



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Modelo de Orbitais Moleculares para Supercondutores

Jorge Alberto Manso Raimundo da Rocha

Recife-PE Brasil

Outubro / 2005



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

Modelo de Orbitais Moleculares para Supercondutores

Jorge Alberto Manso Raimundo da Rocha*

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Pavão

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Outubro / 2005

Rocha, Jorge Alberto Manso Raimundo da
Modelo de orbitais moleculares para
supercondutores / Jorge Alberto Manso Raimundo da
Rocha. – Recife : O Autor, 2005.
95 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2005.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Química fundamental – Físico–Química . 2.
Supercondutividade – Modelos de orbitais
moleculares. 3. RVB (Resonating-valence-bond) –
Quantificação. 4. Óxidos de cobre supercondutores –
Análise de vacância de oxigênio. 5. Gap HOMO-
LUMO e supercondutividade – Relação entre os
parâmetros . I. Título.

544.032.4
541.224

CDU (2.ed.)
CDD (22.ed.)

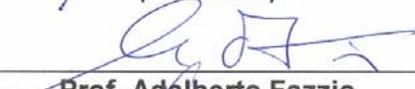
UFPE
BC2005-680

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

Aprovada:



Prof. Antônio Carlos Pavão
Departamento de Química da UFPE
(Orientador)



Prof. Adalberto Fazzio
Instituto de Física da USP



Prof. José Albino Oliveira de Aguiar
Departamento de Física da UFPE



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza Gama
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Alfredo Mayall Simas
Departamento de Química Fundamental da UFPE

“Modelo de Orbitais Moleculares para Supercondutores”

por

JORGE ALBERTO MANSO RAIMUNDO DA ROCHA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
27 de outubro de 2005

“Se não sou a lâmina que corta, serei a pedra que afia”.

Horácio

Aos animais, às plantas e à Natureza do Brasil e do mundo, sempre cheios de encantamentos.

Com um abraço caloroso, dedico.

Agradecimentos:

Ao Professor A.C. Pavão, pela orientação, apoio, e pela confiança empenhada.

Ao Professor Ricardo Ferreira pelos ensinamentos transmitidos de Biologia Molecular.

Aos Professores André Galembeck e Adam Baskin pelos conhecimentos transmitidos de Ciências dos Materiais e Físico-Química de Superfícies, respectivamente.

Aos Professores Arnóbio Gama, Alfredo Simas, Oscar Malta, Ricardo Longo, Severino Junior e Willian Rocha pelos ensinamentos de Mecânica Quântica, Espectroscopia, Teoria dos Grupos e Química Inorgânica.

Aos Professores Lothar Bieber, Rajendra Mohan e Rosa Souto Maior pelos ensinamentos de Química Orgânica e Ciência de Polímeros.

Ao Professor Petrus Amorim pelos aprendizados nas disciplinas de Colóquios.

Aos Professores do Dep. Física: Eronides da Silva, Frederico Montenegro, Fernando Machado, Albino Aguiar, pelos ensinamentos transmitidos nas áreas de Eletricidade, Magnetismo e Supercondutividade.

Aos funcionários deste Departamento: Maurílio, Patrícia, Deise e Wellington, que sempre me atenderam com presteza.

Às bibliotecárias Joana D'Arc e Ana Barbosa, pela excelente e constante assistência no acesso aos recursos bibliográficos e à literatura científica.

Aos muitos amigos e colegas deste Departamento, cuja assistência e apoio foram cruciais para superar as dificuldades desta jornada, que por serem muitos, ficarão em anonimato.

Aos meus pais, que sempre me apontaram o caminho do trabalho e da educação. Aos meus irmãos, primos, tios e avós que sempre me apoiaram, de várias formas e ao longo de minha vida, na minha formação.

Aos inúmeros amigos e companheiros, pessoas singulares para mim, que me deram uma palavra ou um exemplo construtivo nas ocasiões e lugares os mais diversos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico – CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho – CENAPAD, Campinas – SP, pelo acesso às facilidades de computação avançada.

Agradeço a todos os que contribuíram para a minha educação.

Índice

1.	O YBCO e os avanços na supercondutividade	01
1.1.	Os Supercondutores	01
1.2.	O Estado Supercondutor	03
1.3.	As Aplicações dos Supercondutores	06
1.4.	A Teoria BCS	09
1.5.	O Pseudo-gap	10
1.6.	O <i>Gap</i> de Energia Supercondutor	11
1.7.	A Temperatura Crítica	14
1.8.	Os Supercondutores de Óxidos de Cobre	16
1.9.	A Estrutura do Composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	18
1.10.	A Dupla Célula da Fase Ortho-II	21
1.11.	Estudos Teóricos de Supercondutores	24
1.12.	A Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes	26
1.13.	Nossa Proposta	27
2.	Procedimentos Teóricos	29
2.1.	A Equação de Schrödinger	29
2.2.	A Aproximação Born-Oppenheimer	31
2.3.	A Teoria do Orbital Molecular	32
2.4.	Método Hartree-Fock-Roothaan	34
2.5.	As Funções de Base	37
2.6.	População Eletrônica	39
2.7.	Detalhes Computacionais	40
2.8.	Modelo de <i>Cluster</i>	42
2.9.	O <i>Gap</i> HOMO-LUMO	47
3.	Resultados	53
3.1.	A Influência de Uma Vacância de Oxigênio no <i>Gap</i> Supercondutor do YBCO	53
3.2.	A Influência de Duas Vacâncias de Oxigênio no <i>Gap</i> Supercondutor do YBCO	57
3.3.	RVB: uma teoria alternativa para a supercondutividade	59
4.	Resultados em Conclusão	62
4.1.	Duplicação do <i>Cluster</i> do Supercondutor YBCO no Eixo <i>a</i>	62
4.2.	Modelo de <i>Cluster</i> para a Super-célula do Supercondutor $\text{YBCO}_{6,5}$	64
4.3.	Duplicação do <i>Cluster</i> do Supercondutor YBCO no Eixo <i>c</i>	66
4.4.	Estudos de Dopagens do YBCO	66
4.5.	Outros supercondutores	67
4.5.1.	O MgB_2	67
4.5.2.	O cuprato La_2CuO_4	68
4.5.3.	O fulereno C_{60}	69
5.	Conclusões e Perspectivas	71
.	Referências	73
.	Anexo I. Artigo publicado.	84
.	Anexo II. Artigo a ser publicado.	89
.	Anexo III. Exemplo de input.	94

RESUMO

Realizamos cálculos de orbitais moleculares utilizando um modelo de *cluster* representando a célula unitária do supercondutor YBCO. Para minimizar os efeitos da introdução excessiva de elétrons no sistema devido às ligações flutuantes, os átomos de cobre da fronteira do *cluster* foram saturados com átomos de hidrogênio. Esse artifício foi fundamental para a obtenção de bons resultados. O *cluster* foi considerado diamagnético. O efeito da estequiometria de oxigênio nas propriedades eletrônicas foram analisadas em termos da variação do *gap* de energia HOMO-LUMO com a ocupação do sítio O(1). É conhecido que os orbitais de fronteira são responsáveis por muitas das propriedades químicas e físicas das moléculas e o *gap* HOMO-LUMO mostrou-se aqui uma construção bastante útil para a compreensão das propriedades supercondutoras do material estudado. Foram realizados cálculos do *gap* usando dados estruturais de diferentes estequiometrias de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para uma comparação do *cluster* completamente oxigenado com o *cluster* com vacância no sítio O(1), o que nos permitiu concluir que o aparecimento de supercondutividade envolve a desocupação desse sítio de oxigênio. Descrevemos também com sucesso o comportamento de duas vacâncias de oxigênio nas estequiometrias com $\delta \approx 0,5$. Os cálculos Hartree-Fock foram feitos em nível ECP (*Effective Core Potential*) e com o conjunto de base mínima *lanl1mb*. Neste nível de teoria o HOMO consiste principalmente de elétrons *p*, mas também contém contribuições de elétrons *d* do cobre, que são importantes para a condução elétrica e a supercondução. Observamos átomos de cobre nos três estados de oxidação e na proporção requerida pelo princípio da eletro-neutralidade. Nossos cálculos comprovam as previsões qualitativas que Pauling ofereceu em 1987, logo após a descoberta dos óxidos de cobre supercondutores. Acreditamos que nossos resultados irão contribuir para que a teoria RVB seja reconhecida como uma teoria apropriada para descrever a supercondutividade e como uma alternativa à teoria BCS.

ABSTRACT

We performed molecular orbital calculations on a cluster model representing the unit cell of the superconductor YBCO. To minimize the problem of introducing excess of electrons into the system from the dangling bonds, the Cu atoms at the edges of the cluster are saturated with hydrogen atoms. We verify that without this artifice good results cannot be achieved. The cluster was considered diamagnetic. The effect of the stoichiometry of oxygen on the electronic properties of the cluster was analyzed in terms of the variation of the HOMO-LUMO energy gap with the occupation of the O(1) site. It is known that the frontier orbitals are responsible for many of the chemical and physical properties of molecules and here the HOMO-LUMO gap was a useful construction for understanding the superconducting properties of the studied material. Calculations of the superconducting gap using structural data of different stoichiometry of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ have been carried out. Comparison of the completely oxygenated cluster with the cluster with vacancy in the O(1) site permit us to conclude that the superconductivity appearance involves the depopulation of this oxygen site. We also describe successfully the behavior of two vacancies of oxygen in the stoichiometry with $\delta \sim 0.5$. The Hartree-Fock calculations used ECP (Effective Core Potential) and the minimum base set *lanl1mb*. In this level of theory the HOMO consists mainly of p electrons, but also it contains copper d-electron contributions, that are important for the electric conduction and superconduction. We observed copper atoms in three states of oxidation and in the ratio required for the principle of the electro-neutrality. Our calculations are in agreement with the qualitative RVB predictions by Pauling in 1987, soon as after the discovery of superconducting copper oxides. We believe that our results contribute to raise RVB as a theory appropriate to describe the superconductivity and as an alternative to BCS theory.

1. O YBCO E OS AVANÇOS NA SUPERCONDUTIVIDADE

Há quase um século do seu descobrimento, a supercondutividade continua sendo um intenso campo de pesquisa e, apesar dos enormes avanços do conhecimento e das aplicações que empregam supercondutores, resta ainda uma vasta gama de perguntas a serem respondidas. Os mecanismos microscópicos que possibilitaram a supercondutividade em altas temperaturas é com certeza uma das mais importantes [1]. Estas incógnitas, por tanto tempo furtivas à compreensão da ciência, conferem um fascínio extra ao fenômeno da supercondutividade e, com certeza, servem como uma motivação a mais para os pesquisadores dessa área.

Neste capítulo, faremos um breve histórico dos supercondutores desde sua descoberta até o aparecimento das cerâmicas supercondutoras de óxidos de cobre e de alguns outros supercondutores de temperatura crítica mais acessíveis para aplicações tecnológicas potenciais. Descreveremos as principais aplicações dos supercondutores, as propriedades físicas dos supercondutores, a abordagem da teoria BCS, o pseudo-*gap*, o *gap* supercondutor, e a estrutura da cerâmica supercondutora de óxido de cobre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, também conhecido como YBCO ou Y-123, com estrutura cristalina derivada da perovskita. Várias abordagens teóricas que abundam na literatura serão citadas. Apresentaremos a teoria RVB de L. Pauling para a supercondutividade de alta temperatura crítica, em que baseamos nossa proposta de trabalho.

1.1. Os Supercondutores

O mercúrio foi o primeiro supercondutor a ser descoberto em 1911, quando, três anos após ter liquefeito o hélio, o físico Heike Kamerlingh Onnes, da Universidade de Leiden, Holanda, estudava a condutividade elétrica em metais em baixas temperaturas, junto com seu assistente Gilles Holst [1, 2]. Ele verificou casualmente que a resistividade do mercúrio caía para zero, quando a temperatura da amostra atingia 4,1 K [1, 2, 3]. Ele chamou o novo fenômeno de supercondutividade. Onnes também descobriu a supercondutividade em outros metais resfriados a temperaturas próximas do zero absoluto, em banho em hélio líquido [2, 3].

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 especiais, hoje ainda muito restritas por este parâmetro [1, 2,3].

Posteriormente às descobertas de Onnes, outros materiais metálicos que exibem supercondutividade em baixas temperaturas foram descobertos. Em 1930, foi estabelecida para o Nb a temperatura crítica mais alta para metais puros ($T_c = 9,2\text{K}$) [1, 3]. As ligas de $\text{Nb}_3\text{Al}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, Nb_3Sn e Nb_3Ge foram, até 1986, recordistas de temperatura crítica (T_c) – a temperatura abaixo da qual o material se torna supercondutor: 20,9K; 22K e 23K,

respectivamente [1, 2, 3]. Estas ligas eram resfriadas em neônio líquido. Esta foi era do nióbio da supercondutividade [4, 5].

Nos últimos vinte e cinco anos um grande número de compostos supercondutores de acoplamento forte têm sido descobertos, em particular, A15, C15, fase Chevrel e férmions pesados supercondutores. Todos eles têm pobres propriedades metálicas no estado normal mas altos valores da temperatura de transição supercondutora. Os compostos da fase Chevrel têm correntes críticas baixas e o magnetismo coexiste com a supercondutividade [6].



Figura 1. Universidade de Leiden, Holanda [7].

Em 1986, os pesquisadores da IBM na Suíça, Georg Bednorz e Klaus Alex Müller observaram que o óxido $(La, Ba)_2CuO_4$ (LBCO) tornava-se supercondutor ao ser resfriado abaixo de 35K [8]. Este achado deu início a uma corrida pela descoberta de novos cupratos supercondutores com temperaturas críticas cada vez mais elevadas. Em menos de um ano da publicação de sua descoberta, os seus autores foram agraciados com o prêmio Nobel [5]. Alguns meses depois do achado de Bednorz e Müller, Chu e colegas demonstraram que este mesmo composto quando submetido à pressão de 13 kbar tinha sua T_c elevada para 42K [9]. Em 1987, os grupos de pesquisa de M.K.Wu e C.W.Chu anunciaram o primeiro material supercondutor em nitrogênio líquido, a cerâmica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), com uma T_c um pouco acima de 90K [10]. No ano seguinte H. Maeda anunciou o sistema $Bi_2Sr_2CaCuO_{7-\delta}$ com T_c de 110K [11]; A.Hermann e Z.Sheng reportaram o sistema $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$ com T_c de 125K [12], e os sistemas Hg-Ba-Ca-Cu-O e Hg-Pb-Ba-Ca-Cu-O com T_c acima de 130K foram anunciados pelos grupos de Z.Iqbal e A.Schilling, respectivamente [13, 14]. O recorde atual em T_c , de 135K, é do composto $Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, que, quando submetido à alta pressão hidrostática, tem sua T_c elevada para 153K [15].

Com estruturas cada vez mais diversificadas e complexas, os óxidos de cobre têm mantido, desde então, uma excitante escalada na temperatura crítica supercondutora através do surgimento de novos compostos, fazendo a era dos óxidos de cobre da supercondutividade.

Em outros materiais massivos não óxidos de cobre, os mais altos valores para T_c são de 30K para $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [16], e 39K para MgB_2 [17].

A descoberta de supercondutividade em C_{60} , dopados com metais alcalinos, com temperatura de transição relativamente alta foi outro grande surpresa após a descoberta de cupratos supercondutores de alta T_c . Em contraste aos supercondutores convencionais e aos óxidos de cobre de alta T_c , o novo grupo de fulerenos supercondutores, dopados com

metais alcalinos, é formado de moléculas baseadas no C_{60} . O fulereno $RbCs_2C_{60}$ tem o mais alto valor de T_c entre todos supercondutores orgânicos. Seu valor de T_c é menor somente que aqueles de óxidos cupratos supercondutores de alta T_c . A supercondutividade tem também sido encontrada em C_{60} dopado com buracos, com T_c de 52K, embora as super-correntes sejam confinadas à superfície do cristal C_{60} , com perfeita isotropia da supercondutividade em três dimensões [18]. Também foi observada supercondutividade em cristais individuais de C_{70} , com T_c máxima de aproximadamente 7K, quando a amostra é dopada com elétrons [19]. Nanotubos de carbono de parede simples, com 4Å de diâmetro, em temperaturas abaixo de 20 kelvin, exibem comportamento supercondutor [20]. O diamante dopado com boro, sintetizado sob alta pressão e temperatura, também é um supercondutor. Medidas elétrica, magnéticas e de calor específico mostram que o diamante é um supercondutor do tipo II, com $T_c \sim 4K$. Estes são exemplos notáveis da riqueza de formas alotrópicas de um elemento químico que exibe o mesmo fenômeno sob condições bastante diversificadas [21].

O enxofre elementar torna-se supercondutor com T_c de 14K quando submetido à pressão de 90 GPa, e perto de 160 GPa, a T_c aumenta para 17K. Estas são as mais altas temperaturas de transição supercondutora reportadas para um sólido elementar [22].

A supercondutividade exótica observada em materiais quase magnéticos tal como UGe_2 , UPt_3 e Sr_2RuO_4 ainda não foi compreendida. Sabe-se que nestes materiais a supercondutividade coexiste com o ferromagnetismo ou com o anti-ferromagnetismo [23, 24].

Mais de 45 elementos são supercondutores, enquanto mais de mil materiais são conhecidos com essas características [25]. Porém nem todos os sólidos são supercondutores. A prata e o ouro, que são bons condutores metálicos à temperatura ambiente, não são supercondutores, por exemplo [25]. O nióbio, por sua vez, é um bom condutor metálico e bom supercondutor [1].

Tais fatos, ao lado de um arcabouço teórico não trivial para descrevê-los [26], tornam esta área de pesquisa da matéria condensada uma das mais excitantes e que reclama o desenvolvimento de novas técnicas e novos conceitos teóricos.

1.2. O Estado Supercondutor

Alguns depois de ter descoberto o fenômeno de supercondutividade, Kamerlingh Onnes verificou, em 1914, que ao aplicar um campo magnético forte, a resistividade era restabelecida. K. Onnes também descobriu a supercondutividade em outros metais resfriados a poucos Kelvins próximos do zero absoluto, em banho em hélio líquido [1, 4].

O fenômeno da supercondutividade continua sendo estudado intensamente desde esta época visando a descoberta de novos materiais supercondutores e, especialmente, daqueles

que sejam supercondutores em temperaturas cada vez mais elevadas, criando novas possibilidades de aplicações para estes materiais, hoje ainda muito restritas por este parâmetro, principalmente [1, 4].

Em 1933, os físicos alemães W. Meissner e R. Oschensfeld descobriram uma outra propriedade distinta do estado supercondutor: o diamagnetismo perfeito [1, 4, 27].

W. Haas e J. Voogd fabricaram o primeiro supercondutor do tipo II, uma liga de chumbo e bismuto, em 1930, embora não tenham reconhecido como tal este material. Esta nova categoria dos supercondutores foi descoberta experimentalmente por L. V. Shubnikov, no Instituto de Ciências de Karkov, Ucrânia, em 1936, quando ele encontrou dois campos magnéticos distintos em monocristais de PbTi_2 [25, 28].

Um material supercondutor exibe três propriedades distintas e relevantes: (a) resistividade próxima de zero, menor que 10^{-21} ohm.cm [4], que lhe confere condutividade quase infinita, admitindo o fluxo de matéria sem fricção, observada em temperaturas abaixo da temperatura crítica (T_c), a temperatura em que o material está no estado supercondutor. A carga elétrica é transferida sem qualquer diferença de voltagem entre suas extremidades. O material supercondutor é um meio onde vale a simetria de inversão do tempo [29]; (b) indução magnética nula, dentro do supercondutor, quando este é resfriado abaixo de T_c , em um campo magnético fraco; e (c), por fim, enorme densidade de corrente (J), da ordem de 10^2 a 10^4 A/cm² em materiais massivos, que é, talvez, sua característica mais importante do ponto de vista prático [1, 3, 4].

O estado supercondutor pode ser descrito como um tipo de fluido quântico de pares de elétrons altamente correlacionados. Abaixo da temperatura crítica T_c , quando a energia de interação com os fônons é pequena, os elétrons de condução acoplam-se aos pares e movem-se em fase com os fônons. Estes pares de elétrons são chamados pares de Cooper. Os pares de Cooper têm duas vezes a carga dos elétrons livres. São quase-bósons, e obedecem à estatística de Bose-Einstein, a que descreve todos os pares em um mesmo estado quântico, condensados [30, 31]. Os pares de elétrons foram mencionados pela primeira vez, em conexão com a supercondutividade, por Ogg [32], em uma linguagem de químico experimental e, em seguida, por Fröhlich [33], ainda antes do aparecimento da teoria BCS. Podem também ser considerado como um par singleto, na linguagem dos químicos [34].

O par de elétron supercondutor apresenta momento zero, pois resulta da combinação de elétrons de spins e momentos opostos, e a onda a eles associada tem comprimento infinito pela relação de de Broglie ($P=hK/2\pi$). Por ter comprimento de onda infinito, o estado supercondutor é dito ser um fenômeno quântico de escala macroscópica [30, 35].

No estado supercondutor a energia livre é menor que a do estado normal, e o fluxo magnético é excluído às custas da energia de condensação que surge da formação dos pares de Cooper ao reduzir a temperatura abaixo da T_c . Quando se aplica um campo magnético crítico (H_c), ou maior, há um aumento da energia magnética, e conseqüentemente a quebra dos pares de Cooper, passando o material para o estado normal. Pode-se também destruir a supercondutividade aplicando uma corrente excessiva,

a corrente crítica (J_c), que cria um campo magnético na superfície, maior ou igual ao campo crítico, H_c .

Materiais que repelem completamente o fluxo antes de se tornarem normais são chamados supercondutores do tipo I. Os materiais supercondutores do tipo II apresentam dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . O fluxo magnético só é completamente expelido abaixo de H_{c1} . Entre H_{c1} e H_{c2} , o supercondutor encontra-se em um estado misto onde o efeito Meissner é parcial. Acima de H_{c2} , o material torna-se normal. No estado misto, o fluxo produzido por um campo magnético H ($H_{c1} < H < H_{c2}$) penetra parcialmente na amostra. A penetração do fluxo acontece na forma de tubos, denominados de vórtices, formando uma rede triangular conhecida como rede de Abrikosov [36].

O fluxo magnético do vórtice é quantizado:

$$|\Phi| = \frac{nhc}{2e} = n\Phi_0 \quad (1.1)$$

com a quantidade $\Phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2,0679 \times 10^{-7}$ sendo conhecida como fluxóide ou quantum de fluxo, que constitui-se numa das principais evidências experimentais da existência dos pares de Cooper [30, 37].

A distância medida, a partir da superfície da qual fluem super-correntes, é chamada comprimento de penetração do campo magnético, λ . Esta é uma quantidade característica de cada supercondutor. Uma outra grandeza relevante para descrever o estado supercondutor é o comprimento de coerência, o qual é definido por [38]:

$$\xi = \frac{hv_F}{e\pi\Delta} \quad (1.2)$$

onde, v_F é a velocidade Fermi, a velocidade com que os portadores de cargas se deslocam em um material no estado supercondutor, e Δ é a variação de energia correspondente ao *gap* entre o estado supercondutor e o primeiro estado excitado. O comprimento de coerência fisicamente representa a distância entre dois elétrons do par de Cooper. É uma medida da distância sobre a qual Δ pode variar, por exemplo, em um campo magnético variando espacialmente, ou próximo de um contorno, entre regiões normais e supercondutoras.

Na fase supercondutora a excitação da quase-partícula é radicalmente diferente daquela de metais normais. Em supercondutores, um mínimo de energia, chamado de *gap* de energia, é requerido para fazer uma excitação de simples partícula do estado fundamental.

Na prática, pode-se definir uma grandeza adimensional, denominada de coeficiente de Ginzburg-Landau (κ), que leva em consideração o comprimento de penetração de London e o comprimento de coerência:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.3)$$

Este é um importante parâmetro na caracterização do supercondutor. Se $\kappa < 0.7$ o supercondutor é do tipo I, caso contrário será do tipo II [35].

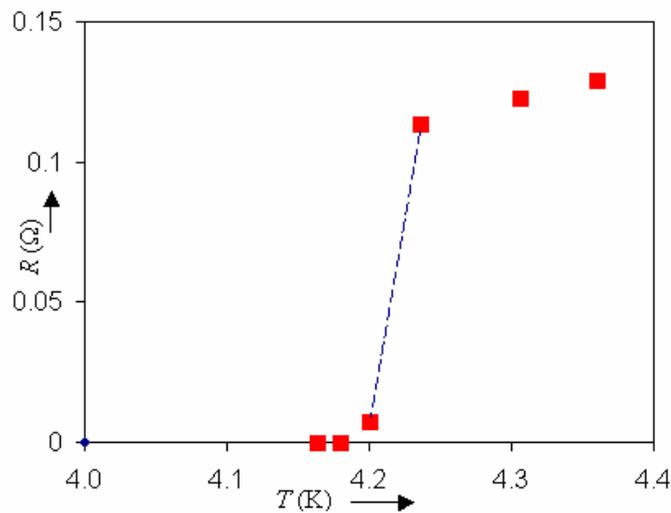


Figura 2. Queda da resistência do mercúrio ao atingir a T_c de 4,2K [7].

1.3. As Aplicações dos Supercondutores

As diferentes aplicações dos supercondutores estão limitadas basicamente pelo valor de T_c , pelo valor do campo crítico (H_c) e pela densidade de corrente crítica (J_c). Quando considerados úteis, os supercondutores são aplicados tendo em vista o aproveitamento das quatro vantagens que eles têm sobre os condutores normais: conduzem eletricidade sem perda de energia, permitindo criar mecanismos com rendimentos extraordinários; não dissipam calor, implicando na redução expressiva dos circuitos elétricos; têm grande capacidade de gerar campos magnéticos muito intensos; podem ser usados para fabricar junções Josephson, que podem comutar cem vezes mais rápido que os transistores. O magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) é capaz de

detectar campos magnéticos baixíssimos, da ordem de 10^{-11} Teslas, e é uma das mais importantes aplicações do efeito Josephson [1, 4].

