($a = 15,205$ Å) (TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016). Diferenças na expansão anisotrópica entre os fulerenos dopados com metais co-intercalados com CH_3NH_2 e NH_3 , bem como o grande raio dos cátions potássio, são possíveis explicações para o comportamento diferente entre estes sistemas. A questão principal aqui é que a expansão da rede é anisotrópica e é acompanhada por uma redução na simetria *fcc* do cristal. Nos resultados desta Tese irá ser discutido o porquê da diminuição da T_C em função das propriedades obtidas para o fullereto solvatado $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$.

1.1.5.3.1 Síntese e caracterização dos fuleretos solvatados

Os estudos iniciais das reações de A_3C_{60} com gás NH_3 sugerem uma variedade de compostos envolvendo metais alcalinos ternários intercalados com moléculas de NH_3 , em que a técnica de síntese para as estruturas formadas consiste em controlar a estequiometria com quantidades apropriadas, que dependem do tamanho dos metais alcalinos, pressão do NH_3 e temperatura da reação. A força de coordenação do ligante NH_3 diminui com o aumento do tamanho do íon A^+ . Sob condições de pressão $\sim 0,5$ atm NH_3 e temperatura de 100 °C, o K_3C_{60} produz $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ e o $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ produz $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ (ZHOU *et al.*, 1993; ROSSEINSKY *et al.*, 1993). Aqui discutimos principalmente as condições experimentais e os resultados da amoniação para $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ e $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$.

De acordo com os estudos de Zhou *et al.* (ZHOU *et al.*, 1993), a amostra de $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ poderá ser exposta a 380 torr de gás NH_3 , destilado de uma solução de sódio/líquido-amônia por meio de um coletor de vácuo. Em seguida poderá ser feito uma queda de pressão substancial dentro de alguns minutos. Após 1–2 dias à temperatura ambiente, a amostra dentro de um tubo de reação (Pirex) poderá ser selada sob pressão parcial de NH_3 e recozido a 100 °C por mais um dia. Uma vez ocorrido à reação, os tubos poderão ser abertos em um porta-

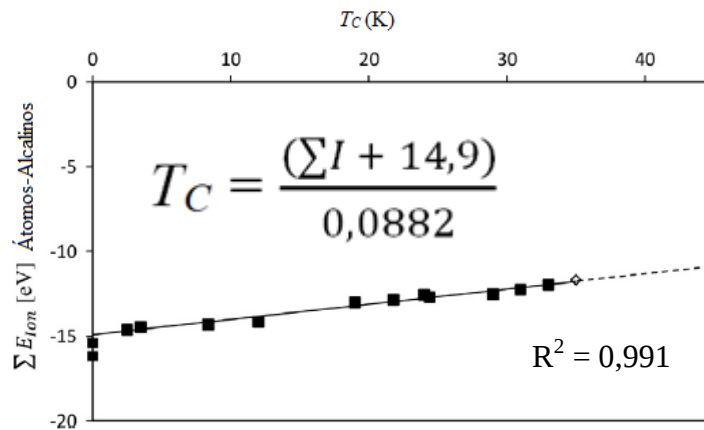
luvas de hélio, em que o produto estável poderá apresentar perda do NH_3 para o ambiente. Já para a amostra do K_3C_{60} , segundo Rosseinsky *et al.* (ROSSEINSKY *et al.*, 1993), poderá ser colocada em um tubo Pirex de 9mm, evacuado para 10^{-5} torr e exposto a NH_3 (a uma pressão de 0,6 bar), destilado de amônia líquida condensada em sódio, usando um coletor de vácuo. Após 20 min, a ampola Pirex poderá ser selada sob pressão de amônia e depois aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 10 dias. Uma vez ocorrido à reação, os tubos poderão ser abertos em um porta-luvas de hélio, em que o produto estável poderá apresentar perda do NH_3 para o ambiente. As técnicas de caracterização das amostras $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ e $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ podem ser realizadas por meio de difração de raios-X (DRX).

1.1.5.4 Relações da T_C com propriedades estruturais e eletrônicas

Atualmente, existem vários trabalhos científicos na área de supercondutividade que realizam citação do artigo da teoria BCS. De fato, têm sido relatados diferentes tipos de relações entre a temperatura crítica dos supercondutores e suas propriedades estruturais e eletrônicas (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957; PAULING, 1968; PAULING, 1991; HETFLEISCH *et al.*, 2015; WEBB; MARSIGLIO; HIRSCH, 2015; TANAKA, 2006; MAKINO; YOSHIMURA, 2014; GUNNARSSON, 1997; RAMIREZ, 2015; LARSSON, 2015; HETFLEISCH *et al.*, 2018). Por exemplo, relações da T_C com a composição química (PAULING, 1991; HETFLEISCH *et al.*, 2015; WEBB; MARSIGLIO; HIRSCH, 2015; TANAKA, 2006; MAKINO; YOSHIMURA, 2014; GUNNARSSON, 1997; RAMIREZ, 2015; LARSSON, 2015; HETFLEISCH *et al.*, 2018), potencial químico (WEBB; MARSIGLIO; HIRSCH, 2015), temperatura Debye (WEBB; MARSIGLIO; HIRSCH, 2015), orbitais de fronteira (TANAKA, 2006; MAKINO; YOSHIMURA, 2014), energia Mott-Hubbard (PAULING, 1991; GUNNARSSON, 1997), raio iônico (PAULING, 1991), dureza química (PAULING, 1991), afinidade eletrônica (PAULING, 1991), energia de ionização (HETFLEISCH *et al.*, 2015; RAMIREZ, 2015), eletronegatividade (BUZEA; YAMASHITA, 2000), valência eletrônica (PAULING, 1968; PAULING, 1991; HETFLEISCH *et al.*, 2015; GUNNARSSON, 1997; RAMIREZ, 2015; LARSSON, 2015), caráter iônico (PAULING, 1991), raio atômico (PAULING, 1968), repulsão Coulombiana e largura de banda de condução (HETFLEISCH *et al.*, 2015; GUNNARSSON, 1997; RAMIREZ, 2015; LARSSON, 2015) e pressão (HETFLEISCH *et al.*, 2018; DIEDERICHS *et al.*, 1997; MARGADONNA *et al.*, 1999).

Dentre os principais trabalhos científicos que realizam a citação do artigo BCS, se destaca dentre os mais recentes, os artigos propostos por Hetfleisch *et al.* (2015 e 2018), no qual correlacionam a energia de ionização e parâmetro de rede com a supercondutividade. No artigo de 2015, Hetfleisch *et al.* (2015) realizaram uma regressão linear da T_C com a energia de ionização dos metais para os fulleretos em temperaturas críticas de até 40 K (HETFLEISCH *et al.*, 2015) e demonstraram uma correlação direta entre a soma das primeiras energias de ionização dos três átomos alcalinos nos supercondutores A_3C_{60} e suas correspondentes temperaturas críticas. A Figura 9 mostra a soma das energias de ionização $\sum I$ para diferentes átomos alcalinos plotados versus a T_C . Usando uma regressão linear, uma linha reta ajusta os dados no intervalo $2\text{ K} \leq T_C \leq 40\text{ K}$ com uma inclinação de 0,0882 eV/K e um valor intercepto de 14,9 eV.

Figura 9 – Relação entre soma de energia de ionização para átomos alcalinos e temperatura crítica.



(Fonte: Adaptado de HETFLEISCH *et al.*, 2015).

Pelo gráfico obtido por Hetfleisch *et al.* (2015), seus resultados apresentam uma boa concordância entre os valores calculados e os valores experimentais para T_C de fulleretos tipo A_3C_{60} . No entanto, desperta a curiosidade em saber se pela equação gerada por Hetfleisch *et al.* (2015), ele consegue, ou não, calcular a T_C em bom acordo com a experimental para fulleretos solvatados, $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$, $(NH_3)K_3C_{60}$ e $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$, os mesmos compostos estudados por Zhou *et al.*, Rosseinsky *et al.*, Takabayashi e Prassides (ZHOU *et al.*, 1993; ROSSEINSKY *et al.*, 1993; TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016), respectivamente.

Enquanto no artigo de 2018, Hetfleisch *et al.* afirmaram que a temperatura crítica em supercondutores A_3C_{60} é conhecida por depender fortemente do parâmetro de rede, que pode

ser ajustado por pressão física ou química. Em seus estudos, verificaram que quando se diminui a pressão em um fulereno supercondutor, a rede cristalina se expande e a temperatura crítica é aumentada.

Com base nessas ideias, a motivação de estudo apresentada nesta Tese é explorar uma alternativa para adaptar a BCS usando propriedades estruturais e eletrônicas de átomos isolados ou solvatados, e modelos de cluster para o cálculo da temperatura crítica. Com isso, desejamos teoricamente propor um novo material supercondutor de alta temperatura crítica, podendo eventualmente provocar trabalhos experimentais, e que venha servir de aplicações em diversas áreas.

1.1.6 Aplicações dos supercondutores

Os materiais supercondutores já são aplicados em diversas áreas, porém a maioria delas não faz parte do universo comum da população. Com o acelerado avanço na descoberta de novos materiais com T_C cada vez maior, é esperado que aplicações destes sistemas tornem-se maior e se aproxime do cotidiano do cidadão. Exemplos de aplicações dos materiais supercondutores são: SQUID's em magnetoencefalógrafo (CLARKE; BRAGINSKI, 2004) e medidas de magnetização, transformadores, suporte magnético (LIPO *et al.*, 1989) ressonância magnética nuclear, armazenagem de energia, motores, SQUID's em magnetocardiografia, pesquisas em fusão termonuclear, geradores, separação magnética, blindagem magnética, propulsores eletromagnéticos (BUCKEL; KLEINER, 2004), dispositivos eletrônicos, transmissores (KHARE, 2003), imagem por ressonância magnética (SHEAHEN, 2002), aceleradores de partículas (PADAMSEE, 2009), ressonadores de altíssima frequência (FOSSHEIM, 2004), sensores (POLUSHKIN, 2004), pesquisas em sistemas de transporte (MOON, 2004), antenas (HANSEN, 2006), filtros (GUTIÉRREZ, 2001), linhas de transmissão (KRABBES, 2006), pesquisas em computação quântica (TAKAYANAGI, 2008). Esse conjunto de aplicações mostra a importância estratégica do desenvolvimento da supercondutividade para a sociedade moderna. É razoável pensar que não se trata de uma opção, mas da necessidade de investir em pesquisas neste campo de atividade científica, por isso a necessidade de se continuar estudando supercondutividade. Os benefícios consideravelmente maiores serão colhidos como fruto desse estudo e investimento, o que justifica a realização de altos investimentos.

2 OBJETIVOS

Diante do exposto, esta Tese tem como objetivos:

2.1 OBJETIVO GERAL

Através de uma extensão da BCS e análise multivariada QSPR, calcular a temperatura crítica de fuleretos supercondutores dopados com metais alcalinos, puros ou solvatados, visando à proposição de novos supercondutores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir modelos de cluster adequados aos cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais.
- Realizar um tratamento estatístico QSPR para selecionar as propriedades estruturais e eletrônicas que influenciam no cálculo da temperatura crítica.
- Utilizar propriedades estruturais e eletrônicas obtidas através de cálculos DFT para modificações da teoria BCS.
- Relacionar os modos vibracionais das frequências do fônon, infravermelho e Raman com as propriedades supercondutoras.

3 METODOLOGIA

3.1 NOVA EXTENSÃO DA BCS

A proposta central desta Tese é calcular a T_C de fulleretos supercondutores dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados usando uma modificação da equação BCS e uma análise multivariada QSPR das propriedades obtidas pelos cálculos DFT. A BCS para o cálculo da T_C tem a seguinte equação 9:

$$k_B T_C = B \hbar \omega_o e^{-\frac{1}{N(0)V_0}} \quad (9)$$

em que apresenta duas variáveis fundamentais, a interação elétron-fonon (V_0) e a densidade eletrônica no nível Fermi $N(0)$, k_B é a constante de Boltzmann e $\hbar \omega_o$ é a energia do fônon, que é aproximadamente $k_B \Theta_M$, com Θ_M sendo a temperatura Debye do metal, e B um coeficiente pré-exponencial. De acordo com Pauling, é possível reescrever a equação 9 de forma aproximada utilizando o fator pré-exponencial usual $B \Theta_M = 120$ (PAULING, 1968), obtendo a seguinte equação 10:

$$T_C = 120 e^{-\frac{1}{\rho}} \quad (10)$$

em que ρ , o produto de $N(0)$ e V_0 é uma grandeza adimensional, que reúne um conjunto de fatores que determinam a temperatura crítica.

Nesta Tese, a T_C dos fulleretos A_2BC_{60} e A_3C_{60} foram calculadas usando a equação 10 e propriedades estruturais e eletrônicas de A e B obtidas através de cálculos químico-quânticos e dados experimentais, como raio iônico, parâmetro de rede, primeira energia de excitação, afinidade eletrônica e energia de ionização. Para os modelos de cluster que representam os cristais fulleretos puros e solvatados foram considerados o *gap* HOMO-LUMO e volume. Ao utilizar as frequências dos modos vibracionais intramoleculares do fônon para modelos de cluster, obtidas por espectroscopia Raman, nos permite calcular a temperatura crítica a partir do *gap* supercondutor, $2\Delta/k_B T_C$.

Para seleção das propriedades mais correlacionadas com a T_C foram realizadas análises estatísticas por PCA e QSPR combinada com MLR. Um bom acordo com os

resultados experimentais para os metais isolados ou solvatados pôde ser obtido usando a primeira energia de excitação (Δ), afinidade eletrônica (A), energia de ionização (I), raio iônico (r) e parâmetro de rede (a). Enquanto que para os modelos de cluster foram utilizadas as propriedades *gap* HOMO-LUMO (Δ^*), volume do cristal (V) e I dos metais isolados. No capítulo resultados e discussão serão observadas que as previsões quantitativas da T_C estão em boa concordância com dados experimentais. Foi verificado que o sistema Na_3C_{60} com $T_C = 0$ K, por exemplo, não é um supercondutor. Foi possível sugerir novos fulleretos supercondutores com T_C acima de 35 K (limite atual dado pelo Cs_3C_{60}).

É importante destacar que os raios dos sítios octaédrico e tetraédrico na estrutura *fcc* do cristal A_2BC_{60} ou A_3C_{60} são dados por $r_{\text{oct}} = 0,5a - r_{\text{C}_{60}}$, $r_{\text{tet}} = 0,434a - r_{\text{C}_{60}}$, em que $r_{\text{C}_{60}} = 3,55 \text{ \AA}$ (ZHOU *et al.*, 1993). Com essa ideia, realizaram-se cálculos para os raios tetraédricos e octaédricos dos fulleretos supercondutores existentes com a finalidade de examinar a possibilidade dos íons complexos metal-ligantes obedecerem à regra do tamanho da cavidade no sítio octaédrico do fullereto supercondutor. No próximo tópico serão representados alguns modelos de cluster usados nesta Tese para os cristais fulerenos dopados com metais alcalinos e para os metais solvatados com moléculas neutras. A metodologia empregada aqui nesta Tese ainda inclui: análises por PCA (*Principal Component Analysis* – Análise de Componentes Principais), QSPR (*Quantitative Structure-Property Relationship* – Relação Quantitativa Estrutura-Propriedade) combinada com uma MLR (*Multiple Linear Regression* – Regressão Linear Múltipla), e cálculos DFT, que serão apresentados em detalhes nos próximos tópicos.

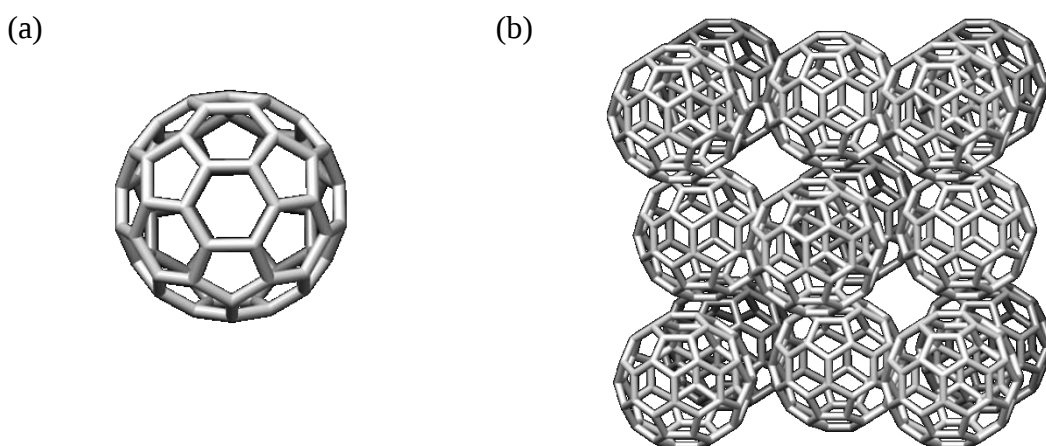
3.2 MODELOS DE CLUSTER PARA OS FULERETOS

A descoberta de supercondutores não convencionais com o C_{60} dopados com metais alcalinos atraiu muita atenção, pois esses materiais fornecem informações adicionais sobre a natureza da supercondutividade, complementando informações sobre metais, ligas e óxidos supercondutores. Esses materiais constituem uma classe inteiramente nova de materiais orgânicos que apresentam fase supercondutora com elevada temperatura crítica. São considerados, cronologicamente, como a segunda família de materiais *high- T_C* . Os valores elevados da T_C para os fulleretos podem ser causados por fônons ou pelas propriedades eletrônicas fortemente correlacionadas. Além disso, seu espectro de vibrações da rede cristalina apresenta uma dispersão (GUNNARSSON, 1997) que não é usual em outros

supercondutores *high- T_C* e um alargamento (ANTROPOV; GUNNARSSON; LIECHTENSTEIN, 1993) que faz com que alguns modos vibracionais (modos tangenciais de alta frequência) cheguem muito próximo do nível de Fermi.

A identificação da molécula de C_{60} foi feita em 1985 (ALDERSEY-WILLIAMS, 1995). Em condições especiais são formados pequenos cristais de fulerenos. A estrutura do C_{60} visualizada na Figura 10a corresponde a um icosaedro truncado, consistindo de 12 faces pentagonais e 20 hexagonais. Sua estrutura geométrica esferoidal lembra uma bola de futebol e pertence ao grupo de mais alta simetria pontual I_h , com 120 operações de simetria na teoria de grupos. A célula unitária do cristal C_{60} é cúbica de face centrada (*fcc*) com suas 14 bolas de 60 carbonos, parâmetro de rede $a = 14,17 \text{ \AA}$ e simetria $Fm\bar{3}m$ pode ser visualizada (Figura 10b) como um cubo.

Figura 10 – (a) A molécula de C_{60} ; (b) Estrutura *fcc* cristalina com 14 unidades C_{60} .



(Fonte: O autor - modelagem molecular utilizando o programa *Chimera*⁴).

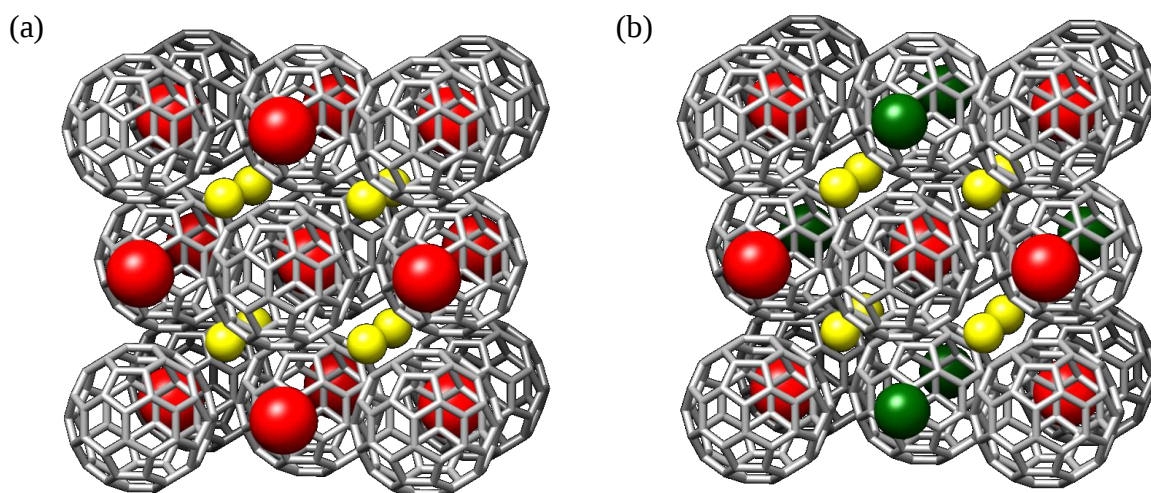
O C_{60} dopado com metais alcalinos produziu um material supercondutor que ocupa até hoje um lugar especial na química do estado sólido. Os cristais de A_2BC_{60} ou A_3C_{60} também possuem estrutura *fcc* e em relação à geometria do C_{60} , diferem apenas pelo parâmetro de rede. Os metais A, raios menores, ficam justamente nos sítios tetraédricos e octaédricos. Enquanto que os metais B, raios maiores, se localizam no sítio octaédrico. Os sítios tetraédricos e octaédricos ajudam na classificação do comportamento supercondutor.

Utilizando o programa *Chimera*, foram construídos diferentes modelos de cluster com célula unitária *fcc* do A_3C_{60} ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) visualizado na Figura 11a, como:

⁴ *Chimera* – É um programa de modelagem molecular que é licenciado para uso não comercial, sem nenhum custo pela The Regents of the University of California (“The Regents”).

$\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$. Para os clusters A_3C_{60} , dos 21 átomos de A, oito se encontram nos sítios tetraédricos e treze nos sítios octaédricos, ou seja, a estequiometria estabelecida são 2 tetraédricos : 3 octaédricos. Por outro lado, os clusters construídos que segue a estequiometria *fcc* do A_2BC_{60} (A, B = Na, K, Rb, Cs) podem ser visualizados na Figura 11b, como: $\text{Na}_{14}\text{K}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Na}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{K}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{K}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{14}\text{K}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Cs}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$. Para A_2BC_{60} , dos 14 átomos de A, oito se encontram no sítio tetraédrico e seis para o sítio octaédrico, enquanto que B sete para o sítio octaédrico.

Figura 11 – Modelos de cluster da célula unitária *fcc*: (a) A_3C_{60} (A = Na, K, Rb, Cs), amarelo e vermelho indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente; (b) A_2BC_{60} (A, B = Na, K, Rb, Cs), amarelo e verde indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente para o metal A, e vermelho indica o sítio octaédrico para o metal B.

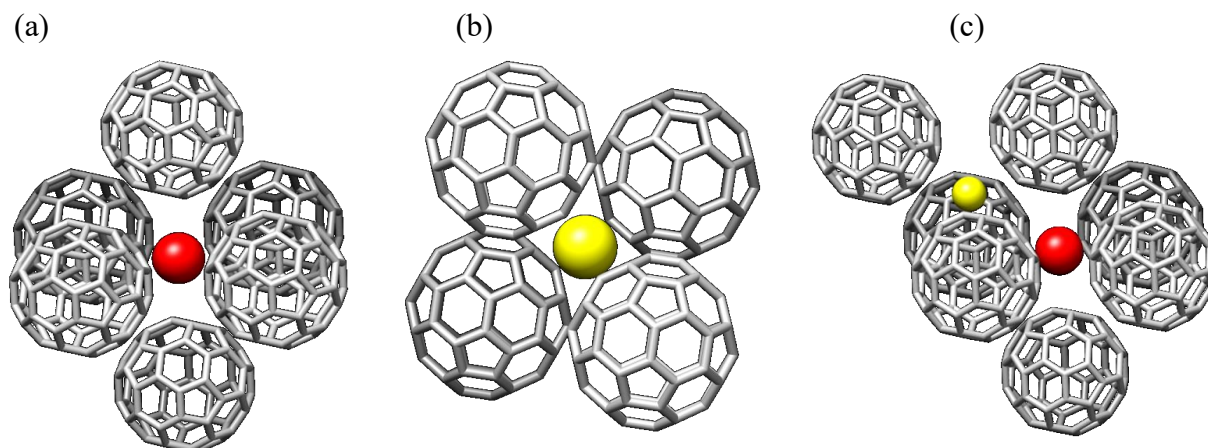


(Fonte: O autor - modelagem molecular utilizando o programa *Chimera*).

Os supercondutores Rb_3C_{60} e Cs_3C_{60} (temperaturas críticas 29 K e 35 K, respectivamente) têm estrutura cristalina *fcc*, com parâmetros de rede para Rb_3C_{60} (14,38 Å), 1,0% maior que o parâmetro de rede do K_3C_{60} (14,25 Å) e 1,5% maior que o C_{60} (14,17 Å). Para Cs_3C_{60} (14,76 Å), 3,6% maior que o parâmetro de rede do K_3C_{60} e 4,2% maior que para o C_{60} .

Da mesma forma também foi realizado a construção de alguns clusters com apenas um metal no sítio octaédrico, e um metal no sítio tetraédrico, ligado aos fulerenos, sendo $\text{A}_{\text{octa}}(\text{C}_{60})_6$, $\text{A}_{\text{tetra}}(\text{C}_{60})_4$, $\text{A}_{\text{tetra}}\text{A}_{\text{octa}}(\text{C}_{60})_7$: $\text{Na}(\text{C}_{60})_4$, $\text{K}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Rb}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Cs}(\text{C}_{60})_4$, $\text{Na}(\text{C}_{60})_6$, $\text{K}(\text{C}_{60})_6$, $\text{Rb}(\text{C}_{60})_6$, $\text{Cs}(\text{C}_{60})_6$, $\text{K}_{\text{tetra}}\text{K}_{\text{octa}}(\text{C}_{60})_7$, $\text{Cs}_{\text{tetra}}\text{Cs}_{\text{octa}}(\text{C}_{60})_7$. Esses clusters podem ser representados na Figura 12.

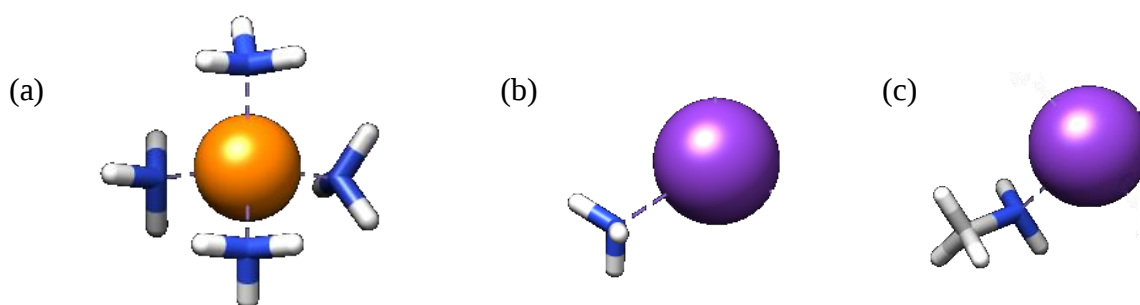
Figura 12 – Modelos de cluster: (a) $A_{\text{octa}}(C_{60})_6$; (b) $A_{\text{tetra}}(C_{60})_4$; (c) $A_{\text{tetra}}A_{\text{octa}}(C_{60})_7$, em que A = Na, K, Rb, Cs), amarelo e vermelho indicam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, para o metal A.



(Fonte: O autor - modelagem molecular utilizando o programa *Chimera*).

Nesta Tese, além de analisar a influência na temperatura crítica usando propriedades dos metais alcalinos, procurou-se fazer a solvatação dos metais intercalando moléculas com diferentes volumes e propriedades químicas. Os metais alcalinos dos fulleritos tipo A_2BC_{60} ou A_3C_{60} são solvatados com moléculas de amônia, metilamina e água. A Figura 13 representa alguns dos íons complexos $Na(NH_3)_4^+$, $K(NH_3)^+$, $K(CH_3NH_2)^+$, que ocupam os sítios octaédricos de fullerenos dopados com metais-solvatados e que seguem a estequiometria $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$, $(NH_3)K_3C_{60}$, $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$, respectivamente.

Figura 13 – (a) $Na(NH_3)_4^+$; (b) $K(NH_3)^+$; (c) $K(CH_3NH_2)^+$. ●(Na) ●(K)



(Fonte: O autor - modelagem molecular utilizando o programa *Chimera*).

A intercalação de moléculas que formam o complexo com um ligante coordenado ao metal, assim também pode realizar com quatro ligantes coordenados ao metal formando complexos tetraédricos. É importante destacar que os íons complexos metal-ligantes

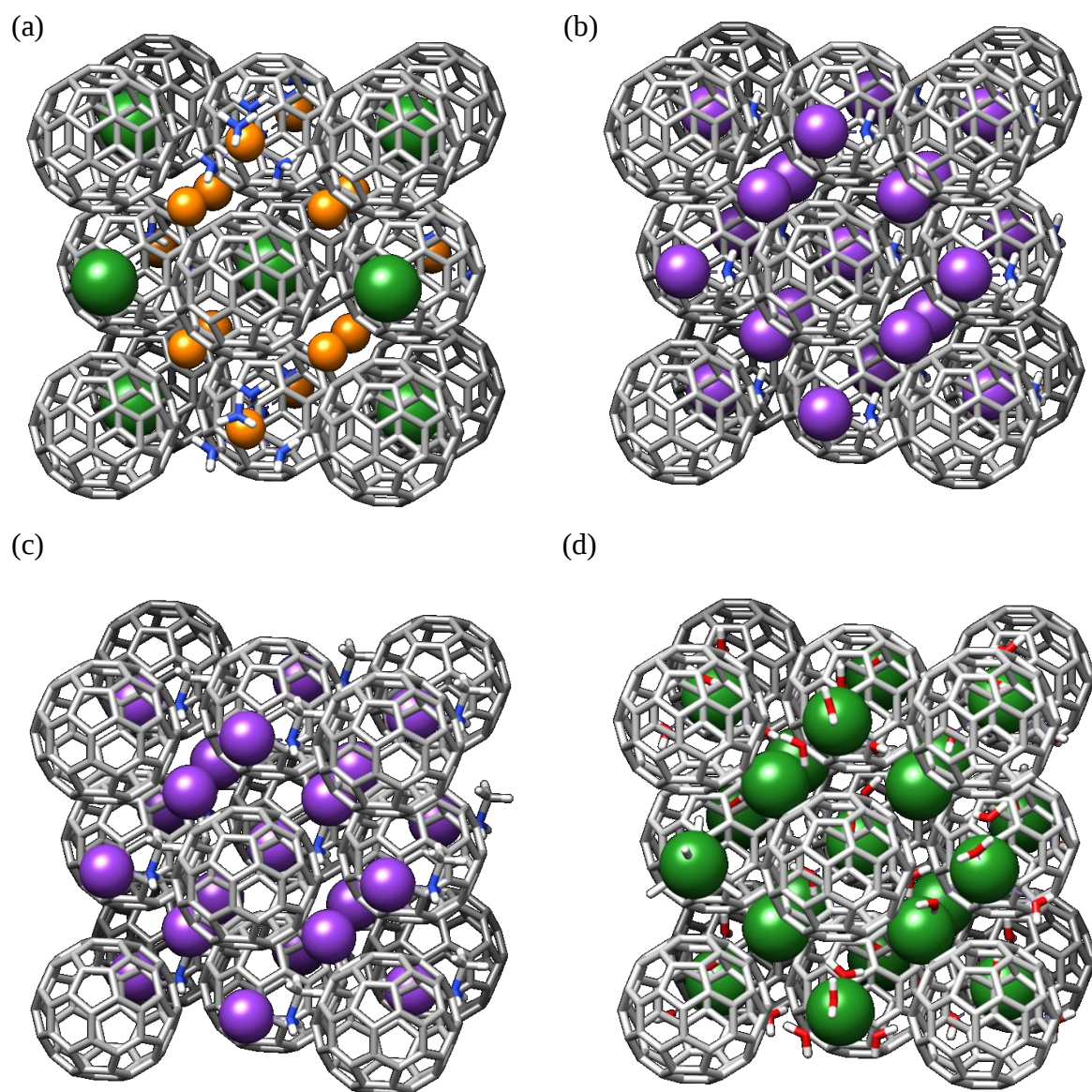
estudados aqui nesta Tese obedeceram à regra do tamanho da cavidade no sítio octaédrico do fullereto supercondutor. Nos estudos desta Tese, com base nos cálculos dos sítios octaédricos e tetraédrico na estrutura *fcc* do cristal A_2BC_{60} e A_3C_{60} , irá ser apresentado que o $Na(NH_3)_4^+$ obedece o tamanho da cavidade no sítio octaédrico do Na_2CsC_{60} formando o $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$. Mas também o sódio mono-coordenado à amônia, $Na(NH_3)^+$, que obedece ao tamanho da cavidade poderá ser utilizada para prever o fenômeno da supercondutividade. Outro exemplo é o caso do $K(NH_3)^+$ que obedece o tamanho da cavidade no sítio octaédrico do K_3C_{60} para formar o $(NH_3)K_3C_{60}$. O potássio tetra-coordenado à amônia, $K(NH_3)_4^+$, também obedece ao tamanho da cavidade no sítio octaédrico do K_3C_{60} . Por outro lado, potássio coordenado com metilamina, apenas obedece ao tamanho da cavidade no sítio octaédrico do K_3C_{60} se estiver coordenado com apenas uma molécula de metilamina, ou seja $K(CH_3NH_2)^+$. O potássio tetra-coordenado com metilamina $K(CH_3NH_2)_4^+$ excede o tamanho da cavidade no sítio octaédrico do K_3C_{60} . Outros ligantes coordenados ao metal foram estudados e serão apresentados posteriormente nos resultados desta Tese.

3.3 MODELOS DE CLUSTER PARA OS FULERETOS SOLVATADOS

Utilizando o programa *Chimera*, foram construídos também diferentes modelos de cluster para fulleretos solvatados, com célula unitária *fcc* do A_3C_{60} e A_2BC_{60} , em que os íons $Na(NH_3)_4^+$, $K(NH_3)^+$, $K(CH_3NH_2)^+$, $Cs(H_2O)_4^+$ foram otimizados e inseridos nos sítios octaédricos de A que seguem a estequiometria $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$, $(NH_3)K_3C_{60}$, $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$ e $(H_2O)_4Cs_3C_{60}$, respectivamente.

Para os clusters construídos que segue a estequiometria A_2BC_{60} , dos 14 átomos de A, seis são para o sítio octaédrico no qual se encontram solvatados. Por exemplo, para $(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$, seis átomos de sódio no sítio octaédrico estão sendo tetra-coordenados por amônia, conforme Figura 14a. Por outro lado, para os clusters A_3C_{60} , dos 21 átomos de A, treze são para o sítio octaédrico no qual se encontram solvatados. Por exemplo, para $(NH_3)K_3C_{60}$, treze átomos de potássio no sítio octaédrico estão sendo mono-coordenados por amônia, conforme visualizado na Figura 14b. Já para $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$, treze átomos de potássio no sítio octaédrico estão sendo mono-coordenados por metilamina, conforme visualizado na Figura 14c. Enquanto que para $(H_2O)_4Cs_3C_{60}$, treze átomos de cézio no sítio octaédrico estão sendo tetra-coordenados por água, conforme Figura 14d.

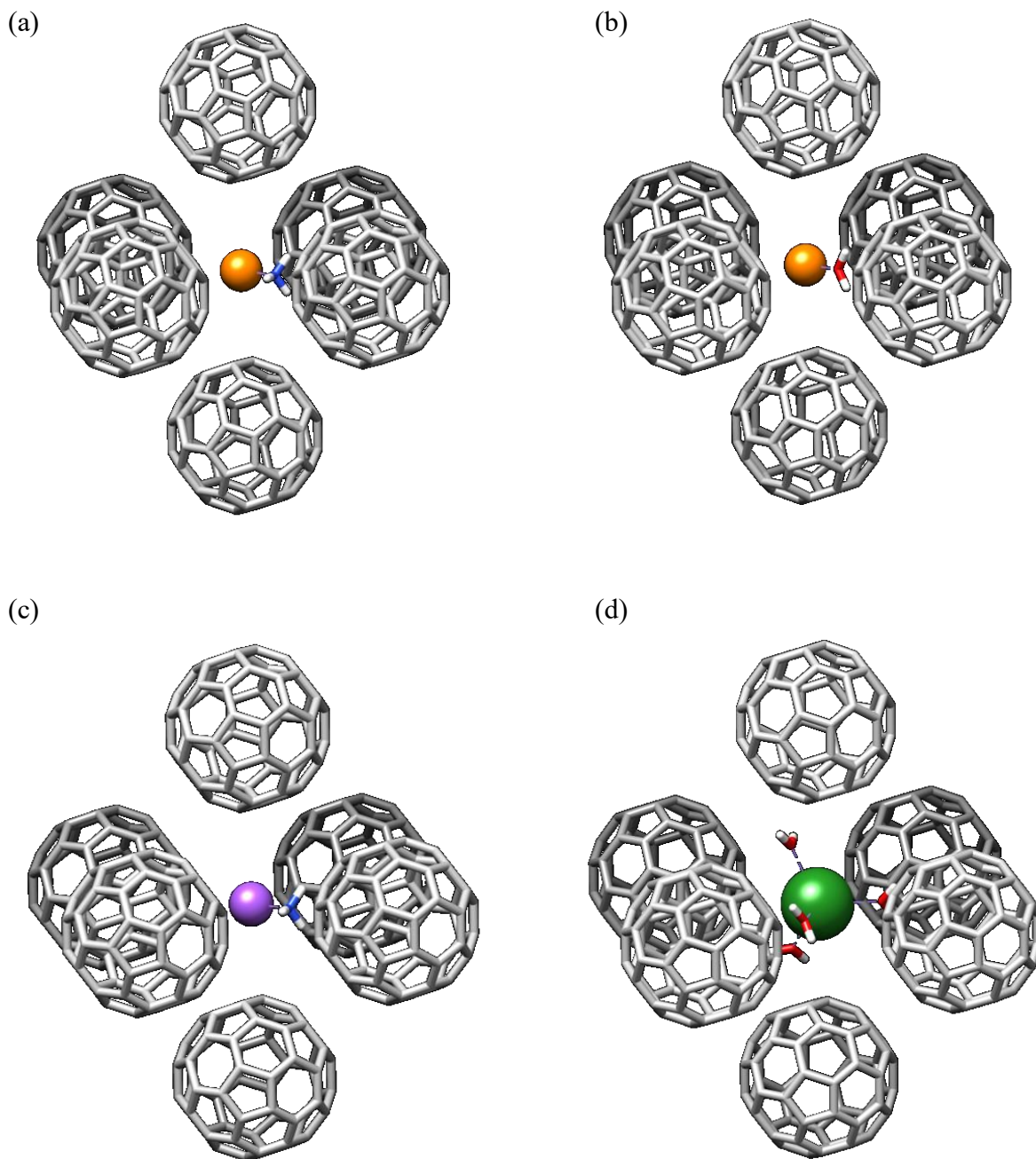
Figura 14 – Modelos de cluster para fulleretos solvatados: (a) $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$; (b) $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$; (c) $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$; (d) $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_3\text{C}_{60}$. ●(Na) ●(K) ●(Cs)



(Fonte: O autor - modelagem molecular utilizando o programa *Chimera*).

Da mesma forma também foi realizado a construção de alguns clusters tipo A_3C_{60} com moléculas mono-coordenadas ou tetra-coordenadas ao metal no sítio octaédrico, sendo $(NH_3)Na(C_{60})_6$, $(H_2O)Na(C_{60})_6$, $(NH_3)K(C_{60})_6$ e $(H_2O)_4Cs(C_{60})_6$, representados na Figura 15.

Figura 15 – Modelos de cluster A_3C_{60} com moléculas mono-coordenadas ou tetra-coordenadas ao metal no sítio octaédrico: (a) $(NH_3)Na(C_{60})_6$; (b) $(H_2O)Na(C_{60})_6$; (c) $(NH_3)K(C_{60})_6$; (d) $(H_2O)_4Cs(C_{60})_6$. ● (Na) ● (K) ● (Cs)



(Fonte: O autor - modelagem molecular utilizando o programa *Chimera*).

Para o cálculo da temperatura crítica foi utilizada a equação 10 de Pauling adaptada da BCS e uma análise multivariada do parâmetro de rede e propriedades eletrônicas dos metais alcalinos isolados ou coordenados com moléculas neutras. Nosso procedimento teórico estabelece uma boa concordância entre a temperatura crítica calculada e os dados experimentais disponíveis. Além disso, indica que a expansão da rede do cristal A_2BC_{60} ou A_3C_{60} usando metais alcalinos coordenados com outras moléculas neutras ainda não calculadas, de volume e afinidade eletrônica adequada, poderá resultar em fuleretos supercondutores *high- T_C* .

Ainda neste trabalho são apresentadas relações quantitativas entre a temperatura crítica para modelos de cluster da série A_2BC_{60} e A_3C_{60} , e propriedades estruturais e eletrônicas calculadas por robustos métodos computacionais. Foi analisada a influência na temperatura crítica através da intercalação de moléculas com diferentes volumes e propriedades químicas na estrutura cristalina de fuleretos. Nos fuleretos supercondutores estudados A_2BC_{60} e A_3C_{60} , os metais alcalinos são solvatados com moléculas de amônia, metilamina e água.

3.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais, do inglês *Principal Component Analysis* (PCA), é uma análise estatística muito útil para separar informações importantes quando se apresenta um grande conjunto de dados distribuídos, por exemplo, uma série de propriedades químicas. A partir de cálculos químico-quânticos, selecionou-se um conjunto de propriedades para realizar um estudo estatístico visando determinar a temperatura crítica dos supercondutores aqui investigados. Através de um tratamento estatístico multivariado com PCA, foi possível estudar a correlação das propriedades estruturais e eletrônicas com a temperatura crítica.

Sendo assim, ela é usada na tentativa de escolher o conjunto de dados mais representativos por meio de combinações lineares das propriedades originais, reconhecendo assim, alguns padrões que os dados possivelmente apresentam. Matematicamente, a PCA corresponde à fatoração da matriz $\mathbf{X}$ dos dados originais com $\mathbf{n}$ pontos (supercondutores) e $\mathbf{p}$ propriedades. Esse procedimento consiste na diagonalização da matriz de covariância $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$ em que $\mathbf{X}^t$ é a transposição da matriz $\mathbf{X}$. A PCA é considerada como uma técnica de transformação de variáveis. Os autovetores da PCA são denominados pesos e representam a contribuição de cada eixo original na componente formada, o qual é chamado de componente principal. Os autovalores representam a quantidade de variância original explicada pelos

respectivos autovetores. A PC1 (primeira componente principal) descreve o eixo de maior variância (ou seja, é responsável pelo máximo de variabilidade nos dados) e a PC2 (segunda componente principal), ortogonal à PC1, representa o eixo com a segunda maior variância e assim por diante (VICINI; MENDONÇA-SOUZA, 2005). Esses eixos representam um padrão que permite relacionar as propriedades que mais influenciam com a propriedade estudada, nesse caso a temperatura crítica dos supercondutores.

As componentes principais vão ser escritas como uma combinação linear das propriedades, sendo os *loadings* os pesos que cada propriedade tem para uma determinada componente principal e os *scores* as coordenadas que cada ponto possui ao longo de cada componente principal. É dada a equação 11:

$$t_1 = X_a l_1, t_2 = X_a l_2, \dots \quad (11)$$

em que t_i são os *scores* para i -ésima componente principal, X_a é a matriz autoescalada (pré-processamento) que deixa as propriedades todas adimensionais e dentro de um mesmo intervalo de dados e l_i são os *loadings* de cada propriedade em relação à i -ésima componente principal.

As propriedades selecionadas para a PCA dos fulerenos dopados com metais isolados ou solvatados foram: a primeira energia de excitação, raio iônico, afinidade eletrônica, energia de ionização, parâmetro de rede, e *gap* HOMO-LUMO (para os fulerenos dopados com metais solvatados). No próximo capítulo serão apresentados os cálculos e gráficos da PCA obtidos através do software computacional estatístico.

3.5 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A regressão linear múltipla, do inglês *Multiple Linear Regression* (MLR), é um modelo matemático capaz de descrever a correlação de duas ou mais variáveis independentes, em função de uma variável dependente. Como variáveis independentes, podem ser utilizadas propriedades eletrônicas e estruturais tais como: primeira energia de excitação, raio iônico, afinidade eletrônica, energia de ionização, volume, etc. No caso dos fulleritos supercondutores, as variáveis dependentes utilizadas foram: r_0 (ρ) e parâmetro de rede (a), ambas usadas para o cálculo da temperatura crítica.

Como resposta da correlação entre as variáveis independentes com a variável dependente, é possível prever o valor teórico da variável dependente em estudo. A previsão é obtida graças ao modelo matemático gerado pela MLR e o ajuste escolhido para as relações entre as variáveis. Como resposta desta previsão é possível identificar quais são as propriedades que melhor descrevem as propriedades experimentais em estudo (FERREIRA; MONTANARI; GAUDIO, 2002).

3.5.1 Relação Quantitativa Estrutura-Propriedade

A relação quantitativa estrutura-propriedade, do inglês *Quantitative Structure-Property Relationship* (QSPR), é descrita por equações matemáticas desenvolvidas através de técnicas matemáticas, como a MLR. A QSPR tem como objetivo estabelecer uma relação quantitativa entre as propriedades estruturais, eletrônicas, físico-químicas e suas propriedades experimentais. É originalmente utilizada como modelos matemáticos que podem ser utilizados para prever as propriedades físico-químicas, biológicas e de destino ambiental dos compostos, a partir do conhecimento da sua estrutura química. No entanto, nesta Tese, a QSPR foi aplicada para prever a temperatura crítica de fuleretos supercondutores a partir de propriedades estruturais e eletrônicas de átomos e modelos de cluster.

No procedimento desta Tese, ρ na equação 10 é calculado usando uma análise multivariada do parâmetro de rede e de um conjunto representativo de propriedades estruturais e eletrônicas dos metais A e B isolados ou solvatados, e de modelos de cluster representando os cristais de fulerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados. Aproximadamente cerca de cinquenta análises QSPR foram realizadas levando em consideração um conjunto representativo de propriedades estruturais e eletrônicas como afinidade eletrônica (A), primeira energia de excitação (Δ), volume iônico (V_A^+), caráter iônico (CI), energia de ionização (I), dureza química (η), eletronegatividade (X), raio iônico (r), energia de Fermi (E_F), parâmetro de rede (a), polarizabilidade (α). O Δ^* é calculado considerado a diferença de energia entre o HOMO e LUMO para os alcalinos solvatados (complexos) e modelos de cluster. É obtido também o volume (V) para os modelos de cluster.

O modelo matemático é representado genericamente pela equação 12:

$$T_c = 120e^{-\frac{1}{b_0 + b_1(X_1)^{\beta_1} + b_2(X_2)^{\beta_2} + \dots + b_k(X_k)^{\beta_k}}} \quad (12)$$

em que ρ representa o valor previsto (variável dependente) para o cálculo da T_C , e fica determinado por: $X_1, X_2, \dots, X_k$ que são os descritores das variáveis independentes. Os expoentes $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ que são descobertos pelo comportamento e correlação das variáveis, e os coeficientes $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$ que foram ajustados através da MLR. Por se tratar de uma regressão múltipla, significa que mais de uma variável independente será utilizada para prever uma variável dependente.

Um modelo QSPR depois de ser desenvolvido necessita de validação estatística, assim como qualquer outro método estatístico, no caso dele, a avaliação consiste em verificar se a especificação do modelo adapta-se convenientemente aos dados observados. A validação pode ser dividida em três partes:

- (i) Avaliação do grau de ajuste;
- (ii) Avaliação do grau de confiança;
- (iii) Avaliação do grau de previsibilidade.

O grau de ajuste é medido em termos da capacidade do modelo em reproduzir os valores experimentais ou de referência, uma vez que se deseja modelos que reproduzam valores com os menores desvios possíveis. O MLR usa o método Newton-Rapson de ajuste numérico avaliado pelo coeficiente de correlação (R), desvio padrão (s), coeficiente de determinação (R^2) e análise de dispersão de pontos em relação à reta de regressão no gráfico. Um modelo bem ajustado deve apresentar R próximo a um e s próximo de zero. O R^2 , que expressa a capacidade do modelo para explicar as variações nos valores experimentais, também deve ser próximo de um para um modelo devidamente ajustado (FERREIRA; MONTANARI; GAUDIO, 2002).

O gráfico da propriedade experimental (ou de referência) em função da propriedade calculada deve apresentar os pontos bem alinhados, tanto em relação à reta de regressão ajustada quanto ao longo do intervalo de valores estudados, indicando que os valores experimentais e calculados apresentam boa concordância e que o modelo está bem ajustado. A dispersão dos valores residuais deve apresentar características aleatórias, assim a análise visual gráfica deve mostrar pontos dispersos aleatoriamente. Além disso, os valores precisam estar distribuídos em torno do zero, que corresponde à linha horizontal central, indicando que o modelo está bem ajustado (FERREIRA; MONTANARI; GAUDIO, 2002).

O grau de significância é medido através da execução do teste de validação, ou seja, teste estatístico de hipótese que pode ser feito por meio do teste de Fischer (teste- F) com 95% ou 99% de confiança. Um modelo QSPR estatisticamente significativo, como foi o caso aqui nesta Tese, deve apresentar o maior valor possível para o teste- F , dentro do valor mínimo aceitável encontrado nas tabelas de referência. Ou seja, um bom modelo deve apresentar valor de $F_{\text{calculado}}$ maior que o de F_{tabelado} . O p-valor também é usado na avaliação do grau de significância, ele expressa o erro envolvido na afirmação da hipótese de que o modelo é estatisticamente significativo. Portanto, um bom modelo deve possuir p-valor menor que 0,05 para 95% de confiança (FERREIRA; MONTANARI; GAUDIO, 2002).

O grau de previsibilidade do modelo é testado por meio da Validação Cruzada (VC). Para obter uma função matemática capaz de prever propriedades experimentais de espécies que não possuem propriedade experimental conhecida, faz-se necessário a utilização de correções mais rígidas ao modelo matemático obtido através dos cálculos de MLR, para isso os métodos de VC são bastante eficientes. A VC garante que o modelo estatístico esteja com a quantidade correta de variáveis, bem como seja um modelo estatístico válido para ser aplicado à sistemas que não possuem a propriedade experimental conhecida. Na VC é utilizado um conjunto de treinamento formado por sistemas de referência, com este conjunto são obtidos diversos modelos matemáticos que serão analisados e testados a um conjunto externo, para então ser escolhido o modelo estatístico que descreva as condições estabelecidas para um bom modelo estatístico.

A importância da VC deve-se ao fato de que o uso de muitas variáveis em uma avaliação quimiométrica pode provocar um *overfitting*, o fenômeno de sobre ajuste que pode conduzir à modificações nas variáveis previstas do modelo de regressão final. Além disso, ela proporciona condições ótimas para a capacidade prevista do modelo quimiométrico utilizado, bem como também possibilita a identificação de valores afastados dentro da série de moléculas analisadas, isto é, as moléculas com comportamentos muito diferentes (*outlier*). Além do mais, o método da VC permite realizar a previsão teórica de uma determinada variável em estudo, para um conjunto de moléculas externas ao conjunto de treinamento, denominado de “amostras de validação” (FERREIRA; MONTANARI; GAUDIO, 2002).

Em nossos estudos foram realizadas análises QSPR por duas maneiras diferentes. Na primeira QSPR utilizamos o parâmetro de rede dos cristais fullerets e propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos nos fullerets, em que o conjunto treinamento é: $\text{Na}_2\text{KC}_{60}$ (PARINOV, 2012), $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$ (TANIGAKI; ZHOU, 1996; MATUS *et al.*, 2006; KNIAZ *et*

al., 1993), $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{C}_{60}$ (YILDIRIM *et al.*, 1995), $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$ (YILDIRIM *et al.*, 1995), $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,25}\text{Cs}_{0,75}\text{C}_{60}$ (YILDIRIM *et al.*, 1995), $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ (MURPHY *et al.*, 1992), K_3C_{60} (MURPHY *et al.*, 1992; FLEMING *et al.*, 1991), $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ (MURPHY *et al.*, 1992; FLEMING *et al.*, 1991), $\text{K}_{1,5}\text{Rb}_{1,5}\text{C}_{60}$ (FLEMING *et al.*, 1991), $\text{K}_2\text{CsC}_{60}$ (TANIGAKI; ZHOU, 1996), $\text{Rb}_2\text{KC}_{60}$ (MURPHY *et al.*, 1992; FLEMING *et al.*, 1991), Rb_3C_{60} (TANIGAKI; ZHOU, 1996), $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ (TANIGAKI; ZHOU, 1996), $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ (TANIGAKI; ZHOU, 1996), Cs_3C_{60} (IHARA *et al.*, 2010; GANIN *et al.*, 2010). Na segunda QSPR, além de utilizarmos o parâmetro de rede dos cristais fulleretos e propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos nos fulleretos, incluímos propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters, em que o conjunto treinamento é: $\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Na}_{14}\text{K}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Na}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{K}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{K}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{14}\text{K}_7(\text{C}_{60})_{14}$, $\text{Rb}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$ e $\text{Cs}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$. Esta seleção leva em conta que as temperaturas críticas de todos estes compostos foram determinadas experimentalmente.