Os supercondutores são aplicados na fabricação de aparelhos para biomedicina, metrologia, geofísica, processamento digital, em sensores e detectores bem como também em magnetos multi-filamentares para diversas aplicações em física de altas energias, imagens por ressonância magnética (MRI), usinas de armazenamento de energia e magnetos para separação magnética, e reatores para pesquisa de fusão nuclear. É possível fabricar magnetos enrolados com fio supercondutor que atingem campos de até 60T operando no modo contínuo, ou de até 250T no modo pulsado. Motores com enrolamentos supercondutores não dissipariam energia pelo efeito Joule, como ocorre nos geradores convencionais. Isso resulta em redução dos custos financeiros e em menos poluição química e térmica [1, 2, 4].

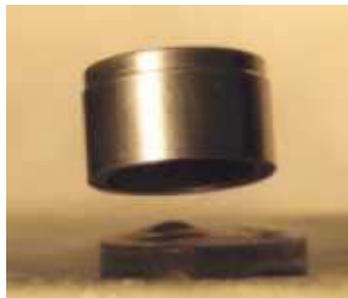


Figura 3. A levitação produzida por campos magnéticos fortes [25].

Aplicações na transmissão de energia seriam extremamente importantes, já que os fios poderiam ser consideravelmente mais finos e não teriam nenhuma perda, mesmo transportando correntes muito intensas, substituindo os cabos metálicos convencionais onde as perdas no transporte de carga são da ordem de 30%. Na física de partícula, por exemplo, o acelerador Tevatron, na Califórnia, USA, que é um anel de aproximadamente 30 km de diâmetro, tem cerca de mil magnetos supercondutores feitos de uma liga de nióbio-titânio imersos em hélio líquido [1, 4].

As mais importantes aplicações dos materiais supercondutores em termos de dispositivos estão baseadas na estrutura denominada de junção Josephson. Os supercondutores do tipo II são os mais adequados às aplicações, pois apresentam os maiores valores críticos para a temperatura, o campo magnético e a densidade de corrente. Por isso são chamados supercondutores de alto campo magnético. A ausência de resistência implica que não existe consumo de potência elétrica. Assim, correntes elétricas de grande intensidade podem ser transportadas através desses supercondutores que apresentam, portanto, alta densidade crítica, com possibilidade de geração de campos magnéticos também muito altos.

Um bom supercondutor deve ter três características básicas. Sua temperatura crítica, a partir da qual surge a supercondutividade, deve ser alta. O ideal é que seja acima de 80K, pois nesta faixa, é possível refrigerá-lo com nitrogênio líquido, que é abundante e relativamente barato – para temperatura mais baixas, é preciso usar hélio líquido, matéria prima cara e escassa. Um bom supercondutor deve ainda ter a capacidade de expulsar um campo magnético que age sobre ele, para que a supercondutividade não seja destruída, por exemplo, pela ação de um relâmpago ou de uma outra fonte magnética exterior, o que seria outro fato a inviabilizar sua aplicação. Por fim é preciso que ele conduza uma alta densidade de corrente elétrica, sendo esta talvez sua característica mais importante do ponto de vista prático [4]. Em filmes finos a densidade de corrente excede a ordem de 10^7 A/cm², o que torna esta técnica de preparação de materiais ainda mais interessante quando se trata de aplicações de supercondutores [39].

Elétrons monocromáticos têm sido observados tunelando de um supercondutor para um metal normal, e a corrente resultante tem sido usada para sondar a dinâmica de átomos e moléculas na interface. A emissão monocromática deste tipo pode encontrar aplicações como uma fonte de elétron em várias espectroscopias baseadas em elétrons [40].

Um único fluxo de vórtice, formado dentro de uma junção Josephson supercondutora tem sido detectado compreendendo tunelamento quântico – uma característica que poderia ser desenvolvida em um *quantum bit*. A energia do vórtice no poço controlável é quantizada.

Os resultados destes experimentos podem abrir uma rota direta para a computação quântica usando vórtices de Josephson em longas junções como “*qubits*”. Estas são mais algumas das aplicações potenciais do efeito Josephson [41, 42].

Fulerenos com alta densidade de corrente, $J_c = 4 \times 10^8$ A/m² [43], podem ser empacotados em nanotubos de boro, criando diversas possibilidades de aplicações em nanotecnologia, e devem representar uma ponte fundamental entre propriedades do mundo molecular e mundo macroscópico [44].

Tratamentos pós-fabricação melhoram as propriedades mecânicas bem como a condutividade térmica das cerâmicas supercondutoras, aumentando a capacidade de aprisionar campos magnéticos intensos. Campos de 17,24 T já podem ser aprisionados, sem fraturar, em amostras massivas de YBCO a 29K [45]. A adição de prata aos óxidos supercondutores melhora suas propriedades mecânicas (solidez, resistência ao choque térmico e à fratura) sem deteriorar as suas propriedades elétricas, e a exposição de YBCO ao bromo aumenta a densidade de corrente crítica de 25 A/cm² para 350 A/cm². Este dopante tende a aumentar o tamanho médio das partículas, diminuindo a razão interface/volume no sistema, sendo um meio simples e efetivo de melhorar o transporte elétrico nas interfaces de cerâmicas supercondutoras [46].

1.4. A Teoria BCS

Na teoria microscópica BCS, os orbitais devem ser ocupados aos pares: se um orbital for ocupado por um elétron com vetor de onda κ e spin para cima, então o orbital também será ocupado por outro elétron com vetor de onda $-\kappa$ e com spin para baixo, formando os pares de Cooper que possuem spin nulo e têm muitos dos atributos conferidos aos bósons, partículas de spin inteiro.

A temperatura crítica T_c é dada por:

$$K_B T_c = 1,13 \cdot \left(\frac{\hbar w}{2\pi} \right) \exp\left(-\frac{1}{n_0 v_0}\right) \quad (1.4)$$

onde n_0 é a densidade de níveis eletrônicos na energia de Fermi, e w e v_0 são parâmetros do hamiltoniano de interação, responsáveis pela formação dos pares de Cooper [30].

O *gap* de energia supercondutor, nesta teoria, é dado pela equação:

$$\Delta(0) = 1,76 K_B T_c \quad (1.5)$$

onde $\Delta(0)$ é *gap* extrapolado para a temperatura zero e K_B é a constante de Boltzman.

A dependência com a temperatura para a energia associada ao *gap*, nessa teoria, é dada por:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1,74 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (1.6)$$

Quando $T \approx T_c$, a teoria BCS também reproduz o resultado observado experimentalmente para o campo crítico, H_c , a sua variação com a temperatura é aproximadamente parabólica,

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (1.7)$$

onde $H_c(0)$ é o valor extrapolado de H_c para $T = 0\text{K}$.

1.5. O Pseudo-Gap

Em supercondutores convencionais o estado fundamental é caracterizado apenas pela ordem de longo alcance de pares condensados de Cooper. Nos supercondutores de alta temperatura crítica, em contraste, existe um comportamento de fase mais complexo, que pode indicar a presença de outros estados fundamentais em competição [47].

A existência de um pseudo-gap nos supercondutores de alta T_c dopados com buracos tem sido estabelecida recentemente. A origem física do pseudo-gap, contudo, é ainda um dos tópicos mais debatidos nos HTSC (*High Temperature Super-Conductors*) [1, 48]. Diferentes tipos de experimentos, incluindo espectroscopia de tunelamento, têm encontrado que o pseudo-gap é assemelhado ao gap de energia supercondutor e funde-se suavemente um no outro na temperatura crítica, T_c . Experimentos de ARPES (*Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy*) têm sugerido que o pseudo-gap tem a mesma simetria $d_x^2 - y^2$ que o gap supercondutor nos HTSC dopados com buracos. Observa-se que a temperatura T^* , associada com o aparecimento do pseudo-gap, grosseiramente torna-se igual à T_c ao redor da dopagem ótima. As observações experimentais provocam a questão se há uma relação entre a origem física do gap supercondutor e o pseudo-gap. Isto tem sido proposto em teorias envolvendo os assim chamados pares pré-formados ou no mínimo correlação dinâmica de pares acima de T_c [48].

Experimentos sugerem que há dois *crossovers* nestes materiais, que emergem em alto nível de dopagem. Quando o sistema é resfriado abaixo da temperatura de *crossover*, os planos CuO_2 desenvolvem correlações antiferromagnéticas locais que, para muito baixa dopagem, evolui finalmente em ordem magnética global. Nos níveis mais baixos de dopagem, há uma temperatura de *crossover* abaixo da qual, de acordo com os novos estudos de foto-emissão, o sistema desenvolve um pseudo-gap, que é uma supressão dos estados excitados de baixa energia. Quando a dopagem aumenta, os dois *crossovers* aproximam-se e, finalmente, se fundem em um ponto próximo da verdadeira transição supercondutora [49].

O que é usualmente chamado o estado “normal” dos cupratos é alcançado acima da temperatura T^* , onde o pseudo-gap desaparece. Este estado normal tem três características. Primeira, há uma superfície de Fermi conectada que parece ser consistente com teoria de banda convencional. Segunda, uma impressionante anisotropia nas propriedades tal como largura de linha ARPES ao redor da superfície de Fermi. Terceira, a fenomenologia de “líquido de Fermi marginal”, a temperatura é a principal escala de energia governando as funções de spin e carga. Uma explicação natural para este comportamento é que o estado normal é um regime quântico crítico [50].

1.6. O *Gap* de Energia Supercondutor

A condutividade de um material depende do número de elétrons que passam da banda de valência para a banda de condução e é inversamente proporcional à distância entre as bandas. A distância entre as bandas é o *gap* de energia E_g . As regiões entre as bandas de energia são faixas proibidas de energia [31].

A condutividade do material depende do número de elétrons que passaram para a banda de condução e é inversamente proporcional a E_g [33].

O *gap* de energia dos supercondutores é diferente daqueles vistos em metais ordinários [51]. Em um supercondutor o *gap* ínfimo se origina da atração elétron-elétron e é a mínima energia requerida para produzir a primeira excitação eletrônica no supercondutor [30].

Há muitas evidências para a existência de um *gap* de energia, ϵ , para as excitações elementares e parece não existir estado eletrônico excitado cuja energia seja menor que ϵ , acima do estado fundamental.

A largura do *gap* pode ser deduzida de medidas de calor específico, absorção eletromagnética, ou tunelamento. Valores típicos são próximos de alguns poucos milielectronvolts para os supercondutores convencionais. As energias dos *gaps* de supercondutores de alta T_c são na região do infra-vermelho, tal que uma mudança na absorção pode ocorrer quando a frequência vibracional iguala-se ao *gap* de energia, $h\nu=E_g$ [31].

O conhecimento do caráter e da forma do *gap* supercondutor no espaço K é um dos pré-requisitos mais importantes para a compreensão do mecanismo da supercondutividade de alta T_c . Para muitos destes materiais, investigações do *gap* por espectroscopia Raman, medidas de calor específico, reflectividade de infra-vermelho distante (FIR), correntes de tunelamento, espectroscopia de foto-emissão, e ressonância magnética e de quadrupolo, têm sido publicadas. A interpretação destes experimentos, contudo, é difícil devido a existência de várias superfícies de Fermi não-esféricas e à anisotropia complicada da função *gap*. Com a única exceção de ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*), nenhum dos experimentos mencionados acima rende a dependência do *gap* do vetor de onda K , mas somente alguma média sobre a zona de Brillouin. Contudo, não é conhecido como esta média deve ser feita. O ARPES, de outro modo, tem uma resolução que é da ordem do *gap* supercondutor; $\Delta(K)$ pode assim ser somente determinado grosseiramente. Com a única exceção do espalhamento eletrônico Raman, os resultados variam largamente, igualmente para o mesmo material e técnicas, desde que freqüentemente os espectros nos estados normais e supercondutores diferem somente ligeiramente e são interpretados diferentemente [52, 53].

A questão da simetria do *gap* supercondutor é crucial para a compreensão da natureza da supercondutividade em cupratos. Embora não sensível à fase, o ARPES tem

seja considerado como a única ferramenta experimental de que a anisotropia do *gap* supercondutor e do pseudo-*gap* poderia ser derivada quantitativamente [53, 54].

Esta energia mínima para a criação de uma quase-partícula depende da direção de seu momento na direção nodal, orientada em 45° relativo à ligação Cu-O. As quase-partículas energeticamente mais caras são aquelas cujos momentos são quase paralelo à ligação. Este *gap* é maior ao longo das ligações de óxido de cobre e torna-se zero ao longo das diagonais do quadrado da malha de CuO₂ [54].

Pela teoria BCS, temos que a energia do *gap* de um supercondutor é dada por:

$$E_g = 2\Delta = 3,3k_B T_c$$

onde k_B é a constante de Boltzman [30].

A energia 2Δ , é a energia necessária para quebrar um par de Cooper.

Como a teoria BCS falha em explicar a supercondutividade em alta temperatura, é natural que haja discrepâncias entre os valores de *gap* de energia supercondutor previstos por esta teoria e os valores experimentais, obtidos por diversas técnicas.

Citamos, a seguir, alguns valores de *gap* experimentais de supercondutores de óxidos de cobre:

- Maggio-Aprile *et al* [55] usando a técnica de espectroscopia de tunelamento em mono cristais geminados de YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) completamente oxigenado encontraram um *gap* supercondutor de 20 meV;
- Medidas de absorção de infra-vermelho distante revelam um *gap* supercondutor $\Delta \approx 65$ meV em filmes finos epitaxiais de YBa₂Cu₃O₇ [56];
- Z.Schlesinger *et al* [57] encontraram um *gap* de energia variando de 24 a 62 meV em mono cristal não geminado de YBCO;
- Chakravarty *et al* [58] usando medidas de espalhamento inelástico de nêutrons obtiveram valores para o *gap* supercondutor de 41 meV em YBCO dopado com vacâncias;
- H.Ding [50] encontrou um *gap* máximo de 33 meV, usando a técnica de ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) em B₂Sr₂CaCuO_{8+δ} (Bi-2212) sub-dopado;
- S.H.Pan [59] encontrou um *gap* de 32 meV em mono cristais de B₂Sr₂CaCuO_{8+δ} ($T_c = 87$ K) usando a técnica STM (*Scanning Tunneling Microscopy*);

- Renner *et al* [60] encontraram um *gap* entre 27,5 e 29,5 meV em mono cristais de $B_2Sr_2CaCuO_{8+\delta}$ ($T_c = 92,3K$) usando espectroscopia de tunelamento em vácuo (*Vacuum Tunneling Spectroscopy*);
- De Wilde [61] encontro um *gap* de 15 a 32 meV em mono cristal $B_2Sr_2CaCuO_{8+\delta}$ usando espectroscopia de tunelamento STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*);
- N.Miyakawa *et al* [62] encontraram um *gap* variando de 25 a 50 meV em mono cristais de $B_2Sr_2CaCuO_{8+\delta}$ com vários teores de oxigênio usando espectroscopia de tunelamento (STS- *Scanning Tunneling Spectroscopy*);
- T. Sato [63] encontrou um *gap* supercondutor de 8 meV em $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ ($T_c = 38K$) usando espectroscopia de foto-emissão de ultra-alta resolução;
- Estudos de experimentos de foto-emissão com modulações espaciais da densidade de estado, usando transformadas de Fourier, no sistema Bi-2212 encontrou um *gap* de energia de 39,3 meV [64];
- Experimentos de tunelamento com STM com superfícies frescas de Bi-2212 após remoção de camadas deficientes de oxigênio superficiais com a extremidade do aparelho a 4,2K revelaram uma estrutura de *gap* supercondutor reproduzível, com valor do *gap*, 2Δ , de ~ 75 meV [65, 66].

Novos métodos experimentais são propostos para observar o parâmetro de ordem *gap* supercondutor:

- O *gap* de energia de um supercondutor pode também ser determinado diretamente da curva experimental de distribuição de energia. O tamanho do *plateau* da distribuição de energia dos elétrons emitidos dar diretamente o valor do *gap* de energia. Este novo método de espectroscopia é baseado no fenômeno de emissão de campo e permite estudar o *gap* de energia supercondutor. Este método será mais eficiente para supercondutores de alta T_c : há grande *gaps* de energia e aparelhos de alta resolução são disponíveis para medidas de energia [67, 68].

1.7. A Temperatura Crítica

Apesar da teoria BCS sugerir que não poderia haver supercondutividade a temperatura acima de 25 Kelvins aproximadamente, pois o acoplamento que mantém os elétrons formando pares de Cooper seria desfeito por vibrações da rede [1], valores de temperatura crítica supercondutora mais elevadas têm sido alcançados graças aos esforços da pesquisa de novos materiais, geralmente de forma empírica [5].

A pesquisa pela supercondutividade em alta temperatura crítica continua sendo um dos problemas mais desafiante da física do estado sólido, atraindo a atenção dos pesquisadores para novos mecanismos de pareamento, desde que um dos gargalos para a alta T_c é a baixa energia dos fônons [69].

Apesar dos esforços da pesquisa, a lógica química para gerar os ingredientes necessários para novos supercondutores além dos oxo-cupratos ainda não é conhecida. No presente não há receitas químicas óbvias para a síntese de novos HTSC [70].

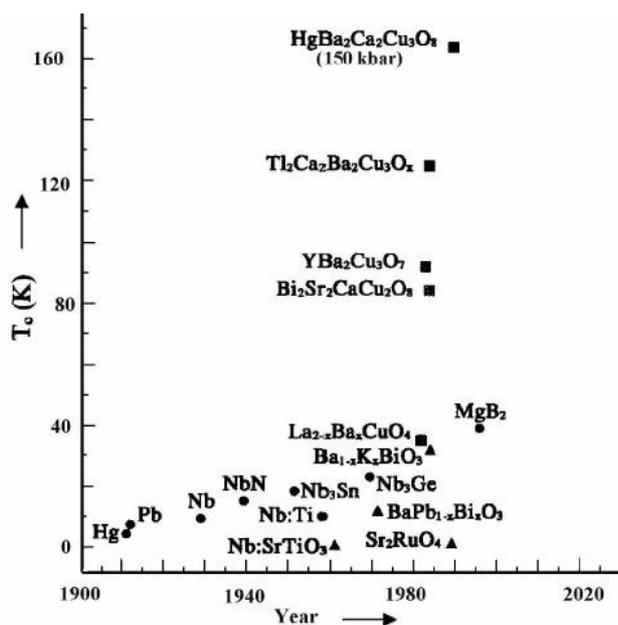


Figura 4. A elevação da temperatura crítica T_c desde a descoberta da supercondutividade [71].

Diversos pesquisadores deram contribuições sobre fatores que influenciam a temperatura crítica supercondutora, citadas a seguir:

- Matthias estudando ligas de Co e Rh evidenciou que o volume atômico desempenha um papel importante na elevação da temperatura crítica supercondutora e, também, que os supercondutores existentes com temperatura de transição relativamente alta apresentam uma taxa ótima de elétrons de valência por átomo ligeiramente abaixo de cinco ou perto de sete [72, 73, 74];

- L. Pauling, em 1968, propôs que os fônons são estabilizados pela mudança no raio efetivo associado com a ressonância não sincronizada envolvendo os supercondutores de crista e de calha combinados, presente nas ligas binárias, que responderia pela elevada T_c nestes compostos [75];
- Além da combinação dos supercondutores de crista e de calha, Pauling também apontou mais uma condição para a elevação da temperatura crítica: que ligações firmes de átomos leves, do cobre, por exemplo, favorecem altos valores de T_c nos cupratos [76, 77];
- O acoplamento puramente eletrônico tem sido proposto para explicar a supercondutividade de alta T_c em cupratos, contudo, permanece controverso se interações electron-elétron mediadas por flutuações de spins são bastante fortes para explicar a formação de pares de Cooper em altas temperaturas [69, 78];
- A relação entre a temperatura crítica e a estrutura tem sido o foco de considerável interesse. Mudanças da temperatura crítica induzida por pressão física e substituição iso-valente (pressão química) têm sido extensivamente investigadas [79, 80, 81]. Tais estudos sugerem que as distâncias inter-atômicas na célula unitária são relevantes para o mecanismo da supercondutividade [82, 83, 84];
- A substituição atômica é uma importante abordagem para obter-se uma idéia das propriedades supercondutoras das cerâmicas de óxidos de cobre [85-91]. Substituições de Cu(2) por Zn ou Ni resulta em depressão da T_c em Y-123 e Y-124 [92-94];
- Deve-se notar que YBCO e outros cupratos exibem uma grande não-estequiometria de oxigênio e suas propriedades físicas são fortemente dependentes do conteúdo de oxigênio [15, 49, 58, 62, 83, 84, 95-98]. Há evidências experimentais que a temperatura de transição supercondutora, T_c , não é somente uma função da concentração de oxigênio mas também depende da ordem local de oxigênio no plano basal [99].
- Com o propósito de encontrar sistemas extensos que possam exibir altas temperaturas críticas tentou-se construir uma ponte entre moléculas e sólidos através de modelos de *clusters*. Diferentes aspectos do acoplamento vibrônico foram estudados. Algumas similaridades entre o acoplamento vibrônico e o acoplamento de fônons foram observadas. Verificou-se que moléculas simétricas lineares A_3 ($A=H$, metais alcalinos e halogênios) tornam-se mais estáveis vibronicamente com a diminuição do comprimento da ligação AA. O uso deste modelo de *cluster* levou as seguintes conclusões: 1) Sistemas moleculares construídos de ácidos/bases duras de Lewis são mais instáveis vibronicamente que sistemas construídos de ácidos/bases suaves de Lewis. Acoplamento vibrônico forte deve, contudo, ser pesquisado em moléculas construídas de átomos pequenos, altamente eletronegativos e fracamente polarizáveis; 2) Quanto mais pronunciado a mistura *s-p*, maior a instabilidade vibrônica; 3) Uma curva de cruzamento proibida iônica/covalente aumenta bastante a instabilidade vibrônica de uma molécula. Um parâmetro F_{AB} , definido como a soma

de eletronegatividade dos elementos A e B, EN_A e EN_B , respectivamente, dividido pelo comprimento de ligação de equilíbrio AB, R_{AB} ($F_{AB}=(EN_A+EN_B)/R_{AB}$), representa um descritor quantitativo muito útil de acoplamento vibrônico em uma molécula [70].

A extensão do regime de pseudo-*gap* mostra que a temperatura de pareamento cresce rapidamente quando a dopagem é diminuída, alcançando temperaturas tão altas como 300K, o que deve encorajar a pesquisa de materiais e mecanismos de supercondutividade à temperatura ambiente [100].

1.8. Os Supercondutores de Óxidos de Cobre

Um dos notáveis mistérios na física da matéria condensada é que os mais perfeitos condutores até agora descobertos – os supercondutores de alta temperatura – são mais parecidos com isolantes que metais. A supercondutividade usualmente somente ocorre em temperaturas muito baixas em metais, mas a supercondutividade de alta temperatura ocorre em cerâmicas isolantes de óxidos de cobre quando pequenas quantidades de carga são injetadas pela dopagem química [99, 101]. Elas tornam-se metais supercondutores, com relativamente alta T_c , quando a concentração de buracos é de 0.20 ± 0.05 por unidade de CuO_2 [49, 99, 102].

Os óxidos de cobre supercondutores manifestam temperaturas de transição supercondutora inconcebíveis há duas décadas atrás e exibem propriedades aparentemente incompatíveis com a física de metais convencionais. Estes materiais expandem nossa noção do que é possível, e nos compele a desenvolver novas técnicas experimentais e conceitos teóricos visando descobrir o mecanismo que causa a supercondutividade de alta temperatura.

O estado fundamental, nestes materiais, é anti-ferromagnético, os átomos de cobre têm spins alinhados em direções opostas com seus vizinhos, “up-down-up-down”, ao longo das ligações cobre-oxigênio-cobre. A natureza anti-ferromagnética da camada de óxido de cobre é um ingrediente crucial no mecanismo produtor da supercondutividade de alta temperatura.

Embora as estruturas cristalinas dos supercondutores de óxido de cobre sejam complexas e diversificadas, todas elas contêm planos cristalinos consistindo apenas de átomos de cobre e oxigênio, em uma malha quadrada. Acredita-se que a supercondutividade tem origem nos elétrons fortemente interagentes dos planos de CuO_2 [49, 50, 58, 91, 92]. Os elétrons são confinados às camadas condutoras de óxido de cobre, e as propriedades incomuns destes compostos parecem estar relacionadas ao movimento correlacionado dos elétrons nestas camadas [51].

Os elementos-chaves participados por todas estas estruturas são os planos de CuO_2 , desenhados com a ocupação de um elétron por cela unitária. Nesta concentração de elétrons, o plano é um “isolante de Mott”, o estado do qual os supercondutores de alta temperatura são derivados. Um isolante de Mott é um material em que a condutividade desaparece quando a temperatura tende a zero, embora a teoria de bandas poderia prever que ele seria metálico. Muitos exemplos são conhecidos, incluindo NiO , LaTiO_3 , e V_2O_3 . Contudo, os cupratos de alta T_c são os únicos isolantes de Mott conhecidos que se tornam supercondutores quando a concentração de elétrons é mudada [99, 100].

Um isolante de Mott é fundamentalmente diferente de um isolante convencional. No último sistema, a condutividade é bloqueada pelo princípio de exclusão de Pauli. Quando a banda mais alta ocupada contém dois elétrons por cela unitária, os elétrons não podem mover-se porque todos os orbitais estão preenchidos. Em um isolante de Mott, a condução de carga é bloqueada por repulsão elétron-elétron. Quando a banda mais alta ocupada contém um elétron por cela, o movimento do elétron requer a criação de um sítio duplamente ocupado. Se a repulsão elétron-elétron é bastante forte, o movimento é bloqueado. A quantidade de carga por cela torna-se fixa, deixando somente o spin de elétrons em cada sítio a flutuar. A dopagem restaura a condutividade elétrica criando sítios para que os elétrons podem saltar sem incorrer em um custo de energia de repulsão coulombica [99, 100].

Anderson identificou três características essenciais dos novos condutores. Primeiro, os materiais são quase bi-dimensionais (2D); a unidade estrutural-chave é o plano CuO_2 , e o acoplamento entre os planos é muito fraco. Segundo, a supercondutividade de alta temperatura é criada por dopagem, adicionando portadores de carga, a um isolante de “Mott”. Terceiro, a combinação de proximidade de uma fase isolante de Mott e a baixa dimensionalidade poderia levar o material dopado a exibir um novo comportamento, não explicável em termos da física de metais convencional [49, 58, 99, 100].

De acordo com o modelo RVB, “*Ressoning Valence Bond*” da supercondutividade de alta temperatura de Anderson, estes pares formam um fluido que ressoam entre sítios em um modo semelhante aos pares de Cooper dentro de um supercondutor. Quando cargas são introduzidas nesta base isolante de pares, através de dopagem com átomos de impurezas, o estado RVB evolui diretamente de isolante para supercondutor [99, 102].