Para validar o nosso modelo matemático, utilizamos o conjunto teste para os fulleretos solvatados: $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{Na}_3\text{C}_{60}$, $(\text{H}_2\text{O})\text{Na}_3\text{C}_{60}$, $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_3\text{C}_{60}$, $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ e $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_3\text{C}_{60}$. Os três primeiros apresentam estudos experimentais para T_C , e permitem comparar com a T_C calculada pelo nosso modelo matemático. Já os demais fulleretos solvatados são os propostos aqui nesta Tese.

3.6 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE ÁTOMOS E CLUSTERS

Nesta seção, descrevem-se as propriedades estruturais e eletrônicas, obtidas por meio de cálculos computacionais, utilizados na análise estatística, que teve como principal objetivo, prever a temperatura crítica dos supercondutores investigados nesta Tese. Diversos grupos de pesquisas têm utilizado as energias dos orbitais moleculares de fronteira, do inglês *Frontier Molecular Orbital* (FMO), HOMO e LUMO, como índices de reatividade e estabilidade química, para descrever bandas eletrônicas de sólidos, explicar como reações químicas com transferências de cargas ocorrem.

A primeira energia de excitação para átomos, *gap* HOMO-LUMO para metais alcalinos solvatados e modelos de cluster, representados por Δ e Δ^* , respectivamente, são obtidos através da diferença de energia (E) entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO, segundo a equação 13.

$$\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (13)$$

A afinidade eletrônica (A) é definida como a energia liberada quando um elétron se liga a um átomo na fase gás, portanto, uma alta A significa que grande quantidade de energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo na fase gás. Já uma A negativa significa que é necessário fornecer energia para fazer com que um elétron se ligue a um átomo. A primeira afinidade eletrônica é positiva, porque a energia é liberada quando um elétron se adiciona a uma espécie química. A A de uma molécula é calculada segundo a equação 14:

$$A = E_{\text{M}} - E_{\text{M}}^- \quad (14)$$

em que E_{M} é a energia total da espécie neutra e E_{M}^- é a energia total da espécie aniônica, estando ambas com suas geometrias otimizadas. Esta é denominada afinidade eletrônica adiabática. Pelo Teorema de Koopmans, A é calculada como: $- \text{LUMO}$. Em nossos resultados, A vertical é calculada utilizando apenas a geometria da molécula neutra otimizada.

A primeira energia de ionização (I) é a energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo neutro na fase gás, logo quanto maior I , mais difícil será retirar um elétron de sua estrutura eletrônica. O I de uma espécie é calculado segundo a equação 15:

$$I = E_{\text{M}}^+ - E_{\text{M}} \quad (15)$$

em que E_{M} é a energia total da espécie neutra e E_{M}^+ é a energia total da espécie catiônica, estando ambas com suas geometrias otimizadas. Este é denominado energia de ionização adiabático. Pelo Teorema de Koopmans, I é calculada como: $- \text{HOMO}$. Em nossos resultados, I vertical é calculado utilizando apenas a geometria da molécula neutra otimizada. A I vertical é melhor para comparar com o espectro foto-eletrônico.

Assim sendo, as espécies químicas que apresentam valores altos para a A e o I , possuem maior afinidade por elétrons, e por isso não doam elétrons com muita facilidade, já as que apresentam valores mais baixos para a A e o I , possuem pouca afinidade por elétrons, e por isso comportam-se como bons doadores de elétrons.

A eletronegatividade (X) é a tendência que uma espécie química tem para atrair elétrons em uma ligação química, quanto mais alto o seu valor, maior sua habilidade para

atrair elétrons, e mais altos serão os valores da A e do I . Segundo Mülliken, seu valor é calculado através do valor médio da A e do I , conforme equação 16.

$$X = \frac{I+A}{2} \quad (16)$$

Valores mais baixos para X , também devem apresentar valores baixos de Δ^* , Δ , A e I . A redução de Δ ou Δ^* facilita a transferência de elétrons dos metais ou metais-solvatados (complexos) para o C_{60} , o que leva uma maior polarização e contribui para um aumento da T_C do material supercondutor. As que exibem valores altos para X , possuem valores mais altos para Δ ou Δ^* , e por esta razão, é mais difícil de ocorrer à transferência de elétrons entre os orbitais de fronteira, visto que uma maior quantidade de energia é necessária. Nesta Tese, as unidades utilizadas para expressar os valores de Δ^* , Δ , A , I e X foi o elétron-Volt (eV).

Segundo Bratsch (BRATSCH, 1988), existe uma relação entre a eletronegatividade de Mülliken e Pauling, expressa na equação 17.

$$X_p = 1,35X^{1/2} - 1,37 \quad (17)$$

O caráter iônico (CI) definido por Pauling e sua relação com a transferência de elétrons nos sistemas A_3C_{60} , está relacionado com a diferença de eletronegatividade na escala de Pauling (ΔX_p) entre o metal e o C_{60} , calculados pela equação 17. Quanto maior for a diferença de eletronegatividade, maior será o caráter iônico da ligação, com melhor transferência de elétrons e contribuindo assim para o fenômeno da supercondutividade. O CI é calculado segundo a equação 18 (PAULING, 1931).

$$CI = 100 \left(1 - e^{-\frac{1}{4}\Delta X_p^2} \right) \quad (18)$$

O raio iônico (r) dos átomos e dos metais alcalinos solvatados é expresso em Ångström (Å) e podem ser determinados pelo volume do íon catiônico (V_A^+), conforme a equação 19.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_A^+}{4\pi}} \quad (19)$$

Nesta Tese, também foram determinados os volumes (V) em Ångström cúbico (Å³) para os diferentes modelos de cluster. Ambos os volumes, íon catiônico e clusters, são determinados pelos resultados de output dos cálculos computacionais através da integração da densidade eletrônica.

3.7 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory* (DFT), resolve de forma exata a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons. Antes de ir direto aos argumentos da DFT, um dos exemplos mais simples estudados na mecânica quântica é o átomo de hidrogênio. Neste caso, a equação de Schrödinger independente do tempo que descreve o elétron no campo elétrico criado pelo núcleo é expressa pela equação 20:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (20)$$

em que a primeira contribuição dentro dos colchetes é o termo cinético, escrito em função de $k = 1/4\pi\epsilon_0$ expresso no segundo termo, da constante de Planck, $\hbar$, da massa reduzida do elétron, μ , e do operador laplaciano expresso pela equação 21:

$$\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2 \quad (21)$$

em que a segunda contribuição descreve a interação eletrostática entre o elétron (de carga $-e$) e o próton do hidrogênio (de carga $+e$). Esta equação de autovalores em três dimensões determina os níveis de energia, E , que podem ser ocupados pelo elétron, e a função de onda do sistema, ψ . Neste caso, a densidade eletrônica, normalmente representada por $\rho(\vec{r})$, que mede a probabilidade de encontrar um elétron num elemento de volume de coordenada $\vec{r}$, é o quadrado do módulo da função de onda, dada pela seguinte equação 22.

$$\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (22)$$

É fácil supor o que acontece quando se aumenta o número de elétrons no sistema. O número de termos aumenta, a função de onda fica com cada vez mais variáveis, e a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger aumenta grandemente. Usando a DFT de forma exata, a equação de Schrödinger (sem considerar o spin) de N elétrons com a ψ com $3N$ variáveis pode ser escrita com uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis (VIANA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

A densidade eletrônica, por ser uma propriedade observável de um sistema, tornou-se parte importante no aprimoramento dos métodos de mecânica quântica. O operador Hamiltoniano pode ser escrito ao invés das coordenadas espaciais de elétrons e núcleos, passa a ser elaborado em função da densidade eletrônica que, por sua vez, é função das coordenadas eletrônicas. Como consequência, a energia eletrônica, então, passa a ser determinada em função da densidade eletrônica. Este formalismo dá origem à chamada DFT, que trouxe grandes melhoramentos aos métodos de cálculos de sistemas acoplados de partículas à mecânica quântica. Ela pode ser utilizada em uma grande faixa de sistemas (de átomos, moléculas a sólidos), principalmente por prever várias propriedades moleculares: estrutura, frequências vibracionais, energias diversas, caminhos de reação, além de propriedades elétricas e magnéticas, entre outras (MORGON, 2013).

A base teórica da DFT é dada considerando-se dois teoremas fundamentais: o primeiro teorema estabelece que se o potencial externo é determinado unicamente pela densidade eletrônica, então ela é que determina a função de onda, e assim a energia torna-se um funcional (MORGON; CUSTODIO, 1995), isto é, descreve a determinação das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos unicamente em termos de $\rho(\vec{r})$. Uma função de uma função é chamada, no jargão matemático, de funcional, por isso essa teoria é conhecida como DFT. O segundo teorema define um funcional de energia, $E[\rho(\vec{r})]$, para o sistema, em outras palavras, estabelece que havendo qualquer aproximação da $\rho(\vec{r})$, de modo que $\rho(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho(\vec{r})] \geq E[\rho] = E_0$ (MORGON; CUSTODIO, 1995; DUARTE, 2001). O valor mínimo da energia do estado fundamental ocorre quando se tem a densidade eletrônica exata deste estado (MORGON, 2013). Em 1964, Hohenberg e Kohn deduzem equações necessárias para calcular a densidade eletrônica utilizando procedimentos baseados no método variacional (DUARTE, 2001). Esta metodologia ficou conhecida como DFT.

3.7.1 Teoremas de Hohenberg e Gáspár-Kohn-Sham

Walter Kohn (1923–2016), Pierre Hohenberg (1934–2017) e Lu Jeu Sham (1923–) são os principais pesquisadores responsáveis pelo desenvolvimento da DFT (MORGON; CUSTODIO, 1995; DUARTE, 2001; MORGON, 2013). Sua formulação é baseada não em funções de onda, mas na densidade eletrônica. A densidade eletrônica contém toda a informação relevante sobre o sistema em estudo. Hohenberg e Kohn provaram que todas as grandezas físicas que são possíveis de medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(\vec{r})$, ou seja, são *funcionais* da densidade (MORGON; CUSTODIO, 1995; DUARTE, 2001; MORGON, 2013).

Deste modo, para conhecer qualquer propriedade de um átomo, molécula ou de um sólido, só é preciso saber qual é a sua densidade eletrônica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Este é o equivalente do princípio variacional. Minimizando o funcional, se obtém o estado fundamental do sistema e a sua densidade. Por sua vez, a partir desta densidade é possível calcular qualquer outra propriedade. No entanto, o problema inicial é que Hohenberg e Kohn disseram apenas que os funcionais existem e não qual é a sua forma analítica exata. Contudo, há aproximações razoáveis para o cálculo de $E[\rho]$ que permitem obter resultados satisfatórios (MORGON; CUSTODIO, 1995; DUARTE, 2001; MORGON, 2013). Em 1964, Hohenberg e Kohn (RAJAGOPAL, 1973) demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não-degenerado pode ser determinada por sua densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ao invés da função de onda ψ . Usando a aproximação de Born-Oppenheimer, aplica-se o Hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular, com M núcleos e N elétrons independentes, desprezando-se os efeitos relativísticos. Assim, a energia DFT de uma molécula no estado fundamental fica definida pela formulação de Kohn-Sham, dado pela equação 23:

$$E[\rho] = E_K + E_{P;e,N} + E_{P;e,e} + E_{XC}[\rho] \quad (23)$$

em que E_K é a energia cinética total; $E_{P;e,N}$ é a energia potencial elétron-núcleo; $E_{P;e,e}$ é a energia potencial elétron-elétron; $E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca-correlação. Os orbitais utilizados para construir a densidade eletrônica a partir da equação 24:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (24)$$

são calculados pelas equações de Kohn-Sham, que são encontradas aplicando-se o princípio variacional à energia eletrônica de acordo com a equação 25:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \int V_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (25)$$

em que o primeiro termo é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem tendo a mesma densidade eletrônica do sistema que interage. O segundo termo representa a interação coulômbica entre as duas distribuições de carga $\rho(\vec{r}_1)$ e $\rho(\vec{r}_2)$. O terceiro termo representa a energia de troca-correlação E_{XC} . O quarto representa o potencial externo de troca-correlação. Pelo fato do termo que descreve a energia cinética não levar em consideração o movimento correlacionado dos elétrons nem os efeitos de troca, porque aproxima a energia cinética como sendo de sistemas não interagentes, os efeitos de troca-correlação são incluídos na energia de troca-correlação.

O potencial de troca-correlação V_{XC} é a derivada funcional da energia de troca-correlação dado pela equação 26:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (26)$$

em que V_{XC} é calculado admitindo-se a dependência entre a E_{XC} e a ρ , utilizando-se a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA) de acordo com a equação 27:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (27)$$

em que ε_{XC} é a energia de troca-correlação por elétron num gás homogêneo de densidade constante. Em seguida, as equações de Kohn-Sham são resolvidas. Com o exposto, fica claro que a energia é uma função da densidade eletrônica, isto é, $E[\rho]$ e esta depende da posição $\vec{r}$, ou seja, $\rho(\vec{r})$.

3.7.2 Funcionais híbridos de troca-correlação

O desafio na DFT é encontrar a expressão exata para o termo de troca-correlação, $E_{XC}[\rho]$. E_X (troca) tem a sua gênese na antissimetria imposta à função de onda Ψ , da mecânica quântica. E_C é originada pela correlação nos movimentos dos elétrons. A maneira pela qual a energia de troca e correlação recebe tratamento será responsável pela diferença existente entre os diferentes métodos da DFT. Esses métodos precisam de funcionais, isto é, de um funcional de correlação e de um funcional de troca. Assim, existe uma grande diversidade de representações e aproximações para ele. Desde expressões locais que consideram as contribuições de troca e correlação separadamente, como os funcionais puro de troca (*Slater*, *Becke*, *PW91X* e *PBEX*) e de correlação (*VWN*, *VWN5*, *B86* e *LYP*), bem como combinados (*SVWN*, *BLYP*, *BP86*, *PW91* e *PBE*). Um dos funcionais mais populares em termos de aproximações generalizadas de gradiente (GGA) é o B3LYP, um funcional que combina cinco funcionais (*Becke* + *Slater* + troca *HF* + *LYP* + *VWN5*). O funcional B3LYP é definido pela equação 28:

$$B3LYP = 0,20E_X(HF) + 0,80E_X(Slater) + 0,72DE_X(B88)^{GGA} + 0,19E_C(VWN)^{LDA} + 0,81DE_C(LYP)^{GGA} \quad (28)$$

em que E_X é a energia de troca, E_C é a energia de correlação e *HF*, *B88*, *VWN*, *LYP* são os termos Hartree-Fock, Beck (BECKE, 1988), Vosko-Wilk-Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980), e Lee-Yang-Parr (LEE; YANG; PARR, 1988), respectivamente. O termo *LYP* fornece as correlações local e não-local, enquanto o termo *VWN* fornece o excesso da correlação local. O funcional de troca *B88* e o funcional de correlação *LYP* são aproximações generalizadas de gradientes (GGA), enquanto *VWN* corresponde à aproximação da densidade local (LDA).

3.7.3 Procedimento computacional

Nesta Tese, as propriedades estruturais e eletrônicas foram obtidas através de cálculos DFT usando o funcional híbrido B3LYP, que combina o funcional de troca proposto por Becke com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr.

Para metais alcalinos, utilizou-se a base SDD do potencial de Stuttgart / Dresden, que se mostrou adequada para esses átomos alcalinos (FRISCH *et al.*, 2009). Enquanto que, para os cristais fulerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados, utilizou-se o conjunto de base LanL1mb do potencial de Hay e Wadt (FRISCH *et al.*, 2009), no qual se mostrou adequado para descrever os sistemas aqui estudados.

Para a elaboração dos átomos e modelos de cluster foram utilizados softwares de modelagem molecular, além dos cálculos computacionais pelo *Gaussian 09* (FRISCH *et al.*, 2009) e interpretação dos dados por meio de softwares que realizam cálculos estatísticos. O *Gaussian 09* é um programa de estrutura eletrônica, usada por químicos, engenheiros químicos, bioquímicos, físicos e outros cientistas. A partir das leis fundamentais da mecânica quântica, *Gaussian 09* prevê as energias, estruturas moleculares, frequências vibracionais, propriedades moleculares e reações em uma ampla variedade de ambientes químicos. Podem ser executados cálculos utilizando métodos de mecânica molecular, semi-empíricos, *ab initio* HF e DFT. De maneira geral, a escolha do método depende do tamanho e da complexidade do sistema. Nesta Tese usou-se a DFT, implementada no *Gaussian 09* para todos os átomos e diferentes modelos de cluster. Para cálculos DFT o programa dispõe de uma lista de funcionais, porém, o que foi utilizado nesta Tese foi o funcional híbrido B3LYP, que combina o funcional de troca proposto por Becke com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. Para os átomos utilizou-se a base SDD do potencial de Stuttgart / Dresden, e para os modelos de cluster utilizou-se o conjunto de base LanL1mb do potencial de Hay e Wadt.

Para os átomos neutros Na, K, Rb e Cs devido apresentarem um elétron desemparelhado na sua camada de valência, ou seja, paramagnéticos, utilizamos carga zero e multiplicidade 2. Os cátions Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ por não apresentarem elétrons desemparelhados, ou seja, diamagnéticos, utilizamos carga 1 e multiplicidade 1. Os ânions Na^- , K^- , Rb^- e Cs^- , por não apresentarem elétrons desemparelhados, ou seja, diamagnéticos, utilizamos carga -1 e multiplicidade 1. A Δ foi calculada utilizando a otimização dos átomos neutros. A A vertical é calculada utilizando apenas as energias dos átomos neutros otimizados e as energias single point dos ânions. A I vertical é calculada utilizando apenas as energias dos átomos neutros otimizados e as energias single point dos cátions. A partir dos cálculos de energias single point, foram determinados também os volumes e raio iônicos dos cátions.

Para os átomos solvatados (metal-ligante), que são paramagnéticos, utilizamos carga zero e multiplicidade 2 para os complexos neutros, e carga -1 e multiplicidade 1 para os cátions complexos. Os cátions complexos $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$, $\text{K}(\text{NH}_3)^+$, $\text{K}(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$, $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4^+$

foram otimizados e inseridos nos sítios octaédricos de A que seguem a estequiometria nos modelos de cluster para fuleretos solvatados tipo A_3C_{60} e A_2BC_{60} .

Já para os modelos de cluster que representam os fuleretos puros e solvatados, todos foram tomados como paramagnéticos (carga zero e multiplicidade 2). Para determinação das propriedades dos clusters, as energias foram obtidas através de cálculos single point.

Os cálculos computacionais DFT para átomos e clusters foram efetuados com o *Gaussian 09* (FRISCH *et al.*, 2009) implementado nas máquinas do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP)⁵. Através dos resultados obtidos por estes softwares foi realizada a análise do estudo investigado.

⁵ CENAPAD-SP – Disponibiliza ao usuário (que tem uma conta ativa) um ambiente computacional, tanto em hardware quanto em software (o *Gaussian 09* com licença de uso é empregado para realização dos cálculos computacionais presentes nesta Tese).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado o resultado da PCA que busca correlacionar as propriedades estruturais e eletrônicas que sofrem maior influência com a temperatura crítica experimental, assim como os modelos de regressão desenvolvidos via QSPR com a finalidade de reproduzir a temperatura crítica e comparar com o valor experimental.

4.1 PCA DOS FULERETOS A_2BC_{60} E A_3C_{60}

Nos estudos iniciais foram obtidos cálculos com as propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos Na, K, Rb e Cs nos fuleretos. A Tabela 1 apresenta as propriedades estruturais e eletrônicas obtidas por meio de cálculos computacionais para os metais alcalinos (M) isolados e C_{60} . A ideia é utilizar essas propriedades atômicas para o cálculo da temperatura crítica.

Tabela 1 – Propriedades estruturais e eletrônicas calculadas a nível DFT para metais alcalinos e C_{60} .

Metais alcalinos e C_{60}	Δ (eV)	r (Å)	I (eV)	A (eV)
Na	1,738	0,95	5,139	0,548
K	1,314	1,33	4,341	0,501
Rb	1,190	1,48	4,177	0,486
Cs	1,069	1,69	3,894	0,471
C_{60}	2,825	3,55	7,600	2,683

(Fonte: O autor).

Para um conjunto treino de fuleretos supercondutores tipo A_2BC_{60} e A_3C_{60} , as propriedades Δ , r , A , I são obtidas através do somatório (Σ) para os três átomos alcalinos em supercondutores tipo A_2BC_{60} e A_3C_{60} . Por exemplo, no Na_3C_{60} irá se utilizar três vezes a energia de ionização do sódio ($I_{Na} = 5,139$ eV), logo a $\Sigma I_{Na3C60} = 15,417$ eV. A partir da T_C experimental dos fuleretos, a propriedade ρ experimental fica determinada pela equação 29.

$$\rho_{exp.} = - \frac{1}{\ln \frac{T_{C \text{ exp.}}}{120}} \quad (29)$$

A Tabela 2 apresenta as propriedades calculadas a nível DFT para um conjunto treino de fuleretos supercondutores tipo A_2BC_{60} e A_3C_{60} que possuem o parâmetro de rede e a T_C caracterizados experimentalmente.

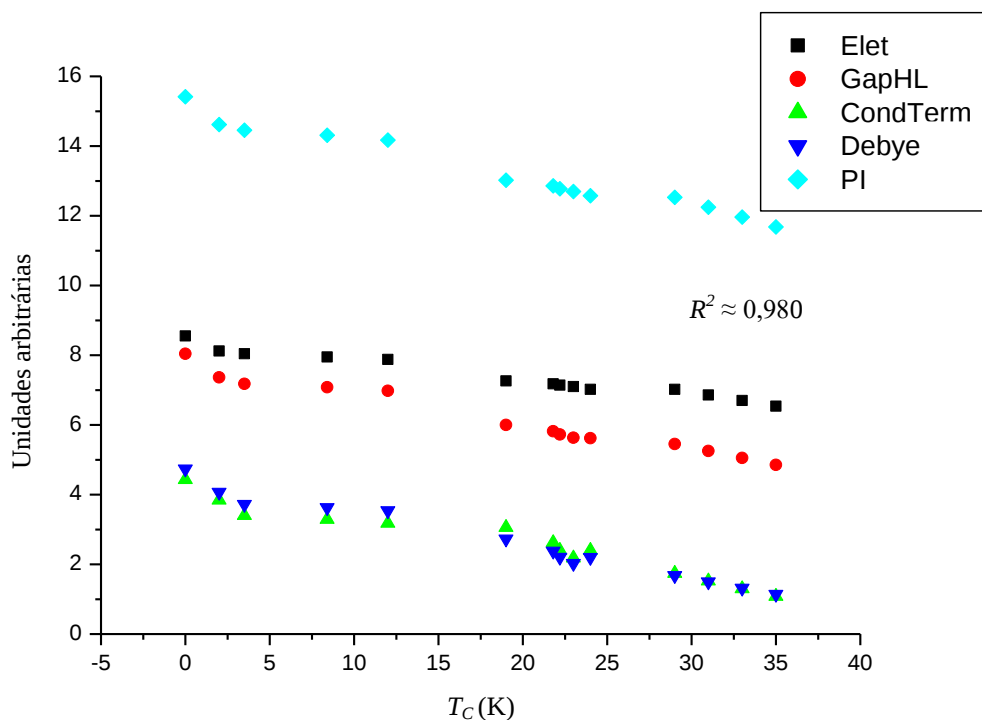
Tabela 2 – Soma da primeira energia de excitação (Δ), energia de ionização (I), afinidade eletrônica (A) e raio iônico (r) de metais alcalinos a nível DFT, parâmetro de rede (a) e T_C caracterizados experimentalmente, propriedades estas usadas na PCA e QSPR para um conjunto treino de fuleretos.

<i>Conjunto treino</i> Fuleretos	$\Sigma\Delta$ (eV)	ΣI (eV)	ΣA (eV)	Σr (Å)	$a_{exp.}$ (Å)	$\rho_{exp.}$	$T_{C\ exp.}$ (K)
Na_3C_{60}	5,214	15,417	1,644	2,850	14,191	--	--
Na_2KC_{60}	4,790	14,619	1,597	3,230	14,025	0,258	2,5
Na_2RbC_{60}	4,666	14,455	1,582	3,380	14,092	0,283	3,5
$Na_2Rb_{0,75}Cs_{0,25}C_{60}$	4,636	14,384	1,578	3,433	14,101	0,319	5,2
$Na_2Rb_{0,5}Cs_{0,5}C_{60}$	4,606	14,314	1,575	3,490	14,108	0,376	8,4
$Na_2Rb_{0,25}Cs_{0,75}C_{60}$	4,575	14,243	1,571	3,538	14,118	0,393	9,4
Na_2CsC_{60}	4,545	14,172	1,567	3,590	14,132	0,410	10,5
K_3C_{60}	3,942	13,023	1,503	3,990	14,253	0,547	19,3
K_2RbC_{60}	3,818	12,859	1,488	4,140	14,299	0,586	21,8
$K_{1,5}Rb_{1,5}C_{60}$	3,756	12,777	1,481	4,220	14,341	0,593	22,2
K_2CsC_{60}	3,697	12,695	1,473	4,290	14,292	0,621	24
Rb_2KC_{60}	3,694	12,576	1,473	4,350	14,364	0,660	26,4
Rb_3C_{60}	3,570	12,531	1,458	4,440	14,384	0,704	29
Rb_2CsC_{60}	3,449	12,248	1,443	4,650	14,431	0,739	31
Cs_2RbC_{60}	3,328	11,965	1,428	4,860	14,555	0,775	33
Cs_3C_{60}	3,207	11,682	1,413	5,070	14,761	0,812	35

(Fonte: O autor).

Antes de abordar a análise PCA, além de Δ , r , A , I , realizou-se também um estudo da existência de relações lineares entre a T_C e outras propriedades calculadas (Figura 16) para um conjunto treino de fuleretos supercondutores, assim como: eletronegatividade, condutividade térmica, polarizabilidade e temperatura de Debye dos metais nos fuleretos.

Figura 16 – Temperatura crítica *versus* propriedades⁶ de um conjunto treino de fulleretos.



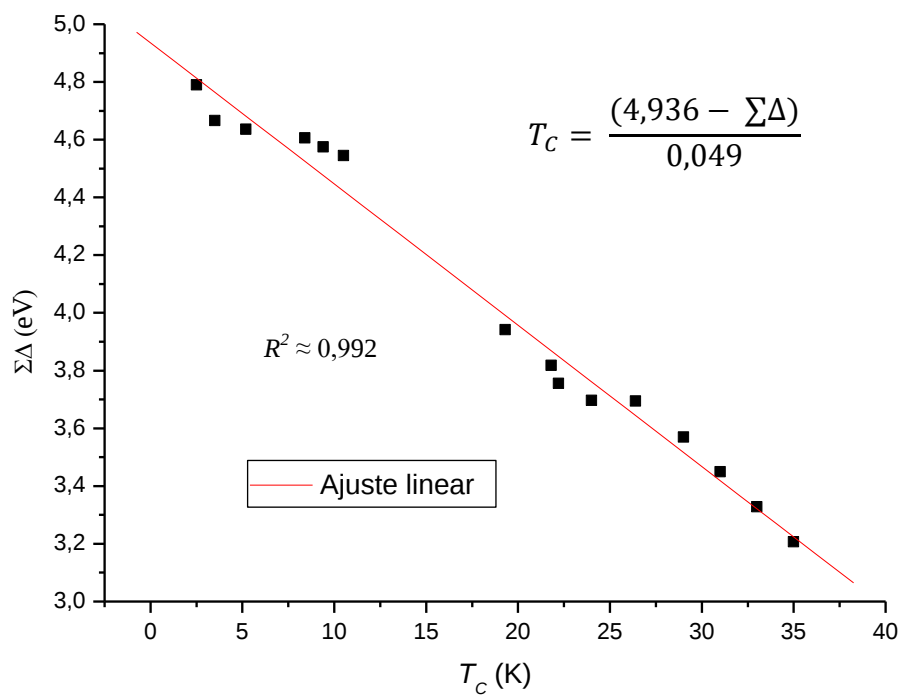
(Fonte: O autor).

Em todos os casos foram encontrados retas com bom nível de ajuste $R^2 \approx 0,980$, o que reforça o entendimento de uma relação linear entre a T_C e as propriedades estudadas. O estudo desta Tese foi motivado tomando como base as ideias de Hetfleisch *et al.* (2015), que faz uma relação linear da T_C com o somatório da primeira energia de ionização dos metais alcalinos e encontra uma boa concordância com os valores experimentais para um conjunto treinamento de fulleretos. Porém ao utilizarmos a equação de Hetfleisch *et al.* (2015) para um conjunto teste de fulleretos solvatados, o valor encontrado é de 39,1 K para $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (28,9 K) e $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (21,6 K), onde o valor experimental disponível é 29,6 K, 11 K e 28 K, respectivamente.

No entanto, procuramos estabelecer outros estudos com relações lineares simples das propriedades com a temperatura crítica. Um dos estudos é a relação linear da T_C com o somatório da primeira energia de excitação dos metais alcalinos ($\sum\Delta$), conforme o ajuste linear representado na Figura 17:

⁶ Elet ou X = eletronegatividade; GapHL ou Δ = primeira energia de excitação; CondTerm = condutividade térmica; Debye = temperatura de Debye; PI ou I = potencial de ionização.

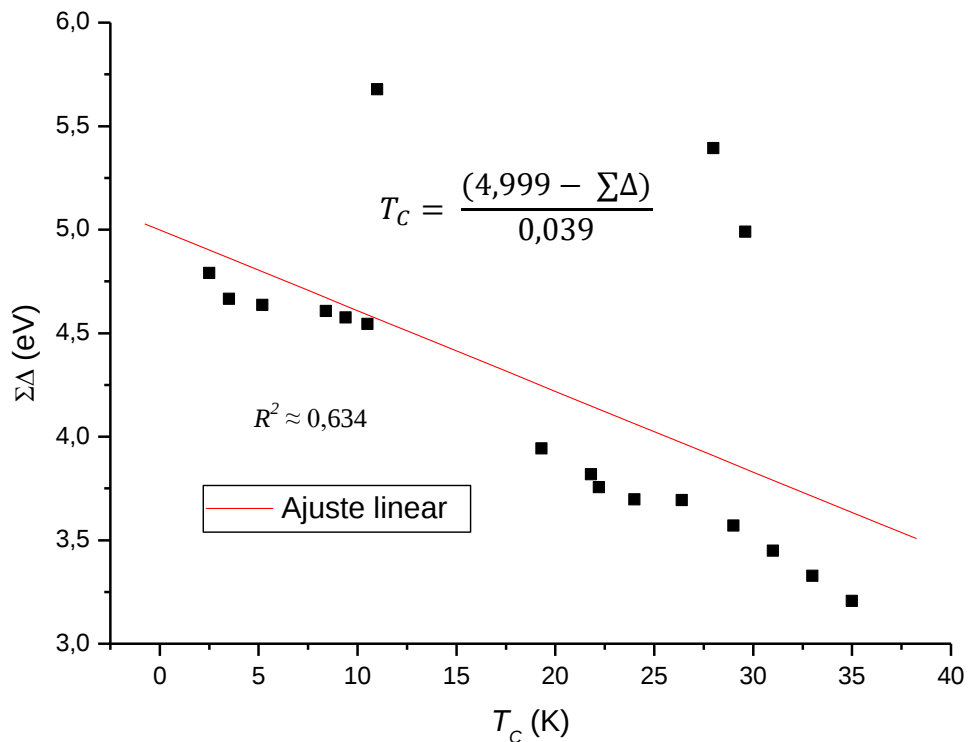
Figura 17 – Temperatura crítica *versus* somatório da primeira energia de excitação dos metais alcalinos no conjunto treino de fuleretos.



(Fonte: O autor).

em que obtivemos uma reta com bom nível de ajuste $R^2 \approx 0,992$, e uma boa concordância com os valores experimentais para um conjunto treino de fuleretos. Realizamos também um ajuste linear para o conjunto treino de fuleretos e um conjunto teste de fuleretos solvatados, conforme representado na Figura 18:

Figura 18 – Temperatura crítica *versus* somatório da primeira energia de excitação para o conjunto treino de fulleritos e um conjunto teste de fulleritos solvatados.

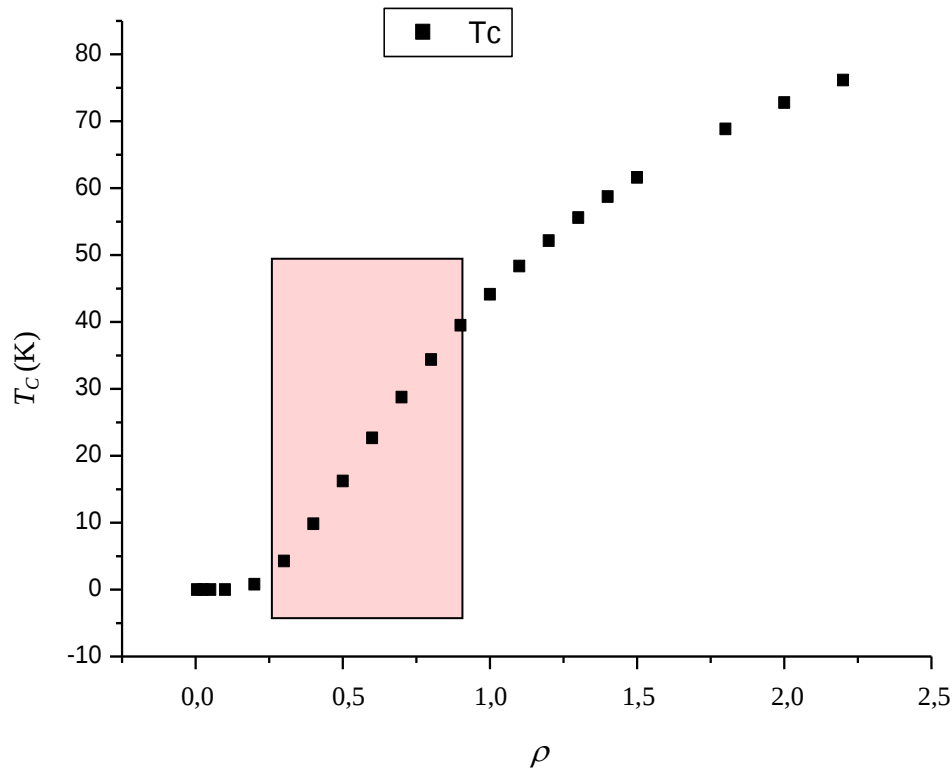


(Fonte: O autor).

em que o nível de ajuste diminui para um $R^2 \approx 0,634$, não apresentando uma boa concordância com os valores experimentais. Isso comprova que não existe uma relação linear simples que consiga calcular a T_c de forma eficiente, e por isso não pode ser usado para fazer previsão de novos materiais com um grau de confiança. No entanto, como alternativa, decidimos fazer uma relação linear múltipla, com equações matemáticas que descrevem uma hipersuperfície de mais propriedades associadas e que controlam melhor a previsão da T_c .

É possível compreender a relação linear encontrada utilizando a equação de Pauling adaptada da BCS para o cálculo da T_c . Usando a equação 10 e os dados experimentais da T_c dos fulleritos supercondutores, calcularam-se os valores experimentais de ρ . Os resultados mostram que a T_c estão na região intermediária da curva dada pela equação 10, de característica praticamente linear conforme a Figura 19, o que explica a relação linear da T_c com as propriedades analisadas.

Figura 19 – Destaca o intervalo de ρ para T_C experimental de um conjunto treino de fulleretos.



(Fonte: O autor).

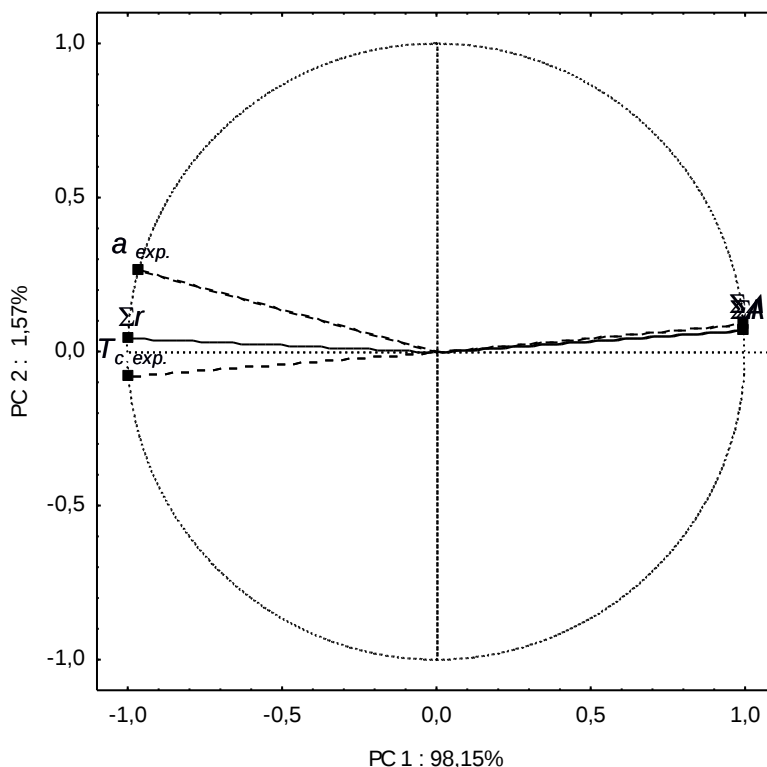
Analisando os fulleretos supercondutores da Tabela 2 é possível perceber que os valores de Δ , A , I diminuem com o aumento da temperatura crítica. A propriedade Δ quanto menor for o seu valor, melhor a transferência de elétrons, e mais alta a temperatura crítica do material supercondutor. Para os fulleretos supercondutores A diminui com o aumento da T_C . Valores baixos para A indica que mais fácil será arrancar um elétron em uma ligação química, com I baixo. As propriedades como raio iônico (r) e parâmetro de rede (a) são diretamente proporcionais com a T_C . Logo, uma expansão da rede leva a uma T_C mais alta.

As equações 30 e 31, obtidas a partir da Tabela 2, mostram a contribuição das propriedades na primeira componente principal (PC1) e na segunda componente principal (PC2), respectivamente.

$$PC1 = + 0,995 \sum \Delta - 0,998 \sum r + 0,997 \sum A + 0,996 \sum I \quad (30)$$

$$PC2 = + 0,087 \sum \Delta + 0,045 \sum r + 0,066 \sum A + 0,068 \sum I \quad (31)$$

Figura 21 – *Loadings* (pesos) para PC1 e PC2 de um conjunto treino de fuleretos.



(Fonte: O autor).

No gráfico dos *Loadings* (Figura 21), as propriedades como raio iônico (r) e parâmetro de rede (a) são proporcionais com a T_C . Enquanto que Δ , A e I são inversamente proporcionais a T_C .

4.2 PCA DOS PROPOSTOS FULERETOS SOLVATADOS

Com base nos fuleretos supercondutores A_2BC_{60} e A_3C_{60} realizou-se a dopagem dos metais alcalinos com moléculas neutras – bases de Lewis ($L = H_2O, NH_3, CH_3NH_2$) com a finalidade de expandir a rede e modificar a estrutura eletrônica do material para aumento da temperatura crítica. Nesta seção é descrita as propriedades calculadas dos supercondutores ao substituir $A = Na(NH_3)_4^+, Na(NH_3)^+, Na(CH_3NH_2)^+, Na(H_2O)_4^+, Na(H_2O)^+, K(NH_3)_4^+, K(NH_3)^+, K(CH_3NH_2)^+, K(H_2O)_4^+, K(H_2O)^+, Rb(NH_3)_4^+, Rb(NH_3)^+, Rb(CH_3NH_2)^+, Rb(H_2O)_4^+, Rb(H_2O)^+, Cs(NH_3)_4^+, Cs(NH_3)^+, Cs(CH_3NH_2)^+, Cs(H_2O)_4^+, Cs(H_2O)^+$. A solvatação para modificação dos fulerenos com metais foi realizada intercalando diferentes ligantes, tanto com quatro ou um ligante coordenado ao metal. Sabendo que os raios dos sítios

octaédrico e tetraédrico na estrutura *fcc* do cristal A_2BC_{60} ou A_3C_{60} são dados por $r_{\text{oct}} = 0,5a - r_{C_{60}}$, $r_{\text{tet}} = 0,434a - r_{C_{60}}$, onde $r_{C_{60}} = 3,55 \text{ \AA}$, realizaram-se cálculos para os raios tetraédricos e octaédricos dos fulleretos supercondutores com a finalidade de examinar a possibilidade dos sítios em conter metais alcalinos solvatados (complexos). O cristal de fulereno puro ($a = 14,17 \text{ \AA}$) apresenta um $r_{\text{oct } C_{60}} = 3,535 \text{ \AA}$ e $r_{\text{tet } C_{60}} = 2,600 \text{ \AA}$. É importante destacar que para todos os fulleretos os raios dos sítios octaédricos são sempre maiores, nesse caso, foram propostos fulleretos solvatados por moléculas que apresentem menor volume e que obedeçam ao tamanho da cavidade no sítio octaédrico. As Tabelas 3a e 3b apresentam os raios dos sítios tetraédricos e octaédricos calculados, assim também como os raios do metal-ligante.

Tabela 3a – Cálculos dos raios tetraédricos e octaédricos dos fulleretos, e raios do metal-ligante.

Na₂KC₆₀ <i>r</i> tet = 2,530 Å <i>r</i> oct = 3,455 Å	Na₂RbC₆₀ <i>r</i> tet = 2,557 Å <i>r</i> oct = 3,486 Å	Na₂CsC₆₀ <i>r</i> tet = 2,592 Å <i>r</i> oct = 3,526 Å	Na₃C₆₀ <i>r</i> tet = 2,490 Å <i>r</i> oct = 3,409 Å	<i>r</i>(Å)
Na ⁺				0,950
Na(NH ₃) ⁺				2,270
Na(NH ₃) ₄ ⁺				3,464
Na(CH ₃ NH ₂) ⁺				2,750
Na(CH ₃ NH ₂) ₄ ⁺				3,732
Na(H ₂ O) ⁺				1,983
Na(H ₂ O) ₄ ⁺				3,058
Rb₂KC₆₀ <i>r</i> tet = 2,684 Å <i>r</i> oct = 3,633 Å	Rb₃C₆₀ <i>r</i> tet = 2,704 Å <i>r</i> oct = 3,656 Å	Rb₂CsC₆₀ <i>r</i> tet = 2,742 Å <i>r</i> oct = 3,699 Å	<i>r</i>(Å)	
Rb ⁺				1,480
Rb(NH ₃) ⁺				1,344
Rb(NH ₃) ₄ ⁺				3,160
Rb(CH ₃ NH ₂) ⁺				2,688
Rb(CH ₃ NH ₂) ₄ ⁺				3,708
Rb(H ₂ O) ⁺				2,133
Rb(H ₂ O) ₄ ⁺				3,077

(Fonte: O autor).

Tabela 3b – Cálculos dos raios tetraédricos e octaédricos dos fulleretos, e raios do metal-ligante.

K₃C₆₀ <i>r</i> tet = 2,619 Å <i>r</i> oct = 3,558 Å	K₂RbC₆₀ <i>r</i> tet = 2,648 Å <i>r</i> oct = 3,590 Å	K₂CsC₆₀ <i>r</i> tet = 2,676 Å <i>r</i> oct = 3,623 Å	<i>r</i>(Å)
K ⁺			1,330
K(NH ₃) ⁺			2,205
K(NH ₃) ₄ ⁺			2,953
K(CH ₃ NH ₂) ⁺			2,682
K(CH ₃ NH ₂) ₄ ⁺			4,094
K(H ₂ O) ⁺			1,625
K(H ₂ O) ₄ ⁺			3,108
Cs₂RbC₆₀ <i>r</i> tet = 2,779 Å <i>r</i> oct = 3,742 Å	Cs₃C₆₀ <i>r</i> tet = 2,817 Å <i>r</i> oct = 3,786 Å	<i>r</i>(Å)	
Cs ⁺		1,690	
Cs(NH ₃) ⁺		2,583	
Cs(NH ₃) ₄ ⁺		3,922	
Cs(CH ₃ NH ₂) ⁺		3,063	
Cs(CH ₃ NH ₂) ₄ ⁺		4,043	
Cs(H ₂ O) ⁺		2,257	
Cs(H ₂ O) ₄ ⁺		3,162	

(Fonte: O autor).

Com base nos raios dos sítios tetraédricos e octaédricos do metal-ligante, foi possível calcular a nível DFT as propriedades estruturais e eletrônicas para propostos fullerenos dopados com metais alcalinos solvatados por moléculas de H₂O, NH₃ e CH₃NH₂. A Tabela 4 apresenta as propriedades obtidas para os propostos fulleretos solvatados.

Tabela 4 – Propriedades estruturais e eletrônicas calculadas (DFT) para propostos fulleretos solvatados.

Fulleretos solvatados	$\Sigma\Delta$ (eV)	Σr (Å)	ΣX (eV)	ΣI (eV)	ΣA (eV)
(NH ₃)Na ₂ KC ₆₀	4,108	5,870	6,841	13,163	0,517
(CH ₃ NH ₂)Na ₂ KC ₆₀	4,262	6,830	6,693	13,071	0,315
(H ₂ O)Na ₂ KC ₆₀	4,040	5,296	6,995	13,343	0,647
(H ₂ O) ₄ Na ₂ KC ₆₀	2,990	7,446	4,791	10,267	0,685
(NH ₃)Na ₂ RbC ₆₀	3,984	6,02	6,752	12,999	0,502
(NH ₃) ₄ Na ₂ RbC ₆₀	2,854	8,408	4,540	9,733	0,656
(CH ₃ NH ₂)Na ₂ RbC ₆₀	4,138	6,980	6,604	12,907	0,300
(H ₂ O)Na ₂ RbC ₆₀	3,916	5,446	6,906	13,179	0,632
(H ₂ O) ₄ Na ₂ RbC ₆₀	2,866	7,596	4,702	10,103	0,700
(NH ₃)Na ₂ CsC ₆₀	3,863	6,230	6,603	12,716	0,487
(NH ₃) ₄ Na ₂ CsC ₆₀	4,990	7,090	6,620	12,040	1,900
(CH ₃ NH ₂)Na ₂ CsC ₆₀	4,017	7,190	6,455	12,624	0,285
(H ₂ O)Na ₂ CsC ₆₀	3,795	5,656	6,757	12,896	0,617
(H ₂ O) ₄ Na ₂ CsC ₆₀	2,745	7,806	4,553	9,820	0,715
(NH ₃)Na ₃ C ₆₀	4,191	6,810	6,630	13,233	0,024
(CH ₃ NH ₂)Na ₃ C ₆₀	4,422	8,250	6,408	13,095	0,279
(H ₂ O)Na ₃ C ₆₀	4,920	7,110	6,601	12,021	1,865
(H ₂ O) ₄ Na ₃ C ₆₀	3,020	8,510	6,101	10,970	1,365
(NH ₃)K ₃ C ₆₀	5,393	6,810	6,930	12,347	1,940
(NH ₃) ₄ K ₃ C ₆₀	2,049	8,859	4,584	8,718	0,450
(CH ₃ NH ₂)K ₃ C ₆₀	5,678	4,260	6,802	12,994	1,966
(H ₂ O)K ₃ C ₆₀	3,243	4,875	6,336	11,706	0,963
(H ₂ O) ₄ K ₃ C ₆₀	2,085	9,324	4,743	9,003	0,483
(NH ₃)K ₂ RbC ₆₀	3,416	5,890	6,512	11,933	1,090
(NH ₃) ₄ K ₂ RbC ₆₀	2,556	7,386	5,388	9,989	0,786
(CH ₃ NH ₂)K ₂ RbC ₆₀	3,510	6,844	6,400	11,873	0,926
(H ₂ O)K ₂ RbC ₆₀	3,352	4,730	6,556	11,981	1,128
(H ₂ O) ₄ K ₂ RbC ₆₀	2,580	7,696	5,494	10,179	0,808
(NH ₃)K ₂ CsC ₆₀	3,295	6,100	6,363	11,650	1,075
(NH ₃) ₄ K ₂ CsC ₆₀	2,435	7,596	5,239	9,706	0,771
(CH ₃ NH ₂)K ₂ CsC ₆₀	3,389	7,054	6,251	11,590	0,911
(H ₂ O)K ₂ CsC ₆₀	3,231	4,940	6,407	11,698	1,113
(H ₂ O) ₄ K ₂ CsC ₆₀	2,459	7,906	5,345	9,896	0,793
(NH ₃)Rb ₂ KC ₆₀	3,430	4,018	6,351	11,885	0,817
(NH ₃) ₄ Rb ₂ KC ₆₀	2,830	7,650	4,791	9,691	0,109
(CH ₃ NH ₂)Rb ₂ KC ₆₀	3,498	6,706	6,275	11,835	0,713
(H ₂ O)Rb ₂ KC ₆₀	3,390	5,596	6,377	11,911	0,843
(H ₂ O) ₄ Rb ₂ KC ₆₀	2,826	7,484	4,973	9,979	0,033
(NH ₃)Rb ₃ C ₆₀	3,174	4,032	5,895	11,316	0,474
(NH ₃) ₄ Rb ₃ C ₆₀	2,274	9,480	3,555	8,025	0,915
(CH ₃ NH ₂)Rb ₃ C ₆₀	3,276	8,064	5,781	11,241	0,318
(H ₂ O)Rb ₃ C ₆₀	3,114	6,399	5,934	11,355	0,513
(H ₂ O) ₄ Rb ₃ C ₆₀	3,966	8,371	5,995	10,710	1,195
(NH ₃)Rb ₂ CsC ₆₀	3,185	4,378	6,113	11,438	0,787
(NH ₃) ₄ Rb ₂ CsC ₆₀	2,585	8,010	4,553	9,244	0,139
(CH ₃ NH ₂)Rb ₂ CsC ₆₀	3,253	7,066	6,037	11,388	0,683
(H ₂ O)Rb ₂ CsC ₆₀	3,145	5,956	6,139	11,464	0,813
(H ₂ O) ₄ Rb ₂ CsC ₆₀	2,581	7,844	4,735	9,532	0,063
(NH ₃)Cs ₂ RbC ₆₀	3,074	6,646	6,248	11,301	1,194
(NH ₃) ₄ Cs ₂ RbC ₆₀	2,462	9,324	5,376	9,745	1,004
(CH ₃ NH ₂)Cs ₂ RbC ₆₀	3,134	7,606	6,162	11,247	1,074
(H ₂ O)Cs ₂ RbC ₆₀	3,034	5,994	6,268	11,317	1,216
(H ₂ O) ₄ Cs ₂ RbC ₆₀	2,482	7,804	5,434	9,859	1,008
(NH ₃)Cs ₃ C ₆₀	2,826	7,749	5,874	10,686	1,062
(NH ₃) ₄ Cs ₃ C ₆₀	1,908	11,766	4,566	8,352	0,777
(CH ₃ NH ₂)Cs ₃ C ₆₀	2,916	9,189	5,745	10,605	0,882
(H ₂ O)Cs ₃ C ₆₀	2,766	6,771	5,904	10,710	1,095
(H ₂ O) ₄ Cs ₃ C ₆₀	1,938	9,486	4,653	8,523	0,783

(Fonte: O autor).