A supercondutividade em cupratos tem sido estabelecida ser de simetria d , que levanta a questão se ela pode ser descrita por uma teoria semelhante a BCS, adequadamente modificada para incluir um *gap* com tal simetria.

Idéias baseadas nas novas excitações tal como *stripes*, elétrons fracionalizados, novas simetrias relacionando supercondutividade e magnetismo, ou pontos quânticos críticos sugerem um estado não-BCS. Na versão de simetria d da BCS, as únicas excitações importantes são quase-partículas nodais, cujas energias acima do estado fundamental é zero quando seus momentos coincidem com um ponto nodal [103].

1.9. A Estrutura do Composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Avanços na química de cristais têm criado uma riqueza de informações com notáveis implicações para os materiais supercondutores de alta T_c . A melhora da qualidade dos cristais já conhecidos é condição *sine qua non* para o progresso nesta área [88].

A estrutura cristalina é chave na determinação das propriedades mecânicas, eletrônicas, térmicas, e magnéticas dos materiais [104]. As estruturas cristalinas obtidas através de medidas de difração são médias de posições sobre todas as configurações microscópicas presentes em uma composição particular [97, 105, 106].

Nas medidas de difração de raios-X as posições dos átomos de oxigênio são obscurecidas pela presença de elementos químicos pesados nos cupratos supercondutores. Por esta razão somente dados de difração de nêutron são interessantes para a determinação estrutural nestes materiais [106].

As amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são preparadas através do método de reação no estado sólido com pós de Y_2O_3 , BaCO_3 , e CuO . Os pós são misturados, prensados, e submetidos a tratamento térmico. São aquecidos a 960°C por 24 horas em fluxo de oxigênio para calcinação e sinterização. Depois são resfriadas ao ar, maceradas, prensadas e novamente aquecidas a 960°C por 24 horas. A temperatura é reduzida para 670°C e mantida por 24 horas e resfriadas a uma taxa de $50^\circ\text{C}/\text{hora}$. Estes tratamentos objetivam a obtenção de amostras uniformes, sem segregação de fases [106-109].

Dificuldades têm sido reportadas freqüentemente para o crescimento de cristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ devido às interações do cadinho com o material fundido, havendo contaminações com impurezas. O uso de cadinho de BaZrO_3 possibilitou a obtenção de cristais de alta qualidade de Y-123 (e outros cupratos), o que é refletido em suas propriedades físicas. O material do cadinho não reage com o material fundido e a pureza dos cristais obtidos é a mesma dos materiais de partida não sendo deteriorada pelo material do *container* [110].

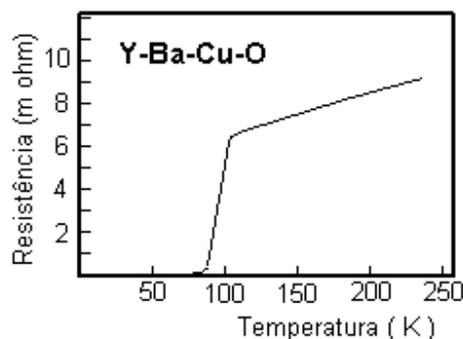


Figura 5. A resistência elétrica é nula abaixo da $T_c \approx 90$ K em YBCO [111].

A cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, também conhecido como YBCO ou Y-123, com temperatura crítica entre 90 e 100K, bem acima do ponto de ebulição do nitrogênio, tem estrutura cristalina derivada da peroviskita [107, 108, 109]. A célula unitária da YBCO pode ser caracterizada como uma estrutura de peroviskita tripla, deficiente de oxigênio. A formação estrutural da $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ocorre pelo empilhamento de três peroviskitas, a substituição de dois íons Y^{3+} por dois íons Ba^{2+} , e a remoção de um íon oxigênio por fórmula unitária obtendo a estrutura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, na qual todo átomo de cobre é hexa-coordenado. Porém, os oxigênio O(5) são facilmente perdidos, obtendo-se $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, com átomos de cobre tetra-coordenados formando linhas infinitas de Cu—O. As perdas de oxigênio resultam de um balanço de cargas entre o Cu^{+3} , Cu^{+2} e O^{-2} para manter a neutralidade do sistema [109, 110, 112].

A estequiometria do oxigênio na cerâmica é sensível às condições de síntese e de conservação [113]. A temperatura e a pressão parcial de oxigênio atmosférico durante a síntese são os principais fatores na determinação da estequiometria que pode variar de O_6 até O_7 [108, 109]. Diversos tipos de dopantes também influenciam a estequiometria de oxigênio [111, 114, 115].

A cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tem duas fases estruturais: a tetragonal ($a = b \neq c$) e a ortorrômbica ($a \neq b \neq c$). As mudanças na geometria ortorrômbica-tetragonal são dirigidas pelas mudanças no estado de oxidação de um terço dos átomos de cobre e o movimento dos átomos de bário eletro-positivos em resposta à presença de vacâncias de oxigênio [109, 110, 116].

A estrutura da célula unitária pode ser esquematizada como dois planos de CuO_2 , separados por ítrio, e que estão entre duas camadas de Ba-O, localizadas entre ligações Cu-O.

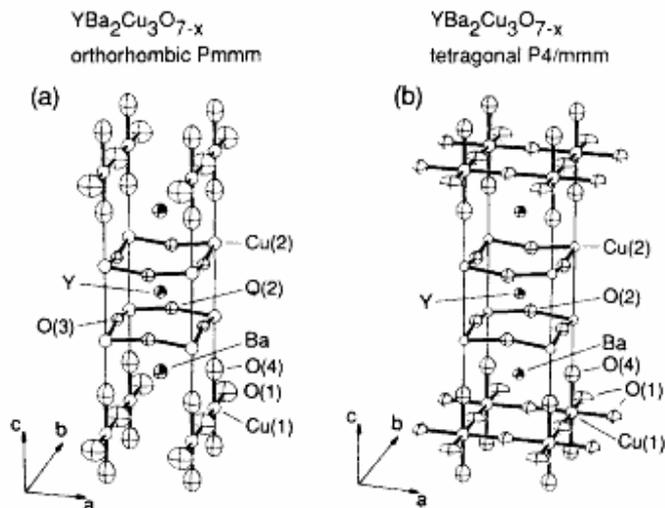


Figura 6. Célula unitária ortorrômbico e tetragonal do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [117].

Outras características do YBCO:

a – O Cu(1) tem número de coordenação dois no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (P4/mmm), enquanto o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tem número de coordenação quatro;

b - A suposição de que o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ supercondutor tenha estequiometria O_7 exata não é correta, havendo sempre perdas de oxigênio não computados pelos métodos de análise [110];

c – O Cu(1) é encontrado no plano quadrado CuO_4 e o Cu(2) na pirâmide de base quadrada;

d – Comparado com a peroviskita completamente oxidada, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tem a camada de ítrio com quatro vacâncias de oxigênio;

e – No $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, o ítrio pode ser substituído por terras raras, sem perder suas propriedades supercondutoras, exceto pelas terras raras Ce e Tb [117, 118];

f - Os parâmetros de rede a , b e c , e a posições atômicas dependem da estequiometria de oxigênio [117, 119, 120];

g - A transição ortorrômbica-tetragonal ocorre perto de $\delta=0,65$ e resulta de perdas sucessivas de oxigênio da posição O(1), com ordenamento de longo alcance. Este

processo, que resulta na formação da fase ortho-II, será discutido em mais detalhes a seguir;

h - A transição de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ocorre através de perdas sucessivas de átomos de oxigênio nos sítios O(1) [110, 112, 117, 119];

i - A mudança na posição do bário é a mais acentuada com as variações da estequiometria de oxigênio [109, 118];

j - Ocorrem vacâncias da ordem de 1% nos sítios O(4) [117];

l - A substituição do ítrio por cálcio no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ressuscita a supercondutividade [80, 118];

m - As constantes de rede da célula unitária ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, determinadas por difração de nêutrons, são: $a = 3,8227(1)\text{Å}$; $b = 3,8872(2)\text{Å}$; e $c = 11,6802(2)\text{Å}$ [119].

1.10. A Dupla Célula da fase Ortho-II

As mudanças nas propriedades estruturais e supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com a estequiometria de oxigênio não são uma variação contínua das propriedades com vacâncias de oxigênio ou concentração de buracos. Perdas sucessivas de oxigênio ocorrem da posição O(1) levando a uma transição ortorrômbica-tetragonal perto de $\delta=0,65$, com ordenamento de longo alcance.

A seguir relacionamos algumas das principais características da fase ortho-II:

a - Uma estrutura de dois *plateaus* de T_c versus conteúdo de oxigênio é observada, com uma fase supercondutora distinta, com T_c perto de 60K, e ordenamento de vacâncias de oxigênio de longo alcance [120]. Além do plateau de 60K, a T_c cai rapidamente para zero com o aumento da deficiência de oxigênio [121, 122] embora haja evidência experimental que a temperatura de transição supercondutora, T_c , não é somente uma função da concentração de oxigênio mas também depende da ordem local de oxigênio no plano basal [122, 123];

b - Removendo mais oxigênio, a supercondutividade desaparece e a simetria muda de ortorrômbica para tetragonal, em estequiometrias de oxigênio que são dependentes das condições sintéticas [117, 122, 123];

c - A homogeneidade das amostras é crucial para a observação desta dependência complexa da temperatura crítica do conteúdo de oxigênio [119]. Uma separação em

duas fases, uma das quais com T_c de 60K, sob esta região de concentração de oxigênio, tem sido proposto para explicar o *plateau* de 60K [123];

d - A transição de simetria ortorrômbica-tetragonal sempre ocorre perto da composição de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, embora permaneça alguma ambigüidade sobre a composição da fase, ordenamento de oxigênio e a possibilidade de separação de fases (ortorrômbica-tetragonal) [112, 122, 123];

e - A estrutura ortorrômbica de dupla célula, chamada super-célula, é encontrada em estequiometrias de oxigênio de $0.35 \leq x \leq 0.67$ [117, 121, 123];

f - O *plateau* de $T_c \sim 60\text{K}$ resulta de ordenamento de oxigênio nas cadeias Cu-O ao longo do eixo b no plano basal da célula unitária com o oxigênio estando preferencialmente em cada segunda cadeia. Este *plateau* pode ser associado com uma estrutura intermediária bem definida correspondendo à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ em que domina a super-rede ordenada $2xa$, de longo alcance [122, 123];

g - O *plateau* de 60K reflete a estabilidade relativamente alta da configuração cadeia “cheia-vazia” associada com $\sim 6,5$ átomos de oxigênio por fórmula unitária, em acordo com conclusões de estudos de microscopia eletrônica. Esta configuração “cheia-vazia-cheia-vazia..”, pode, sob algumas condições sintéticas, estar ordenada em todas as três direções cristalográficas [119, 124].

h- Observações usando difração de elétron e de raios-X não deixam dúvidas que a super-célula existe. Contudo, difrações de elétrons mostram que o ordenamento é freqüentemente somente bi-dimensional e imagens de microscopia de campo escuro mostram que (quando presentes) os domínios ordenados em todas as três direções podem ser muitos pequenos e podem ocupar somente uma pequena fração da amostra [124];

i- Estudos da evolução das posições atômicas no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, sugerem que para valores intermediários x as vacâncias de átomos de oxigênio interagem fortemente produzindo regiões de átomos separados de Cu^{III} e Cu^{I} . Estes resultados estão em acordo com recentes trabalhos experimentais e considerações de geometrias estáveis para vários estados de oxidação de cobre [125].

j- As mudanças de geometria podem ser visualizadas como sendo dirigidas pela mudança no estado de oxidação de um terço dos átomos de cobre (associadas com mudanças no número de coordenação das cadeias) e o movimento dos átomos de bário eletropositivo em resposta à presença de vacâncias de oxigênio [108, 109, 124].

l- Tal conclusão está em acordo com recentes estudos de difração de elétrons que mostram que as vacâncias de oxigênio são localmente ordenadas. Está também em acordo com as geometrias estáveis conhecidas para vários estados de oxidação do cobre. Se as vacâncias são distribuídas aleatoriamente, então para alto x , os dois átomos de cobre associados com o defeito irão agora se apoiar no ambiente em forma de T. Como temos mostrado inicialmente, sua configuração eletrônica será d^{10} , uma

geometria não encontrada para esta conta de elétrons. Se de outro modo os defeitos ordenam-se tal que um par de vacâncias é encontrado ao redor de um simples átomo de cobre, então a dupla coordenação linear das espécies d^{10} é aceitável [108, 124, 125].

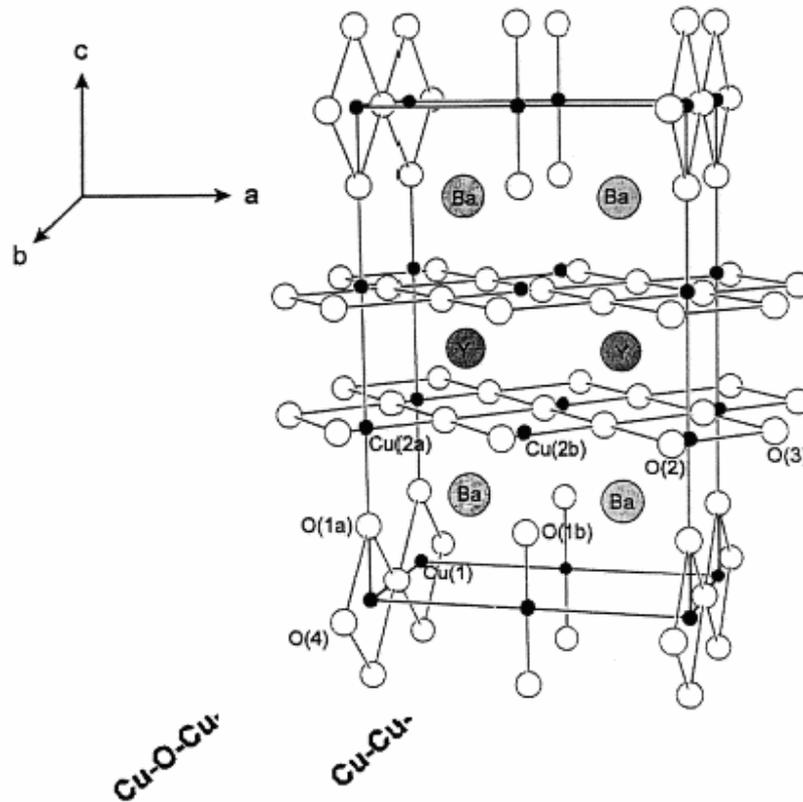


Figura 7. A super-célula ($2a$, b , c) da fase ortho-II [124].

1.11. Estudos Teóricos de Supercondutores

Alguns estudos teóricos sobre supercondutores são citados abaixo:

- Cálculos auto-consistentes da estrutura eletrônica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ foram feitos para uma, duas e três substituições de oxigênio por flúor e o *gap* determinado varia de 0,31 a 1,90 eV, conforme as posições e número de substituição [126];
- A estrutura de bandas para o supercondutor $\text{CaBi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, com célula unitária tetragonal de corpo centrado, foi calculada pela abordagem de funcional de densidade local (LDA) pelo método *muffin-tin* com a aproximação de esfera atômica [127];
- Khomskii *et al* [128], através do modelo de cargas pontuais, encontrou que as dopagens provocam mudanças do campo cristalino induzidas pela interação coulombiana *d-p* que podem levar ao cruzamento dos níveis $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 , promovendo a ocupação deste último nível, que teria correlação com o aumento da T_c em $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$;
- Cálculos de orbitais moleculares mostram que o acoplamento inter-metálico é grande em planos de CuO_2 uma vez que os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ do cobre interagem fortemente via orbitais $2p_\sigma$ do oxigênio, que têm energias quase iguais [129];
- O *gap* de energia supercondutor do Rb_3C_{60} foi obtido, em bom acordo com o valor experimental, através da equação de Eliashberg com inclusão da dependência da energia na interação elétron-fonon [130];
- Usando um modelo para a estrutura de banda do cristal C_{60} , e aplicando a teoria de perturbação, encontrou que a interação elétron-elétron tem profundo efeito na densidade de estados como uma função da dopagem, e que a dependência da T_c com a dopagem pode ser qualitativamente diferente do esperado pela teoria BCS [131];
- Cálculos de primeiros princípios baseados na teoria de funcional de densidade empregando o método LCAO mostraram que a distribuição de carga obtida através da análise de Mulliken não é homogênea no C_{60} [132];
- Larsson usando o método Hückel-SCF, sem inclusão explícita das interações coulombianas, encontrou que as energias de reorganização são bem reproduzidas nas mudanças de comprimento de ligação no processo oxidação-redução do C_{60} , em excelente acordo com resultados teóricos acurados [133];

- A inhomogeneidade espacial da estrutura eletrônica do C_{60} , em superfície de prata, foi verificada em pela técnica STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) e explicada usando cálculos *ab initio* de funcional de densidade com pseudo-potencial incluindo as interações Ag- C_{60} [134];
- E , novamente Larsson, aplicando o modelo de Hückel com acoplamento β entre os sítios em um sistema de “4 elétrons - 4 sítios” no quadrado planar de CuO_2 encontrou que a corrente em uma ligação depende do *overlap* entre as funções atômicas e da parte imaginária da ordem de ligação, e que o antiferromagnetismo tem caráter de ligação de valência e não pode conduzir [135]; e através de cálculos auto-consistentes em primeiros princípios encontrou como uma característica básica que a energia potencial do estado fundamental tem regiões acessíveis correspondentes a diferentes estados de oxidação do íon metálico [136];
- E, ainda o mesmo autor, fazendo cálculos no sistema de planos de CuO_2 usando o método CASSCF, encontrou um número de mínimos locais correspondendo a buracos no oxigênio, mas também mínimos locais correspondendo a buracos nos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ do cobre, consistentes com o modelo aceito para óxidos Cu^{+3} [137];
- A estrutura eletrônica de óxidos de cobre supercondutores foi obtida pelo método GSC (*generalized strong coupling*) tomando uma forte correlação explicitamente no modelo multi-banda *p-d* [138];
- Cálculos de estrutura de bandas também foram feitos para várias cerâmicas de óxido de cobre de alta temperatura crítica [139];
- Cálculos MO de modelo de *cluster* $Cu_3O_{12}^{17-}$, com os átomos de oxigênio de fronteira saturados com hidrogênio, com parâmetros estruturais do YBCO, revelaram que maior contribuição para os estados eletrônicos próximos do nível de Fermi vêm de orbitais $3d$ de cobre e $2p$ de oxigênio, e uma redução do *gap* HOMO-LUMO com o deslocamento do O(4) ao longo eixo *c* para Cu(2) [140];
- Estudos do *cluster* $Cu_2Y_4O_8$, com várias multiplicidades e com parâmetros estruturais do YBCO, através de Funcional de Densidade (LDA) e teoria Møller-Plesset mostram que o HOMO consiste de orbitais $d_{x^2-y^2}$ e p_x de cobre e p_y de oxigênio [141];
- Estudos com Funcional de Densidade (DFT) e Hartree-Fock do *cluster* $Y_{12}Ba_8Cu_{12}O_{42}$, usando parâmetros estruturais do YBCO, obtiveram um *gap* HOMO-LUMO de 1,11 eV, sendo a composição do HOMO de orbitais $4s$ Cu, s e p_x do oxigênio [142].

1.12. A Teoria da Ressonância Não-Sincronizada de Ligações Covalentes

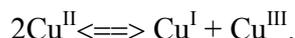
Linus Pauling introduziu o conceito de *orbital metálico* [143] como condição para a ocorrência de ressonância não-sincronizada entre ligações químicas em que uma estrutura é estabilizada pela diminuição de sua energia devido à mudança constante de posição das ligações entre os átomos que a constituem. Baseado neste fenômeno, ele propôs explicações para a condutividade elétrica, o magnetismo $3d$ e mais recentemente para a supercondutividade a altas temperaturas em óxidos de cobre do tipo Y-123 [76].

A teoria da ressonância das ligações covalentes (RVB) é em muitos aspectos equivalente à teoria de banda convencional de metais, mas ela tem a vantagem de permitir muito mais facilmente a discussão das propriedades de um metal decorrentes da natureza dos átomos de que ele é composto [76].

A teoria da ressonância não-sincronizada também tem sido usada para a compreensão do magnetismo do ferro, a dissociação do CO sobre superfícies metálicas, a foto-condutividade de haletos de níquel, a interação de agentes carcinogênicos com bases do DNA e na formação do O_4 através de um mecanismo simples de transferência de elétrons [144].

As cerâmicas supercondutoras com estruturas de perovskitas são óxidos metálicos constituídos tipicamente por uma mistura de uma série de metais diferentes. Por exemplo, no supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ($T_c \cong 93K$) os metais são Y, Ba e Cu. Descobriu-se que muitos outros metais podem ser utilizados formando cerâmicas supercondutoras que têm uma característica comum: os planos de estequiometria CuO_2 formados por quadrados de CuO_4 ligados em todos os vértices. Acredita-se que a supercondutividade em tais materiais esteja fortemente relacionada ao comportamento dos elétrons nestes planos [114, 115, 117, 144].

A teoria da ressonância das ligações covalentes oferece uma explicação qualitativa satisfatória para este fato. Em supercondutores de óxido de cobre, há, nas direções a e b do cristal, linhas retas infinitas de átomos de cobre e oxigênio em alternância, que podem dar surgimento à supercondutividade; cada quadrado de CuO_4 , com quatro ligações covalentes pode ser descrito como duas ligações covalentes ressonantes entre as quatro posições. Na seqüência "...O—Cu...O—Cu...O—Cu..." há uma alternância de ligação covalente com uma não ligação. O par de elétrons da ligação do lado esquerdo de cada átomo de oxigênio move-se para o lado direito através dos lóbulos do orbital p do átomo de oxigênio. Este tipo de ressonância sincronizada conduz a um estado isolante, em que não há separação de cargas. Seqüências menores, obtidas com introdução de vacâncias de oxigênio, provocam uma separação de cargas e tornam o estado condutor mais estável que o estado isolante. O cobre assume os estados de oxidação: Cu^I , Cu^{II} e Cu^{III} . As vacâncias de oxigênio nestas linhas tornam possível a ressonância não-sincronizada que favorecem as reações de desproporcionamento:



O caráter metálico é uma consequência direta da ressonância não sincronizada. As ligações ressoam com frequência eletrônica tal que as cargas positivas e negativas se movem de um átomo para o átomo adjacente. A frequência de movimento é determinada pela energia de ressonância, que é comparável em magnitude à energia de ligação. As interações do cobre e oxigênio com Y (La, Ba, Sr) são essenciais para a supercondutividade em alta temperatura. Nos supercondutores de crista os elétrons adicionais provocam ligações mais fortes e maior densidade local, a crista do fonon. O excesso de carga negativa está associado à crista do fonon, e a deficiência de carga negativa às calhas. Enquanto que nos supercondutores de calha os elétrons adicionais causam um enfraquecimento das ligações e diminuição na densidade local. O excesso de carga negativa está na vizinhança das calhas dos fônons. A combinação de supercondutores de crista e de calha diminui o espalhamento de elétrons por fônons, ou seja, a força da interação elétron-fonon torna-se menor, e em consequência ocorre o aumento da T_c . Os fônons são estabilizados pela mudança nos raios efetivos dos supercondutores de crista e de calha associados com a ressonância não sincronizada de ligações de pares de elétrons [75]. O cobre, hiper-eletrônico, supercondutor de calha, tem baixo peso atômico e faz ligações fortes, o que favorece altos valores de T_c . Os supercondutores de óxido de cobre são as únicas substâncias conhecidas que incorporam todas estas características. [76].

1.13. A Nossa proposta

Os objetivos deste estudo foram:

- Desenvolver um modelo de *cluster* para o supercondutor YBCO baseado no método de saturação das valências disponíveis dos átomos de fronteira da célula unitária com hidrogênio para evitar ligações “flutuantes” e que os elétrons destas ligações sejam injetados para o interior do *cluster*, e também através do uso de cargas pontuais para complementar as ligações dos íons de terras raras e dos alcalinos terrosos, melhorando o resultado dos cálculos;
- Melhorar o modelo de *cluster* através de sua expansão para duas células unitárias e com saturação dos átomos de ítrio e bário, e a adição de cargas pontuais nestes átomos;
- Estudar o mecanismo da supercondutividade em YBCO através de cálculos de orbitais moleculares e da teoria RVB de L. Pauling;

- Investigar as possíveis correlações do raio e massa atômicos e da eletro-negatividade com o aumento da temperatura crítica, tendo em conta a teoria de supercondutores de calha e de crista de L. Pauling;
- Fazer análise de cargas atômicas para comparar com as previsões da RVB de L. Pauling;
- Estudar o mecanismo da supercondução analisando a simetria dos orbitais moleculares;
- Estudar a importância das vacâncias de oxigênio para a supercondutividade em YBCO através da sua influência sobre o *gap* de energia HOMO-LUMO;
- Fazer estudos de dopagens e substituições no YBCO tendo em conta os dados experimentais de estrutura disponíveis na literatura;
- Aplicar as metodologias desenvolvidas para o YBCO aos supercondutores de alta T_c : Y-124, La_2CuO_4 , MgB_2 e C_{60} .

2. Procedimentos Teóricos

Neste capítulo apresentaremos algumas considerações sobre o formalismo teórico e estrutura do cálculo de mecânica quântica aplicados ao tratamento do modelo de *cluster* aqui utilizado para descrever o YBCO e outros supercondutores. O método da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-MO, *Linear Combination of Atomic Orbital – Molecular Orbital*) será usado para resolver a equação de Schrödinger para os estados eletrônicos do *cluster*.

2.1. A Equação de Schrödinger

Fenômenos e propriedades relacionados com átomos e moléculas podem ser descritos pela mecânica quântica, onde o estado de um sistema é devidamente representado por sua função de onda, vetor pertencente ao espaço vetorial dos estados, o espaço de Hilbert.