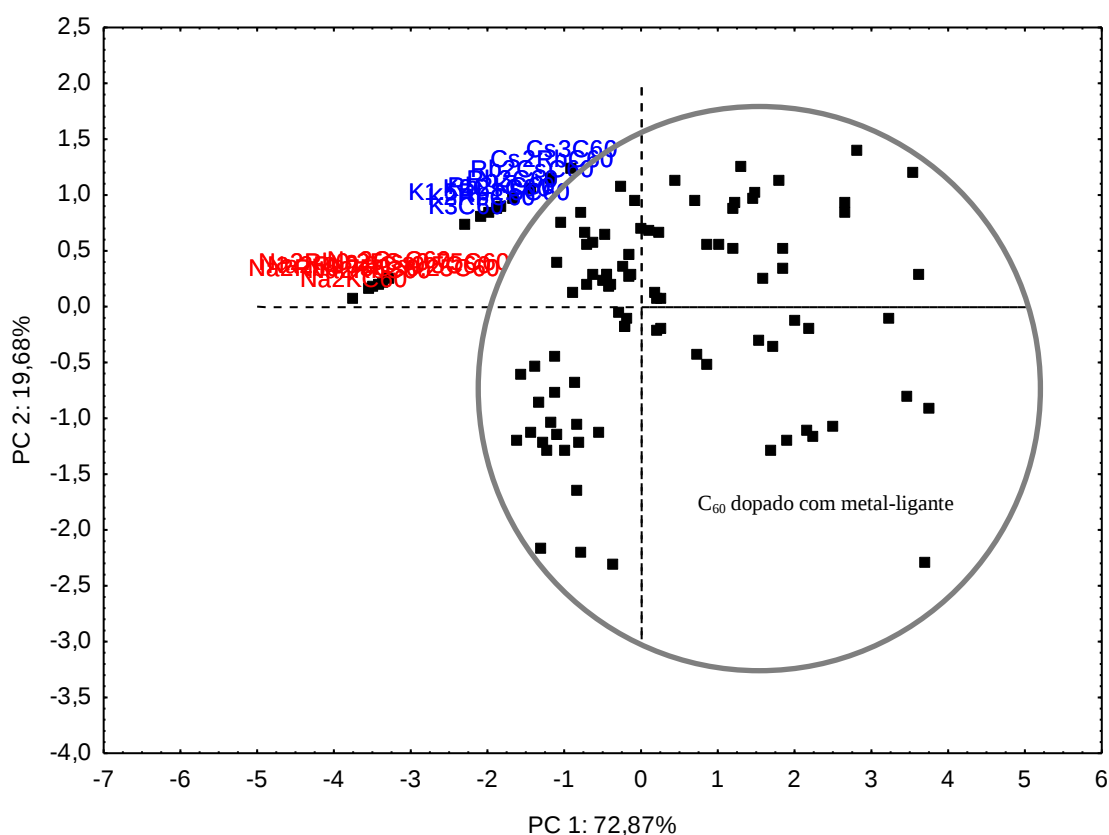
Com base nos dados obtidos realizou-se a PCA com inclusão dos propostos fulleretos solvatados. As equações 32 e 33 são da PCA realizada com os dados da Tabela 2 e Tabela 4, no qual mostram a contribuição das propriedades na PC1 e na PC2, respectivamente.

$$PC1 = -0,890 \sum \Delta + 0,880 \sum r - 0,655 \sum A - 0,959 I \quad (32)$$

$$PC2 = -0,427 \sum \Delta - 0,161 \sum r + 0,721 \sum A - 0,244 I \quad (33)$$

Nessa análise, as quatro propriedades (Δ , A , I e r) tiveram pesos significativos na PC1. No entanto as propriedades que mais influenciaram na separação dos grupos e na temperatura crítica dos supercondutores foram I e Δ , já que apresentaram maior contribuição na PC1. Uma análise gráfica dos *scores* (Figura 22) sugere que a PC1 contribui mais efetivamente para a separação dos materiais supercondutores. A PC1 apresentou 72,87% da variância total enquanto que a PC2 apresentou 19,68%.

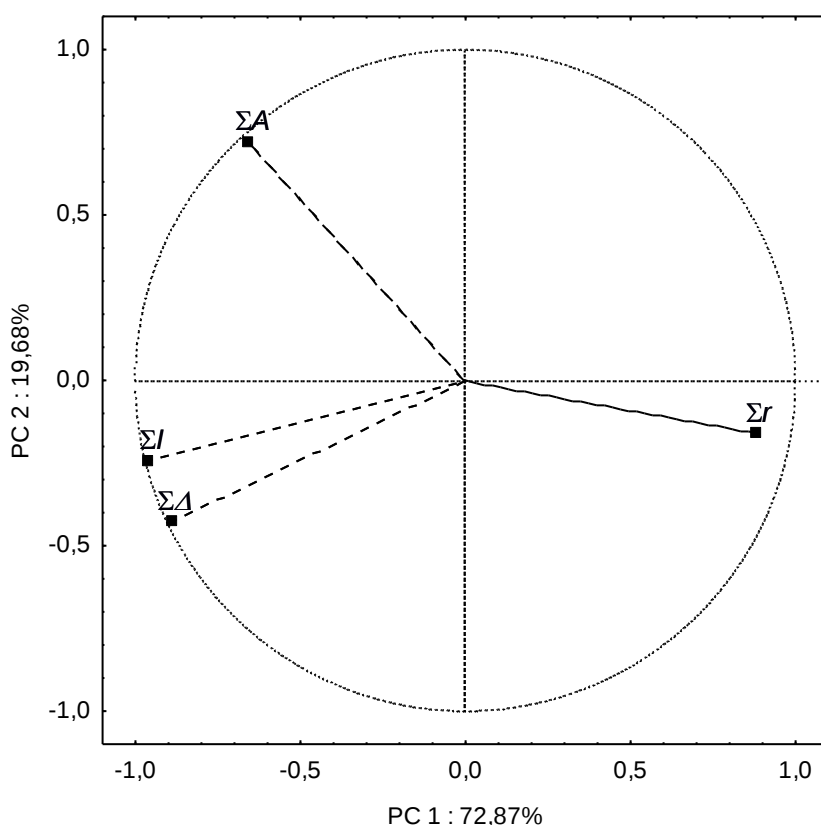
Figura 22 – Scores: PCA dos propostos fulleretos solvatados.



(Fonte: O autor).

A Figura 22 deixa claro que quando se expande a rede do fulerenos dopados com metais alcalinos coordenados com ligantes, todos (que se encontram no grande círculo) se deslocam a direita da PC1, enquanto que os fulleretos supercondutores do conjunto treino (em vermelho e azul) todos estão deslocados a valores negativos da PC1. Uma análise gráfica (Figura 23) dos *loadings* (pesos) permite verificar que boa parte da expansão desses fulleretos supercondutores apresentam altos valores para r e baixos valores para Δ , A e I , o que é coerente, pois ao expandir a rede e modificar sua estrutura eletrônica adquirem uma grande importância no transporte de carga e aumento da T_C (> 35 K). Daí a importância de se utilizar modelos matemáticos via QSPR desenvolvidos através da MLR para prever a T_C dos propostos fulleretos solvatados.

Figura 23 – *Loadings* (pesos) para PC1 e PC2 dos propostos fulleretos solvatados.



(Fonte: O autor).

No gráfico da Figura 23 verifica-se que as propriedades Δ , A e I apresentam uma correlação inversa com o raio iônico. Ou seja, para os compostos supercondutores que

apresentam maior valor para o raio iônico com a expansão da sua rede, exibirão valores baixos para gap de energia, energia de ionização e afinidade eletrônica.

4.3 QSPR DOS ÁTOMOS NOS FULERETOS A_2BC_{60} E A_3C_{60}

Foi possível realizar a QSPR a partir da Tabela 2, que apresenta as propriedades atômicas calculadas para um conjunto treino de fuleretos supercondutores e que possuem o parâmetro de rede e T_C caracterizados experimentalmente. A Tabela 5 apresenta as correlações entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes experimentais ρ e a . Todas as propriedades apresentaram valores altos de correlação com a propriedade experimental ρ (que mostra uma relação direta com a T_C e a experimental).

Tabela 5 – Matriz de correlação entre as variáveis independentes com ρ e a .

	ρ_{exp}	$a_{exp.} (\text{\AA})$
$\sum\Delta$ (eV)	-0,9894	-0,9373
$\sum r$ (Å)	0,9893	0,9728
$\sum A$ (eV)	-0,9909	-0,9444
$\sum I$ (eV)	-0,9888	-0,9435

(Fonte: O autor).

Observa-se que a propriedade $\sum r$ apresentou uma alta correlação positiva. Ou seja, para um fulereno supercondutor, à medida que $\sum r$ aumenta, a propriedade ρ experimental também aumenta, proporcional a temperatura crítica. Já no caso de $\sum\Delta$, $\sum A$ e $\sum I$ as correlações são negativas indicando uma relação inversa com a temperatura crítica. Como $\sum r$ apresentou uma alta correlação positiva com a , o raio iônico proporcional ao parâmetro de rede leva uma expansão da rede e a temperatura crítica aumenta.

Cerca de 50 modelos QSPR foram testados para o cálculo de ρ da equação 10 envolvendo várias propriedades, porém procuramos selecionar as mais utilizadas e que descrevem melhor o mecanismo da supercondutividade (tomando como referência estudos anteriores que realizam relações com a temperatura crítica e propriedades mais conhecidas dos átomos). No entanto, em nossos estudos, a temperatura crítica foi calculada usando o parâmetro de rede (a), a primeira exergia de excitação (Δ), a afinidade eletrônica (A), a energia de ionização (I) e o raio iônico (r) dos metais A e B, conforme descrito pela equação QSPR:

$$\rho = b_0 - \frac{b_1}{a} \left(\frac{\Sigma \Delta}{\Sigma r} \right)^2 - b_2 \left(\frac{\Sigma I + \Sigma A}{2} \right)^2 \quad (34)$$

em que $b_0 = 1,5175$, $b_1 = 1,2815$ e $b_2 = 0,0160$. A equação 34 acima descreve uma hipersuperfície de cinco variáveis, com dependências quadráticas e inversas, demonstrando uma relação complexa entre as propriedades selecionadas e a temperatura crítica. A previsão de uma propriedade tão complexa como ρ não é tão simples, mas os resultados estatísticos são bastante confiáveis, com $R = 0,990$, $R^2 = 0,979$, $s = 0,03$, $F(2,12) = 284,35$. O teste de validação (R , $R^2 \sim 1$, $s < 0,05$, $F(2,12) > 3,89$) apresentou confiança entre 95-99%. A validação cruzada indicou que o modelo é altamente previsível e estatisticamente significativo.

O segundo termo no lado direito da equação 34 envolve duas variáveis estruturais, o parâmetro de rede do cristal e os raios iônicos dos metais, combinados com a primeira energia de excitação eletrônica dos metais. A dependência das variáveis a e r mostra corretamente que a T_C aumenta à medida que a rede cristalina é expandida (ZHOU *et al.*, 1993). É interessante observar que a dependência quadrática com o inverso de r ($\Sigma \Delta / \Sigma r$) se assemelha ao potencial do oscilador harmônico, que tem sido usado para descrever o acoplamento elétron-fônon em supercondutores metálicos (PAULING, 1968; TAKABAYASHI; PRASSIDES, 2016; CAPONE *et al.*, 2009). Pela equação a T_C aumenta quando $\Sigma \Delta$ diminui, o que é coerente, pois a redução desta propriedade favorece a transferência de elétrons. Logo, o termo $\Sigma \Delta$ dividido pelo raio iônico (Σr) e pelo parâmetro de rede (a), mostra corretamente que a expansão da rede leva a uma T_C mais alta.

Por outro lado, o último termo depende apenas das propriedades eletrônicas dos metais, demonstrando sua importância para o estado supercondutor. A relação com a eletronegatividade de Mulliken do metal, $X = (I + A) / 2$, está de acordo com as ideias de Pauling sobre o transporte de carga desses materiais (PAULING, 1991). Consequentemente, a direção e a quantidade de transferência de elétrons no K_3C_{60} são determinadas em grande parte pela diferença na eletronegatividade dos dois elementos. Para K e C, a diferença de eletronegatividade é 1,7, correspondendo a 50% do caráter iônico. Por outro lado, a diferença de eletronegatividade entre Na e C é 1,6, que corresponde a um caráter iônico abaixo de 50%, indicando que não deve ocorrer transferência de elétrons entre Na e C, e com explicação para o Na_3C_{60} que não é um supercondutor. No entanto, uma alternativa para aumentar a diferença de eletronegatividade com o C é a solvatação do metal. Ao utilizar metais solvatados

(complexos) com menor eletronegatividade, o caráter iônico pode ser aumentado, favorecendo a transferência de elétrons para o C_{60} (PAULING, 1991). Nesta Tese foram analisados os metais mono- ou tetra-coordenados com amônia, metilamina e água. O volume dos complexos não pode exceder o volume do sítio octaédrico do cristal C_{60} . Amônia e metilamina foram selecionadas porque há dados experimentais para comparar com os valores calculados da temperatura crítica. A água foi incluída porque é uma base mais fraca e forma um complexo metálico de menor volume.

Hetfleisch *et al.* (2015) realizaram uma regressão linear da T_C com a energia de ionização dos metais (de acordo com a equação representada na Figura 9) para os fuleritos em temperaturas críticas de até 40 K (HETFLEISCH *et al.*, 2015) e demonstraram uma correlação direta entre a soma das primeiras energias de ionização dos três átomos alcalinos nos supercondutores A_3C_{60} e suas correspondentes temperaturas críticas. A dependência da temperatura crítica com energia de ionização também aparece nas análises estudadas, mas de acordo com a nossa equação 35:

$$T_C = 120e^{-\frac{1}{b_0 - \frac{b_1}{a} \left(\frac{\sum \Delta}{\sum r} \right)^2 - b_2 \left(\frac{\sum I + \sum A}{2} \right)^2}} \quad (35)$$

segue um comportamento exponencial, indicando que a análise de Hetfleisch *et al.* (2015) corresponde a uma região limitada da curva T_C versus I . As variáveis utilizadas na análise QSPR estão relacionadas às propriedades do fônon, tais como frequências do fônon e o acoplamento elétron-fônon. O acoplamento elétron-fônon será maior quanto maior for o caráter iônico, que é inversamente proporcional à energia de ionização, afinidade eletrônica e a primeira energia de excitação. Por sua vez, a interação de Coulomb aumenta com o raio iônico do metal. O parâmetro de rede segue a mesma tendência que o raio iônico. Embora exista uma estimativa dos parâmetros U de Hubbard por primeiros princípios (LARSSON, 2015), a combinação de propriedades na Tabela 2 pode explicar a dependência de Hubbard U . De acordo com Larsson (LARSSON, 2015), o parâmetro Hubbard refere-se à energia de ionização, afinidade eletrônica e distância entre os sítios da rede como $U = I - A - (1/R)$. Por outro lado, Capone *et al.* (2009) conectaram a influência do parâmetro de rede com a relação U/W (CAPONE *et al.*, 2009). A equação QSPR obtida para o parâmetro de rede é:

$$a = b_0' + b_1' \sum r + b_2' \left(\frac{\sum I + \sum A}{2} \right)^2 \quad (36)$$

em que $b_0' = 10,8093$, $b_1' = 0,5987$ e $b_2' = 0,0193$. O parâmetro de rede, obtido usando o mesmo conjunto treino de fuleretos supercondutores, é determinado principalmente pela distância C_{60} - C_{60} e aumenta com o raio iônico (r) e a eletronegatividade (X) do metal. Como esperado, o parâmetro de rede depende diretamente com o raio iônico do metal, mas também revela uma relação com a eletronegatividade de Mülliken dos metais, expressa no terceiro termo do lado direito da equação 36. Assim, para um metal com menor eletronegatividade, o caráter iônico da ligação entre o C_{60} e o metal será aumentado. Por exemplo, o potássio, maior que o sódio e com menor eletronegatividade, expande o parâmetro de rede e aumenta ainda mais o caráter iônico das ligações químicas em relação ao sódio, o que leva o K_3C_{60} ao estado supercondutor.

A Tabela 6 mostra os valores experimentais e os valores calculados obtidos com o modelo estatístico construído. A tabela mostra uma boa concordância da T_C e parâmetro de rede calculado em comparação com os dados experimentais disponíveis para os fuleretos.

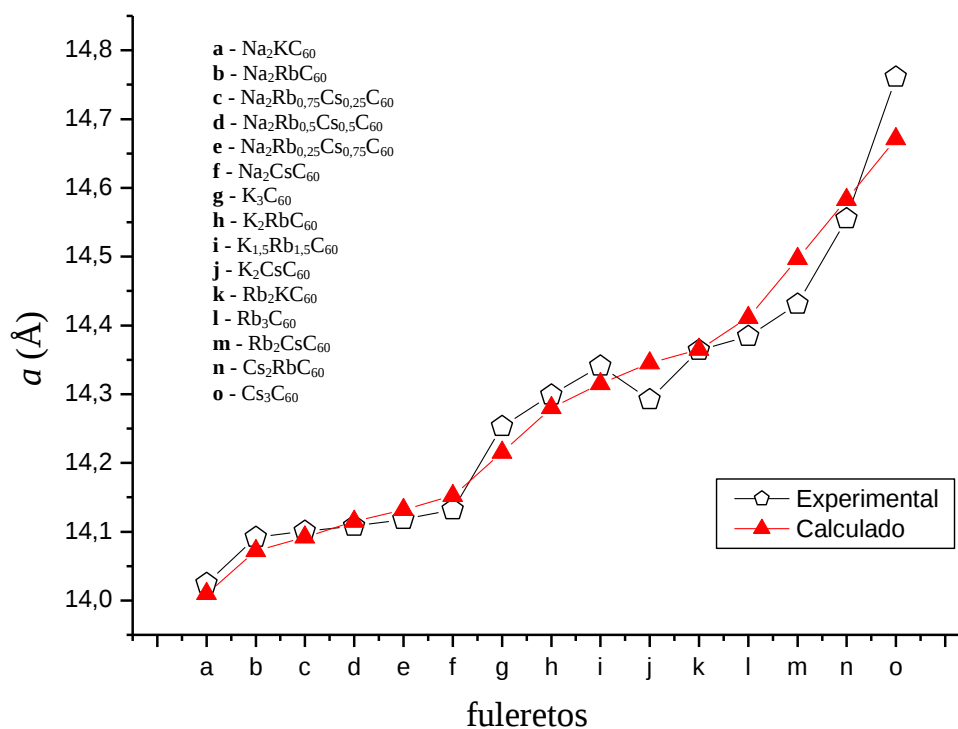
Tabela 6 – Temperatura crítica e parâmetro de rede experimental e calculado para o conjunto treino de fuleretos.

<i>Conjunto treino</i> Fuleretos	a calc. (Å)	a exp. (Å)	T_C calc. (K)	T_C exp. (K)	ρ calc.	ρ exp.
Na_2KC_{60}	14,010	14,025	2,6	2,5	0,262	0,258
Na_2RbC_{60}	14,072	14,092	4,9	3,5	0,313	0,283
$Na_2Rb_{0,75}Cs_{0,25}C_{60}$	14,092	14,101	5,8	5,2	0,330	0,319
$Na_2Rb_{0,5}Cs_{0,5}C_{60}$	14,115	14,108	6,7	8,4	0,347	0,376
$Na_2Rb_{0,25}Cs_{0,75}C_{60}$	14,132	14,118	7,6	9,4	0,363	0,393
Na_2CsC_{60}	14,152	14,132	8,6	10,5	0,379	0,410
K_3C_{60}	14,215	14,253	21,6	19,3	0,583	0,547
K_2RbC_{60}	14,280	14,299	23,7	21,8	0,616	0,586
$K_{1,5}Rb_{1,5}C_{60}$	14,315	14,341	24,6	22,2	0,631	0,593
K_2CsC_{60}	14,345	14,292	25,5	24	0,646	0,621
Rb_2KC_{60}	14,365	14,364	26,5	26,4	0,662	0,660
Rb_3C_{60}	14,411	14,384	27,3	29	0,675	0,704
Rb_2CsC_{60}	14,497	14,431	29,8	31	0,717	0,739
Cs_2RbC_{60}	14,583	14,555	32,0	33	0,757	0,775
Cs_3C_{60}	14,671	14,761	34,1	35	0,795	0,812

(Fonte: O autor).

A Tabela 6 mostra uma boa concordância entre os parâmetros de rede e T_C calculados e seus valores experimentais. A Figura 24 representa o parâmetro de rede calculado comparado com dados experimentais para o conjunto treino de fulleretos.

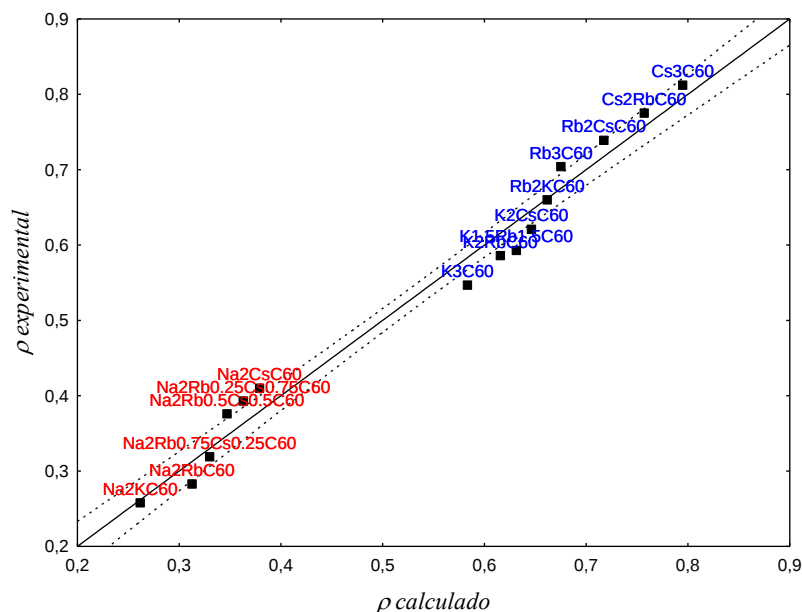
Figura 24 – Parâmetro de rede experimental e calculado para o conjunto treino de fulleretos.



(Fonte: O autor).

É observado na Figura 24 que parâmetro de rede calculado apresenta uma boa concordância quando comparado com os dados experimentais para um conjunto treino de fulleretos. É importante também a avaliação do gráfico de valores experimentais *versus* valores calculados para ρ , que deve apresentar pontos bem alinhados em relação à reta de regressão para modelos bem ajustados. A Figura 25 mostra o gráfico obtido com o modelo matemático, que utilizou as propriedades Δ , A , I , r e a . Nesta figura se percebe que todos os pontos estão próximos da reta de regressão, isso indica que os valores calculados e experimentais para ρ estão em boa concordância, o que se espera para um modelo bem ajustado a um nível de 95% de confiança.

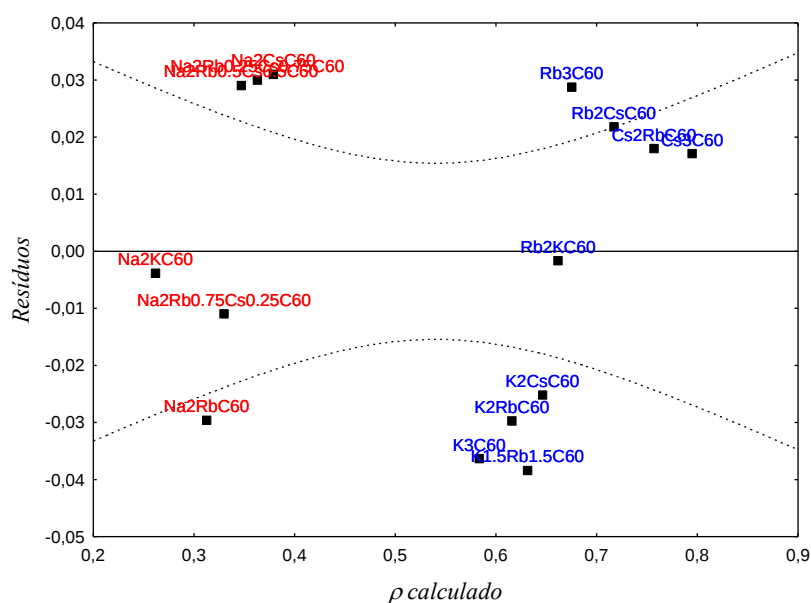
Figura 25 – Valor experimental *versus* valor calculado para ρ obtido com o modelo matemático.



(Fonte: O autor).

Já o gráfico dos resíduos deve apresentar pontos dispersos aleatoriamente ao redor do zero (linha horizontal do gráfico). A Figura 26 apresenta a dispersão dos resíduos em torno do zero. Nota-se que todos os fuleretos supercondutores possuem erros baixos e a dispersão dos pontos é aleatória, sugerindo que o modelo está bem ajustado.

Figura 26 – Análise residual para ρ calculado obtido com o modelo matemático.



(Fonte: O autor).

Na análise residual se observa que os fulleretos $\text{Rb}_2\text{KC}_{60}$ e $\text{Na}_2\text{KC}_{60}$ apresentaram erros mais baixos por causa da dispersão dos pontos que se localizam em torno do valor zero. A diferença da temperatura crítica experimental e calculada para esses fulleretos é de 0,1 K.

4.3.1 Previsão da T_C para os átomos isolados e solvatados nos fulleretos A_2BC_{60} e A_3C_{60}

Na amoniação de $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ ($a = 14,132 \text{ \AA}$) para formar $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, ($a = 14,473 \text{ \AA}$), a coordenação entre o NH_3 e o íon metálico reduz a eletronegatividade do complexo formado, de modo que os elétrons estarão mais disponíveis para condução elétrica. A amônia, uma molécula nucleofílica forte, favorece o transporte de carga entre o metal e o C_{60} . Nesta Tese, foi realizada tanto a intercalação de moléculas que formam o complexo com um ligante coordenado ao metal, assim também como quatro ligantes coordenados ao metal formando complexos tetraédricos. A Tabela 7 é apresentada os seguintes complexos utilizados na expansão dos fulleretos A_2BC_{60} e A_3C_{60} , com dopagem de quatro ligantes coordenado ao metal (ML_4^+) e de um ligante coordenado ao metal (ML^+). O “A” pode ser substituído por ML_4^+ ou ML^+ .

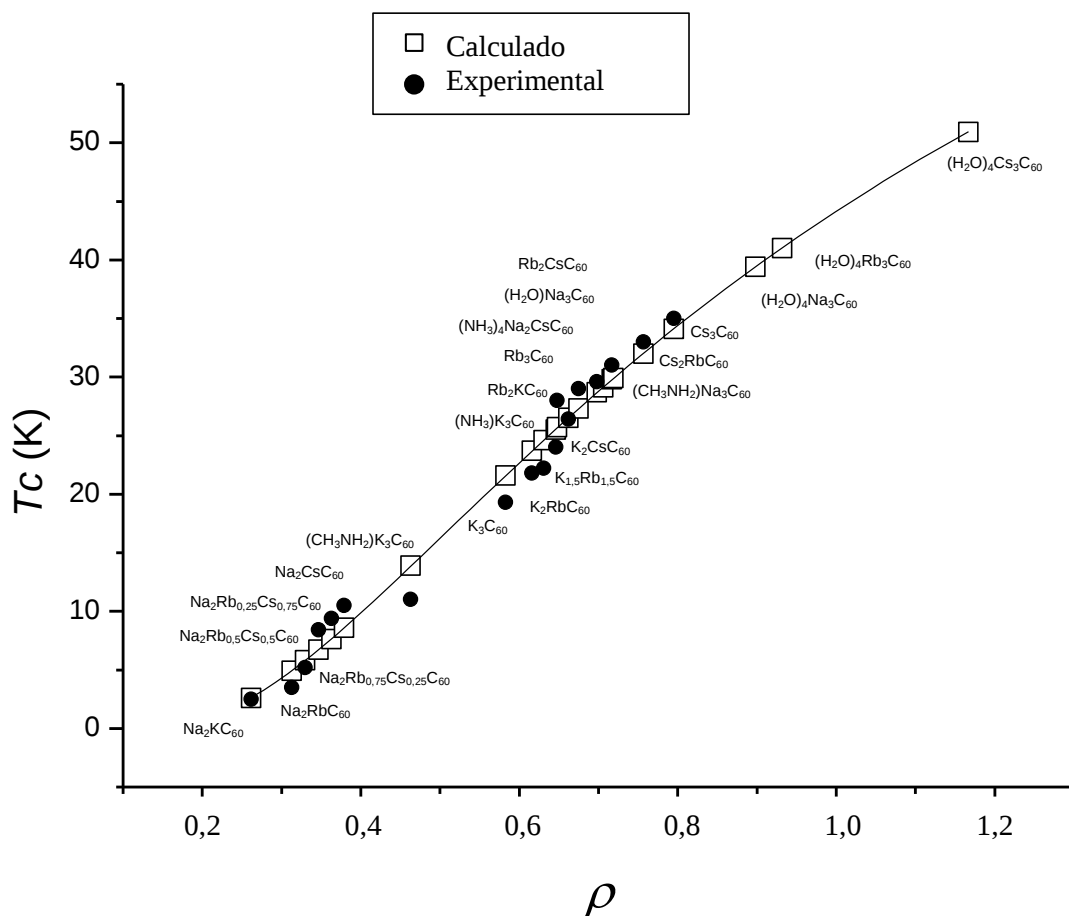
Tabela 7 – Complexos utilizados na expansão dos fulleretos.

(ML_4)⁺	$\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$; $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ $\text{K}(\text{NH}_3)_4^+$; $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ $\text{Rb}(\text{NH}_3)_4^+$; $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_4^+$
(ML)⁺	$\text{Na}(\text{NH}_3)^+$; $\text{Na}(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$; $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$ $\text{K}(\text{NH}_3)^+$; $\text{K}(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$; $\text{K}(\text{H}_2\text{O})^+$ $\text{Rb}(\text{NH}_3)^+$; $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$; $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})^+$ $\text{Cs}(\text{NH}_3)^+$; $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$; $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})^+$

(Fonte: O autor).

É importante destacar que os ligantes estudados aqui nesta Tese obedeceram à regra do tamanho da cavidade no sítio octaédrico do fullereno supercondutor. A Figura 27 mostra a T_C calculada comparada com dados experimentais para os fulleretos já sintetizados e para alguns compostos solvatados aqui propostos.

Figura 27 – T_C experimental e calculada para um conjunto treino de fulleretos e propostos supercondutores fulleretos solvatados.



(Fonte: O autor).

A temperatura crítica calculada de $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ (28,7 K), $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (13,9 K) e $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (25,7 K) está de acordo com o valor experimental disponível, 29,6 K (ZHOU *et al.*, 1993), 11 K (ARCON *et al.*, 2008) e 28 K (ROSSEINSKY *et al.*, 1993), respectivamente. Observa-se que esses compostos não foram incluídos no conjunto treino, indicando a confiabilidade do modelo desenvolvido para predição da T_C . Enquanto que utilizando a equação de Hetfleisch *et al.* (2015), o valor calculado para a T_C dos fulleretos solvatados é de 39,1 K para $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (28,9 K) e $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (21,6 K).

Na amoniação do $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ ($a = 14,152 \text{ \AA}$) que forma $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, ($a = 14,473 \text{ \AA}$), não ocorre somente a expansão da rede, mas também a diferença de eletronegatividade com C_{60} aumenta com a formação do complexo tetra-coordenado $(\text{NH}_3)_4\text{Na}^+$, que possui uma menor eletronegatividade (2,21 eV) e um raio maior (3,46 $\text{\AA}$) em comparação com o íon

metálico isolado (2,84 eV e 0,95 Å, respectivamente). Essas modificações nas propriedades estruturais e eletrônicas são responsáveis por aumentar em torno de 20 K a temperatura crítica.

No $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$, a eletronegatividade do complexo é de 2,31 eV, e o raio do íon K^+ monocoordenado, $(\text{NH}_3)\text{K}^+$, é de 2,21 Å, de modo que o menor volume e aumento da eletronegatividade do complexo, quando comparado ao $(\text{NH}_3)_4\text{Na}^+$ (3,46 Å e 2,21 eV, respectivamente), diminui a temperatura crítica do $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (28 K), mas que permanece próxima a temperatura do $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ (29,6 K).

Em $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$, esperava-se que o íon $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}^+$, com maior volume (2,68 Å) e menor eletronegatividade (2,27 eV) quando comparado ao $(\text{NH}_3)\text{K}^+$ (2,21 Å e 2,31 eV, respectivamente), aumentasse a temperatura crítica, no entanto, foi reduzido para 11 K (ARCON *et al.*, 2008; GANIN *et al.*, 2006). Neste caso, a diferença no nível de expansão anisotrópica no cristal deve ser o efeito principal (ARCON *et al.*, 2008). Este efeito da expansão anisotrópica pôde ser verificado quando se calculou suas temperaturas críticas para $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (25,7 K) e $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$ (13,9 K).

Os compostos solvatados mostrados na Figura 27 têm uma T_C bastante diferente comparado aos compostos puros. Alguns fulleretos solvatados atingem cerca de 50 K, no qual dependem do volume e da eletronegatividade do complexo metal-ligante. Na estrutura cristalina dos fulleretos supercondutores, os resultados em destaques são para aqueles no qual se utilizam metais intercalados por moléculas de água, que têm uma eletronegatividade menor, comparado à amônia e metilamina.

Utilizando a equação de Hetfleisch *et al.* (2015), o valor calculado para a T_C do Na_3C_{60} é de 5,9 K. Enquanto que nosso modelo prever que o Na_3C_{60} não é um supercondutor ($T_C = 0$ K), mas quando o sódio é combinado com H_2O em $(\text{H}_2\text{O})\text{Na}_3\text{C}_{60}$ ($a = 15,906$ Å), a temperatura crítica calculada é 29,1 K, tornando-se um supercondutor. Mesmo se este valor for superestimado como resultado de alguma distorção na rede cristalina, já é um resultado promissor. No caso da formação do complexo tetra-coordenado, quando ocorre uma expansão mais simétrica da rede cristalina, a temperatura crítica da $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_3\text{C}_{60}$ ($a = 16,545$ Å) sobe para 39,4 K. Para o complexo tetra-coordenado $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Rb}_3\text{C}_{60}$, a temperatura crítica aumenta para 41 K. Em um caso ainda mais expressivo, quando H_2O é combinado com Cs^+ em $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_3\text{C}_{60}$, a temperatura crítica sobe para 50,9 K. O complexo tetraédrico $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}^+$ tem um menor eletronegatividade (1,55 eV), em comparação com o íon Cs^+ (2,18 eV), e um volume muito grande (3,16 Å). Para todos esses compostos há expansão da rede e aumento na

diferença de eletronegatividade entre os complexos de metais alcalinos e o C_{60} , o que pode explicar altas temperaturas críticas. Logo, a T_C pode ser influenciada por alguns fatores como: eletronegatividade do complexo (metal-ligante); natureza do ligante em relação a sua força nucleofílica; volume do complexo; diferença de eletronegatividade do complexo ao C_{60} ; e o número de coordenações do ligante ao metal.

No entanto, seria interessante calcular a estrutura eletrônica e o espectro de fônons desses compostos hidratados para identificar diferenças em relação ao A_3C_{60} . Esforços nessa direção estão em andamento. A ocorrência da supercondutividade nas estruturas hiperexpandidas pode exigir altas pressões para estabilizar o sistema. Por exemplo, o $(NH_3)K_3C_{60}$ não exibe nenhuma supercondutividade à pressão ambiente, mas a supercondutividade pode ser induzida pelo aumento da pressão hidrostática a uma temperatura de 28 K. Outra situação semelhante ocorre com Cs_3C_{60} , onde a pressões normais este composto é considerado isolante devido a forte interação de Coulomb, enquanto que em altas pressões a supercondutividade é observada com uma T_C máxima de 35 K. Além da previsão da temperatura crítica, o modelo desenvolvido nesta Tese permite calcular o parâmetro de rede, que pode ser necessário na determinação da pressão exercida para alcançar o estado supercondutor.

Estimulado pelos resultados obtidos com QSPR utilizando propriedades dos metais alcalinos, resolveu-se ampliar o estudo QSPR incluindo modelos de cluster que representam os cristais fulleretos. O novo modelo estatístico aqui desenvolvido será apresentado na próxima seção.

4.4 QSPR DOS CLUSTERS E ÁTOMOS NOS FULLERETOS A_2BC_{60} E A_3C_{60}

A Tabela 8 apresenta as propriedades estruturais e eletrônicas calculadas a nível DFT para os metais alcalinos isolados e para os modelos de cluster que representam os cristais fulleretos que possuem o parâmetro de rede e a T_C caracterizados experimentalmente. O *gap* HOMO-LUMO e o volume do cristal são representados por Δ^* e V , respectivamente. As outras propriedades definidas como energia de ionização (I), afinidade eletrônica (A) foram obtidos através do somatório (Σ) para os três átomos alcalinos em supercondutores. O parâmetro de rede (a) e a T_C calculada foram obtidos por meio de novas análises QSPR utilizando as propriedades descritas. Os complexos de cristais fulleretos solvatados por moléculas de amônia, metilamina e água, que não foram incluídas no conjunto treino para

análises QSPR, também são adicionados na Tabela 8. A tabela mostra uma boa concordância da T_C e parâmetro de rede calculado em comparação com os dados experimentais disponíveis para os modelos de cluster que representam os cristais de fulleretos supercondutores.

Tabela 8 – Propriedades calculadas a nível DFT para os cristais fulleretos e metais alcalinos. O *gap* HOMO-LUMO (Δ^*) e volume (V) dos cristais fulleretos, soma da energia de ionização (I) e afinidade eletrônica (A) de metais alcalinos, parâmetro de rede e T_C caracterizados experimentalmente, propriedades estas usadas na QSPR para cálculo do parâmetro de rede e temperatura crítica.

Clusters	Δ^* cluster (eV)	V cluster (Å ³)	ΣI metal (eV)	ΣA metal (eV)	$a_{calc.}$ (Å)	$a_{exp.}$ (Å)	T_c calc. (K)	T_c exp. (K)
Conjunto treino								
(C ₆₀) ₁₄	1,200	416,234	-	-	-	14,170	-	-
Na ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,705	437,232	15,417	1,644	13,922	14,191	0,0	-
Na ₁₄ K ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,647	495,530	14,619	1,597	14,006	14,025	2,3	2,5
Na ₁₄ Rb ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,631	518,542	14,455	1,582	14,068	14,092	4,4	3,5
Na ₁₄ Cs ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,614	550,759	14,172	1,567	14,148	14,132	8,0	10,5
K ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,533	612,125	13,023	1,503	14,197	14,253	21,3	19,3
K ₁₄ Rb ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,516	635,137	12,859	1,488	14,263	14,299	23,4	21,8
K ₁₄ Cs ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,500	658,149	12,695	1,473	14,329	14,292	25,4	24
Rb ₁₄ K ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,499	667,354	12,576	1,473	14,348	14,364	26,5	26,4
Rb ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,482	681,161	12,531	1,458	14,395	14,384	27,3	29
Rb ₁₄ Cs ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,466	713,379	12,248	1,443	14,482	14,431	30,0	31
Cs ₁₄ Rb ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,450	745,596	11,965	1,428	14,569	14,555	32,5	33
Cs ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,433	777,813	11,682	1,413	14,658	14,761	34,9	35
Conjunto Teste								
(NH ₃) ₄ Na ₁₄ Cs ₇ (C ₆₀) ₁₄	0,581	801,066	12,040	1,900	14,879	14,473	31,0	29,6
(NH ₃)K ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,501	710,512	12,347	1,940	14,562	14,971	28,8	28,0
(CH ₃ NH ₂)K ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,995	730,102	12,994	1,966	14,751	15,205	13,5	11,0
(H ₂ O) ₄ Cs ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,302	890,282	8,523	0,783	14,650	-	53,7	-
(H ₂ O) ₄ Na ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,416	867,138	10,970	1,365	14,917	-	40,1	-
(NH ₃)Na ₂₁ (C ₆₀) ₁₄	0,475	690,505	13,233	0,024	14,323	-	21,8	-

(Fonte: O autor).

Utilizando agora modelos de cluster para os cristais fulleretos, novos modelos QSPR foram testados para o cálculo de ρ da equação 10. A temperatura crítica foi calculada usando o parâmetro de rede (a), o *gap* HOMO-LUMO (Δ^*) e o volume do cristal (V), assim também como a inclusão do somatório da energia de ionização (I) dos três metais alcalinos em supercondutores. O novo modelo QSPR levou a seguinte expressão:

$$\rho = b_0 - \frac{b_1}{a} \left(\frac{\Delta^*}{V} \right)^2 - b_2 \Sigma I \quad (37)$$

em que $b_0 = 2,3705$, $b_1 = 1728269,3628$ e $b_2 = 0,1305$. A equação 37 acima descreve uma hipersuperfície de quatro variáveis, uma com dependência linear e as outras com dependências quadráticas e inversas, demonstrando uma relação complexa entre as propriedades selecionadas e a temperatura crítica. Os resultados estatísticos são bastante confiáveis, com $R = 0,992$, $R^2 = 0,985$, $s = 0,03$, $F(2,8) = 257,27$. O teste de validação ($R, R^2 \sim 1$, $s < 0,05$, $F(2,8) > 4,46$) apresentou confiança entre 95-99%. A validação cruzada indicou que o modelo é altamente previsível e estatisticamente significativo. Observa-se que o novo modelo QSPR para os modelos de cluster apresentou uma melhor significância nos resultados estatísticos (com $R = 0,992$, $R^2 = 0,985$), em comparação ao modelo QSPR utilizando propriedades atômicas (com $R = 0,990$, $R^2 = 0,979$).

O segundo termo no lado direito da equação 37 envolve duas variáveis estruturais, o parâmetro de rede e o volume do cristal, combinados com o *gap* HOMO-LUMO do cristal. A dependência das variáveis a e V mostra corretamente que a T_C aumenta à medida que a rede cristalina é expandida (ZHOU, *et al.*, 1993). É interessante observar que a dependência quadrática com o inverso de V (Δ^*/V) se assemelha ao potencial do oscilador harmônico, que tem sido usado para descrever o acoplamento elétron-fônon em supercondutores metálicos (PAULING, 1968; PAULING, 1991; CAPONE, *et al.*, 2009). Pela equação a T_C aumenta quando Δ^* diminui, o que é coerente, pois a redução desta propriedade favorece a transferência de elétrons. Logo, o termo Δ^* dividido pelo volume (V) e pelo parâmetro de rede (a), mostra corretamente que a expansão da rede leva a uma T_C mais alta.

Por outro lado, o último termo depende apenas das propriedades eletrônicas dos metais, demonstrando sua importância para o estado supercondutor. Este último termo linear em ΣI contempla a análise de Hetfleisch *et al.* (2015) que relatam uma relação direta entre temperatura crítica com a soma das energias de ionização dos três átomos alcalinos em supercondutores do tipo A_3C_{60} e AB_2C_{60} (HETFLEISCH, 2015). A dependência da variável I que é inversamente proporcional a T_C também aparece nas análises aqui estudadas nesta Tese, mas de acordo com a nossa equação 38:

$$T_C = 120e^{-\frac{1}{b_0 - \frac{b_1}{a}\left(\frac{\Delta^*}{V}\right)^2 - b_2 \Sigma I}} \quad (38)$$

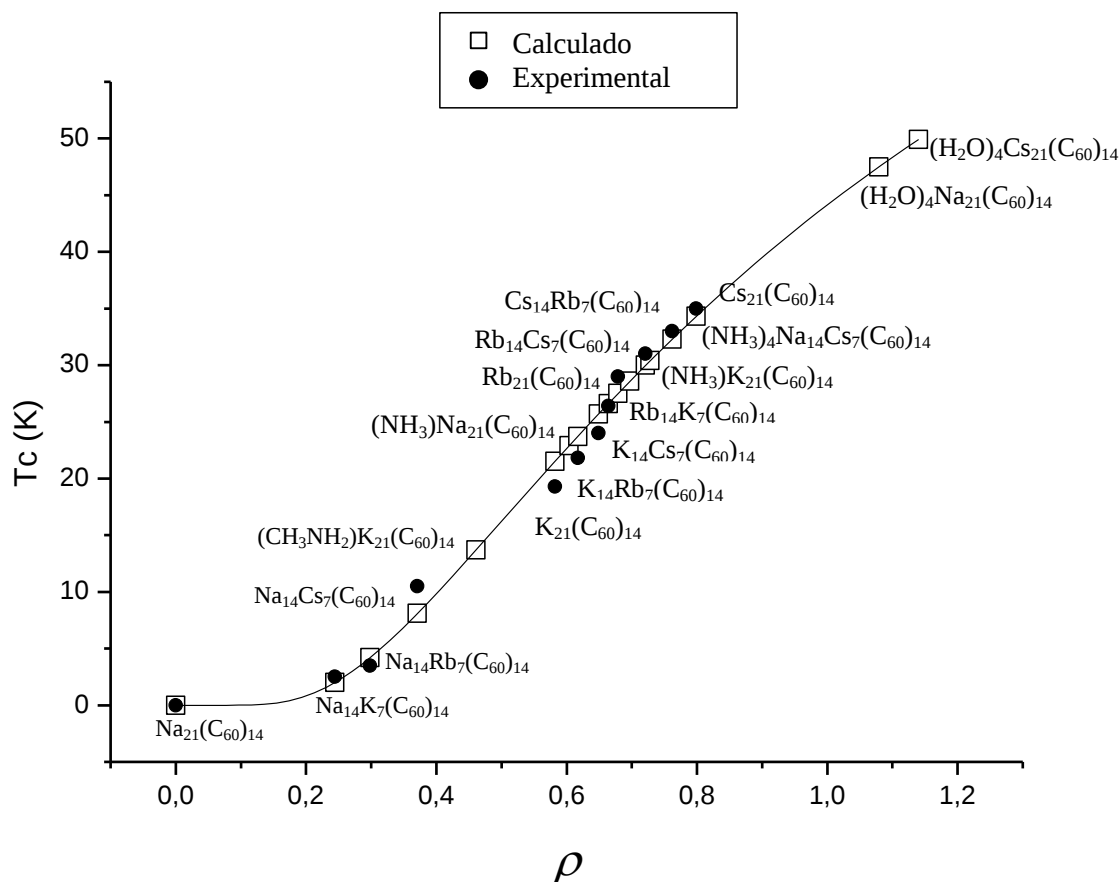
segue um comportamento exponencial, indicando que a análise de Hetfleisch *et al.* (2015) corresponde a uma região limitada da curva T_C versus I .

As variáveis utilizadas na análise QSPR estão relacionadas às propriedades do fônon, tais como frequências do fônon e o acoplamento elétron-fônon. O acoplamento elétron-fônon é inversamente proporcional à energia de ionização dos metais e ao *gap* HOMO-LUMO do cristal. Por sua vez, a interação de Coulomb aumenta com o volume do cristal. O volume do cristal é interpretado semelhantemente ao raio iônico, sendo proporcional com a expansão da rede. A equação QSPR obtida para o parâmetro de rede é:

$$a = b_0' + b_1' \Sigma V + b_2' \left(\frac{\Sigma I + \Sigma A}{2} \right)^2 \quad (39)$$

onde $b_0' = 10,5213$, $b_1' = 0,0041$ e $b_2' = 0,0221$. O parâmetro de rede, obtido usando o mesmo conjunto treino de modelos de cluster para fullerets supercondutores, é determinado principalmente pela distância $C_{60}-C_{60}$ e aumenta com o volume do cristal (V) e a eletronegatividade (X) do metal. Como esperado, o parâmetro de rede depende diretamente com o volume do cristal, mas também revela uma relação com a eletronegatividade de Mülliken dos metais, expressa no terceiro termo do lado direito da equação 39. Assim, para um metal com menor eletronegatividade, o caráter iônico da ligação entre o C_{60} e o metal será aumentado. Por exemplo, o potássio, maior que o sódio e com menor eletronegatividade, expande o parâmetro de rede e aumenta ainda mais o caráter iônico das ligações químicas em relação ao sódio, o que leva o $K_{21}(C_{60})_{14}$ ao estado supercondutor. A Figura 28 mostra a T_C calculada comparada com dados experimentais para os cristais fullerets já sintetizados e para os compostos solvatados aqui propostos.

Figura 28 – T_C experimental e calculada para o conjunto treino dos cristais fulleretos supercondutores e para os compostos solvatados aqui propostos.



(Fonte: O autor).

A Figura 28 representa um comportamento semelhante ao da Figura 27 que mostra a T_C experimental e calculada para o conjunto treino e propostos fulleretos supercondutores. A temperatura crítica calculada de $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$ (31 K), $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ (13,5 K) e $(\text{NH}_3)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ (28,8 K) está de acordo com o valor experimental disponível (29,6 K, 11 K e 28 K, respectivamente). Observa-se que esses compostos não foram incluídos no conjunto treino, indicando a confiabilidade do modelo desenvolvido para predição da T_C . Na amoniação do cluster $\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$ ($a = 14,148 \text{ \AA}$) que forma o $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, ($a = 14,879 \text{ \AA}$), não ocorre somente a expansão da rede, mas também o *gap* de energia HOMO-LUMO com C_{60} diminui um pouco com a formação do complexo tetra-coordenado $(\text{NH}_3)_4\text{Na}^+$ no sítio octaédrico. O cluster solvatado, $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, possui um maior volume ($801,01 \text{ \AA}^3$) e um menor *gap* HOMO-LUMO (0,58 eV) em comparação com o cluster puro, $\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$, ($550,76 \text{ \AA}^3$ e 0,61 eV, respectivamente). Essas modificações nas

propriedades estruturais e eletrônicas são responsáveis por aumentar em torno de 20 K a temperatura crítica.

No $(\text{NH}_3)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, o *gap* HOMO-LUMO é de 0,50 eV, e o volume é de $710,51 \text{ \AA}^3$, de modo que o menor volume e diminuição do *gap* de energia, quando comparado ao cluster solvatado $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$ ($801,01 \text{ \AA}^3$ e 0,58 eV, respectivamente), diminui a temperatura crítica do $(\text{NH}_3)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ (28,8 K), mas que permanece próxima a temperatura do $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$ (31 K). Neste caso, observa-se que uma diminuição do volume se torna um fator que possa contribuir para pequena diminuição da T_C .

Em $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, de maior volume ($730,10 \text{ \AA}^3$) e maior *gap* HOMO-LUMO (0,99 eV) quando comparado ao $(\text{NH}_3)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ ($710,51 \text{ \AA}^3$ e 0,50 eV, respectivamente), diminui a temperatura crítica para 13,5 K. Neste caso, observa-se um aumento do *gap* de energia, sendo um dos possíveis fatores que possa contribuir para diminuição da T_C . A diferença no nível de expansão anisotrópica no cristal pode ser também o efeito principal (ARCON, *et al.*, 2008). Este efeito da expansão anisotrópica pôde ser verificado quando se calculou suas temperaturas críticas para $(\text{NH}_3)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ (28,8 K) e $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ (13,5 K).

Os compostos solvatados mostrados na Figura 28 têm uma T_C bastante diferente comparado aos compostos puros. Alguns cristais fulleretos solvatados atingem cerca de 50 K, no qual dependem do volume do cristal e da eletronegatividade do complexo metal-ligante. Na estrutura cristalina dos fulleretos supercondutores, os resultados em destaques são para aqueles no qual se utilizam metais intercalados por moléculas de água, que têm um menor *gap* HOMO-LUMO, comparado à amônia e metilamina. $\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ não é um supercondutor, mas quando o sódio é combinado com NH_3 , formando um complexo mono-coordenado $(\text{NH}_3)\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ a temperatura crítica é 21,8 K. Mesmo se este valor for superestimado como resultado de alguma distorção na rede cristalina, já é um resultado promissor. Por outro lado, quando o sódio é combinado com H_2O , formando um complexo tetra-coordenado, e com expansão mais simétrica da rede cristalina, a temperatura crítica da $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ sobe para 40,1 K. Por outro lado, quando H_2O é combinado com Cs^+ em $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, a temperatura crítica sobe para 53,7 K. O cluster $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ tem um volume de $(890,28 \text{ \AA}^3)$ e um menor *gap* HOMO-LUMO (0,30 eV), em comparação com o $\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ (0,43 eV). Para todos esses compostos há expansão da rede, aumento na diferença de eletronegatividade e menor *gap* HOMO-LUMO entre os complexos de metais alcalinos e o C_{60} , o que pode explicar altas temperaturas críticas.

4.5 ORBITAIS DE FRONTEIRA

Os orbitais de fronteira, ocupado e virtual, podem ser associados a muitas propriedades dos supercondutores. Em particular, o *gap* HOMO-LUMO é muito usado em modelos de química quântica. Aqui nesta Tese, se utiliza o *gap* HOMO-LUMO como uma das propriedades para identificar a sensibilidade de um sistema (clusters) em relação à supercondutividade. No entanto, se busca através da estrutura eletrônica de modelos de cluster, a possibilidade de um sistema assumir o estado supercondutor. Acreditamos que o *gap* HOMO-LUMO no estado supercondutor influencia a densidade eletrônica no nível de Fermi, fator este considerado determinante na teoria BCS para o cálculo da T_C .