A equação de Schrödinger, que descreve estes sistemas, é:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, R; t) = H\Psi(r, R; t) \quad (2.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano e $\Psi(r, R; t)$ é a função de onda. O hamiltoniano pode ser escrito como a soma dos operadores de energia cinética e potencial,

$$H = T + V \quad (2.2)$$

Quando o sistema é estacionário, é possível considerar a função de onda como o produto de duas funções,

$$\Psi(r, R; t) = \Phi(r, R) f(t) \quad (2.3)$$

onde a dependência temporal da função de onda é dada por,

$$f(t) = f(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \quad (2.4)$$

e a equação do auto-valor para a função $\Phi(r, R)$ independente do tempo, que fornece as energias dos estados estacionários, é

$$H\Phi(r, R) = E\Phi(r, R) \quad (2.5)$$

e a função de onda total é,

$$\Psi(r, R; t) = \Phi(r, R)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \quad (2.6)$$

Os auto-estados de energia são ditos estacionários pois a densidade de probabilidade não dependem do tempo.

Quando o sistema estudado é uma molécula, o operador hamiltoniano não relativístico na sua forma explícita é dado por,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

Onde os índices α , β , i e j referem-se, respectivamente, aos núcleos e elétrons. O primeiro termo é o operador para a energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador para energia cinética dos elétrons; o terceiro termo é o operador da energia potencial de repulsão entre os núcleos, $r_{\alpha\beta}$ sendo a distância entre os núcleos α e β com número atômico Z_{α} e Z_{β} ; o quarto termo é o operador da energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, $r_{i\alpha}$ sendo a distância entre o elétron i e o núcleo α ; o último termo é a energia potencial da repulsão entre os elétrons i e j , separados pela distância r_{ij} e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Embora não considerados, os efeitos relativísticos como acoplamento spin-órbita e interações spin-spin, não incluídos neste hamiltoniano, são importantes para os elementos químicos pesados e serão considerados oportunamente. A energia E , o autovalor, é a medida física, a grandeza mensurável, e no caso de ser negativa, representa o estado ligado do sistema, e se duas ou mais autofunções distintas têm o mesmo autovalor essas são ditas degeneradas. Aquela associada ao autovalor mais negativo representa o estado fundamental do sistema. A autofunção do operador hamiltoniano nesta equação de auto-valores, Ψ , não tem qualquer significado físico, porém o produto do seu complexo conjugado com ela mesma ($\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$), estando normalizada, representa a densidade de probabilidade.

Como a equação de Schrödinger só tem solução exata para alguns sistemas físicos, como os sistemas hidrogenóides, utilizam-se métodos aproximados na resolução dos problemas moleculares [145, 146, 147].

2.2. A aproximação Born-Oppenheimer

Seja $\Psi(r, R)$ a função independente do tempo que trata simultaneamente das partes eletrônica e nuclear. A separação de Born-Oppenheimer, ou aproximação adiabática, consiste em considerar $\Psi(r, R)$ igual ao produto de duas novas funções, que representam separadamente as partes eletrônica e nuclear.

$$\Psi(r, R) \approx \Psi_{el}(r, R)\Psi_N(R) \quad (2.8)$$

Nesta equação $\Psi_{el}(r, R)$ é a função de onda eletrônica parametricamente dependente das coordenadas dos núcleos ($\{R\}=\text{constante}$), e $\Psi_N(R)$ é a função de onda nuclear.

A equação eletrônica de Schrödinger é descrita como:

$$H_{el}\Psi_{el}(r, R) = E(R)\Psi_{el}(r, R) \quad (2.9)$$

e o hamiltoniano eletrônico, é

$$H_{el} = T_{el} + V(r, R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + V(r, R) \quad (2.10)$$

$E(R)$ e Ψ_{el} são computados em valores fixos das coordenadas nucleares $\{R\}$. Dependem das coordenadas nucleares como parâmetros. As soluções desta equação determinam uma superfície de energia potencial (PES) para os vários estados eletrônicos. As energia $E(R)$ assim determinadas são usadas como energias potenciais para investigar o movimento nuclear. As funções de onda eletrônicas dependem fortemente das distâncias elétrons-núcleos.

A equação nuclear de Schrödinger é,

$$H_N \Psi_N(R) = \mathcal{E} \Psi_N(R) \quad (2.11)$$

onde H_N é o hamiltoniano do movimento nuclear em função apenas das coordenadas nucleares.

$$H_N = -\sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha + E(R) \quad (2.12)$$

A aproximação Born-Oppenheimer não é exata porque negligencia completamente os termos de acoplamento. O produto das funções de onda é exatamente,

$$H\Psi_{el} \Psi_N = B + \varepsilon\Psi_{el} \Psi_N \quad (2.13)$$

Com B, o termo de acoplamento, sendo definido por,

$$B = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} [\Psi_N \nabla^2 \Psi_{el} + 2(\nabla_\alpha \Psi_{el} \nabla_\alpha \Psi_N)] \quad (2.14)$$

Os termos de acoplamento são relativamente pequenos e derivadas da função de onda eletrônica com denominadores que contêm as massas nucleares que são muito maiores que as massas dos elétrons. Os termos de acoplamento são usualmente negligenciados em torno da configuração de equilíbrio das moléculas. Evidências espectroscópicas mostram que a aproximação é válida para moléculas no estado fundamental [148, 149].

2.3. Teoria do Orbital Molecular

O conceito básico do método de orbitais moleculares é encontrar funções de ondas eletrônicas aproximadas para uma molécula atribuindo a cada elétron uma função de onda que, em geral, se estende por toda a molécula.

Dá-se a cada elétron uma função de onda dependente das coordenadas espaciais chamada de orbital molecular (MO),

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \quad (2.15)$$

ou, para um tratamento mais refinado, uma função de onda dependente das coordenadas espaciais e de spins, o spin-orbital molecular,

$$\psi_i(q^\mu) = \varphi_i^\mu(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \xi(S^\mu) = \varphi_i(\mu) \xi(\mu) = \varphi_i^\mu \xi^\mu \quad (2.16)$$

Onde

$$\xi(S^\mu) = \begin{cases} \alpha(\mu) & \uparrow \\ \beta(\mu) & \downarrow \end{cases} \quad (2.17)$$

Para uma estrutura de camada fechada, os spins-orbitais moleculares são dados por $\psi_{2i-1} = \psi_{i\alpha}$ e $\psi_{2i} = \psi_{i\beta}$, onde os orbitais moleculares podem ser agrupados em conjuntos completos degenerados.

A função total do sistema de N-elétrons é construída como um produto anti-simétrico dos spin-orbitais, na forma de um determinante de Slater, conhecida também como função de onda determinantal. Ela satisfaz ao princípio de exclusão de Pauli e os spins-orbitais que a formam são linearmente independentes [149].

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \cdots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \cdots & \psi_N^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \cdots & \psi_N^{(N)} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

O hamiltoniano total para a parte eletrônica da função de onda é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} H^{\mu} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \quad (2.19)$$

onde H^{μ} é o operador hamiltoniano para o μ -ésimo elétron movendo-se no campo do núcleo e $r^{\mu\nu}$ é a distância entre o μ -ésimo e o ν -ésimo elétron.

2.4. Método Hartree-Fock-Roothaan

O método Hartree-Fock busca uma solução aproximada para o estado fundamental de uma molécula considerando apenas um determinante de Slater como função de onda. Os spin-orbitais usados para compor a função determinantal são escolhidos usando o método variacional. Para um sistema de camadas fechadas, considerando-se apenas a parte eletrônica, resolve-se a equação de auto-valor para encontrar a energia do sistema:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.20)$$

onde J_{ij} , K_{ij} são as integrais de Coulomb e de troca, e H_i são as energias dos orbitais no campo do núcleo, respectivamente, que são definidos por,

$$H_i = \int \varphi_i^* H \varphi_i d\tau \quad (2.21)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j^* \varphi_i \varphi_j \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} d\tau^{\mu\nu} \quad (2.22)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j^* \varphi_j \varphi_i \frac{e^2}{r^{\mu\nu}} d\tau^{\mu\nu} \quad (2.23)$$

Define-se os operadores de Coulomb e de troca J_j e K_j , respectivamente,

$$J_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \left(\int \frac{\varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} d\tau^\nu \right) \varphi^\mu \quad \text{e} \quad K_{ij} \varphi^\mu = e^2 \left(\int \frac{\varphi_i^{*\nu} \varphi_j^\nu}{r^{\mu\nu}} d\tau^\nu \right) \varphi_i^\mu \quad (2.24)$$

Quando cada orbital molecular φ_i é modificado por uma quantidade infinitesimal $\delta\varphi_i$, a variação da energia será:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta H_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \quad (2.25)$$

Aplica-se o método dos multiplicadores de Lagrange para encontrar as condições que $\partial E = 0$, para a escolha dos φ_i compatíveis, sujeitos à condição de ortogonalidade. Encontra-se que estas condições são:

$$\left\{ H_i + \sum_j (2J_j - K_j) \right\} \varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \quad (2.26)$$

e o seu complexo conjugado.

Quando subtraímos esta equação do seu complexo conjugado, obtemos:

$$\sum_j \varphi_j (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^*) = 0 \quad (2.27)$$

e isto implica que $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$, e a matriz formada pelos elementos ε_{ij} , $\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_{ij})$, é hermitiana.

Define-se o operador de Fock \hat{F} e o operador de interação eletrônica total \hat{G} , respectivamente, por:

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{G} \quad \text{e} \quad \hat{G} = \sum_i (2J_i - K_i) \quad (2.28)$$

O operador \hat{F} representa um campo de $2n-1$ elétrons devido ao fato que os operadores J_i e K_i são iguais quando operam sobre φ_i .

Encontra-se, assim, que os melhores orbitais moleculares satisfazem às equações:

$$\hat{F} \varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \quad (2.29)$$

que em notação matricial é $\mathbf{F}\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi}\boldsymbol{\varepsilon}$. Quando submetida a uma transformação unitária, resulta $\mathbf{F}\boldsymbol{\varphi}' = \boldsymbol{\varphi}'\boldsymbol{\varepsilon}'$, onde a matriz $\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{U}^t \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{U}$ é uma matriz diagonal com elementos reais.

Podemos concluir que os orbitais moleculares satisfazem a equação canônica Hartree-Fock $\mathbf{F}\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi}\boldsymbol{\varepsilon}$.

A maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares em que os φ_i são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos dados *a priori* (LCAO-MO). Temos, então,

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad (2.30)$$

Onde χ_p é o p-ésimo orbital atômico, normalizados, e φ_i o i-ésimo orbital molecular. Em notação matricial temos:

$$\bar{\chi} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) \quad (2.31)$$

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mn} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

onde n é o número de orbitais atômicos.

Para a construção de LCAO-MO para o estado fundamental é preciso encontrar um conjunto de coeficientes C_{pi} em que a energia eletrônica alcance um mínimo.

Seja \hat{M} o operador de uma partícula e $M_{pq} = \int \chi_p^* \hat{M} \chi_q d\tau$, com a matriz quadrada dada por:

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1n} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{m1} & M_{m2} & \dots & M_{mn} \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

em notação matricial o operador de um elétron é:

$$\int \varphi_i M \varphi_j d\tau = c_i^* M c_j \quad (2.34)$$

como os orbitais moleculares formam um conjunto orto-normal, temos:

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = c_i^* S c_j = \delta_{ij} \quad (2.35)$$

onde S é a matriz de superposição ou de *overlap*, cujos elementos são dados por:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau \quad (2.36)$$

O procedimento acima aplica-se para H_i , J_{ij} e K_{ij} , obtendo-se:

$$H_i = \mathbf{c}_i^* \mathbf{H} \mathbf{c}_i, \quad J_{ij} = \mathbf{c}_i^t \mathbf{J}_j \mathbf{c}_i \quad \text{e} \quad K_{ij} = \mathbf{c}_i^* \mathbf{K}_j \mathbf{c}_i \quad (2.37)$$

Para determinarmos os melhores orbitais moleculares devemos considerar um novo problema variacional que objetiva minimizar a energia e obter uma função de onda mais aproximada possível daquela do estado fundamental, conforme o teorema de Eckart.

$$\partial E = 2 \sum_i (\partial \mathbf{c}_i^*) \mathbf{F} \mathbf{c}_i + 2 \sum_i (\partial \mathbf{c}_i^t) \bar{\mathbf{F}} \mathbf{c}_i \quad (2.38)$$

onde \mathbf{F} é o operador de Fock na base matricial dos orbitais moleculares, que é conhecido como operador de Hartree-Fock-Roothaan.

Aplicando o método variacional à condição de orto-normalidade, temos,

$$(\partial \mathbf{c}_i^*) \mathbf{S} \mathbf{c}_j + \mathbf{c}_i^* \mathbf{S} (\partial \mathbf{c}_j) = 0 \quad (2.39)$$

Utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, a condição $\partial E = 0$ é satisfeita quando:

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_i = \sum_j \mathbf{S} \mathbf{C}_j \epsilon_{ij} \quad (2.40)$$

Esta equação pode ser escrita na forma mais geral, a equação de Hartree-Fock-Roothaan: $\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon}$, que pode também ser escrita como $(\mathbf{F} - \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{S}) \mathbf{C} = 0$.

Assim, temos um conjunto de equações onde os autovalores são as raízes da equação secular $\det |F_{qp} - \epsilon_i S_{qp}| = 0$ [150, 151].

2.5. As Funções de Bases

Uma outra aproximação é necessária. Consiste em expressar os orbitais moleculares como combinações lineares de um conjunto pré-definido de funções conhecidas de um elétron como funções de base. Estas funções de bases são usualmente centradas no núcleo atômico e assim têm alguma semelhança com orbitais atômicos. O tratamento matemático de fato é mais geral que este, e qualquer conjunto de funções apropriadamente definidas pode ser usado.

Um orbital molecular individual é definido como:

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad (2.41)$$

Onde o coeficiente C_{pi} são os coeficientes de expansão do orbital molecular. As funções de base χ_p são normalizadas. Assim, χ_p refere-se a um orbital molecular arbitrário.

Os orbitais atômicos dos átomos constituintes de uma molécula podem são usados como funções de base, procedimento que é conhecido como teoria da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO).

Os programas *ab initio* de estrutura eletrônica usam funções de bases do tipo gaussianas, que têm a forma geral:

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.42)$$

onde r é naturalmente composto de x , y e z , e α é uma constante determinando a extensão radial da função. Em uma função gaussiana, o exponencial $e^{-\alpha r^2}$ é multiplicado por potencias de x , y , e z , e por uma constante para normalização, tal que, $\int g^2 d\tau = 1$. Assim, a constante de normalização, c , depende de α , l , m e n .

Exemplificamos abaixo três funções gaussianas representativas de orbitais do tipo s , p_y e d_{xy} , respectivamente:

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.43)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (2.44)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (2.45)$$

Combinações lineares de gaussianas primitivas como estas são usadas para formar as gaussianas contraídas, que têm a forma:

$$\chi_p = \sum_{\mu} d_{p\mu} g_{\mu} \quad (2.46)$$

Onde o $d_{p\mu}$ são constantes físicas em um dado conjunto de base. As funções contraídas são também normalizadas [152].

Todas estas construções resultam na expansão seguinte para orbitais moleculares:

$$\varphi_i = \sum_{p=1} C_{pi} \chi_p = \sum_p C_{pi} \left(\sum_{\mu} d_{p\mu} g_{\mu} \right) \quad (2.47)$$

2.6. População Eletrônica

A população atômica total distribui os elétrons nos orbitais atômicos (*Atomic Orbitals* -AO) dos átomos do sistema em estudo. A população total da sobreposição para qualquer par de átomos fornece o caráter ligante e antiligante da ligação. O estudo da população de sobreposição calculada pelos coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos, LCAO (*Linear Combination Atomic Orbitals*), fornece a distribuição eletrônica de cada átomo da molécula e a distribuição eletrônica nos diferentes orbitais em cada átomo. Estes resultados podem ser obtidos dos cálculos SCF-LCAO.

Cada orbital molecular normalizado φ de uma molécula diatômica, escrito na forma apropriada como uma combinação linear dos orbitais atômicos normalizados, χ_r e χ_s , dos átomos l e k desta molécula:

$$\varphi = c_r \chi_r + c_s \chi_s \quad (2.48)$$

Um orbital molecular pode ter composição pura ou híbrida. Se o orbital molecular φ esta ocupado por N elétrons, esta população pode ser considerada em três sub-populações, cuja distribuição detalhada no espaço pode ser dado por três termos na seguinte expressão:

$$N\varphi^2 = Nc_r^2(\chi_r)^2 + 2Nc_r c_s \chi_{rs} (\chi_r \chi_s / S_{rs}) + Nc_s^2(\chi_s)^2 \quad (2.49)$$

onde S_{rs} é a integral de *overlap* $\int \chi_r \chi_s dv$. A função φ , e igualmente as três funções χ_r^2 , $\chi_r \chi_s / S_{rs}$, e χ_s^2 , são distribuições normalizadas. Logo, a integração de cada termo da equação antecedente sobre todo espaço, é obtida pela divisão de N em três partes:

$$N = Nc_r^2 + 2Nc_r c_s S_{rs} + Nc_s^2 \quad (2.50)$$

As sub-populações Nc_r^2 e Nc_s^2 são referidas como “populações atômicas líquidas” dos átomos k e l , e $2Nc_r c_s S_{rs}$ é chamada população de *overlap*.

Cada molécula contém elétrons em vários orbitais moleculares e as três equações acima são aplicáveis para os mesmos. Quando um ou ambos os orbitais atômicos χ_r e χ_s são híbridos, eles podem ser colocados como combinações lineares de dois ou mais orbitais atômicos puros. Geralmente, as três equações precedentes são colocadas na seguinte forma [153, 154]:

$$\varphi_i = \sum_{r,k} c_{ikr} \chi_{rk} \quad (2.51)$$

e

$$N_{(i)} = N(i) \sum_{rk} c_{irk}^2 + 2N(i) \sum_{l>k} c_{irk} c_{isl} S_{rksl}. \quad (2.52)$$

2.7. Detalhes Computacionais

Os cálculos *ab initio* foram feitos com o programa Gaussian 98 [155], executado nas estações de trabalho SUN^(R) do Dep. Química Fundamental-UFPE, e também usando as facilidades do CENAPAD-SP.

Usamos a base mínima *lanl1mb* de Hay & Wadt [156, 157, 158], em cálculos do tipo Hartree-Fock-Roothaan com ECP (*Effective Core Potential*). O cálculo de funções de onda com todos elétrons importa um elevado custo computacional que pode ser minimizado através do método ECP, em que os elétrons das camadas interiores formam um caroço inerte.

O procedimento básico utilizado por Hay e Wadt para o desenvolvimento de ECP pode ser expresso nas seguintes etapas:

1) Os orbitais de caroço são substituídos, e os orbitais de valência são definidos;

2) Os orbitais de valência φ_i são obtidos através de cálculos numéricos Hartree-Fock para $l = 0, 1, \dots, L$, onde L é o maior número quântico do momento angular do orbital de caroço;

3) Pseudo-potenciais $\tilde{\varphi}_i$ são derivados de orbitais Hartree-Fock φ_i que comportam-se semelhantemente a estes orbitais na região de valência;

4) Um potencial numérico efetivo de caroço U_l é derivado para cada l , exigindo que o pseudo-potencial seja a solução do campo do potencial, com a mesma energia orbital que o orbital Hartree-Fock;

5) Os potenciais numéricos são ajustados de forma analítica com funções gaussianas. O potencial total é definido por:

$$U(\mathbf{r}) = U_L(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{L-1} (U_l(\mathbf{r}) - U_L(\mathbf{r})) \hat{P}_l \quad (2.53)$$

onde é $\hat{P}_l = |l\rangle\langle l|$, o operador de projeção do caroço;

6) Os pseudo-potenciais são ajustados com funções gaussianas para obter conjuntos de bases para cálculos moleculares.

O ponto de partida para a geração do potencial efetivo do caroço é um cálculo Hartree-Fock para o átomo com todos os elétrons. Na região de valência ($r_c < r_l$), $\tilde{\varphi}_l = \varphi_l$, onde r_c é escolhido o mais próximo do máximo de φ_l ; dentro desta região $\tilde{\varphi}_l = r^b f(r)$, onde $f(r)$ é um polinômio de cinco termos,

$$f_n(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4, \quad (2.54)$$

e $b = l+3$ para o caso não relativista, sendo l o número quântico angular, e $b = \lambda+2$ no caso relativista, com

$$\lambda + 1 = \frac{1}{2} (1 - \delta_{0,l}) + \sqrt{l(l+1) + \frac{1}{4} (1 + \delta_{0,l})^2 + (\alpha Z)^2} \quad (2.55)$$

e α , a constante de fina estrutura. Os coeficiente a_i são determinados impondo as condições que: $\tilde{\varphi}_l$ e suas primeiras três derivadas são iguais a φ_l ; e que $\tilde{\varphi}_l$ permanece normalizada.

A definição de U_l em termos de φ_l , $\tilde{\varphi}_l$ e φ_l'' é:

$$U_l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} + \frac{\varphi_l''}{2\varphi_l} - \frac{V_{val}\tilde{\varphi}_l}{\varphi_l} \quad (2.56)$$

Para cálculos de elétrons de valência, os pseudos-orbitais são ajustados para orbitais gaussianos da forma:

$$\Phi_l = \sum_i C_i r^l \exp(-\alpha_i r^2) \quad (2.57)$$

Os potenciais efetivos do caroço U_l são gerados numericamente dos pseudo-potenciais de valência $\tilde{\varphi}_l$ com a condição que tenham a mesma energia orbital que φ_l , e que $\tilde{\varphi}_l$ seja a solução para o campo U_l mais os operadores Coulomb (\hat{J}) e de troca (\hat{K}) e, \tilde{V}_{val} , o potencial de valência, proveniente de todos os pseudo-potenciais de valência.

$$\left(-\frac{l^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + U_l(r) + \tilde{V}_{val} \right) \tilde{\varphi}_l(r) = \varepsilon_l \tilde{\varphi}_l(r), \quad (2.58)$$

$$\tilde{V}_{val} = \sum_i a_i \hat{J}(\tilde{\varphi}_l) - b_i \hat{K}(\tilde{\varphi}_l) \quad (2.59)$$

2.8. Modelo de *Cluster*

O tratamento mecânico quântico de grandes sistemas molecular ou de sólidos cristalinos periódicos permanece um grande desafio a despeito de contínuos avanços na tecnologia de computação. A principal dificuldade é que a demanda computacional, quando se usam os métodos *ab initio*, tende a crescer desfavoravelmente com o aumento do número de elétrons no sistema.

Na representação do cristal periódico por um *cluster* as fronteiras de ligações covalentes são deixadas com valências não satisfeitas. Como revestir esta região sem a

introdução de artefatos é um assunto importante associado com o uso de técnicas de química quântica. A solução deste problema de fronteira merece um tratamento criterioso.

A solução mais simples e mais largamente implementada para o problema de fronteira é abordagem de átomo ligado, onde um átomo de hidrogênio é usado para preencher ou passivar as valências livres da região truncada. O principal revés desta abordagem é que um átomo de hidrogênio não representa adequadamente o ambiente eletrônico dos átomos que ele substitui e assim pode introduzir distorções na função de onda do sistema.

Outras alternativas à abordagem de átomos ligados têm sido desenvolvidas. Um método mais fundamental, porém complexo, envolve o uso um átomo de fronteira com orbitais localizados congelados que são obtidos usando diferentes esquemas. Outro método de revestimento envolve o uso de pseudo-átomos, onde um potencial efetivo de caroço (*effective core potentials* - ECP) substitui um átomo de fronteira [159].

As propriedades eletrônicas e estruturais de *clusters* atômicos permanecem um dos problemas notáveis na física de materiais. Os *clusters* possuem propriedades que não são nem características dos átomos nem do estado sólido. Por exemplo, os níveis de energia nos átomos podem ser discretos e bem separados em energias. Em contraste, os sólidos têm estados contínuos (bandas de energia). Os *clusters* podem residir entre estes limites, isto é, os níveis de energia podem ser discretos, mas com uma separação muito menor que kT [159].

Uma conexão entre as propriedades do *cluster* e a do cristal correspondente necessita ser estabelecida. Uma questão tal como a seguinte necessita ser discutida: “em que tamanho as propriedades físicas dos *clusters* começam a permanecer constantes e a se assemelham de um modo consistente com aquelas do cristal?” [160].

A aproximação de um cristal por um *cluster* implica em vários efeitos indesejáveis decorrentes da perda de periodicidade, que implicam na presença de algum tipo de superfície, e que os termos coulombianos de longo alcance são ignorados.

O assunto mais importante quando se trata com *clusters* é determinar suas estruturas. Antes que qualquer cálculo teórico acurado possa ser feito com um *cluster*, a geometria atômica do sistema deve ser definida precisamente. Contudo, isto pode ser um exercício formidável que requer o concurso de diversas técnicas cristalográficas e da síntese de amostras homogêneas [159].

A física de pequenos *clusters* metálicos é governada pela estrutura de camadas de elétrons de valência, como mostrado por suas propriedades que evoluem com o tamanho, como a abundância no espectro de massa, potencial de ionização, espectro de absorção óptica e reatividade. *Clusters* com camadas eletrônicas maiores fechadas são chamados “*clusters* mágicos”; eles são caracterizados por uma estabilidade excepcional no espectro de massa, alto potencial de ionização, forma quase esférica e reatividade reduzida [161].

A natureza fornece muitos exemplos de *clusters* estáveis como moléculas ligadas covalentemente, tal como metano ou hidrogênio molecular [162].

Estudos teóricos de nano-partículas podem imitar o *setup* experimental apenas parcialmente, tal que estas devem ser freqüentemente considerados *clusters* nus, isolados em fase gasosa, contudo, enquanto que os estudos experimentais de nano-materiais, incluindo metais e semi-condutores, são feitos em solução, e os *clusters* são estabilizados por surfactantes/ligantes [163].

O fato que uma nanopartícula nua tem uma grande superfície com muitas ligações flutuantes (*dangling bonds*) leva a um número de orbitais quimicamente ativos próximos ao nível de Fermi. Saturando estas ligações com ligantes pode-se aumentar a estabilidade do material, remover orbitais da vizinhança do nível de Fermi, e conseqüentemente, modificar as propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais calculadas das nanopartículas [163].

Os *clusters* passivados são, em geral, espacialmente mais estendidos que os nus, tal que os resultados implicam que os orbitais de fronteira não são centrados nos átomos mais externos. O HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) têm contribuições muito pequenas daqueles átomos a que os ligantes estão ligados. O sítio de seleção para passivação permanece um dos problemas cruciais para o êxito dos cálculos teóricos [163].