A Tabela 9 apresenta os resultados dos cálculos dos clusters na série Na-C₆₀, K-C₆₀, Rb-C₆₀ e Cs-C₆₀ realizados para cada sítio separado. Foi realizado também cálculos dos clusters utilizando os dois sítios juntos, sendo um metal para o sítio octaédrico e outro metal para o sítio tetraédrico, como exemplos para K_{tetra}K_{octa}-C₆₀ e Cs_{tetra}Cs_{octa}-C₆₀. Os modelos de cluster no qual apresentam o metal no sítio octaédrico foram solvatados por moléculas com a finalidade de expandir a rede e contribuir para o fenômeno da supercondutividade. Logo, procurou-se estudar a possível dependência do *gap* HOMO-LUMO com os sítios dos metais isolados ou solvatados.

Tabela 9 – *Gap* HOMO-LUMO (eV) para vários clusters representando os sítios tetraédricos e octaédricos para metais isolados e solvatados.

Clusters	Δ^* (eV) C ₆₀	Δ^* (eV) Na	Δ^* (eV) K	Δ^* (eV) Rb	Δ^* (eV) Cs
tetra(C ₆₀) ₄	3,36	0,413	0,411	0,397	0,345
octa(C ₆₀) ₆	3,30	0,306	0,302	0,299	0,278
tetra-octa(C ₆₀) ₇	3,32	0,314	0,305	0,296	0,269
(NH ₃)M octa(C ₆₀) ₆	-	0,290	0,259	0,246	0,223
(NH ₃) ₄ M octa(C ₆₀) ₆	-	0,251	0,241	0,235	-
(H ₂ O)M octa(C ₆₀) ₆	-	0,238	0,223	0,211	0,202
(H ₂ O) ₄ M octa(C ₆₀) ₆	-	0,221	0,206	0,192	0,189

(Fonte: O autor).

Mais uma vez é notável a diminuição do *gap* HOMO-LUMO dos sistemas fullereno-metal isolado ou fullereno-metal solvatados. Como mostra a Tabela 9 os cálculos dos sítios em separado mostram que existe uma relação, ainda que qualitativa, entre a diminuição do *gap* HOMO-LUMO e a temperatura crítica. Os sítios octaédricos possuem sempre um *gap*

HOMO-LUMO menor que os sítios tetraédricos (segundo Pauling os sítios octaédricos são os principais responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade). O *gap* HOMO-LUMO diminui do Na ao Cs, onde a T_C aumenta. Observa-se que também que quando o metal é solvatado no sítio octaédrico, o *gap* HOMO-LUMO diminui do Na ao Cs, onde a T_C tende a aumentar. O céσιο tetra-coordenado com moléculas de amônia não foi calculado devido exceder o tamanho da cavidade no sítio octaédrico do Cs_3C_{60} .

4.6 DOS E FREQUÊNCIA DO FÔNON DOS CLUSTERS

No tópico desta Tese são apresentados alguns resultados da densidade de estados eletrônicos (DOS) no nível de Fermi e frequência do fônion dos clusters. Os efeitos combinados do produto da densidade de elétrons pela energia de interação elétron-fônion presente na equação 10 devem ter uma relação com o *gap* HOMO-LUMO. Como a energia no nível Fermi se relaciona com a densidade de estados eletrônicos, o *gap* HOMO-LUMO pode conter informações deste efeito associado à interação elétron-fônion, que por sua vez tem relação com a energia de ionização e outras propriedades calculadas aqui nesta Tese.

A Tabela 10 apresenta, para o cristal C_{60} puro e para os cristais de fulerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados, as energias dos orbitais de fronteira e intensidade da DOS, além do cálculo do *gap* HOMO-LUMO. Há um claro aumento da energia do HOMO para os sistemas dopados quando comparado com o C_{60} puro. Este fato se relaciona com os níveis de energia na “banda” t_{1u} . As modificações observadas na estrutura eletrônica indicam importante participação dos metais alcalinos.

Tabela 10 – Energia dos orbitais de fronteira e DOS em nível DFT para os modelos de cluster que representam o cristal C_{60} puro e cristais fulerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados.

Clusters	E (eV) HOMO	HOMO DOS [eV spin]	E (eV) LUMO	LUMO DOS [eV spin]	DOS [eV spin]	Δ^* (eV)
$(C_{60})_{14}$	-1,221	10,324	-0,021	15,684	5,360	1,200
$Na_{21}(C_{60})_{14}$	-1,211	11,324	-0,506	18,919	7,595	0,705
$Na_{14}Cs_7(C_{60})_{14}$	-1,200	13,432	-0,586	47,554	34,122	0,614
$(NH_3)_4Na_{14}Cs_7(C_{60})_{14}$	-1,190	14,634	-0,609	66,03	51,396	0,581
$Cs_{21}(C_{60})_{14}$	-1,177	15,534	-0,744	73,076	57,542	0,433
$(H_2O)_4Cs_{21}(C_{60})_{14}$	-1,167	18,453	-0,865	87,728	69,275	0,302

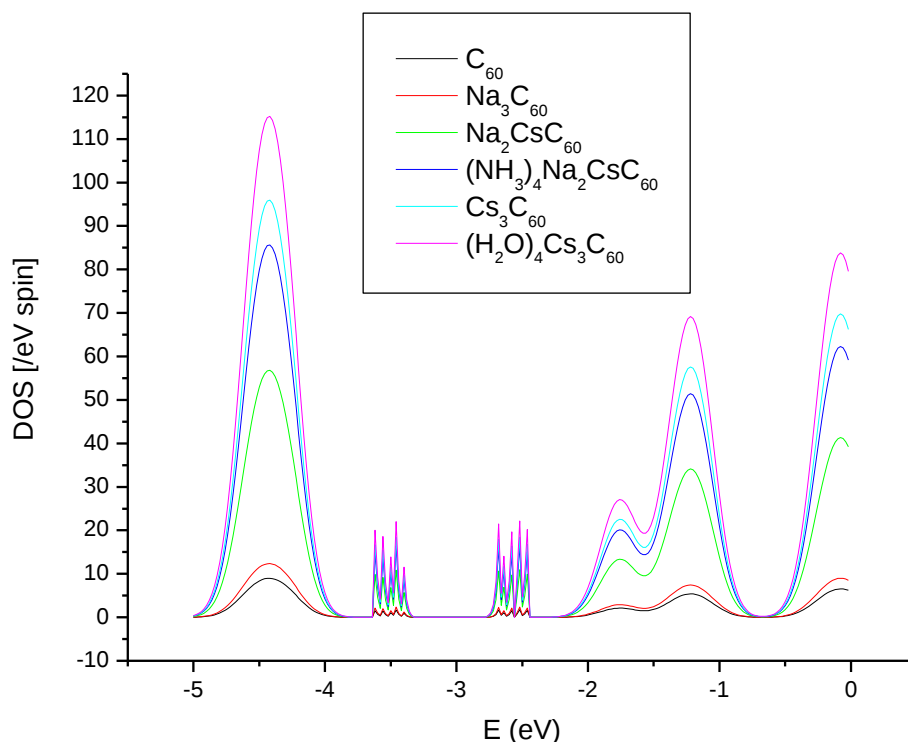
(Fonte: O autor).

Podemos verificar um aumento na energia do orbital HOMO dos cristais fulerenos dopados com os metais isolados ou solvatados, seguido de uma elevação e aproximação dos orbitais de fronteira na série. Dentre os cristais fulleretos, o $\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ mostra a maior elevação dos orbitais de fronteira, configurando o menor *gap* HOMO-LUMO (0,43 eV) entre eles, e uma maior intensidade na densidade de estados eletrônicos (57,54/eV spin) no nível de Fermi. Verifica-se que quando o cristal $\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$ é solvatado por moléculas de água, formando o $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$, a densidade eletrônica no nível de Fermi aumenta (69,28/eV spin) e é inversamente proporcional ao *gap* HOMO-LUMO (0,30 eV).

Nos cristais C_{60} puros, existem estados triplos degenerados, que formam a chamada “banda t_{1u} ” perto do nível de Fermi. No entanto, quando esse cristal de fulerenos é dopado com metais alcalinos isolados ou solvatados, a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi aumenta. Ou seja, ao intercalar nos interstícios do fullereno átomos de metais alcalinos complexados (que são elétron-doadores) seus elétrons desemparelhados são adquiridos pelo C_{60} elevando o nível de Fermi do material até a faixa de energia do orbital t_{1u} , passando de isolante (no caso do C_{60} puro) a condutor quando se intercalam três metais alcalinos por molécula C_{60} .

É representado na Figura 29 o cálculo da DOS da banda t_{1u} para a *fcc* A_2BC_{60} ou A_3C_{60} quando os metais alcalinos se encontram isolados ou solvatados por moléculas. Para os compostos *fcc*, valores de U podem ser associados à diferença entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO. À medida que expande a rede cristalina com moléculas de NH_3 e H_2O , a largura de banda W diminui e a energia no nível de Fermi aumenta. Para o C_{60} puro e Na_3C_{60} que não são supercondutores (isolantes) apresentam uma menor intensidade na DOS, enquanto que para $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, $(\text{NH}_3)_4\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$, Cs_3C_{60} e $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ a DOS no nível de Fermi aumenta, o que favorece o fenômeno da supercondutividade.

Figura 29 – DOS calculada para a banda t_{1u} dos modelos de cluster que representam a estrutura *fcc* dos cristais fullerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados.



(Fonte: O autor).

Na Figura 29, percebe-se uma clara tendência entre o aumento do pico de densidade de estados na série do Na até o Cs, o que mostra um aumento da T_C . A relação da temperatura crítica com a constante de rede deu forte indicação de que a supercondutividade é induzida pelo acoplamento elétron-fônon, ou seja, deve ser aplicável o formalismo BCS de acoplamento fraco (SPARN, *et al.*, 1992). Os fônons e a interação elétron-fônon são muito importantes para as propriedades de fulleretos, e são responsáveis por descrever a supercondutividade nos compostos. Os fônons nos fulleretos refletem a natureza molecular do sólido. Os fônons estão distribuídos por uma ampla faixa de frequência, começando em cerca de 20 cm^{-1} para os modos intermoleculares até aproximadamente 1600 cm^{-1} para os modos de fônons intramoleculares. Isto leva a uma discussão sobre qual dos modos intermoleculares (MAZIN, *et al.*, 1993; CHEN, *et al.*, 1993; CRESPI, *et al.*, 1992) de alta (VARMA; ZAAEN; RAGHAVACHARI, 1991) ou baixa frequência (JISHI; DRESSELHAUS, 1992) ou todas (SCHLUTER, *et al.*, 1992) intramoleculares se acoplam predominantemente aos elétrons e, portanto, são responsáveis pela supercondutividade dos compostos A_3C_{60} . Os valores relatados para a interação elétron-fônon estão na faixa de 0,2 a 2,1 (VARMA; ZAAEN; RAGHAVACHARI, 1991; JISHI; DRESSELHAUS, 1992), com a tendência geral

de que os baixos valores da interação elétron-fônon envolverão os fônons de alta frequência, e os altos valores da interação elétron-fônon requerem baixa frequência dos fônons para acoplar predominantemente aos elétrons. Os modos mais altos são devido a vibrações intramoleculares e apresentam energias de $273\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ para um sólido C_{60} não dopado (BETHUNE, *et al.*, 1991). Para A-C_{60} ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$), os fônons intermoleculares ocorrem com energias mais baixas em torno de 140 cm^{-1} (PINTSCHOVIVUS, 1996). Acredita-se que o mecanismo intramoleculares são os modos que desempenham o papel principal na supercondutividade. Para os fônons intramoleculares, os efeitos das interações entre as moléculas de C_{60} são pequenas. Já para os fulleritos, a banda t_{1u} é parcialmente preenchida. A teoria de grupos prevê que esses estados se acoplam aos modos A_g e H_g intramoleculares. O acoplamento dos fônons para esta banda é, portanto, de importante interesse. Como esses são apenas os modos de fônons permitidos no espalhamento Raman, essa técnica deve ser altamente adequada para fornecer informações valiosas sobre o acoplamento elétron-fônon.

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para estudar os mecanismos de interação elétron-fônon nos supercondutores K_3C_{60} e Rb_3C_{60} (EIS, *et al.*, 1994; ELS, *et al.*, 1998). Nesses estudos, os autores usam o $2\Delta/k_B T_C$ com um fator pré-exponencial igual quatro, e concluem que a temperatura crítica é de 35 K para o Rb_3C_{60} , com um fônon intramolecular de 85 cm^{-1} obtido por espalhamento Raman. No entanto, é interessante calcular a estrutura eletrônica e o espectro de fônons permitidos no espalhamento Raman dos modelos de cluster para identificar diferenças em relação ao A_3C_{60} . Logo, alguns resultados preliminares, como cálculos de frequência (sem otimização dos clusters) dos modos vibracionais são apresentados aqui nesta Tese e outros estão em andamento.

A Tabela 11 permite interpretar as frequências médias dos fônons intramoleculares e intermoleculares, além também do cálculo da T_C a partir do *gap* supercondutor utilizando o formalismo BCS, para alguns modelos de cluster dos cristais fulleritos A_3C_{60} , onde os metais alcalinos (Na, K, Rb) se encontram no sítio octaédrico. Mesmo se este valor for superestimado usando a DFT como resultado de alguma distorção na rede cristalina, já é um resultado promissor.

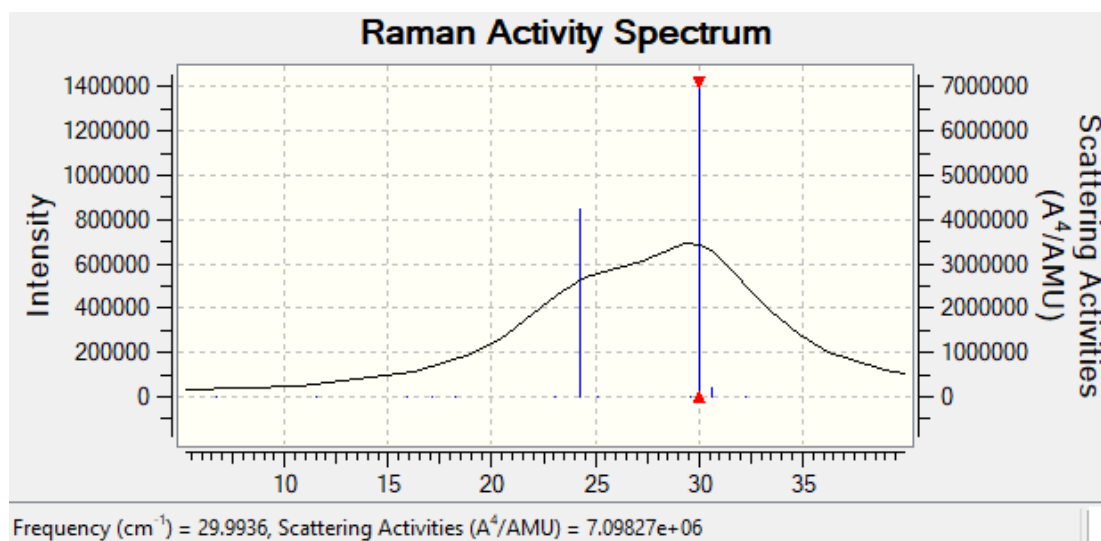
Tabela 11 – Frequência dos modos vibracionais do fônon intramolecular e intermolecular, usando a espectroscopia Raman, calculada a nível DFT, para modelos de cluster dos cristais fulleritos A_3C_{60} no sítio octaédrico.

Clusters A_3C_{60}	Raman		T_C (K) <i>calc.</i> $2\Delta/k_B T_C = 3,5$	T_C (K) <i>exp.</i>
	Frequência fônon 2Δ (cm ⁻¹) Intramolecular	Frequência fônon 2Δ (cm ⁻¹) Intermolecular		
Na(C ₆₀) ₆ OCTA	16,9	25,1	-	-
K(C ₆₀) ₆ OCTA	21,3	-	17,5	19,3
Rb(C ₆₀) ₆ OCTA	35,6	-	29,3	29

(Fonte: O autor).

Para o Na(C₆₀)₆, dos 12 modos vibracionais no sítio octaédrico Na-C₆₀, na faixa de frequência (6,73 cm⁻¹ a 32,26 cm⁻¹), 9 são ativos no Raman, dos quais 4 modos intramoleculares e 5 modos intermoleculares. As vibrações intramoleculares no C₆₀ começam a partir de 264 cm⁻¹. A Figura 30 representa os modos ativos no Raman para Na(C₆₀)₆.

Figura 30 – Espectro dos modos ativos no Raman para Na(C₆₀)₆.



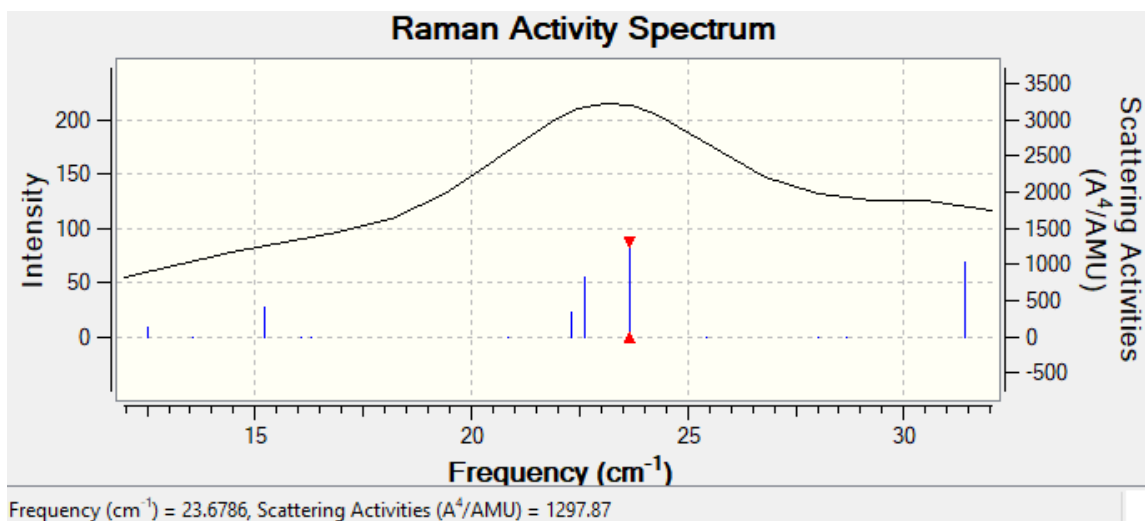
(Fonte: O autor).

De acordo com a Figura 30, dos modos ativos no Raman, 4 modos intramoleculares e 5 modos intermoleculares, o Na(C₆₀)₆ apresenta picos com baixo espalhamento, no qual apenas dois deles são representados na figura com maior intensidade, o que o caracteriza como não supercondutor.

Por outro lado, para o K(C₆₀)₆, dos 15 modos vibracionais no sítio octaédrico K-C₆₀, na faixa de frequência (7,37 cm⁻¹ a 32,23 cm⁻¹), 6 modos intramoleculares são ativos no

Raman ($12,51 \text{ cm}^{-1}$ a $31,41 \text{ cm}^{-1}$), e 9 modos intermoleculares são ativos no infravermelho. A Figura 31 representa os seis modos ativos no Raman para $\text{K}(\text{C}_{60})_6$.

Figura 31 – Espectro dos seis modos ativos no Raman para $\text{K}(\text{C}_{60})_6$.

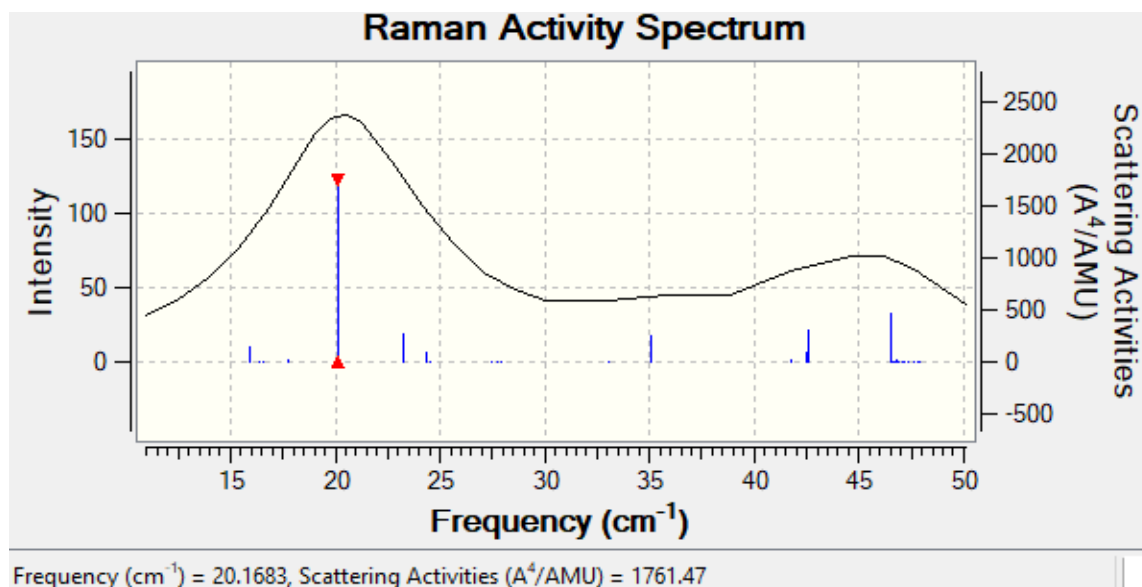


(Fonte: O autor).

De acordo com a Figura 31, dos 6 modos intramoleculares ativos no Raman, o pico de maior espalhamento ($1297,9 \text{ A}^4/\text{AMU}$) apresenta uma frequência vibracional de $23,7 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, a Tabela 11, expressa o valor da média da frequência do fônon intramolecular chegando a um valor de $21,3 \text{ cm}^{-1}$. Com base nesta frequência do fônon intramolecular, foi calculada a T_C a partir da fórmula do *gap* supercondutor utilizando o formalismo BCS, $2\Delta/k_B T_C = 3,5$ ou $\Delta/k_B T_C = 1,75$, sendo a temperatura crítica calculada de 17,5 K para o $\text{K}(\text{C}_{60})_6$, onde a experimental é 19,3 K. As vibrações intramoleculares no C_{60} começam a partir de $260,8 \text{ cm}^{-1}$.

Já para o $\text{Rb}(\text{C}_{60})_6$, dos 33 modos vibracionais no sítio octaédrico Rb-C_{60} , na faixa de frequência ($15,95 \text{ cm}^{-1}$ a $47,90 \text{ cm}^{-1}$), 14 modos intramoleculares são ativos no Raman, e 19 modos intermoleculares são ativos no infravermelho. A Figura 32 representa os 14 modos ativos no Raman para $\text{Rb}(\text{C}_{60})_6$.

Figura 32 – Espectro dos quatorze modos ativos no Raman para $\text{Rb}(\text{C}_{60})_6$.



(Fonte: O autor).

De acordo com a Figura 32, dos 14 modos intramoleculares ativos no Raman, o pico de maior espalhamento ($1761,5 \text{ A}^4/\text{AMU}$) apresenta uma frequência vibracional de aproximadamente $20,2 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, a Tabela 11, expressa o valor da média da frequência do fônon intramolecular chegando a um valor de $35,6 \text{ cm}^{-1}$. Este fônon intramolecular calculado de $35,6 \text{ cm}^{-1}$, revela uma temperatura crítica de $29,3 \text{ K}$ para o $\text{Rb}(\text{C}_{60})_6$, onde a experimental é de 29 K . As vibrações intramoleculares no C_{60} começam a partir de $229,3 \text{ cm}^{-1}$.

É observado que o número de modos vibracionais elétron-fônon para os modelos de cluster aumenta quando vai do Na ao Rb, o que mostra um aumento do acoplamento elétron-fônon. Como já foi dito anteriormente, o mecanismo intramoleculares são os modos que desempenham o papel principal na supercondutividade, e aqui nos estudos desta Tese confirmou-se através dos resultados obtidos para Na (com 4 modos intramoleculares), K (6 modos intramoleculares) e Rb (14 modos intramoleculares). Ou seja, à medida que o número de modos vibracionais dos fônons intramoleculares aumenta em um sistema, ocorre um aumento do acoplamento elétron-fônon e elevação da T_C .

Para confirmar as idéias de supercondutividade mediada por fônons, também é importante determinar o valor do *gap* supercondutor $2\Delta/k_B T_C$. Estudos recentes para os fulleretos supercondutores A_3C_{60} mostram que valores para $2\Delta/k_B T_C$ está entre 3,45 e 4,2 (DEGIORGI, *et al.*, 1994; GU, *et al.*, 1994; STENGER, *et al.*, 1995; KOLLER, *et al.*, 1996).

Aqui nesta Tese apresenta-se a Tabela 12 com os valores do *gap* supercondutor para os modelos de cluster dos fulleretos estudados utilizando o formalismo BCS de acoplamento fraco, $2\Delta/k_B T_C = 3,5$.

Tabela 12 – *Gap* supercondutor para modelos de cluster dos cristais fullerenos dopados com metais alcalinos isolados ou solvatados.

Clusters	$2\Delta_{exp.}$ (cm^{-1})	$2\Delta_{calc.}$ (cm^{-1})
Conjunto treino		
$\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	--	--
$\text{Na}_{14}\text{K}_7(\text{C}_{60})_{14}$	6,1	4,9
$\text{Na}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$	8,5	10,2
$\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$	25,5	19,7
$\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	46,9	52,3
$\text{K}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$	53,0	57,7
$\text{K}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$	58,4	62,5
$\text{Rb}_{14}\text{K}_7(\text{C}_{60})_{14}$	64,2	64,7
$\text{Rb}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	70,5	66,9
$\text{Rb}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$	75,4	73,0
$\text{Cs}_{14}\text{Rb}_7(\text{C}_{60})_{14}$	80,3	78,6
$\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	85,1	83,7
Complexos		
$(\text{NH}_3)_4\text{Na}_{14}\text{Cs}_7(\text{C}_{60})_{14}$	72,0	75,4
$(\text{NH}_3)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	68,1	70,1
$(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	26,8	32,8
$(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cs}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	--	130,6
$(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	--	97,5
$(\text{NH}_3)\text{Na}_{21}(\text{C}_{60})_{14}$	--	53,0

(Fonte: O autor).

É observado na Tabela 12 que os valores do *gap* supercondutor calculados estão em boa concordância com os valores experimentais. Além disso, o 2Δ dos cristais fulleretos poderá ser determinado pela espectroscopia Raman em função da temperatura com relação ao fônon e espalhamento eletrônico. Os fônons intramoleculares que apresentam alterações após o resfriamento abaixo da temperatura crítica poderá indicar um forte acoplamento da interação elétron-fônon em fulleretos. Geralmente, a dispersão eletrônica Raman surge devido a flutuações de massa dos elétrons perto da superfície de Fermi, produzindo um amplo espectro de dispersão no espectro. Como consequência da redistribuição da densidade de estados no estado supercondutor, espera-se uma diminuição da intensidade do espalhamento eletrônico para frequências abaixo do 2Δ . Embora a espectroscopia Raman eletrônica tenha sido bem sucedida na determinação do *gap* supercondutor em supercondutores de alta

temperatura (GASPAROV, *et al.*, 1997), nenhum resultado claro foi obtido até o momento para os compostos A_3C_{60} . Portanto, pretende-se seguir posteriormente os estudos dos fulleritos supercondutores para este direcionamento utilizando o espalhamento eletrônico Raman para determinação do *gap* supercondutor, e pela observação de mudanças na intensidade do espalhamento eletrônico no resfriamento abaixo da T_C .

As várias abordagens microscópicas que foram realizadas na Tese conseguiram calcular a temperatura crítica e mostrar importantes contribuições de diversas propriedades para a descrição da supercondutividade. Ou seja, conseguimos com sucesso fazer extensões apropriadas da BCS a partir de técnicas computacionais e modelos quânticos apropriados.

5 CONCLUSÕES

Nas considerações finais desta Tese, não existe uma relação linear simples que consiga calcular a T_C de forma eficiente, e por isso não pode ser usado para fazer previsão de novos materiais com um grau de confiança. No entanto, decidimos fazer uma relação linear múltipla, com equações matemáticas que descrevem uma hipersuperfície de mais propriedades associadas e que controlam melhor a previsão da T_C . Usando a equação 10 de Pauling adaptada da BCS e análise multivariada de propriedades estruturais e eletrônicas (primeira energia de excitação (Δ), energia de ionização (I), afinidade eletrônica (A), raio iônico (r), *gap* HOMO-LUMO (Δ^*) e volume (V)) dos metais alcalinos e diferentes modelos de cluster, calculamos a temperatura crítica de fuleretos tipo A_2BC_{60} e A_3C_{60} em bom acordo com dados experimentais. De fato, todas as propriedades atômicas e do cristal possibilitaram uma interpretação mais detalhada da influência microscópica para a supercondutividade, que em parte aponta para respostas a indagação de Pauling em trecho de uma carta (Página 28) direcionada ao Professor Pavão. O mesmo procedimento teórico foi empregado para prever a temperatura crítica dos compostos onde o metal alcalino é solvatado com moléculas de NH_3 , CH_3NH_2 e H_2O . Foram encontrados supercondutores fuleretos solvatados com T_C em torno de 50 K, mostrando que além da expansão da rede cristalina, um fator conhecido que conduz a T_C , outros fatores eletrônicos contribuem para aumentar a temperatura crítica desses materiais. Com uma solvatação adequada do metal alcalino, o cristal pode ser expandido ao mesmo tempo em que se aumenta o caráter iônico das ligações químicas no composto. Na estrutura cristalina dos fuleretos supercondutores, os resultados em destaques são para aqueles no qual se utilizam metais intercalados por moléculas de água, que têm uma eletronegatividade menor, comparado à amônia e metilamina. Para modelos de cluster, foi determinada a existência de uma relação, ainda que qualitativa entre a diminuição do *gap* HOMO-LUMO e a temperatura crítica, onde os sítios octaédricos possuem sempre um *gap* menor que os sítios tetraédricos. Dentre os cristais fuleretos, o $Cs_{21}(C_{60})_{14}$ e $(H_2O)_4Cs_{21}(C_{60})_{14}$ apresentaram o menor *gap* HOMO-LUMO e uma maior intensidade na densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Ao interpretar as frequências médias dos fônons intramoleculares, por meio de espectroscopia Raman, foi possível confirmar que o Na_3C_{60} não é um supercondutor, sendo possível calcular a T_C a partir do *gap* supercondutor utilizando o formalismo BCS, $2\Delta/k_B T_C = 3,5$, com T_C de 17,5 K para o K_3C_{60} e 29,3 K para o Rb_3C_{60} . O cálculo da temperatura crítica é geralmente feito usando argumentos fenomenológicos ou magnitudes ajustadas a casos

específicos. Aqui, analisando um grupo específico de supercondutores, se procurou identificar propriedades estruturais e eletrônicas comuns envolvidas no mecanismo supercondutor. Alguns cálculos dos modos vibracionais são apresentados aqui nesta Tese e outros estão em andamento como perspectiva deste trabalho. Embora seja relativamente fácil projetar novos compostos no computador, o trabalho experimental é muito mais complexo. No entanto, com a teoria apontando para resultados promissores, pode eventualmente provocar trabalhos experimentais. A síntese dos compostos sugeridos aqui nesta Tese representa um desafio experimental, mas os resultados apresentados podem estimular a busca de supercondutores com temperaturas críticas mais altas. Enfim, o presente trabalho aponta para vários desafios teóricos e experimentais, o que nos estimula a aprofundar nossos estudos nesta área.

6 PERSPECTIVAS

Estimulado pelos resultados obtidos, abrem-se as perspectivas para a continuação deste trabalho:

- Ampliar os estudos PCA e QSPR para outras classes de supercondutores.
- Continuar os cálculos de estrutura eletrônica e o espectro de fônons utilizando a espectroscopia Raman para determinação do *gap* supercondutor.
- Relacionar os cálculos dos modos vibracionais das frequências do fônon, infravermelho e Raman com as propriedades supercondutoras, envolvendo fulleritos e outras classes de supercondutores.
- Observar mudanças na intensidade do espalhamento eletrônico no resfriamento abaixo da T_C , tanto para fulleritos supercondutores do tipo A_3C_{60} ou A_2BC_{60} , quanto para outras classes de supercondutores, como metais, ligas, cupratos e pnictídeos.
- Aplicar e ampliar novos modelos matemáticos aqui desenvolvidos com extensão da BCS para o cálculo da temperatura crítica.
- Trabalhar com ρ para diferenciar os tipos de supercondutores de acordo com Pauling.
- Trabalhar com novos modelos matemáticos obtidos a partir de redes neurais.

REFERÊNCIAS

- AKASHI, R.; ARITA, R. Nonempirical study of superconductivity in alkali-doped fullerenes based on density functional theory for superconductors. **Physical Review B**, v. 88, p. 054510, 2013.
- ALDERSEY-WILLIAMS, H. **The Most Beautiful Molecule: The Discovery of the Buckyball**. New York: Wiley,. 1995.
- ANDERSON, P. W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. **Science**, v. 235, p. 1196-1198, 1987.
- ANTROPOV, V. P.; GUNNARSSON, O.; LIECHTENSTEIN, A. I. Phonons, electron-phonon, and electron-plasmon coupling in C_{60} compounds. **Physical Review B**, v. 48, p. 7651, 1993.
- ARAÚJO-MOREIRA, F. M.; LANFREDI, A. J. C.; CARDOSO, C. A.; MALUF, W. O. fascinante mundo dos materiais supercondutores. **Univerciência**, p. 39, 2002.
- ARCON, D.; GANIN, A. Y.; TAKABAYASHI, Y.; ROSSEINSKY, M. J.; PRASSIDES, K. Magnetic Properties and Phase Transitions in $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$ Fulleride: An ^1H and ^2H NMR Spectroscopic Study. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4391-4397, 2008.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical Review**, v. 108, p. 1175–1204, 1957.
- BASTOS *et al.* Resonating-Valence-Bond mechanism for the superconductivity in K_3C_{60} . **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, p. 2088, 2010.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098–3100, 1988.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high- T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, p. 189–193, 1986.

BERNARDES, N. Theory of the specific heat of superconductors based on an energy-gap model. **Physical Review**, v. 107, p. 354, 1957.

BETHUNE, D. S.; MEIJER, G.; TANG, W. C.; ROSEN, H. J.; GOLDEN, W. G.; SEKI, H.; BROWN, C. A.; DE VRIES, M. S. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C_{60} and C_{70} fullerene clusters. **Physical Letters**, v. 179, p. 181, 1991.

BRATSCH, S. G. Revised Mulliken Electronegativities. **Journal of Chemical Education**, v. 65, p. 34-41, 1988.

BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Weinheim: WILEY, 2004.

BUZEA, C.; YAMASHITA, T. Correlation between electronegativity and superconductivity. **Physica B**, v. 281-282, p. 951-952, 2000.

CAPONE, M.; FABRIZIO, M.; CASTELLANI, C.; TOSATTI, E. Colloquium: Modeling the unconventional superconducting properties of expanded A_3C_{60} fullerenes. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 943–958, 2009.

CAPONE, M.; FABRIZIO, M.; CASTELLANI, C.; TOSATTI, E. Strongly correlated superconductivity. **Science**, v. 296, p. 2364–2366, 2002.

CARBOTTE, J. P. Properties of boson-exchange superconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 62, p. 1027, 1990.

CHEN, G.; GUO, Y.; KARASAWA, N.; GODDARD III, W. A. Electron-phonon interactions and superconductivity in K_3C_{60} . **Physical Review B**, v. 48, p. 13959, 1993.

CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I. **The SQUID Handbook Vol. I: Fundamentals and technology of SQUIDs and SQUID systems**. Weinheim: WILEY, 2004.

COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. **Physical Review**, v. 104 p. 1189–1190, 1956.

COOPER, L. N.; FELDMAN, D. E. **BCS: 50 Years**. In: HACKENSACK, N. J. (Org.). Word Scientific: Editora Singapore, 2011.

COSTA, M. B. S.; PAVÃO, A. C. Supercondutividade: um século de desafios e superação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 2602, 2012.

CRESPI, V. H.; HOU, J. G.; XIANG, X.-D.; COHEN, M. L.; ZETTL, A. Electron-scattering mechanisms in single-crystal K_3C_{60} . **Physical Review B**, v. 46, p. 12064, 1992.

DEGIORGI, L.; BRICENO, G.; FUHRER, M. S.; ZETTL, A.; WACHTER, P. Optical measurements of the superconducting gap in single-crystal K_3C_{60} and Rb_3C_{60} . **Nature**, v. 369, p. 541, 1994.

DIEDERICHS, J.; SCHILLING, J. S.; HERWIG, K. W.; YELON, W. B. Dependence of the superconducting transition temperature and lattice parameter on hydrostatic pressure for Rb_3C_{60} . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, p. 123-132, 1997.

DUARTE, H. A. Duarte, Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: Formalismo e perspectivas. **Química Nova**, v. 24, p. 501–508, 2001.

EIS, G.; LEMMENS, P.; GFINTHERODT, G.; LANG, H. P.; THOMMEN-GEISER, V.; GFINTHERODT, H. J. Determination of the Superconducting Energy Gap of Rb_3C_{60} by Raman Scattering. **Physica C**, v. 235-240, p. 2475-2476, 1994.

ELIASHBERG, G. M. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. **Soviet Physics JETP**, v. 11, p. 696-702, 1960.

ELS, G.; LEMMENS, P.; VAN-LOOSDRECHT, P. H. M.; GUNTHERODT, G.; LANG, H. P.; THOMMEN-GEISER, V.; GUNTHERODT, H. J. Determination of the superconducting energy gap of Rb_3C_{60} electronic Raman scattering. **Physica C**, v. 307, p. 79–86, 1998.

ERWIN, S. C.; PICKETT, W. E. Theoretical Fermi-Surface Properties and Superconducting Parameters for K_3C_{60} . **Science**, v. 254, p. 842, 1992.

FERNANDES, H. C. C.; CAETANO, L. M.; MAIA, H. M. C. A. Dynamic Analysis of Superconductor at High Temperature for Antennas Array. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 12, p. 269–280, 2013.

FERREIRA, M. M. C.; MONTANARI, C. A.; GAUDIO, A. C. Seleção de variáveis em QSAR. **Química Nova**, v. 25, p. 439–448, 2002.

FLEMING, R. M.; RAMIREZ, A. P.; ROSSEINSKY, M. J.; MURPHY, D. W.; HADDON, R. C.; ZAHURAK, S. M.; MAKHIJA, A. V. Relation of structure and superconducting transition temperatures in A_3C_{60} . **Nature**, v. 352, p. 787–788, 1991.

FOSSHEIM, K.; SUDBØ, A. **Superconductivity: Physics and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; 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.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G.

A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; Fox, D. J. **Gaussian 09**, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

GANIN, A. Y.; TAKABAYASHI, Y.; BRIDGES, C. A.; KHIMYAK, Y. Z.; MARGADONNA, S.; PRASSIDES, K.; ROSSEINSKY, M. J. Methylaminated potassium fulleride, $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{K}_3\text{C}_{60}$: towards hyperexpanded fulleride lattices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 14784–14785, 2006.

GANIN, A. Y.; TAKABAYASHI, Y.; JEGLIC, P.; ARCON, D.; POTOČNIK, A.; BAKER, P. J.; OHISHI, Y.; MCDONALD, M. T.; TZIRAKIS, M. D.; MCLENNAN, A.; DARLING, G. R.; TAKATA, M.; ROSSEINSKY, M. J.; PRASSIDES, K. Polymorphism control of superconductivity and magnetism in Cs_3C_{60} close to the Mott transition. **Nature**, v. 466, p. 221–225, 2010.

GASPAROV, L. V.; LEMMENS, P.; BRINKMANN, M.; KOLESNIKOV, N. N.; GÜNTHERODT, G. **Physical Review B**, v. 55, p. 1223, 1997.

GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 20, p. 1064–1082, 1950.

GORTER, C. J.; CASIMIR, H. B. G. On supraconductivity I. **Physica** **1**, v. 1, p. 306, 1934.

GU, C.; VEAL, B. W.; LIU, R.; PAULIKAS, A. P.; KOSTIC, P.; DING, H.; GOFRON, K.; CAMPUZANO, J. C.; SCHLUETER, J. A.; WANG, H. H.; GEISER, U.; WILLIAMS, J.M. **Physical Review B**, v. 50, p. 16566, 1994.

GUNNARSSON, O. Superconductivity in Fullerides. **Reviews of Modern Physics**, v. 69, p. 575–606, 1997.

GUTIÉRREZ, E. A. **Low temperature electronic: Physics, devices, circuits, and applications**. Academic Press, 2001.

HAN, J. E.; GUNNARSSON, O.; CRESPI, V. H. Strong superconductivity with local Jahn–Teller phonons in C_{60} solids. **Physical Review Letters**, v. 90, p. 167006, 2003.

HANSEN, R. C. **Electrically small, superdirective, and superconducting antennas**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.

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. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} . **Nature**, v. 350, p. 600–601, 1991.

HETFLEISCH, F.; GUNNARSSON, O.; SRAMA, R.; HAN, J. E.; STEPPER, M.; ROESER, H. -P.; BOHR, A.; LOPEZ, J. S.; MASHMOOL, M.; ROTH, S. Chemical effects of alkali atoms on critical temperature in superconducting alkali-doped fullerides. **Physica C**, v. 546, p.34–43, 2018.

HETFLEISCH, F.; STEPPER, M.; ROESER, H. P.; BOHR, A.; LOPEZ, J. S.; MASHMOOL, M.; ROTH, S. A Correlation between Ionization Energies and Critical Temperatures in Superconducting A_3C_{60} Fullerides. **Physica C**, v. 513, p. 1–3, 2015.

IHARA, Y.; ALLOUL, H.; WZIETEK, P.; PONTIROLI, D.; MAZZANI, M.; RICCÒ, M. NMR Study of the Mott Transitions to Superconductivity in the Two Cs_3C_{60} Phases. **Physical Review Letters**, v. 104, p. 256402, 2010.

JISHI, R. A.; DRESSELHAUS, M. S. Electron-Phonon Coupling Strength And Implications For Superconductivity In Alkali-Metal-Doped Fullerenes. **Physical Review B**, v. 45, p. 2597, 1992.

KHARE, N. **Handbook of high-temperature superconductor electronics**. New York: Marcel-Dekker, 2003.

KNIAZ, K.; FISCHER, J. E.; ZHU, Q.; ROSSEINSKY, M. J.; ZHOU, O.; MURPHY, D. W. C_{60} orientational ordering in superconducting Na_2RbC_{60} . **Solid State Communications**, v. 88, p. 47–50, 1993.

KOLLER, D.; MARTIN, M. C.; MIHALY, L.; MIHALY, G.; OSZLANYI, G.; BAUMGARTNER, G.; FORRO, L. Energy Gap in Superconducting Fullerides: Optical and Tunneling Studies. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 4082, 1996.

KRABBES, G. **High temperature superconductor bulk materials fundamentals – Processing, properties control, application aspects**. Weinheim: WILEY, 2006.

VICINI, L.; MENDONÇA-SOUZA, A. **Análise multivariada da teoria à prática**, Monografia, 2005.

LARSSON, S. T_c Dependence on Hubbard U in the Fullerenes. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, p. 315–317, 2015.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785–789, 1988.

LILLIAN, H.; DAITCH, V. **True Genius: The Life and Science of John Bardeen**. Washington: Joseph Henry Press, 2002.

LIPO, T. A. *et al.* **Applied superconductivity**. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1989.

MAKINO, Y.; YOSHIMURA, K. Empirical Understanding of Superconducting Critical Temperature Based on Valence Electron Parameters. **Physica C**, v. 499, p. 24–35, 2014.

MARGADONNA, S.; BROWN, C. M.; LAPPAS, A.; PRASSIDES, K.; TANIGAKI, K.; KNUDSEN, K. D.; BIHAN, T. L.; MÉZOUAR, M. Pressure and Temperature Evolution of the Structure of the Superconducting $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ Fulleride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 145, p. 471-478, 1999.

MAROUCHKINE, A. **Room – Temperature Superconductivity**. In: ROWE, A. (Org.). University of Cambridge, United Kingdom: Editora Cambridge Internacional Science Publishing, 2004.

MATUS, P.; ALLOUL, H.; KRIZA, G.; BROUET, V.; SINGER, P. M.; GARAJ, S.; FORRO, L. Influence of local fullerene orientation on the electronic properties of $\text{Na}_2\text{AC}_{60}$ ($\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$) compounds. **Physical Review B**, v. 74, p. 214501–214509, 2006.

MAZIN, I. I.; DOLGOV, O. V.; GOLUBOV, A.; SHULGA, S. V. Strong-coupling effects in alkali-metal-doped C_{60} . **Physical Review B**, v. 47, p. 538, 1993.

MCMILLAN, W. L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. **Physical Review**, v. 167, p. 331-344, 1968.

MLA, Style. “**The Nobel Prize in Physics**”. 1972. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1972/summary/>. Acesso em: 22/09/2019.

MLA, Style. “**The Nobel Prize in Physics**”. 1977. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1977/summary/>. Acesso em: 22/09/2019.

MLA, Style. “**The Nobel Prize in Physics**”. 2003. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2003/summary/>. Acesso em: 20/09/2019.

MOON, F. C. **Superconducting levitation: Applications to bearings and magnetic transportation**. Weinheim: WILEY, 2004.

MORGON, N. H. Estudo teórico das transições eletrônicas usando métodos simples e sofisticados. **Química Nova**, v. 36, p. 593–599, 2013.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44–55, 1995.

MOTT, N. F. Reminiscences and Appreciations. **Nature**, v. 327, p. 185, 1987.

MURAKAMI, Y.; WERNER, P.; TSUJI, N.; AOKI, H. Ordered phases in the Holstein–Hubbard model: interplay of strong Coulomb interaction and electron–phonon coupling. **Physical Review B**, p. 125126, 2013.

MURPHY, D. W.; ROSSEINSKY, M. J.; FLEMING, R. M.; TYCKO, R.; RAMIREZ, A. P.; HADDON, R. C.; SIEGRIST, T.; DABBAGH, G.; TULLY, J. C.; WALSTEDT, R. E. Synthesis and Characterization of Alkali Metal Fullerides: A_xC_{60} . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 53, p. 1321–1332, 1992.

NOMURA, Y.; SAKAI, S.; CAPONE, M.; ARITA, R. Unified understanding of superconductivity and Mott transition in alkali-doped fullerides from first principles. **Science Advances**, v. 1, p. e1500568, 2015.

ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. C. On the change of electrical resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures. **Boston Studies in the Philosophy of Science**, p. 261–263, 1991.

ONNES, H. K. Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. **Nobel Lecture**, p. 306–336, 1913.

ONNES, H. K. The super century. **Nature Materials**, v. 10, p. 253, 2011.

PADAMSEE, H. **RF Superconductivity: Science, technology and applications**. Weinheim: WILEY, 2009.

PALSTRA, T. T. M.; ZHOU, O.; IWASA, Y.; SULEWSKI, P.; FLEMING, R.; ZEGARSKI, B. Superconductivity at 40K in cesium doped C_{60} . **Solid State Communications**, v. 93, p. 327, 1995.

PARINOV, I. A. Appendix A: Classification of Superconductors. *In*: PARINOV, I. A (Org.). **Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 648, 2012.

PAULING, J. **High Temperature Superconductivity: The First Two Years**. New York: Metzger, R. M.; Gordon and Breach Science Publishers, 1989.

PAULING, L. Early work on chemical bonding in relation to solid state physics. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 378, p. 207, 1981.

PAULING, L. Influence of valence, electronegativity, atomic radii, and crest-trough interaction with phonons on the high-temperature copper oxide superconductors. **Physical Review Letters**, v. 59, p. 225, 1987.

PAULING, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, p. 1367-1400, 1931.

PAULING, L. The Resonating-Valence-Bond Theory of Superconductivity: Crest Superconductors and Trough Superconductors. **Proceedings of the National Academy Sciences USA**, v. 60, p. 59-65, 1968.

PAULING, L. The structure of K_3C_{60} and the mechanism of superconductivity. **Proceedings of the National Academy Sciences USA**, v. 88, p. 9208-9209, 1991.

PAULING, P. The Metallic State. **Nature**, v. 161, p. 1019, 1948.

PINTSCHOVIOUS, L. Neutron studies of vibrations in fullerenes. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, p. 473, 1996.

POLUSHKIN, V. **Nuclear electronic: Superconducting detectors and processing techniques**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

POOLE Jr, C. P. **Handbook of Superconductivity**. Academic Press, 2000.

POOLE, C. P. *et al.* **Superconductivity**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

RAJAGOPAL, A. K.; CALLAWAY, J. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**. v. 7, p. 1912–1919, 1973.

RAMIREZ, A. P. Superconductivity in Alkali-Doped C_{60} . **Physica C**, v. 514, p. 166–172, 2015.

ROSSEINSKY, M. J.; MURPHY, D. W.; FLEMING, R. M.; ZHOU, O. Intercalation of ammonia into K_3C_{60} . **Nature**, v. 364. p. 425, 1993.

SAITO, S.; OSHIYANA, A. Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} . **Physical Review Letters**, v. 66, p. 2637, 1991.

SCHLUTER, M.; LANNOO, M.; NEEDELS, M.; BARAFF, G. A.; TOMANEK, D. Electron-phonon coupling and superconductivity in alkali-intercalated C_{60} solid. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 526, 1992.

SHEAHEN, T. P. **Introduction to high-temperature superconductivity**. Kluwer Academic Publishers, 2002.

SPARN, G.; THOMPSON, J. D.; WHETTEN, R. L.; HUANG, S. M.; KANER, R. B.; DIEDERICH, F.; GRÜNER, G.; HOLCZER, K. Pressure and field dependence of superconductivity in Rb_3C_{60} . **Physical Review Letters**, v. 68, p. 1228, 1992.

STENGER, V. A.; PENNINGTON, C. H.; BUFFINGER, D. R.; ZIEBARTH, R.P. Nuclear Magnetic Resonance of A_3C_{60} Superconductors. **Physical Review Letters**, v. 74, p. 1649, 1995.

TAKABAYASHI, Y.; PRASSIDES, K. Antiferromagnetic resonance in methylaminated potassium fullerides $(CH_3NH_2)K_3C_{60}$. **Physical Review B**, v. 77, p. 35104-35106, 2008.

TAKABAYASHI, Y.; PRASSIDES, K.. Unconventional high- T_c superconductivity in fullerides. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 374, p. 20150320, 2016.

TAKAHATA, Y.; HARA, T.; NARITA, S.; SHIBUYA, T-I. Ionization energies, electron affinities, and absorption spectrum of fullerene C₆₀ calculated with the semiempirical HAM/3 and CNDO/S methods. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 431, p. 219–227, 1998.

TAKAYANAGI, H. **Controllable quantum states: Mesoscopic superconductivity and spintronics**. World Scientific Publishing, 2008.

TANAKA, J. Ab Initio Quantum Chemical Calculation of the Pair Potentials of Superconductors. **Physica C**, v. 445–448, p. 150–153, 2006.

TANIGAKI, K.; EBBESEN, T. W.; SAITO, S.; MIZUKI, J.; TSAI, J. S.; KUBO, Y.; KUROSHIMA, S. Superconductivity at 33 K in Cs_xRb_yC₆₀. **Nature**, v. 352, p. 222–223, 1991.

TANIGAKI, K.; ZHOU, O. Conductivity and Superconductivity in C₆₀ Fullerides. **Journal of Physics I**, v. 6, p. 2159–2173, 1996.

VARMA, C. M.; ZAAANEN, J.; RAGHAVACHARI, K. Superconductivity in the Fullerenes. **Science**, v. 254, p. 989, 1991.

VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2004.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 1200–1211, 1980.

WEAVER, J. H. Electronic Structures of C₆₀, C₇₀, and the Fullerides: Photoemission and Inverse Photoemission Studies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 53, p. 1433–1447, 1992.

WEBB, G. W.; MARSIGLIO, F.; HIRSCH, J. E. Superconductivity in the Elements, Alloys and Simple Compounds. **Physica C**, v. 514, p. 17–27, 2015.

YILDIRIM, T.; FISCHER, J. E.; DINNEBIER, R.; STEPHENS, P. W.; LIN, C. L. Fulleride superconductors and orientational order: T_c vs lattice constant in $\text{Na}_2\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{C}_{60}$. **Solid State Communications**, v. 93, p. 269-274, 1995.

ZHOU, O.; FLEMING, R. M.; MURPHY, D. W.; ROSSEINSKY, M. J.; RAMIREZ, A. P.; VAN-DOVER, R. B.; HADDON, R. C. Increased Transition Temperature in Superconducting $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ by Intercalation of Ammonia. **Nature**, v. 362, p. 433–435, 1993.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO

PHYSICA C: SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS 561 (2019) 13-17.

“HIGH- T_C FULLERIDES”

(DOI: 10.1016/j.physc.2019.02.001)