A escolha dos ligantes adequados é de grande importância. Algumas vantagens advêm quando se usam ligantes como H ou CH₃. Primeiro, a computação torna-se consideravelmente mais simples do que quando usando ligantes maiores. Segundo, para ligantes maiores os efeitos estéricos podem reduzir o número de ligantes que podem ser adicionados a um dado *cluster*, enquanto que com ligantes menores podemos estudar como as propriedades mudam gradualmente com a mudança do número de ligantes. Terceiro, escolhendo átomos de hidrogênio como ligantes saturamos as *dangling bonds* sem estar incluindo efeitos adicionais devido à tanta transferência de carga que ocorreria quanto usamos ligantes mais eletronegativos ou eletropositivos [163].

As dimensões dos *clusters* influenciam consideravelmente os resultados pesquisados. Um cuidadoso exame mostra que o *gap* de energia HOMO-LUMO depende significativamente do tamanho do *cluster* e dos ligantes. Desde que este *gap* de energia HOMO-LUMO é essencial para a determinação de diversas propriedades físicas do sistema em estudo [163].

Alguns estudos observam que há uma deslocalização crescente do HOMO para todo o *cluster* e uma localização simultânea do LUMO nos átomos da superfície com o aumento do tamanho do *cluster*. Contudo, em contraste ao HOMO, a energia do LUMO depende muito sensivelmente das variações na superfície do *cluster* e que este orbital é localizado entre um e três átomos da superfície. A localização do LUMO na superfície tem como conseqüência que o HOMO e o LUMO são espacialmente distribuídos diferentemente no *cluster*, que é importante para transições de baixa energia. Os resultados mostram uma dependência suave da energia do HOMO e uma dependência

irregular e oscilante da energia do LUMO com o tamanho do *cluster*, que é um resultado claro do HOMO ser deslocalizado sobre todo o *cluster* e o LUMO ser um estado de superfície para todos tamanhos de *cluster* estudados [162].

No presente trabalho usamos como modelo de *cluster* a estrutura da célula unitária do YBCO com parâmetros de rede e posições atômicas determinados por diversos autores, pelas técnicas de difração de nêutrons isoladamente ou desta em combinação com difração de raios-X.

O *cluster* foi saturado com hidrogênio nos seus limites, seguindo os eixos *a*, *b* e *c* da célula unitária, com a distância Cu—H de 1,24 Å, correspondente à soma dos raios atômicos do cobre e do hidrogênio, tomado como diamagnético e com carga unitária. A saturação do *cluster* nos seus limites com hidrogênio é uma forma de evitar ligações “flutuantes” e evitar que os elétrons destas ligações sejam injetados para o interior do *cluster*, melhorando o cálculo. Sem este artifício não se obtêm bons resultados. Na montagem do programa *input* a posição do átomo de ítrio foi considerado o centro das coordenadas cartesianas e os eixos *a*, *b* e *c* da célula unitária foram posicionados em paralelos com os eixos *x*, *y* e *z* deste sistema, respectivamente.

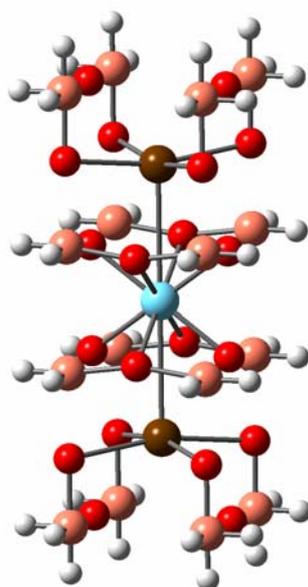


Figura 8. Modelo de *cluster* de célula unitária do YBCO saturada nos átomos de cobre. As bolas brancas, laranjas, vermelhas, marrons e azuis representam os átomos de H, Cu, O, Ba e Y, respectivamente.

Também foi feito um modelo de *cluster* usando cargas pontuais com valores de +2 e +3 nas posições correspondentes aos átomos de bário e ítrio das células unitárias adjacentes, respectivamente, para complementar as ligações dos íons de terras raras e dos metais alcalinos terrosos, e submetido a vacâncias na posição O(1), visando a melhoria do resultado dos cálculos nos *clusters* de uma célula unitária.

A fórmula do *cluster*, de uma célula unitária, sem vacância é $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$. As vacâncias de oxigênio são feitas pela retirada de um ou dois átomos de oxigênio O(1), de acordo com a estequiometria e em conformidade com as indicações experimentais [109, 115, 117].

Objetivando um melhor estudo do comportamento das cargas atômicas e apreciar o efeito das interações Y—Y e Ba—Ba, o modelo de *cluster* foi expandido para duas células unitárias com saturação apenas nos átomos de cobre de fronteira ou com saturação dos átomos de cobre de fronteira e também dos átomos de ítrio e bário em distâncias variadas ao longo dos eixos *a*, *b* e *c*, ou então saturando os átomos de cobre de fronteira e adicionando cargas pontuais em posições correspondente aos átomos de ítrio e bário nas células unitárias hipotéticas adjacentes, de valores de +3 e +2, respectivamente.

Os *clusters* de duas células unitárias têm carga zero, multiplicidade 1, estequiometria $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{24}\text{O}_{32}\text{H}_{58}$ e foram expandidos no sentido do eixo *a*, saturados em distâncias Cu—H variadas, e submetido a uma vacância na posição O(1) na interface das células unitárias.

Nos cálculos, as posições atômicas no *input*, tomadas dos experimentos de difração de nêutrons, são mantidas constantes após a introdução de vacâncias.

Citamos na tabela a seguir os parâmetros de rede e posições atômicas, em Angstrom, de uma célula unitária de YBCO, com $\delta = 0,07$ [119], usada no modelo de *cluster*:

Tabela 2.1: Parâmetros de rede e posições atômicas no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$

<i>A</i>	3,8227(1)
<i>B</i>	3,8872(2)
<i>C</i>	11,6802(2)
Y	$z = 0,0$
Ba	$z = 0,1843(2)$
Cu(1)	$z = 1,0$
Cu(2)	$z = 0,3556(1)$
O(2)	$z = 0,3779(2)$
O(3)	$z = 0,3790(2)$
O(4)	$z = 0,1590(2)$

Volume	173,56 A ³
--------	-----------------------

2.9. O *Gap* HOMO-LUMO

O *gap* de energia HOMO-LUMO das moléculas é uma construção da química quântica. A teoria dos orbitais moleculares afirma que uma molécula tem seus orbitais formados pela combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), $\varphi = \sum C_i \chi_i$, onde φ é o orbital molecular e χ_i são orbitais atômicos, e que o Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) está separado do Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Não-Ocupado (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) por uma diferença de energia, o *gap* de energia HOMO-LUMO, o *gap* aplicável aos sistemas moleculares. Os orbitais de fronteiras, ocupados e virtuais, especialmente o HOMO e o LUMO, são responsáveis por muitas das características químicas e físicas das moléculas. Quando menor a diferença, mais próximos estarão os níveis de energia HOMO e LUMO, menor será a barreira energética e mais provável dá-se a passagem de elétrons do HOMO para o LUMO. Nos supercondutores tratados em modelos moleculares esta diferença de energia deve ser muito pequena. Neste trabalho trataremos da determinação do *gap* de diversos supercondutores usando um modelo de *cluster* molecular.

Como é conhecido, o *gap* HOMO-LUMO é menor em sistemas conjugados mais extensos. Um exemplo clássico é a descrição dos *gaps* relativos HOMO-LUMO entre etileno e 1,3 butadieno de acordo com a teoria de Hückel. Em geral, interações entre orbitais moleculares resultam em certo aumento da energia para o HOMO e, ao mesmo tempo, certo grau de decréscimo da energia para o LUMO, e um reduzido *gap* HOMO-LUMO.

Na abordagem de campo médio, o *gap* de energia pode ser calculado como o *gap* HOMO-LUMO em um sistema neutro ou adicionando-se ou subtraindo-se um elétron do sistema, isto é, como diferença no IP (*Ionization Potential*) e EA (*Electron Affinity*). No nível HF, ambas as abordagens coincidem aproximadamente de acordo com o teorema de Koopmans. Ligeira diferença ocorre devido à relaxação dos orbitais quando o número de elétrons é mudado. Este efeito falta no *gap* HOMO-LUMO. Os resultados calculados do *gap* IP-EA com teoria de funcional de densidade de aproximação local (LDA), coincidem bem com os resultados HF. Em LDA o *gap* HOMO-LUMO é menor [70,164].

A polarizabilidade é diretamente relacionada ao tamanho do *gap* de energia entre orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes compatíveis por simetria, mas não necessariamente ao tamanho do *gap* HOMO-LUMO. Contudo, quando o tamanho da molécula é grande, existe muitos estados degenerados e, como um resultado, pode sempre ser encontrado um para orbitais ligantes e anti-ligantes, as funções de ondas devem ter grande *overlap*, e assim, um tamanho considerável do momento de dipolo de transição. Em tais casos, o tamanho do *gap* de energia entre os orbitais ocupados e não-ocupados torna-se o fator dominante que controla a magnitude do α . Desde que α é inversamente

relacionado ao *gap* de energia, o termo que contribui mais significativamente na expressão SOS (*Sum Over States*) poderia, naturalmente, ser daquelas transições entre orbitais que são mais próximos em energia, em outras palavras, entre o HOMO e o LUMO. De fato, muitos trabalhos têm mostrado que o *gap* HOMO-LUMO correlaciona-se bem com a polarizabilidade do sistema, tal que sistemas com maiores *gaps* HOMO-LUMO tendem a possuir pequena polarizabilidade, enquanto sistemas com um menor *gap* HOMO-LUMO são mais suaves e mais fáceis para polarizar [160].

Uma mudança no padrão entre o HOMO e o LUMO é observada quando a distância atômica de um sistema metálico é suficientemente aumentada até tornar-se um isolante, antes de formar uma coleção de átomos isolados. Esta transição metal isolante foi apontada por Mott. Estas quantidades são somente acessíveis no nível de campo médio [160].

Grandes *gaps* HOMO-LUMO foram atribuídos aos *clusters* de “número mágico”, enquanto outros *clusters* pareceram ter *gaps* diminutos [161].

O *gap* é uma função do tamanho do *cluster* para os *clusters* passivados ou nus. Em muitos casos os *clusters* nus são aqueles com os menores *gaps*, em acordo com a observação de que os orbitais de fronteira para estes são localizados nos átomos mais externos que, por sua vez, contêm ligações não saturadas. Assim, a saturação destas ligações deve levar para o aumento no *gap* HOMO-LUMO, negligenciando todos os outros efeitos. Os *clusters* passivados mostram alguma diferença marginal dependendo se os ligantes são átomos de hidrogênio ou grupos metilas, sendo que os resultados para estes dois ligantes são similares. Observa-se que há uma correlação estreita entre a energia do *gap* HOMO-LUMO e a estabilidade do *cluster*. Passivar somente átomos da superfície mono-ligados torna os cálculos computacionais mais eficientes e possibilita investigar *clusters* maiores também. Em muitos casos os ligantes levam para um aumento no *gap* HOMO-LUMO, que pode ser interpretado como uma indicação de maior estabilidade. Contudo, o *gap* de energia HOMO-LUMO pode depender criticamente dos sítios, tipos e número de ligantes adicionados [163].

Citamos, a seguir, alguns exemplos de trabalhos realizados observando o *gap* de energia HOMO-LUMO como uma característica relevante:

- Estudos usando algoritmo genético na pesquisa de moléculas para aplicação em eletrônica molecular consideraram um pequeno *gap* HOMO-LUMO como uma característica relevante pertencente à molécula pesquisada, além da sua forma rígida e um comprimento extenso. Outras características também foram consideradas tal como a estabilidade de sua estrutura, o papel de qualquer grupo funcional, a localização dos orbitais de fronteira e a disponibilidade de um sítio de adsorção em um eletrodo de metal [165];
- O *gap* HOMO-LUMO do supercondutor $C_{10}S_8H_8$ bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), composto quase bi-dimensional com temperaturas de transição supercondutoras crescentes, calculado pela técnica de MNDO é

usualmente grande e com um valor de aproximadamente 3,0 eV, baseado em ajustes de ligação-firme (*tight-binding*) para as energias do HOMO. Os orbitais moleculares perto do *gap* HOMO-LUMO são quase exclusivamente compostos dos orbitais p_x fora do plano, dos átomos de enxofre e carbono desta molécula [166];

➤ O *gap* HOMO-LUMO de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNs), neutros e carregados, contendo 150 a 164 átomos de carbono, foi determinado através de cálculos *ab initio*. Foram determinadas as energias totais das estruturas relaxadas. Os nanotubos, que podem ser metálicos ou semi-condutores dependendo do diâmetro e da quiralidade, tiveram ambas as suas extremidades fechadas para evitar efeitos de ligações flutuantes (*dangling bonds*) [167];

➤ A fusão de sistemas finitos tem sido considerada intensivamente em estudos teóricos no passado e simulações de computadores têm dado novas informações sobre transições estruturais em vários tipos de *clusters*. Na ampla faixa de temperatura estudada, (150-550K), verificou-se que o *cluster* Na₄₀ sofre deformação predominantemente do tipo octupolo. O *gap* HOMO-LUMO permanece grande, nas fases sólidas e líquidas, em temperatura abaixo de 400K, mostrando a estabilidade eletrônica do *cluster*. Este é a razão principal para 40 ser um forte número mágico neste tipo de *cluster*, ao invés de 34 [168];

➤ Os *gaps* HOMO-LUMO obtidos pelas teorias HF e KS/B3LYP foram comparados à energia singleto de excitação mais baixa calculada com o método TDDFT. O erro, igual à diferença entre o *gap* e a energia TDDFT, foi plotado como uma função do tamanho molecular. O contraste impressionante entre as computações HF e KS é aparente. Enquanto o erro HF é já maior que 50 nm para etileno e alcança 208 nm para n=12, o *gap* HOMO-LUMO KS (Kohn-Sham) desvia-se da referência por aproximadamente 20nm, que pode ser um valor aceitável para uma comparação com o experimento. Contudo, o erro para o esquema KS-IPA é quase independente do tamanho molecular. O *gap* HOMO-LUMO e as excitações de energias mais baixas determinam as propriedades de condutividade mais importantes bem como o ECD (*Electronic Circular Dichroism*) [169];

➤ A estrutura eletrônica e a estabilidade de vários possíveis arranjos atômicos do *cluster* Ga₄As₄ tem sido estudada cuidadosamente usando métodos HF de alto nível com correções de correlação. A energia de ligação e o *gap* HOMO-LUMO são ligeiramente subestimados se há insuficiente relaxação de geometria. A relaxação continuada abaixa a energia de ligação de 0,6 eV e resulta em um *gap* HOMO-LUMO de 1,2 eV [170];

➤ *Clusters* puros de Nb_n exibem uma clara variação do *gaps* de energias HOMO-LUMOs dependente de seus tamanhos. O *cluster* Nb₈ mostra um *gap* HOMO-LUMO de 760 meV, consideravelmente grande, que indica uma estrutura geometria muito estável à primeira vista [171];

➤ Os cálculos de momento de dipolo são completamente relacionados à estrutura eletrônica do *gap* HOMO-LUMO e são sensivelmente dependentes da

geometria do *cluster*. Isto mostra que a compreensão da polarizabilidade de cálculos teóricos é importante na ciência de *clusters*. Os *clusters* com baixa simetria e grande *gap* HOMO-LUMO apresentam grandes momentos de dipolo. Para muitos *clusters* de Ge_n ($n=11-25$), um grande *gap* HOMO-LUMO corresponde a um grande momento de dipolo, exceto para *clusters* com $n=16-17$ e $23-25$ [172];

➤ Estudos das moléculas $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$ e C_{60} , comparando os resultados dos métodos KS-B3LYP e RHF mostram que, para ambas as moléculas, o *gap* de energia HOMO-LUMO, diminui de aproximadamente 5eV e a energia de ligação E_b por átomo aumenta aproximadamente 2 eV devido à correlação eletrônica em moléculas com geometria otimizadas. A energia de ligação calculada E_b por átomo e o *gap* de energia HOMO-LUMO de $\text{C}_{48}\text{N}_{12}$ são de aproximadamente 1 eV menor que aqueles de C_{60} . Sua estrutura eletrônica representa um *cluster* mágico típico com *gap* HOMO-LUMO de aproximadamente 1 eV [173];

➤ No regime metálico, o *gap* HOMO-LUMO é esperado diminuir com o aumento da distância Li-Li exatamente como acontece para elétrons livres em uma caixa com a mudança de comprimento, para *clusters* de lítio. De fato, no nível HF obtém-se um enrugamento monótono do *gap*. Este *gap* é diretamente relacionado à energia de ionização outra que o *gap* IP-EA (*Ionization Potential-Electron Affinity*). Para o anel de Li_{10} , também se calculou o comportamento do *gap* IP-EA com distâncias crescentes, de a_0 para $2,5a_0$. Para a abordagem de campo médio, HF e DFT, o *gap* fecha-se monotonicamente. Contudo a diferença entre as variantes DFT e as diferenças entre DFT e HF não são maiores que entre valores no nível HF do *gap* HOMO-LUMO e do *gap* IP-EA [164];

➤ Os *clusters* TiAu_4 e ZrAu_4 , com estruturas tetrahedrais, com valores elevados de *gaps* HOMO-LUMOs, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas, calculados através de métodos de orbitais moleculares e com funcional de densidade (DFT) com correlação de troca B3LYP e também MP2, foram, em consequência, qualificados como *clusters* mágicos [161];

➤ Cálculos baseados em funcional de densidade mostram que não existe nenhuma correlação clara entre o valor de α e o tamanho do *gap* HOMO-LUMO em *clusters* de silício Si_n com $9 \leq n \leq 28$; a curva de polarizabilidade/átomo *versus gap* HOMO-LUMO mostra um padrão espalhado. A situação é mais complicada em moléculas de tamanhos menores, que torna a situação mais complicada. Dois parâmetros estruturais são definidos, nomeadamente, as distâncias médias Si—Si e o desvio padrão das distâncias Si—Si, que são notavelmente bem correlacionadas com a energia de ligação dos *clusters* e o *gap* HOMO-LUMO, respectivamente. Estas correlações diretas podem, contudo, fornecer um meio para prever as propriedades físicas, em particular, a polarizabilidade e a estabilidade, simplesmente baseado nas informações estruturais do *cluster*. A correlação perdida entre a magnitude da polarizabilidade e o *gap* HOMO-LUMO pode ser compreendida como o elemento de matriz entre o HOMO e LUMO em certos *clusters* de tamanho pequeno e alta simetria. *Clusters* de Si_7 exemplificam que as funções de onda do HOMO e LUMO podem ter simetrias completamente diferentes, que resulta em transições proibidas

por simetria entre estes dois níveis. Ao lado de Si₇, a incompatibilidade de simetria entre os HOMO e LUMO é também observada em Si₄, Si₅, Si₆, e Si₈. Como as transições HOMO-LUMO são proibidas nestas moléculas, as transições que podem contribuir mais significativamente para os valores de α na expressão do SOS são, naturalmente, entre os dois orbitais, admitidos por simetria que são os de energias mais próximas. Por exemplo, no caso de Si₇, as transições admitidas por simetria de energia mais baixa devem estar entre o HOMO e LUMO. Contudo, este *gap* de energia, é de 5,14 eV. Não há correlação entre o *gap* e a polarizabilidade nestes pequenos *clusters* [160];

➤ Simulações semi-empíricas no cálculo da estrutura eletrônica da super-célula de Na₈ determinaram que sua estrutura eletrônica representa um *cluster* mágico típico com *gap* HOMO-LUMO de aproximadamente 1 eV que persiste em temperatura acima de 500K. Mudanças na dimensionalidade da geometria e na estrutura eletrônica ocorrem simultaneamente. Para a estrutura eletrônica, isto requer o fechamento do *gap* HOMO-LUMO para a estrutura de camada 3D, subseqüentemente, o *gap* HOMO-LUMO abre-se novamente quando a estrutura de camada 2D é estabelecida [162];

➤ Estudos de *clusters* estequiométricos In_nP_n com estruturas derivadas da wurtzita cristalina ou blenda de zinco, foram efetuados para comparar as propriedades estruturais e eletrônicas de *clusters* nus com aquelas de *clusters* passivados com átomos de H e grupos CH₃. Foram realizados cálculos aplicando-se o método de funcional de densidade parametrizado para estudar *clusters* com *n* acima de 70. Encontrou-se que os ligantes acarretam pequenas mudanças estruturais, que a transferência de elétron aumentada entre In-P-In nas partes mais externas dos *clusters* nus é largamente suprimida, e que há uma transferência mais homogênea In—P através de todo o *cluster*. Também observou-se que a adição de ligantes leva, em muitos casos, a um aumento no *gap* HOMO-LUMO e, também a um aumento na estabilidade dos *clusters*. Encontrou-se que o *gap* HOMO-LUMO depende criticamente do tipo, sítio e número de ligantes adicionados. Os ligantes H e CH₃ resultam em estruturas muito similares que por sua vez diferem muito pouco das estruturas do sistema não passivado [163];

➤ *Clusters* com estruturas derivadas de fragmentos silício cristalino tetraedricamente coordenados com ligações flutuantes passivadas por átomos de H, mimetizando as estruturas encontradas em silício micro-cristalino e estruturas de silício amorfo hidrogenado tiveram suas geometrias otimizadas através de métodos de Funcional de Densidade. Observou-se que os *clusters* de Si terminados em H com estruturas baseadas no diamante têm comprimento de ligação Si-Si na faixa estreita de 2.33Å a 2.34Å, em bom acordo com o valor do silício massivo 2.352 Å, e comprimentos das ligações Si-H entre 1.50Å e 1.51Å. Todos os ângulos apóiam-se entre 109 e 110°, próximos de ângulos tetraédricos. Observa-se que grandes *gaps* HOMO-LUMO são obtidos em *clusters* baseados na estrutura de silício massivo e que eles diminuem com o aumento do tamanho do *cluster* [174];

- Potenciais de revestimento (*Quantum Capping Potential* - QCP) de um elétron para revestimento das ligações flutuantes formadas na limitação artificial de *clusters* e superfícies de silício são propostos como uma alternativa ao uso de hidrogênio na saturação das ligações flutuantes de fronteira. Os resultados para *clusters* e superfícies modelos de silício revestidos com QCP foram comparados com os resultados daqueles revestidos com H. As propriedades obtidas (IP, EA e o *gap* HOMO-LUMO) usando revestimento de H diminuem sistematicamente com o aumento do tamanho do *cluster*. Os resultados mostram claramente que os *clusters* e superfícies modelos revestidos com QCP tem IP, EA, e *gaps* HOMO-LUMO que são em bom acordo com aqueles de sistemas maiores [175];

- As ligações no *cluster* Si_nO_m são caracterizada por uma significativa transferência de carga entre átomos de silício e oxigênio e é mais forte que em *clusters* de semi-condutores. O comprimento da ligação SiO permanece essencialmente não mudado com o aumento do tamanho do *cluster*. Há transferência de carga de átomos de Si para O e as cargas de Mulliken em vários átomos são também insensíveis ao tamanho do *cluster* e o *gap* HOMO-LUMO diminui com o conteúdo de oxigênio dos *clusters* Si_nO_m . Ainda, o *gap* HOMO-LUMO aumenta firmemente com o tamanho do *cluster*. Esta característica é muito diferente dos *clusters* metálicos onde o *gap* HOMO-LUMO varia não monotonicamente com o tamanho do *cluster*, mas em geral, diminui com o aumento do tamanho dos *clusters* [176];

- O acoplamento vibrônico em moléculas isoladas e em sólidos extensos ao longo da coordenada de estiramento anti-simétrico (Q_{as}) de moléculas lineares simétricas AAA e do modo de pareamento das coordenadas de fonons ópticos (Q_{opt}) em cadeias uni-dimensionais $[\text{A}]_\infty$ construídas de átomos A (H, Li, Na, K, Rb, Cs, F, Cl, Br e I) equidistantes, mostram que a estrutura eletrônica da molécula H_3 e das cadeias 1D de $[\text{H}]_\infty$ apresentam misturas vibrônicas similares de orbital molecular/cristal ao longo do estiramento anti-simétrico/modo de pareamento dos fonons ópticos. O *gap* HOMO-LUMO aumenta em moléculas H_3 ao longo da coordenada σ_u , como acontece com o *gap* HOCO/LUCO (HOCO - *Highest Occupied Cristal Orbital*; LUCO - *Lowest Unoccupied Cristal Orbital*) em cadeias $[\text{H}]_\infty$ [70].

3. Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos (a) da influência de uma vacância de oxigênio sobre *gap* supercondutor do YBCO com o uso dos modelos de *clusters* de YBCO de uma célula unitária saturadas apenas nos átomos de cobre de fronteira, (b) da influência de duas vacâncias de oxigênio sobre *gap* supercondutor do YBCO com o uso dos modelos de *clusters* de YBCO de uma célula unitária saturadas nos átomos de cobre apenas, (c) da influência de uma vacância de oxigênio sobre *gap* supercondutor do YBCO com o uso dos modelos de *clusters* de YBCO de uma célula unitária duplicada no eixo cristalográfico *a* e saturada apenas nos átomos de cobre de fronteira, e ainda saturando apenas os átomos de cobre de fronteira e embebendo em cargas pontuais os átomos de ítrio e bário. Finalizamos com a análise de cargas atômicas. Também teceremos alguns comentários breves sobre trabalhos feitos com outros materiais supercondutores, objetos deste estudo.

3.1. A Influência de Uma Vacância de Oxigênio no *Gap* Supercondutor do YBCO

Apesar dos vários estudos sobre o mecanismo de supercondutividade em materiais a base de óxidos de cobre, a razão para as variações das propriedades físicas com a estequiometria de oxigênio supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não é completamente compreendida. O conteúdo de oxigênio é responsável por transições estruturais em que o material pode evoluir da fase supercondutora para não supercondutora [109, 117, 121]. As estequiometrias onde ocorrem mudanças dependem da técnica de preparação do material e duas amostras com o mesmo conteúdo de oxigênio podem diferir substancialmente devido aos muitos possíveis arranjos microscópicos metaestáveis. Medidas de posições atômicas são críticas para compreender como a presença de vacâncias influencia as propriedades eletrônicas dos óxidos. Resultados de estudos estruturais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ deficiente em oxigênio foram reportados em várias publicações e as diferenças têm sido atribuídas a determinações imprecisas ou simplesmente às inomogeneidades das amostras [109, 117, 118].

No presente trabalho realizamos cálculos de orbitais moleculares em um modelo de *cluster* representando a célula unitária do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supercondutor. O efeito da estequiometria de oxigênio nas propriedades eletrônicas são analisadas em termos da variação do *gap* de energia com a ocupação do sítio O(1), ao longo das cadeias de cobre-oxigênio. Os dados estruturais são selecionados de determinações de difração de nêutrons ou em combinação com difração de raios-X [109, 116, 117, 177-181]. As amostras completamente oxigenadas comportam-se como semi-condutoras, mas com a remoção de oxigênio o *cluster* mostra um *gap* supercondutor da ordem de meV, em acordo com os experimentos.

Modelar um cristal com um *cluster* implica que termos coulombianos de longo alcance são ignorados, que leva a efeitos indesejáveis de perda de regularidade e a presença de algum tipo de superfície. Para minimizar tais problemas, bem como para evitar a introdução de excesso de elétrons no sistema devido às ligações flutuantes, os átomos de cobre da fronteira do *cluster* foram saturados com átomos de hidrogênio. Com este procedimento a fórmula do *cluster* é $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$. Os átomos de hidrogênio são adicionados nos eixos *a*, *b* e *c* e as distâncias Cu—H são de 1,24Å, correspondente à soma dos raios do cobre e do hidrogênio. Sem este artifício bons resultados não são encontrados. O *cluster* foi considerado diamagnético ($2S+1=1$).

O conceito central da teoria BCS é o *gap* de energia abaixo da temperatura de transição supercondutora, T_c . Este *gap* origina-se da interação elétron-elétron e é responsável por muitas características do estado supercondutor [50, 59]. Na teoria dos orbitais moleculares, o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) é separado do orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) pelo *gap* de energia HOMO-LUMO. Os orbitais de fronteira, ocupados e virtuais, em particular o HOMO e o LUMO, são responsáveis por muitas das propriedades químicas e físicas das moléculas e o *gap* de energia HOMO-LUMO é uma construção útil da química quântica. A tabela abaixo apresenta cálculos do *gap* de energia HOMO-LUMO usando dados estruturais obtidos de diferentes estequiometrias de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. É feita a comparação do *cluster* completamente oxigenado com o *cluster* com vacância no sítio O(1). Os cálculos de orbitais moleculares Hartree-Fock são feitos no nível ECP (*Effective Core Potential*) e usando o conjunto de base mínima *lanl1mb* de Hay e Wadt [156-158]. Neste nível de teoria o HOMO consiste principalmente de elétrons *p*, mas também contém contribuições de elétrons *d* de cobre, que são importantes para a condução elétrica e supercondução. Por exemplo, uma análise da contribuição eletrônica do HOMO do *cluster* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,84}$ completamente oxigenado mostra grandes coeficientes de elétrons p_x de Cu(2) (0,378) e elétrons p_x de O(3) (0,308) e um pequeno coeficiente de elétrons $d_x^2-y^2$ Cu(2) (0,029). Com vacância, o mesmo *cluster* apresenta o HOMO com pequenos componentes de elétrons Cu(2) e O(2), uma importante contribuição de elétrons p_x O(1) (0,315) e um valor significativo para elétrons d_{xy} de Cu(1) (0,089). Em orbitais logo abaixo do HOMO são encontrados maiores contribuições de elétrons *d* de cobre. O presente cálculo Hartree-Fock mostra que o HOMO é uma hibridização de orbitais de cobre e oxigênio, contudo para reproduzir os níveis de energia com precisão espectroscópica e descrever a configuração detalhada dos átomos de cobre das cadeias e do plano, os efeitos de correlação eletrônica não podem ser negligenciados [159, 160]. Para o presente propósito, que é comparar os *gaps* HOMO-LUMO de *clusters* com e sem vacâncias de oxigênio, as limitações da teoria são eventualmente minimizadas e nos permite fazer conclusões sobre a vacância de oxigênio. O programa Gaussian-98 Rev-A6 em uma estação de trabalho Sun 64 bits foi empregado em todos os cálculos.

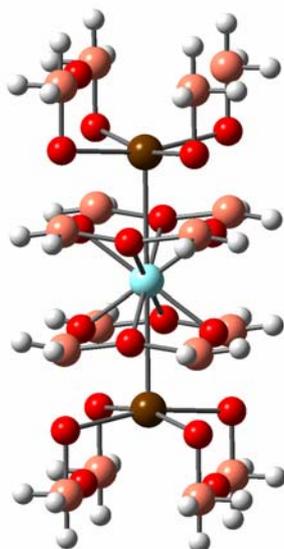


Figura 9. Modelo de *cluster* de célula unitária do YBCO saturado nos átomos de cobre com vacância na posição O(1). As bolas brancas, laranjas, vermelhas, marrons e azuis representam os átomos de H, Cu, O, Ba e Y, respectivamente.

A tabela abaixo mostra que os *clusters* completamente oxigenados comportam-se como semi-condutores, com *gaps* ao redor de 1 eV. Contudo, para *clusters* com vacância O(1) são obtidos *gaps* típicos de supercondutores da ordem de meV, como encontrados em estudos experimentais. Além disso, o *gap* supercondutor é obtido somente com a remoção no sítio O(1), que formam as cadeias uni-dimensionais de Cu-O, em acordo com os experimentos. Os cálculos demonstram claramente que vacâncias de oxigênio em outros sítios não levam ao *gap* supercondutor. Embora amostras supercondutoras com estequiometrias formais de O₇ sejam consideradas completamente oxigenadas, alguns estudos indicam que o conteúdo de oxigênio não é exatamente 7,00 [117]. É sabido que amostras da mesma estequiometria formal O₇ e sintetizadas sob diferentes condições mostram diferentes *gaps*, evidenciando diferenças em estruturas e composição. De fato, nosso trabalho mostra que o *gap* supercondutor é obtido somente em *clusters* deficientes em oxigênio. Portanto, a estequiometria formal reportada O₇ das referencias 177 e 178 devem ser revisadas.

Nossos cálculos consideram um conjunto selecionado de parâmetros estruturais obtidos de medidas de difração de nêutrons ou em combinação com difração de raios-X. Nos cálculos, as posições médias tomadas dos experimentos são mantidas constantes com a introdução de vacâncias

Tabela 3.1: Influência de uma vacância sobre o *gap* em meV, no *cluster* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Nº	Estequiometria	T(K) ^a	Ref.	Gap-SV*	Gap-CV**
1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,00}$	30	177	2.190	38
2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,00}$	298	178	1.035	78
3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,00}$	79,5	178	932	37
4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$	5	112	1.223	58
5	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$	T.A.	117	257	164
6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$	40	180	635	77
7	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$	70	180	2478	31
8	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$	85	180	1493	57
9	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$	130	180	1015	21
10	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$	297	179	993	23
11	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,84}$	5	110	879	45
12	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$	40	181	894	34
13	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,69}$	42	182	1002	41

^a Temperatura das medidas de difração.

(*) Gap-SV: *gap* dos *clusters* sem vacância de oxigênio.

(**) Gap-CV: *gap* dos *clusters* com vacância de oxigênio.

Os *gaps* de energia calculados indicam que estes dados selecionados são de alta qualidade, bem como refletem a alta qualidade da preparação das amostras [183]. A determinação precisa das posições O(2) e O(3) é apenas parcialmente dependente da simetria da célula unitária (nos eixos *a* e *b*, e independentemente das posições dos outros átomos no eixo *c*) e é de importância crucial para obtenção de bons resultados no cálculo do *gap* de energia HOMO-LUMO. Nestas posições ocorrem as maiores distorções nos dados de difração de raios-X [106, 107]. Elas devem ser consideradas no *input* do cálculo com o máximo de decimais possíveis. Já as posições, no eixo *c*, dos átomos de bário admitem uma variação bem liberal sem prejuízo dos valores do *gap* HOMO-LUMO.

Como conclusão, afirmamos que os presentes cálculos de orbitais moleculares claramente mostram que o aparecimento de supercondutividade envolve a desocupação do sítio O(1), ao longo da cadeia de cobre-oxigênio. Este é um estudo preliminar e o papel de vacâncias de oxigênio na supercondutividade de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ requer mais investigações. Em particular, é importante analisar as estequiometrias com $\delta \approx 0,5$, com remoção de dois átomos de oxigênio. Também é necessário incluir os efeitos de correlação

eletrônica para conseguir uma descrição mais detalhada das várias configurações de valência do *cluster*. Esforços neste sentido estão sendo feitos.

Estes resultados foram publicados no jornal especializado *Physica C* [184]. Uma cópia da publicação segue anexa.

3.2. A Influência de Duas Vacâncias de Oxigênio no *Gap* supercondutor do YBCO

Uma característica relevante da estrutura cristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são cadeias de cobre-oxigênio alternadas entre planos de cobre-oxigênio. As cadeias correm ao longo do eixo cristalográfica b . Sobre a faixa estequiométrica do composto, $0 \leq \delta \leq 1$, o oxigênio é removido das cadeias. Os átomos de oxigênio restantes da cadeia podem ou manter seu eixo de alinhamento b ou desordenar em um conjunto equivalente de sítio ao longo do eixo a , criando fragmentos de cadeias orientadas naquela direção. As mudanças em propriedades estruturais e supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com a estequiometria de oxigênio não são simples variação contínua de propriedades com vacâncias de oxigênio ou concentração de buracos. Uma estrutura de dois *plateaus* de T_c versus conteúdo de oxigênio é observada, como é uma fase distinta supercondutora com uma T_c perto de 60K, e um ordenamento de curto alcance de vacâncias de oxigênio. Com mais remoção de oxigênio, a supercondutividade desaparece e a simetria muda de ortorrômbica para tetragonal, em estequiometrias de oxigênio que são dependentes das condições sintéticas.

Para a observação desta dependência complexa do conteúdo de oxigênio, a homogeneidade da amostra é crucial. É perfeitamente notável que a transição ortorrômbica-tetragonal sempre ocorre perto de uma composição de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ mas permanece alguma ambigüidade referente a composição da fase, o ordenamento de oxigênio e a possibilidade de separação de fase (ortorrômbica-tetragonal) [122-125, 141, 185].

De interesse particular tem sido a estrutura da dupla célula ortorrômbica, chamada ortho-II, que é encontrada para estequiometria de oxigênio de $0.35 \leq x \leq 0.67$ e leva para um *plateau* of $T_c \sim 60\text{K}$. Ela resulta do ordenamento de oxigênio cadeias Cu-O ao longo do eixo b no plano basal da célula unitária com o oxigênio estando preferencialmente em toda segunda cadeia. Este *plateau* pode então estar associado com uma estrutura intermediária bem definida correspondendo à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ em que uma super-rede ordenada $2xa$ de longo alcance domina. Isto presumivelmente corresponde a uma configuração “cheia-vazia-cheia-vazia..”, que pode, sob algumas condições sintéticas ser ordenada em todas as três direções cristalográficas. Para esses materiais, uma super-célula $2a$ ordenada tridimensionalmente, presumivelmente correspondendo ao ordenamento de cadeias Cu-O cheias e vazias, domina na região do segundo *plateau* de T_c versus x ao redor de $x=6.5$. A super-estrutura $2xa$ é suposta ser produzida pela ausência completa de oxigênio de toda segunda cadeia Cu-O [109, 117, 141, 142, 185].

As mudanças de estequiometria de O_7 para $O_{6,5}$ ocorrem através de duas perdas sucessivas de átomos oxigênio das posições $O(1)$, onde cada oxigênio tem valor estequiométrico de 0,25. Estas perdas ocorrem nas coordenadas $O(1)_{(x, y, z)}$ e $O(1)_{(x, y, -z)}$, formando, no plano basal, cadeias alternadas de $Cu-O-Cu$ e $Cu-Cu$ que criam uma supra-estrutura chamada ortho-estrutura II, que contém a célula dupla ($2a, b, c$), responsável pelo *plateau* de T_c em $\approx 60K$ [122-125].

Tabela 3.2: Influência de duas vacâncias sobre o *gap* em meV,

nos *clusters* $YBa_2Cu_{16}O_{20}H_{40}$

Composto	T(K)	Ref.	Gap-SV*	Gap-CV**
$YBa_2Cu_3O_{6,45}$	297	117	2.470	66
$YBa_2Cu_3O_{6,50}^a$	297	117	1.450	12
$YBa_2Cu_3O_{6,51}C$	297	117	2.725	184
$YBa_2Cu_3O_{6,49}D$	297	117	1.025	45
$YBa_2Cu_3O_{6,64}$	5	109	1.285	88

^a Temperatura das medidas de difração.

(*) Gap-SV: *gap* dos *clusters* sem vacância de oxigênio.

(**) Gap-CV: *gap* dos *clusters* com duas vacâncias de oxigênio.

Os valores de *gap* HOMO-LUMO destes *clusters*, obtidos através de cálculo ECP (*Effective Core Potential*), citados acima, concordam com os valores experimentais obtidos por diversos autores [53, 55-57], e tais resultados somente são obtidos quando as vacâncias são feitas nas posições $O(1)$ alinhadas, o que está em pleno acordo com os dados experimentais de cristalografia [122-125, 141, 142].

A composição eletrônica do HOMO do *cluster* $YBa_2Cu_3O_{6,50}$ completamente oxigenado revela insignificante contribuição de elétrons d_{xx-yy} de $Cu(1)$ (0,00341) e elétrons p_x de $O(1)$ (0,04618). De outro modo, o mesmo *cluster* com duas vacâncias de oxigênio é encontrado significante componentes de elétrons $Cu(1)$ d_{xx-yy} (0,11141) e elétrons p_x de $O(1)$ (0,31488). Também, para o orbital abaixo do HOMO é encontrado maiores contribuições de elétrons d do cobre.

Em orbitais logo abaixo do HOMO são encontradas maiores contribuições de elétrons d de cobre.

O presente cálculo Hartree-Fock mostra que o HOMO é uma hibridização de orbitais de cobre e oxigênio [141, 142]. Fazer conclusões sobre as vacâncias de oxigênio comparando os *gaps* HOMO-LUMO de *clusters* com e sem vacâncias de oxigênio é o objetivo deste estudo, apesar das limitações da teoria da não inclusão dos efeitos de correlação, que são, assim, reduzidos. O presente modelo de *cluster* prevê com êxito a localização das posições das duas vacâncias de oxigênio em conformidade com os resultados experimentais de difração [109, 112, 117, 119, 177, 178, 180-182].

Considerando a importância destes resultados, estamos preparando um novo comunicado para publicação, que segue em anexo.

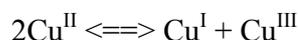
3.3. RVB: uma teoria alternativa para a supercondutividade

Depois de quase duas décadas de sua descoberta, não tem sido possível explicar o comportamento de supercondutores de alta T_c no arcabouço da teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer. Contudo, algumas teorias baseadas nas interações elétron-fonon têm sido propostas para explicar o mecanismo da supercondutividade em materiais óxidos de cobre. L. Pauling propôs uma teoria alternativa baseada no conceito das ligações covalentes ressonantes para compreender a supercondutividade em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ considerando a influência da valência, eletronegatividade, raio atômico, interações dos supercondutores de cristal e de calha com os fonons [76]. No entanto, as teorias de L. Pauling para a supercondutividade ainda permaneceram desconhecidas [120] ou consideradas muito difíceis de comprovação por requerer cálculos de grande escala [135].

A teoria da ligação de valência ressonante (RVB), enfatizando a ressonância não sincronizada e orbitais metálicos, introduzida aproximadamente 50 anos atrás, tem se tornado uma ferramenta importante para descrever os processos de transferência de elétrons. Ela é em muitos aspectos equivalente à teoria convencional de bandas de metais, mas ela tem a vantagem de permitir muito mais facilmente a discussão da dependência das propriedades de um metal da natureza dos átomos de que ele é composto [76]. Ela tem rendido uma descrição simples, qualitativa e útil de uma ampla variedade de fenômenos incluindo a estabilidade, geometria e a reatividade de moléculas, reações catalisadas em superfícies, carcinogênese química, magnetismo, estabilidade do estado metálico, condutividade, fotocondutividade bem como o fenômeno da supercondutividade [143].

De acordo com Pauling, dois requerimentos físicos devem ser satisfeitos para ocorrer supercondutividade em alta temperatura: 1) condutividade metálica e 2) um mecanismo que conserva os elétrons se movendo na mesma direção. Na teoria BCS este mecanismo é a interação elétron-phonon, mas um mecanismo alternativo é fornecido pela teoria da ligação de valência ressonante [2]. Ordinariamente a temperatura da supercondução é conservada baixa pelo espalhamento de elétrons por fonons, o mesmo mecanismo que diminui a condutividade de metais com o aumento da temperatura. Todavia, o espalhamento electron-fonon pode ser conservado pequeno se a corrente supercondutora for suportada por supercondutores de crista e de calha combinados. Supercondutores de crista são os metais hipo-eletrônicos, na esquerda da tabela periódica, enquanto supercondutores de calha são metais hiper-eletrônicos. Em um supercondutor de crista o excesso de carga negativa está associado com o fonon, e a deficiência de carga negativa está associada com a calha. A carga da corrente supercondutora em um supercondutor de crista viaja com as cristas das ondas de fonons. A situação oposta prevalece no caso de supercondutores de calha. Os electrons de Y^- cavalgam as cristas (densidade maior) dos

fonons e os buracos, Y^+ , tendem a cavalgar as calhas. Se os buracos movem-se tão efetivamente como os elétrons não haverá corrente. A razão de $Y^{\circ}Y^{\circ} \rightarrow Y^{\circ}Y^+$ (pares de elétrons movendo-se para a direita na crista do fonon) é, contudo, maior que aquela de $Y^+Y^{\circ} \rightarrow Y^{\circ}Y^+$ (buracos movendo-se para a direita na calha do fonon) devido a integral de troca ser menor para o movimento do buraco que aquela do par de elétron como um resultado do maior tamanho de Y^+ que de Y° [3] que força os buracos a ficarem atrás dos elétrons em seguir os fonons. No supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ os quadrados de CuO_4 que são condensados em camadas infinitas, com cada O entre dois átomos de Cu: $\dots Cu-O\dots Cu-O\dots Cu-O\dots$ em uma linha de átomos com uma alternância de ligação e não ligação, há somente duas estruturas e a probabilidade de ressonância é muito pequena. Contudo, se faltarem alguns átomos de O, tal que as vacâncias interrompam as seqüências, a possibilidade de ressonância não sincronizada pode existir. Ademais, há alguma reação de desproporcionamento de:



ou seja, o Cu^I pode passar seu par adicional de elétrons para o próximo Cu^{III} doando para o lobo posterior de um orbital p de O e o par de elétrons ocupando o lobo de frente move-se para o próximo Cu^{III} , convertendo-o em Cu^I . Se os seguimentos são bastante curtos, a quantidade de ressonâncias não sincronizadas pode torna-se tão grande que fazem o estado condutor mais estável que o estado isolante. Além disso, interações com os átomos hipoeletrônicos de Y e Ba são essenciais para a supercondutividade de alta temperatura. A transferência de elétron de átomos hiper-eletrônicos de cobre para os átomos hipoeletrônicos é esperada, com a formação conseqüente de ligações covalentes que ressoam entre as posições de $Y-Y$ e $Y-Cu$, conferindo condutividade eletrônica na substância. Esta ressonância, mais aquelas das ressonâncias de $Cu-O\dots Cu-O$, acopladas com fonons rendem a supercondutividade. Esta combinação de supercondutores de crista e calha causa uma diminuição da quantidade de espalhamento de elétrons pelos fonons, que é, a força da interação elétron-fonon torna-se menor, e uma ocorre uma conseqüente elevação da temperatura supercondutora.

Analisando a distribuição de cargas no *cluster* $YBa_2Cu_{16}O_{20}H_{40}$ com as coordenadas do composto $YBa_2Cu_3O_{6,91}$, com estrutura cristalográfica obtida a 85K difração de neutrons [180], vemos que, após a retirada de um oxigênio O(1) das cadeias, ocorre uma redistribuição de cargas nos átomos de cobre não observada no composto completamente oxigenado, que é de um único valor: -0.382056. No *cluster* submetido à vacância de oxigênio verificamos que o ítrio, que é um átomo hipoeletrônico, retém elétrons: tem carga +1.395764, os átomos de bário, porém, apresentam cargas de +3.154617 e +3.269755. Observamos nos planos da célula unitária dois átomos de Cu^{III} (-0,264356), quatro átomos de Cu^{II} (-0,274312) e dois átomos de Cu^I (-0,292815) e nas cadeias observamos dois átomos de cobre Cu^{III} (-0.169511), quatro átomos de Cu^{II} (-0.374118) e dois átomos de Cu^I (-0.715871), que está de acordo com o princípio da eletro-neutralidade aproximada [74, 75, 76, 186], em que o número de elementos metálicos com cargas positivas é aproximadamente igual ao número de elementos metálicos com cargas negativas e que o número de átomos de cobre neutros é aproximadamente igual a soma dos átomos de cobre positivos e negativos. A observação de átomos de cobre nos três estados de oxidação, resultado da reação de desproporcionamento, na proporção requerida

pelo princípio da eletro-neutralidade aproximada é condicionada pela existência do orbital metálico que possibilita a ocorrência da ressonância não sincronizada. Conforme previsto por Pauling, os átomos hiper-eletrônicos de cobre estão em estados de valência capazes de fornecer um orbital metálico por átomo [76, 77]. Nossos cálculos comprovam assim as previsões qualitativas que Pauling ofereceu em 1987, logo após a descoberta desses óxidos de cobre supercondutores [76]. Acreditamos que nossos resultados irão contribuir para que a teoria RVB seja reconhecida como uma teoria apropriada para descrever a supercondutividade e alternativa à teoria BCS.

Com a retirada de átomos de oxigênio das cadeias, ocorre uma injeção de carga a partir do Cu(1) adjacente à vacância. Esta carga é repassada para o oxigênio O(4) e deste para o Cu(2) alinhado ou para Ba que a transporta para os Cu(2) que formam os planos supercondutores, preferencialmente para os Cu(2) da mesma face em que efetuou-se a vacância. Nos planos a carga é transportada de um Cu(2) para o Cu(2) seguinte no mesmo eixo a , seguindo diretamente através das ligações Cu(2)—O—Cu(2) ou passando para as ligações Cu(2)—O—Cu(2) do eixo a vizinho através de ressonância do Cu(2) com o ítrio através do O(2) e O(3), ainda no mesmo plano. Não há transporte diretamente através do eixo b , quer seja nas cadeias quer nos planos. A passagem da carga de um plano para outro se dá através das ressonâncias Cu(2) com o ítrio através dos O(2) e O(3) do mesmo plano com que a repassa para os Cu(2) de qualquer um dos eixos a através dos O(2) ou O(3) do plano oposto. O transporte da carga através do eixo b ocorre quando a carga migra das cadeias para o plano adjacente ou quando ela passa de um plano para o outro. Nas cadeias onde não há vacância há uma passagem da carga do Cu(1) para o Cu(2) alinhado, dos planos, através do O(4) adjacente, ou deste para o Cu(2) não alinhado, na mesma face da célula unitária, através de ressonância com do bário. As ressonâncias que envolvem o bário são importantes para a passagem de cargas das cadeias para os planos. Já as ressonâncias que envolvem o ítrio são importantes para a passagem da carga de um plano para o plano oposto.

As ressonâncias que envolvem os átomos de ítrio e bário são também cruciais para a condução através do eixo b e na relação direta supercondutores de crista e de calha que respondem pela elevação da temperatura crítica, reduzindo o espalhamento elétron-fonons. Neste modelo, as interações Y—Y e Ba—Ba são inexistentes, porém estamos elaborando um modelo de *cluster* de YBCO expandido no eixo a , com duas células unitárias, onde estas interações poderão ser apreciadas.

A RVB, apesar de simples, não tem sido considerada como uma alternativa para explicar a supercondutividade. A incapacidade da BCS em explicar a supercondutividade tem gerado apelos a causas várias tal como elétrons fracionários e holons.

4. Resultados em Conclusão

Alguns estudos ainda estão em fase conclusiva. A seguir citamos os principais resultados obtidos com a duplicação do *cluster* no sentido do eixo cristalográfico *a*, o modelo de *cluster* para as estequiometrias de YBCO6.5, e o *cluster* duplicado no sentido do eixo cristalográfico *c*. Também faremos alguns comentários a respeito dos estudos feitos com dopagem do YBCO e as abordagens dadas a outros supercondutores incluídos no nosso programa de estudos.

4.1. Duplicação do *Cluster* do Supercondutor YBCO no Eixo *a*

A necessidade de compreender melhor a movimentação das cargas e reduzir os efeitos negativos de fronteira no *cluster* levou-nos ao estudo do *cluster* duplicado no eixo cristalográfico *a*, o qual é o sentido da fruição das super-correntes [109, 117].

A melhoria do modelo de *cluster* busca corrigir algumas falhas para melhor reprodução dos eventos eletrônicos. Por exemplo: (1) devido a diferenças de eletro-negatividade há injeção de elétrons provenientes do H para o Cu; (2) a falta de saturação do Ba e Y também favorece um comportamento de cargas diferente daquele esperado; (3) a adição de um elétron para tornar o *cluster* diamagnético é também um mal necessário que importa algum efeito prejudicial ao modelo de *cluster*.

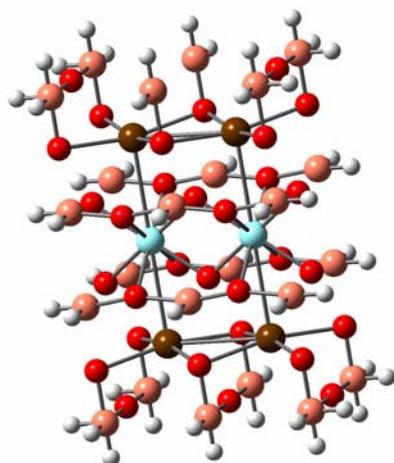


Figura 10. Modelo de *cluster* com célula duplicada de YBCO no eixo *a* com uma vacância no sítio O(1) na interface das células unitárias. As bolas brancas,

laranjas, vermelhas, marrons e azuis representam os átomos de H, Cu, O, Ba e Y, respectivamente.

A duplicação do *cluster* resolve naturalmente o problema do diamagnetismo, diminui a proporção H/Cu, reduzindo os efeitos negativos de injeção de cargas decorrentes da saturação com hidrogênio na fronteira, embora necessários, e torna possível a observação das interações Y—Y e Ba—Ba.

A adição de cargas pontuais nas posições correspondentes aos átomos de ítrio e bário das células unitárias vizinhas é também uma medida benéfica ao modelo.

A seguir mostramos os resultados obtidos de cálculos HF de *gap* HOMO-LUMO de *clusters* de duas células unitárias crescidas ao longo do eixo cristalográfico *a*, com estequiometria $Y_2Ba_4Cu_{24}O_{32}H_{52}$, saturados em distâncias Cu—H de 1,245 Å e 1,26 Å, e completamente oxigenado, com e sem vacância de átomo de oxigênio na posição O(1) da interface das duas células unitárias.

Tabela 3.4: Influência de uma vacância sobre o *gap* em meV, no *cluster* duplicado no eixo *a* $Y_2Ba_4Cu_{24}O_{32}H_{52}$.

<i>Clusters</i>	Dist. Cu-H (Å)	Gap-SV*	Gap-CV**
Sc84-1,245 ^a	1,245	739	3
Sc84-1,260 ^b	1,260	180	21

(*) Gap-SV: *gap* dos *clusters* sem vacância de oxigênio.

(**) Gap-CV: *gap* dos *clusters* com vacância de oxigênio.

(a) *Cluster* saturado apenas nos átomos de cobre.

(b) *Cluster* embebido em cargas pontuais.

Os resultados de cálculos HF do parâmetro *gap* HOMO-LUMO foram bons para os *clusters* de estequiometria $YBCO_{6,84}$ na distância Cu—H de 1,245 Å, sem saturação e sem adição de cargas pontuais no ítrio e bário, saturado apenas nos átomos de cobre. Muitas tentativas de cálculos para otimizar as distâncias Cu-H foram feitas com *clusters* completamente saturados, isto é, com saturação também do ítrio e bário, sem sucesso, porém. O *cluster* com distância Cu—H de 1,260 Å e com adição de cargas pontuais ao ítrio e bário, com valores de +3.0 e +2.0, respectivamente, forneceu um bom resultado do comportamento de redução do *gap* HOMO-LUMO com a introdução da vacância, porém verificou-se uma redução do *gap* HOMO-LUMO do *cluster* duplicado completamente oxigenado, fato referido na literatura quando se aumenta o tamanho do *cluster* [162, 174]. Porém, isto possa ser devido às condições de fronteira ainda não ideais ou a erros de

extensividade estruturais. Outras estequiometrias também estão sendo submetidas ao cálculo. Os presentes cálculos são realizados no CENAPAD, Campinas-SP. Os resultados aqui citados são apenas aqueles que melhor reproduzem os resultados esperados.

Analisando os resultados dos cálculos HF efetuados e citados, verificamos que, com *clusters* duplicados sem vacância de oxigênio, não há separação de cargas entre os átomos de ítrio ou entre os quatro átomos de bário, em ambos os casos.

No *cluster* YBCO_{6,84} com distância de saturação Cu—H de 1,245 Å, observamos que após a retirada de um átomo de oxigênio O(1) das cadeias, ocorre uma injeção de carga a partir do Cu(1) adjacente à vacância. Esta carga é repassada para o oxigênio O(4) e deste para o Cu(2) alinhado ou para Ba que a transporta para os Cu(2) que formam os planos supercondutores, preferencialmente para os Cu(2) da mesma face em que efetuou-se a vacância. Nos planos a carga é transportada de um Cu(2) para o Cu(2) seguinte no mesmo eixo *a* seguindo diretamente através das ligações Cu(2)—O—Cu(2) ou passando para as ligações Cu(2)—O—Cu(2) do eixo *a* vizinho através de ressonância do Cu(2) com o ítrio através do O(2) e O(3), ainda no mesmo plano. Nas cadeias há passagem de cargas através das linhas de cobre no eixo *a*, possivelmente através de ressonâncias que envolvem o bário e o O(4): Cu(1)—Cu(1)—Cu(1). Não há transporte diretamente através do eixo *b*, quer seja nas cadeias quer nos planos. A passagem da carga de um plano para outro se dá através das ressonâncias Cu(2) com o ítrio através dos O(2) e O(3) do mesmo plano com que a repassa para os Cu(2) de qualquer um dos eixos *a* através dos O(2) ou O(3) do plano oposto. O transporte da carga através do eixo *b* ocorre quando a carga migra das cadeias para o plano adjacente ou quando ela passa de um plano para o outro. Nas cadeias onde não há vacância há uma passagem da carga do Cu(1) para o Cu(2) alinhado, dos planos, através do O(4) adjacente, ou deste para o Cu(2) não alinhado, na mesma face da célula unitária, através de ressonância com do bário. As ressonâncias que envolvem o bário são importantes para a passagem de cargas das cadeias para os planos. Já as ressonâncias que envolvem o ítrio são importantes para a passagem da carga de um plano para o plano oposto.

As ressonâncias que envolvem os átomos de ítrio e bário são também cruciais para a condução através do eixo *b* e na relação direta supercondutores de crista e de calha que respondem pela elevação da temperatura crítica, reduzindo o espalhamento elétron-fonons.

Observamos um aumento significativo da participação no HOMO dos orbitais $d(d_x^2 - d_y^2 = 0.10248 \text{ versus } 0.02975)$ dos átomos de cobre Cu(2) dos planos na interface da célula duplicada em comparação com os mesmos átomos de cobre nos *clusters* de apenas uma célula unitária. Novos cálculos estão sendo submetidos com o intuito de melhorar os resultados presentes.

4.2. Modelo de *Cluster* para a Super-célula do Supercondutor YBCO_{6,5}

A estrutura da dupla célula ortorrômbica, chamada ortho-II, que é encontrada para estequiometria de oxigênio de $0.35 \leq x \leq 0.67$ e que leva para um *plateau* of $T_c \sim 60\text{K}$ resulta

do ordenamento de oxigênio cadeias Cu-O ao longo do eixo b no plano basal da célula unitária com os átomos de oxigênio estando preferencialmente em toda segunda cadeia. Este *plateau* pode então estar associado com uma estrutura intermediária bem definida correspondendo à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ em que uma super-rede ordenada $2 \times a$ de longo alcance domina. Isto presumivelmente corresponde a uma configuração “cheia-vazia-cheia-vazia..”, que pode, sob algumas condições sintéticas ser ordenada em todas as três direções cristalográficas. A super-estrutura $2 \times a$ é suposta ser produzida pela ausência completa de oxigênio de toda segunda cadeia Cu-O [109, 117, 141, 142]. Para a observação desta dependência complexa do conteúdo de oxigênio, a homogeneidade da amostra é crucial [122-125, 141].

A super-célula ($2a, b, c$) da fase ortho-II é também representada por um *cluster* duplicado no eixo cristalográfico a .

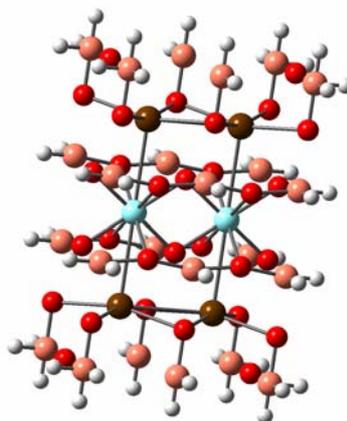


Figura 11. Modelo de *cluster* da dupla célula ($2a, b, c$) de YBCO com duas vacâncias alinhada nos sítios O(1) da interface das células unitárias. As bolas brancas, laranjas, vermelhas, marrons e azuis representam os átomos de H, Cu, O, Ba e Y, respectivamente.

Em despeito da clara evidência experimental da associação da temperatura crítica de 60K com a qualidade do ordenamento local de oxigênio nas cadeias na fase ortho-II (109, 117, 121, 123), nenhuma prova conclusiva tem sido dada até agora, principalmente devido à extrema dificuldade experimental de conseguir amostras bem ordenadas. Aqui apresentamos alguma evidência teórica de que a supercondutividade da estrutura ortho-II está associada com duas vacâncias de oxigênio O(1) alinhadas.

Tabela 3.5. Influência de duas vacâncias de oxigênio O(1) alinhadas em *cluster* $Y_2Ba_4Cu_{24}O_{32}H_{52}$ com $\delta \approx 0,5$ sobre o *gap* HOMO-LUMO (meV).

Estequiometria	Ref.	Cu—H	Gap-SV*	Gap-CV**
$YBa_2Cu_3O_{6.62}$	117	1,260 Å	1.766	112

(*) Gap-SV: *gap* dos *clusters* sem vacância de oxigênio.

(**) Gap-CV: *gap* dos *clusters* duas com vacância de oxigênio.

O *cluster* $Y_2Ba_4Cu_{24}O_{32}H_{52}$, com estequiometria $YBa_2Cu_3O_{6.62}$, mostrado na tabela acima, é o primeiro exemplo encontrado de uma super-célula da ortho-fase-II. É um *cluster* duplicado no eixo cristalográfico *a*, saturado apenas nos átomos de cobre, e embebido em cargas pontuais de valores +3 e +2 nas posições correspondentes aos átomos de ítrio e de bário, respectivamente, das células unitárias vizinhas. As duas vacâncias O(1) alinhadas são feitas na interface das duas células unitárias. Novos cálculos estão sendo submetidos de *clusters* duplicados com estequiometrias com $\delta \approx 0,5$.

4.3. Duplicação do *Cluster* do Supercondutor YBCO no Eixo *c*

Buscando compreender melhor a movimentação das cargas e reduzir os efeitos negativos de fronteira sobre o *cluster*, fizemos a sua duplicação do cluster ao longo do eixo cristalográfico *c*, que é o sentido isolante para a fluidez das super-correntes e que favorece o caráter 2D (bi-dimensional) aos cupratos em geral [49].

A seguir mostramos os resultados obtidos sobre o *gap* HOMO-LUMO em *clusters* de duas células unitárias crescidas no eixo cristalográfico *c* com estequiometria $Y_2Ba_4Cu_{28}O_{38}H_{80}$, saturados em distâncias Cu—H variadas, e submetido a uma vacância de átomo de oxigênio na posição O(1).

Os resultados do comportamento do *gap* HOMO-LUMO com a introdução da vacância de oxigênio não foram, até o presente, bons para as várias distâncias Cu—H tentadas. Outras estequiometrias estão sendo submetidas ao cálculo, com várias distâncias Cu—H de saturação, com e sem vacância de oxigênio. Os presentes cálculos foram também realizados no CENAPAD, Campinas-SP.

4.4. Estudo de dopagens no YBCO

A técnica de dopagens é uma abordagem importante para obtenção de informações das propriedades supercondutoras e estruturais de cerâmicas de óxidos de cobre e os estudos de dopagens foram, e continuam sendo, a primeira abordagem na sondagem e

descoberta de novos supercondutores, especialmente entre as cerâmicas à base de óxidos de cobre [85-94].

Realizamos estudos de dopagens visando o aumento da T_c e de outras características físicas do YBCO dando respaldo teórico aos estudos anteriores do Profs. Pavão e J.A.Aguiar *et al* [187, 188], que fizeram dopagens em YBCO com sulfetos metálicos obtendo melhores resultados sobre a T_c que com óxidos metálicos. Para o estudo da influência de dopagens sobre a T_c , analisamos o comportamento do *gap* HOMO-LUMO. As cargas globais dos *clusters* foram variadas para manter constante a multiplicidade.

As dopagens geralmente mudam os parâmetros estruturais da célula unitária do cristal. No entanto, a literatura disponível dá poucos detalhes nas mudanças havidas nos parâmetros de rede e, principalmente, nas posições atômicas dos elementos constituintes da célula unitária dopada [189].

O raio atômico e as propriedades eletrônicas do elemento usado como dopante são as características mais importantes que afetam o material dopado. Realizamos algumas dopagens no YBCO desoxigenado, tetragonal, visando o estudo sobre o restabelecimento do estado supercondutor, usando metais alcalinos, alcalinos terras e de transição. Este estudo deverá ser importante para a análise da distribuição de cargas.

4.5. Outros supercondutores

Apenas para ilustrar a tentativa de estender nosso modelo para outros tipos de supercondutores, faremos aqui um breve relato dos estudos realizados sobre os supercondutores MgB_2 , o La_2CuO_4 e o fulereno C_{60} . Descrevemos em linhas resumidamente os procedimentos adotados e apontamos as dificuldades encontradas e fazemos algumas sugestões para futuros estudos.

4.5.1. O MgB_2

Fizemos várias abordagens de cálculos em modelos de *clusters* para o recentemente descoberto supercondutor MgB_2 , supercondutor do tipo II com T_c de 39K [17]. O MgB_2 apresenta dois *gaps* supercondutores, o pequeno *gap* com um valor de 1-4 meV e o grande *gap* com um valor de 5,5-10 meV [190], tem comprimento de penetração $\lambda = 140$ nm e campo crítico superior $H_{c2} \approx 16$ T [191]. Mostra anisotropia em suas propriedades elétricas e magnéticas. A direção paralela ao eixo *a* tem a maior condutividade [192, 193].

Usamos os dados estruturais determinados por difração de raios-X em mono-cristal [193, 194] para montagem dos *clusters*. Diversas variações de *clusters* deste composto

foram experimentadas. Os parâmetros da célula unitária disponíveis na literatura, as distâncias Mg—H e B—H levando em conta os vários comprimentos de raios atômicos disponíveis na literatura para o magnésio e boro, a carga global, a multiplicidade, os métodos de cálculos e as bases foram as variáveis testadas.

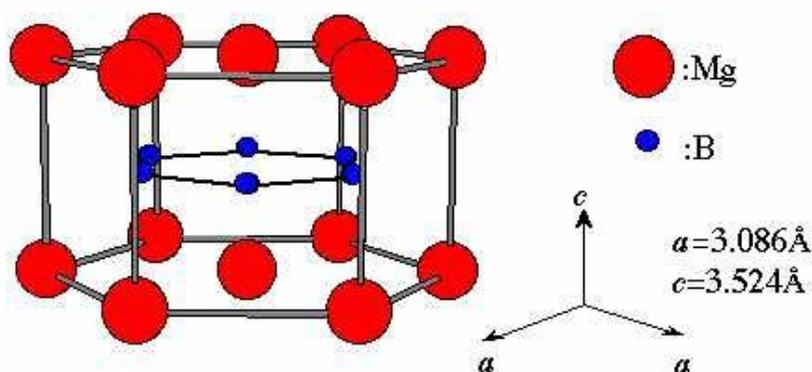


Figura 12. Célula unitária do MgB_2 [195].

Vários cálculos foram feitos variando as distâncias Mg—H e B—H, dopagens com diferentes elementos foram efetuadas, e usados novos dados de estrutura cristalográfica, buscando valores de *gaps* mais próximos dos valores experimentais. Deve-se destacar que nosso modelo de *cluster* para este sistema ainda carece de aperfeiçoamentos.

4.5.2. O cuprato La_2CuO_4

O também foi objeto de estudos o supercondutor La_2CuO_4 . Ele é uma cerâmica de óxido de cobre com estrutura do tipo K_2NiF_4 [196], com estrutura tetragonal quando dopado com bário e apresenta $T_c \cong 37,5$ K [106]. Quando dopado com estrôncio há perda de simetria e a célula unitária é duplicada e a T_c máxima é de 35 K, que é alcançada com níveis ótimos de dopagens de $x \approx 0,15$ [197].

Foram feitos estudos de substituições La→Ba e La→Sr sem, no entanto, obter-se bons resultados. Estudos de vacâncias de oxigênio também não resultaram em melhoras significativas dos *gaps* HOMO-LUMO. Cálculos com *clusters* embebidos em cargas pontuais também foram realizados.

A carência na literatura de dados de estruturas cristalográficas obtidas por difração de nêutrons é um empecilho ao estudo mais aprofundado sobre este composto e de seus derivados dopados. Este é um problema também para o estudo de outras cerâmicas supercondutoras.

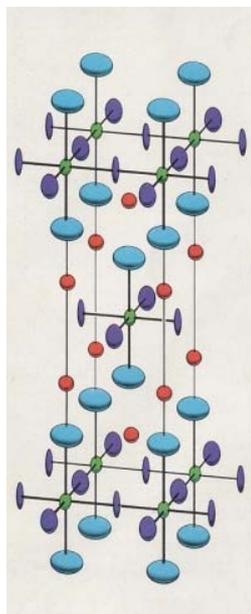


Figura 13. Célula unitária do composto La_2CuO_4 . Os átomos de cobre, lantânio são representados por bolas verdes e azuis, respectivamente. Os átomos de oxigênio são representados por bolas lilás e vermelhas [25].

4.5.3. O fulereno C_{60}

Mais um supercondutor foi considerado: o fulereno C_{60} . Ele tem o HOMO cinco vezes degenerado com simetria h_u e LUMO triplamente degenerado com simetria t_{1u} . O *gap* varia de 1,40 ; 1,45 e 1,61 eV para os três tipos de ligação C—C [198]. Quando dopado com buracos ou elétrons torna-se supercondutor. No primeiro caso apresenta uma T_c de 52 K e tem o parâmetro de rede $a = 14,16 \text{ \AA}$ [18] e *gap* $2\Delta = 50 \text{ meV}$ [199]. O Rb_3C_{60} apresenta uma densidade de corrente de $J_c = 2,1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ [200].

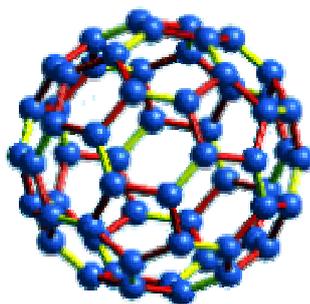


Figura 14. A molécula do fulereno C_{60} [201].

Diversas variações de cargas foram efetuadas para promover as dopagens com elétrons ou buracos, condição em que o fulereno torna-se supercondutor. Os resultados mostram valores de *gaps* HOMO-LUMO bastante altos, distante dos valores esperados para *gaps* supercondutores. Várias dopagens também foram feitas com metais alcalinos. Outras melhorias precisam ser introduzidas para obtenção de resultados compatíveis com os valores experimentais, como por exemplo: o estudo com variação dos parâmetros de rede dentro dos limites experimentais.

5. Conclusões e Perspectivas

Mediante os estudos feitos até o presente podemos concluir, que:

- A representação de um cristal periódico por um *cluster* é importante por torná-lo acessível ao estudo através dos métodos de Orbitais Moleculares.
- A realização deste trabalho requer o uso de computadores potentes, com processadores de, no mínimo, 64 bits, tem um elevado custo computacional, e requer a realização de muitos milhares de cálculos para a otimização das distâncias Cu—H nas geometrias de equilíbrios dos supercondutores, que consomem cerca de 20 horas por cálculo efetuado em computadores de alto desempenho do CENAPAD.
- O modelo de *cluster* usado para o YBCO tem representado muito bem a influência da(s) vacância(s) de oxigênio, nas posições e quantidades determinadas experimentalmente, através do parâmetro *gap* HOMO-LUMO.
- Os valores de *gap* HOMO-LUMO obtidos para o YBCO estão nos limites dos valores experimentais encontrados para o *gap* supercondutor encontrado para diversas cerâmicas supercondutoras.
- Observamos que para a obtenção de bons resultados nos cálculos é de fundamental importância o uso de bons dados de estrutura cristalográfica obtidos por difração de nêutrons isoladamente ou em combinação com difração de raios-X. A disposição abundante de dados cristalográficos do supercondutor YBCO na literatura foi decisiva para o êxito deste trabalho.
- O modelo de *cluster* aqui utilizado para o YBCO comporta-se em conformidade com as previsões da teoria da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes de L. Pauling, evidenciado pela redução abrupta do *gap* HOMO-LUMO com a introdução de vacâncias de oxigênio no sítio O(1) e pelo comportamento das cargas atômicas dos metais cobre, ítrio e bário.
- Este trabalho mostra que os métodos de cálculo de química quântica podem ser aplicados com sucesso no estudo da supercondutividade no YBCO e nos demais supercondutores.

Como perspectivas para futuros trabalhos, sugerimos:

- Melhorar o modelo de *cluster* através de sua expansão para duas células unitárias, ampliadas no sentido do eixo cristalográficos *b* e *c*, e embeber o *cluster* em cargas pontuais com valores variados nos átomos de ítrio e bário;
- Fazer cálculos com métodos semi-empíricos para os *clusters*, para agilizar os estudos, com uma célula unitária e com *clusters* ampliados nos eixos *a*, *b* e *c*, com duas, quatro e oito células unitárias;
- Fazer cálculos com efeitos de correlação eletrônica dos modelos de *clusters* mais simples;
- Aprofundar as investigações, já iniciadas, das possíveis correlações do raio e massa atômicos e da eletro-negatividade com o aumento da temperatura crítica, tendo em conta a teoria de supercondutores de calha e de crista de L. Pauling;
- Estender este estudo às cerâmicas supercondutores Y-124, Bi-2201, Tl-1212. .
- Melhorar os modelos de *cluster* para o MgB_2 , La_2CuO_4 , e C_{60} .

Referências

1. “A supercondutividade”. Amós Troper, Alexandre Lopes de Oliveira, Viviana P. Rammuni. Publicação de Divulgação Científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Revista do CBPF **1**, 66-69 (2001).
2. “Novos supercondutores: revolução tecnológica à vista”. Eugênio Lerner. Ciência Hoje **6**, 10-11(1987).
3. “Superconductors – a touch of magic?”. J.D. Lee. Education in Chemistry 39-42 (March, 1992).
4. “O fascinante mundo dos materiais supercondutores”. F.M.Araújo-Moreira, A.J.Lanfredi, C.A.Cardoso, W.Maluf, A.Mombrú, C.Navau. Univerciência **2**, 39-48, Dez. (2002).
5. “Perovskite-type oxides – the new approach to high- T_c superconductivity”. J.Georg Bednorz and K.Alex Müller. Nobel Lecture, December 8, 1987.
6. “Bipolaronic superconductivity: thermodynamics, magnetic properties, and possibility of existence in real substances”. Physical Review B **33**, 4526-4542 (1986).
7. www.geocities.com/neveyaakov/electro_science/kamerlingh-ones.html , consultado em 18/11/2005.
8. “Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”. J.G. Bednorz and K.A. Müller. Z. Phys. B –Cond. Matt. **64**, 189-193 (1986).
9. “Evidence for superconductivity above 40K in La-Ba-Cu-O compound system”. C.W.Chu, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, and Y.Q.Wang. Phys. Rev. Lett. **58**, 405-407 (1987).
10. “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”. M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.Horn, R.Meng, L.Gao, Z.Huang, Y.Wang, and C.W.Chu. Phys. Rev. Lett. **58**, 908-912 (1987).
11. “A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element”. H. Maeda, Y.Tanaka, and T.Asana. Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
12. “Bulk superconductivity at 120K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system”. Z.Sheng and A.M.Hermann. Nature **332**, 138 (1988).
13. “Superconductivity above 130K in the Hg-Pb-Ba-Ca-Cu-O system”. Z.Iqbal, T.Datta, D.Kirven, A.Lungu,J.C.Barry, F.Owens, A.Rinzler, D.Yang and F. Reidinger. Phys. Rev. B **49**, 12322-12325 (1994).
14. “Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system”. A.Schilling, M.Cantoni, J.D.Guo & H.R.Ott. Nature **363**, 56-58 (1993).
15. “Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ”. C.W.Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, L.Meng, Y.Xue. Nature **365**, 323-325 (1993).
16. “Superconductivity near 30K without copper: the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite”. R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp Jr, A.E.White, K.Short, W.F.Peck & T.Kometani. Nature **332**, 814-816 (1988).
17. “Superconductivity at 39K in magnesium diboride”. Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani & Jun Akimitsu. Nature **410**, 63-64 (2001).
18. “Superconductivity at 52K in hole-doped C_{60} ”. J.H.Schön, Ch Kloc & B. Batlogg. Nature **408**, 549-552 (2000).
19. “Superconductivity in single crystals of the fullerene C_{70} ”. J.H.Schön, Ch. Kloc, T.Siegrist, M.Steigerwald, C.Svensson & B.Batlogg. Nature **413**, 831-833 (2001).

20. "Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes". Z.K.Tang, Lingyun Zhang, N.Wang, X.X.Zhang, G.H.Wen, G.G.Li, J.N.Wang, C.T.Chan, Pin Sheng. *Science* **292**, 2462-2465 (2001).
21. "Superconductivity in diamond". E.A.Eklmov, V.A.Sidorov, E.D.Bauer, N.N.Mel'nik, N.J.Curro, J.D.Thompson & S.M.Stishov. *Nature* **428**, 542-545(2004).
22. "Superconductivity at 10-17K in compressed sulphur". Viktor V.Strzhkin, Russell J. Hemley, Ho-kwang Mao & Yuri A.Timofeev. *Nature* **390**, 382-384 (1997).
23. "Electronic structure and magnetic character of UGe₂". A. B. Shick and W.E.Pickett. *J. Appl. Phys.* **91**, 7660-7664 (2002).
24. "Coexistence of antiferromagnetism and superconductivity near the quantum criticality of the heavy-fermion compound CeRhIn₅". T.Mito, S.Kawasaki, Y.Kawasaki, G.Zheng, Y.Kitoaka, D.Aoki, Y.Haga, Y.Onuki. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 77004 (2003).
25. <http://www.superconductors.org>. Consultado em 18/11/2005.
26. "Quantum criticality: competing ground states in low dimensions". Subir Sachdev. *Science* **288**, 475-480 (2000).
27. "*Superfluids – macroscopic theory of superconductivity*". Fritz London. Vol. I. Dover Publications, Inc. New York. 1961.
28. "*Engineering superconductivity*". Ed. Peter J. Lee, John Wiley & Sons, Inc., New York 2001, pag 2.
29. *Física - Eletromagnetismo*. Vol.2. Alair Chaves. Reichmann & Affonso Editores. Rio de Janeiro – RJ, Ed. 2001.
30. "Theory of superconductivity". J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R.Schrieffer. *Phys. Rev.* **108**, 1175-1204 (1957).
31. "*Superconductivity*". Charles P. Poole Jr, Horacio A. Farach, Richard J. Creswick. Academic Press, London, 1995.
32. "Bose-Einstein condensation of trapped electron pairs. Phase separation and superconductivity of metal-ammonia solutions". Richard A.Ogg. *J. Chem Phys.* **14**, 243-244 (1946).
33. "Theory of the superconducting state.I - The ground state at the absolute zero of temperature". H. Fröhlich. *Phys. Rev.* **79**, 845-856 (1950).
34. "Chemical model for superconductivity". Sven Larsson. *Int. J. Quant. Chem.* **90**, 1457-1469 (2002).
35. "On the theory of superconductivity". V.L.Ginzburg and L.D.Landau. *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* **20**, 1064-1082 (1950).
36. "On the magnetic properties of superconductors of the second group". A.Abrikosov. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R)* **32**, 1442-1452 (1957).
37. "Solid state physics". Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Saunders College, Philadelphia, PA. 1976.
38. "The electromagnetic equations of the supraconductor". Fritz London and Heinz London. *Proc. Roy. Soc. A* **149**, 71-88 (1935).
39. "Critical current densities and transport in superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} films made by electron beam coevaporation". B. Oh, M.Saito, S.Arnason, P.Rosenthal, R. Barton, M.R.Beasley, T.H.Geballe, R.H.Hammond, and A.Kapitulnik. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 852-854 (1987).

40. "Monochromatic electron emission from the macroscopic quantum state of a superconductor". K.Nagaoka, T.Yamashita, S.Uchiyama, M.Yamada, H.Fujii, & C.Oshima. *Nature* **396**, 557-559 (1998).
41. "Vórtices and hearts". John Clarke. *Nature* **425**, 133-136 (2003).
42. "Quantum dynamics of a single vortex". A. Wallraff, A.Lukashenko, J.Lisenfeld, A.Kemp, M.V.Fistul, Y.Koval & A.V.Ustinov. *Nature* **425**, 155-158 (2003).
43. "Microwave studies of the superconducting state in Rb_3C_{60} ". V.A.Ivanshin, R.Schauwecker, M.Warden, P.Erhart, H.Keller, H.Guentherodt, H.P.Lang. *Physica C* **260**, 167-172 (1996).
44. "Propriedades eletrônicas de nanotubos". Ronaldo Mota. 39-62. *Ciência e Natura- Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas. Universidade Federal de Santa Maria, Julho de 2003.*
45. "High-temperature superconductor bulk magnets that can trap magnetic fields of over 17 tesla at 29K". Masaru Tomita, & Masato Murakami. *Nature* **421**, 517-520 (2003).
46. "Role of halogen dopants in $\text{Ag-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ composites". Chao Wei, Sharmila, M.Mukhopadhyay. *Physica C* **259**, 356-360 (1996).
47. "A hidden pseudogap under the 'dome' of superconductivity in electron-doped high-temperature superconductors". L.Alff, Y.Krockenberger, B.Walter, M.Schnecke, R.Gross, M.Manske, M.Naito. *Nature* **422**, 698-701 (2003).
48. "Possible pseudogap behavior of electron-doped high-temperature superconductors". S.Kleefisch, B.Welter, A.Marx, L.Alff, R.Cross, M.Naito. *Physical Review B* **63**, 100507 (2001).
49. "Crossovers in cuprates". B.Batlogg and V.J.Emery. *Nature* **382**, 20-21 (1996).
50. "Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high- T_c superconductors". H.Ding, T.Yokoya, J.C.Campuzano, T.Takahashi, M.Randeria, M.R.Norman, T.Mochiku, K.Kadowaki, J.Giapintzakis. *Nature* **382**, 51-54 (1996).
51. "From obscurity to impurity". A.V.Balatsky. *Nature* **403**, 717-718 (2000).
52. "Two superconducting gap and electron-phonon coupling in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ". E.T.Heyen, M.Cardona, J.Karpinski, E.Kaldis, S.Rusiecki. *Physical Review B* **43**, 12958-12980 (1991).
53. "Measuring the gap in angle-resolved photoemission experiments on cuprates". A.A.Kordyuk, S.V.Borisenko, M.Knupfer, and J.Fink. *Physical Review B* **67**, 064504 (2003).
54. "Diffusion of nonequilibrium quasiparticles in a cuprate superconductor". N.Gedik, Orenstein, Ruixing Liang, D.A.Bonn, W.N.Hardy. *Science* **300**, 1410-1412 (2003).
55. "Direct vortex lattice imaging and tunneling spectroscopy of flux lines on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". I.Maggio-Aprile, Ch.Renner, A.Erb, E.Walker, and O.Fischer. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2754-2757 (1995).
56. "Optical excitation of quasiparticle pairs in the vortex core of high- T_c superconductors". K.Karrai, E.J.Choi, F.Dunmore, S.Liu, H.D.Drew. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 152-155 (1992).
57. "Superconducting energy gap and normal-state conductivity of a single-domain $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ crystal". Z.Schlesinger, R.T.Collins, F.Holtzberg, C.Feild, S.H.Blanton, U.Welp, G.W.Crabtree, Y.Fang, J.Z.Liu. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 801-805 (1990).
58. "Hidden order in the cuprates". Sudip Chakravarty, R Laughlin, Dirk Morr, Chetan Nayak. *Phys. Rev. B* **63**, 94503 (2001).

59. "STM studies of the electronic structure of vortex cores in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ". S.H.Pan, E.W.Hudson, A.K.Gupta, W.Ng.H.Eisaki, S.Uchida, J.C.Davis. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1536-1539 (2000).
60. "Vacuum tunneling spectroscopy and asymmetric density of states of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ". Ch.Renner and Ø. Fischer. *Phys. Rev. B* **51**, 9208-9216 (1995).
61. "Unusual strong-coupling effects in the tunneling spectroscopy of optimally doped and overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ". Y.DeWilde, N.Miyakawa, P.Guptasarma, M.Iavarone, L.Ozyuzer, J.Zasadzinski, P.Romano, G.Hinks, C.Kenziora, G.W.Crabtree, K.E.Gray. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 153-156 (1997).
62. "Strong dependence of the superconducting gap on oxygen doping from tunneling measurements on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ". N.Miyakawa, P.Guptasarma, F.Zasadzinski, G.Hinks, E.Gray. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 157-160 (1998).
63. "Pseudogap of optimally doped $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ observed by ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy". T.Sato, T.Yokoya, Y.Naiioth, T.Takahashi, K.Yamada, Y.Endoh. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2254-2257 (1999).
64. "Relating atomic-scale electronic phenomena to wave-like quasiparticle states in superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ". K.McElroy, R.W.Simmonds, J.E.Hoffman, D.H.Lee, J.Orentein, H.Elsaki, S.Uchida, & J.C.Davis. *Nature* **422**, 592-596 (2003).
65. "Angle-resolved photoemission intensities in a cuprate system with bilayer coupling: effects of transition matrix elements and photoelectron losses". J.D.Lee and A.Fujimori. *Physical Review B* **66**, 144509 (2002).
66. "Interpretation of the ARPES normal state gap in cuprate superconductors from a mixed boson-fermion model". G.J.Kaye. *Physica C* **296**, 281-297 (1998).
67. "Laser probing of atomic Cooper pairs". P. Törma and P.Zoller. *Physical Review Letters* **85**, 487-490 (2000).
68. "A new method of superconducting energy gap spectroscopy". G.A.Gogadze, V.M.Svistunov, R.Aoki, H.Murakami, M.Shirai. *Physica C* **297**, 232-238 (1998).
69. "High-temperature superconductivity in dimer array systems". *Physical Review B* **66**, 184508 (2002).
70. "Vibronic coupling in molecules and in solids". Wojciech Grochala, Roald Hoffmann, Peter P.Edwards. *Chem. Eur. Journal* **9**, 575-587 (2003).
71. Patwardhan, PR, R. L. Karandikarr and Arijivt Chaudhkuri. International Book House Pvt. Ltd. Bangalore, India. 2004.
72. "Transition temperatures of superconductors". B. T. Matthias. *Physical Review* **92**, 874-876 (1953).
73. "Empirical relation between superconductivity and the number of valence electrons per atom". B. T. Matthias. *Physical Review* **97**, 74-76 (1955).
74. "Superconductivity". B. T. Matthias, T.H.Geballe, and V.B. Compton. *Modern Physics* **35**, 1-22 (1963).
75. "The resonating-valence-bond theory of superconductivity: crest superconductors and trough superconductors". Linus Pauling. *Proc. Nat. Acad. Science* **60**, 59-65 (1968).
76. "Influence of valence, electronegativity, atomic radii, and crest-trough interaction with phonons on the high-temperature copper oxide superconductors". Linus Pauling. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 225-227 (1987);
77. "The unsynchronized resonating-covalent-bond theory of metals, alloys, and intermetallic compounds". in "*Valence Bond Theory and Chemical Structure (Studies in*

- Physical and Theoretical Chemistry 64*)". D.J.Klein and N.Trinajstie, eds. Elsevier Science Publisers B.V. Amsterdam. 1990. L.Pauling and Zelek S.Herman. 569-611.
78. "Broken Cooper Pairs Caught Bouncing Around". Bernhard Keimer. *Science* **300**, 1381-1382 (2003).
 79. "Copper isotope shifts in Pr and La substituted 123 and 124 cuprate superconductors; comparison with oxygen isotope shifts". D.E.Morris, A.P.B.Sinha, V.K.Kirtikar, A.V.Inyushkin. *Physica C* **298**, 203-208 (1998).
 80. "Effect of Y-Ca substitution upon superconductivity in the oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{x-\delta}$ ". E.Suard, A.Maignan, V.Caignaert and B.Raveau. *Physica C* **200**, 43-49 (1992).
 81. "Critical temperature dependence of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ on carrier concentration". Y.Sun, G.Strasser, E.Gornik, W.Rauch. *Phys. C* **206**, 291-296 (1993).
 82. "Structural changes and redistribution of holes by Sr-doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ". T.Ishigaki, F.Izumi, T.Wada, N.Suzuki, H.Asano, S.Tanaka. *Physica C* **191**, 441-449 (1992).
 83. "Structure, mobility and clustering of interstitial O in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ in the limit of small δ ". F.Cordero, C.R.Grandini, R.Cantelli. *Physica C* **305**, 251-261 (1998).
 84. "Direct correlation between T_c and CuO_2 bilayer spacing in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". M.Varela, D.Arias, C.Leon, C.Balesteros, J.Santamaria. *Physical Review B* **66**, 134517 (2002).
 85. "Crystal structure and critical temperature of $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (R=Tm, Er, Ho, Y, Dy and Gd)". K.Mori, Y.Kawaguchi, T.Ishigaki, S.Katano, Y.Hamaguchi. *Physica C* **219**, 176-182 (1994).
 86. "Synthesis of Ca-substituted $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ at ambient pressure using CuI". X.G.Zheng, M.Suzuki, C.Xu, K.Hirakawa. *Physica C* **271**, 272-276 (1996).
 87. "Electron tunneling and transport in the high- T_c superconductor $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". A.G.Sun, L.Paulius, R.Dynes. *Physical Review B* **50**, 3266-3270 (1994).
 88. "High-resolution transmission electron microscope study of effects of cobalt substitution on the stability and perfection of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ superconductors". K.Yanagisawa, Y.Matsui, Y.Kodama, Y.Yamada. *Physica C* **183**, 197-206 (1991).
 89. "Planar tunneling spectroscopy of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{CuO}_7$ thin films as function of crystallographic orientation". M.Cuvington, L.H.Greene. *Physical Review B* **62**, 12440-12453 (2000).
 90. "Evidence for Al doping in the CuO_2 planes of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ single crystals". H.Schwer, J.Karpinski, E.Kaldis, M.Mali. *Physica C* **267**, 113-118 (1996).
 91. "Structural changes of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ under high pressure". Y.Yamada, J.D.Jorgensen, P.Lightfoot Y.Kodama, F.Izumi. *Physica C* **173**, 185-194 (1991).
 92. "Superconductivity, magnetism and oxygen nonstoichiometry of $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu}_{1-x})_3\text{O}_y$ (M=Zn and Ni)". Ruixing Liang, Takahiro Nakamura, Hitoshi Kawaji, Mitsuru Itoh and Tetsuro Nakamura. *Physica C* **170**, 307-314 (1990).
 93. "Effects of Zn and Mg in Cu sites of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals on the resistive transition, fluctuation conductivity, and magnetic irreversibilities". V.N.Vieira, P.Purcur and J.Schal. *Physical Review B* **66**, 224506 (2002).
 94. "Single-crystal growth and characterization of Zn- and Ni-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ". B.Dabrowski, K.Rogacki, C.Zheng, D.G.Hinks. *Physica C* **291**, 287-296 (1997).

95. "Oxygen dependence on superconducting properties of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ ceramic and crystal samples". B. Buffeteau, T. Hargreaves, B. Grevin, C. Marin. *Physica C* **294**, 55-70 (1998).
96. "Superconducting phase of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: a superconducting composition resulting from phase separation". J.D. Jorgensen, G. Hinks, B. Morosin, L. Venturini, D.S. Ginley. *Physical Review B* **38**, 11337-11345 (1988).
97. "Cu valency change induced by O doping in YBCO". W. Temmerman, H. Winter, Z. Szotek, A. Svane. *Physical Review Letters* **86**, 2435-2438 (2001).
98. "Direct atom-resolved imaging of oxides and their grain boundaries". Zaoli Zhang, W. Sigle, F. Phillipp, M. Rühle. *Science* **302**, 846-849 (2003).
99. "Advances in the physics of high-temperature superconductivity". J. Orenstein and A.J. Millis. *Science* **288**, 468-474 (2000).
100. "Lifting the gossamer veil". Piers Coleman. *Nature* **424**, 625-627 (2003).
101. "Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ ". *Nature* **403**, 746-749 (2000).
102. "Resonating-valence-bond theory of phase transitions and superconductivity in La_2CuO_4 -based compounds". P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hau. *Physical Review Letters* **58**, 2790-2793 (1987).
103. "Pebbles in the nodal pond". Jan Zaanen. *Nature* **422**, 569-570 (2003).
104. "Packing C_{60} in boron nitride nanotubes". W. Mickelson, S. Aloni, Wei-Qiang Han, John Cumings, A. Zettl. *Science* **300**, 467-469 (2003).
105. X.J. Zhou, T. Yoshida, Z.X. Shen, *et al.* *Nature* **423**, 398 (2003).
106. "Crystal structures of high- T_c oxides". Klaus Yvon and Michel François. *Z. Phys. B – Condens. Matt.* **76**, 413-444 (1989).
107. "Structure of high-temperature cuprate superconductors". Chan Park and Robert L. Snyder. *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 3171-3191 (1995).
108. "Structural changes with oxygen content and ordering of defects in the high- T_c oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ". Anne Renault, Jeremy K. Burdett and Jean-Paul Pouget. *J. Sol. State Chem.* **71**, 587-590 (1987).
109. "Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ ". R.J. Cava, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr. *Phys. C* **165**, 419-433 (1990).
110. "The use of BaZrO_3 crucibles in crystal growth of high- T_c superconductors. Progress in crystal growth as well as in sample quality". A. Erb, E. Walker, R. Flükiger. *Phys. C* **258**, 9-20 (1996).
111. www.searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/supercondutividade.html. Consultado em 18/11/2005.
112. "Supercondutividade na liga quasicristalina Al_6Ru ". Suzana Nóbrega de Medeiros. Dep. Física, UFPE. 1996. Dissertação de Mestrado.
113. "Ageing effects in high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor: a neutron diffraction study". A. Sequeira, J.V. Yakami. *Solid State Comm.* **65**, 991-995 (1998).
114. "A simple and reliable chemical preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors". Peter I. Djurovich and Richard J. Watts. *J. Chem. Educ.* **70**, 497-498 (1993).
115. "Observation of oxygen-vacancy-ordered domains in oxygen-deficient single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ ". C.H. Chen, D. Werder, L. Schneemeyer, K. Gallagher, J. Waszczak. *Phys. Rev. B* **38**, 2888-2891 (1988).

116. "Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics". C.L.Jia, M.Lentzen, K.Urban. *Science* **299**, 870-873 (2003).
117. "Structural proprieties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Pauliksa, L.J.Nowicki, G.W.Crabtree, H.Claus, and W.K.Kwok. *Phys. Rev. B* **41**, 1863-1877 (1990).
118. "Microstructural variations of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ doped with Ca at high doping level". X.S.Wu, S.S.Jiang, J.Lin, J.S.Liu, W.Chen, X.Jin. *Phys. C* **309**, 25-32 (1998).
119. "Structure of the single-phase high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". M.A. Beno, L.Soderholm, D.W.Capone, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, J.D. Grace, and Ivan K. Schuller, C.U.Segre and K.Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 57-59 (1987).
120. "Structural anomalies at the disappearance of superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: evidence for charge transfer from chains to planes". R.J.Cava, B.Batlogg, K.M.Rabe, E.A.Rietman, P.K.Gallagher and L.W.Rupp Jr. *Physica C* **156**, 523-527 (1988).
121. "Disappearance of copper displacemnts in the 20K ortho-II structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ observed by X-ray diffraction". J.Grybos, D.Hohlwein, F.Kubaneck. *Physica C* **244**, 349-356 (1995).
122. "Neutron diffraction study of highly oxygen deficient superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.39}$ ". B.Rupp, P.Fischer, E.Pörschle, R.R.Arons and P.Meuffels. *Physica C* **156**, 559-565 (1988).
123. "Oxygen ordering and the 60K plateau in the ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0.48 \leq x \leq 0.62$)". F.Yakhov, J.Y.Henry, P.Burlet, V.Pplakhty, M.Vlasov, S.Moshkin. *Physica C* **333**, 146-154 (2000).
124. "The ortho-II superstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ – temperature behavior, oxygen ordering and T_c ". E. Straube, D. Hohlwein, F. Kubaneck. *Physica C* **295**, 1-14 (1998).
125. "Atomic displacements in the ortho-phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ by synchrotron X-ray diffraction". J.Grybos, D.Hohlwern, T.Zeiske, R.Sonntag, F.Kubaneck, K.Eichhorn, T.Wolf. *J Physica C* **220**, 138-142 (1994).
126. "Exploratory study of the electronic structure of fluorine-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ". Yong-nian Xu and W.Y.Ching. *Phys. Rev. B* **37**, 9773-9776 (1988).
127. "Electronic band structure of $\text{CaBi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ ". Mark S.Hybertsen and L.F.Mattheiss. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1661-1664 (1988).
128. "Orbital structure of cooper in high temperature superconductors". D.I.Khomskii and E.I.Neimark. *Phys. C* **173**, 342-346 (1991).
129. "Localization condition for metallic conductivity and superconductivity". Sven Larsson. *Chem. Phys.* **157**, 403-408 (1989).
130. "Eletron-phonon interaction, superconducting transition temperature and energy gap of Rb_3C_{60} ". H.C.Gupta. *Phys. C* **206**, 217-219 (1993).
131. "Superconductivity in hole-doped C_{60} from electronic correlations". M.Granath and S.Östlund. *Phys. Rev. B* **66**, 180501-180504 (2002).
132. "First-principles study of electronic structure of C_{60} crystal on Al_2O_3 layers". T.Chida, S.Suzuki, and K.Nakao. *Synth. Met.* **135-136**, 805-806 (2003).
133. "Bond lenghts and reorganization energies in fullerenes and their ions". Grigorijus Duskesas, Sven Larsson. *Theor. Chem. Acc.* **97**, 110-118 (1997).
134. "Spatially mapping the spectral density of a single C_{60} molecule". Xinghua Lu, M.Grobis, K.H.Khoo, Steven G.Louie, and M.Crommie. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 968021-4.

135. "Electronic structure of planar superconducting systems. From finite to extended model". Sven Larsson. Chem. Phys. **236**, 133-150 (1998).
136. "Superconducting currents from molecular theory". A. Klimkāns, S.Larsson. J. Mol. Struct. (Theoch.) **527**, 203-206 (2000).
137. "Electronic structure of a copper(III) compound". Agris Klimkāns and Sven Larsson. J. Chem. Phys. **115**, 466-471 (2001).
138. "Electronic structure and order parameter symmetry in high-temperature superconductors". V.A.Gavrichkov, E.Kuzmin, S.Ovichinnikov. Phys. – Usppekhi **43**, 1818-187 (2000).
139. "Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors". Warren E. Pickett. Rev. Mod. Phys. **61**, 433-506 (1989).
140. "Electronic states of the $\text{Cu}_3\text{O}_{12}^{17-}$ model cluster". Xue-na Chene, Zhi-fang Chen, Fu Heng, Youqi Tang, Xue-qi Ye, Min-hui Zhu. Solid State Comm. **77**, 703-707 (1991).
141. "A theoretical study of the local electronic structure of two adjacent Cu-O planes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ". H.U.Suter, E.P.Stoll, P.Hüsser, S.Schafroth, P.F. Méier. Physica C **282**, 1639-1640 (1997).
142. "First-principles calculation of electric field gradients at the Cu sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ". P. Hüsser, E.Stoll, H.U.Suter, P.F.Meier. Physica C **294**, 217-224 (1998).
143. "The metallic orbital and the nature of metals". L. Pauling. Sol. State Chem. **54**, 297-307 (1984).
144. "Interdisciplinary applications of Pauling's metallic orbital and unsynchronized resonance to problems of modern physical chemistry: conductivity, magnetism, molecular stability, superconductivity, and chemical reactions". A.C.Pavão, C.A.Taft, T.C.F.Guimarães, M.B.C.Leão, J.R.Mohallem, and W.A.Lester, Jr. J. Phys. Chem. A **105**, 5-11 (2001).
145. "The Principles of Quantum Mechanics". Dirac, P. A. M Oxford University Press, Fourth Edition. 1958.
146. "Elementary Quantum Chemistry". Frank Pilar. MacGraw-Hill Book Company. New York. 1968.
147. "Modern quantum chemistry – Introduction to advanced electronic structure theory". Attila Szabo and Neil S. Ostlund. Dover Publications, Inc. New York. McGraw-Hill, 1996.
148. "Simple theorems, proofs, and derivations in quantum chemistry". István Mayer. Plenum Publishers. New York. 2003. pp. 13-17.
149. "Principles of quantum chemistry". David V. George. Pergamon Press Inc. New York, 1972. pp. 170-173.
150. "New Developments in molecular orbital theory". C. C. J. Roothaan. Reviews of Modern Physics, **23**, 69-89 (1951).
151. "Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional". José David M.Vianna, Adalberto Fazzio, Sylvio Canuto. Editora Livraria da Física, São Paulo. 2004.
152. "Exploring chemistry with electronic structure methods". James B. Foresman and Aeleen Frisch. Gaussian, Inc. Pittsburgh. Second edition. 1996.
153. "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions". R.S.Mulliken. J. Chem. Phys. **23**, 1833-1840 (1955).
154. "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies". R.S.Mulliken. J. Chem. Phys. **23**, 1841-1846 (1955).

155. "Gaussian 98, Revision A.6", M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
156. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg". P. Jeffrey Hay and Willard R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**, 270-283 (1984).
157. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi". P. Jeffrey Hay and Willard R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**, 284-293 (1984).
158. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals". P. Jeffrey Hay and Willard R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**, 299-310 (1985).
159. "The pseudo-potential-density functional method applied to nanostructures". James Chelikowsky. *Physical Review Letters* **76**, 1599-1602 (1996).
160. "Between geometry, stability, and polarizability: density functional theory studies of silicon clusters Si_n (n=3-10)". C. Pouchan, D. Begué, D. Zhang. *Journal of Chemical Physics* **121**, 4628-4634 (2004).
161. "Magic clusters MAu₄ (M=Ti and Zr) and their dimers: how magic are they?" Tapan K. Ghanty, K. Chandrakumar, S. Ghosh. *Journal of Chemical Physics* **120**, 113636-11366 (2004).
162. "How "magic" is a magic metal cluster?" H. Häkkinen and M. Manninen. *Physical Review Letters* **76**, 1599-1602 (1996).
163. "Theoretical investigation of the influence of ligands on structural and electronic properties of indium phosphide clusters". Sudip Roy and Michael Spingborg. *J. Phys. Chem. A* **109**, 1324-1329 (2005).
164. "Ab initio calculation of the metal-insulator transition in lithium rings". Beate Paulus, Peter Fulde, H. Stoll. *Physical Review B* **68**, 235115 (2003).
165. "Genetic algorithm approach to aromatic molecules for nanoscale device". H. Mizuseki, Amir A. Farajian, Y. Kawazoe. *Materials Science and Engineering C* **23**, 807-809 (2003).
166. "Electron states and electron-phonon coupling in the BEDT-TTF-based organic superconductors". J. Shumway, S. Satpathy. *Physical Review B* **53**, 6677-6681 (1996).
167. "Extreme hydrogen sensitivity of the transport properties of single-wall carbon-nanotubes capsules". A. Andriotis, M. Menon, G. Froudakis. *Physical Review B* **64**, 193401 (2001).
168. "Melting and octupole deformation of Na₄₀". A. Rytönen, H. Häkkinen, M. Manninen. *Physical Review Letters* **80**, 3940-3943 (1998).
169. "Simulation of electronic circular dichroism with rigid Kohn-Sham orbitals: a computational experiment". Petr Bour. *J. Phys. Chem. A* **103**, 5099-5104 (1999).

170. "Electronic structure of small GaAs cluster. II". L.Lou, P.Nordlander, R.Smalley. *J.Chem.Phys.* **97** 1858-1864 (1992).
171. "Band gap shiftings in Co-doped Nb_n (n= 3-15) clusters: influence of Co 3d electrons on the electronic structure". Axel Pramann, K.Koyasu, A.Nakajima, K.Kaya. *International Journal of Mass Spectrometry* **229**, 77-83 (2003).
172. "Dipole polarizabilities of germanium clusters". Jinlan Wang, Mingli Yang, G.Wang, J.Zhao. *Chemical Physical Letters* **367**, 448-454 (2003).
173. "First-principles calculations of structural, electronic, vibrational, and magnetic properties of C₆₀ and C₄₈N₁₂: a comparative study". Rui-HUA Xie, Lasse Jensen, Jijun Zhao, Vedene Smith. *Journal of Chemical Physics* **118**, 8621-8635 (2003).
174. "Si-H cluster, defects, and hydrogenated silicon". R.O.Jones, B.W.Clare, P.J.Jennings. *Physical Review B* **64**, 125203 (2001).
175. "Efficient silicon surface and cluster modeling using quantum capping potentials". Gino A.Dilabio, R.Wolkow, E.R.Johnson. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 44708 (2005).
176. "Atomic and electronic structure of neutral and charged Si_nO_m clusters". S.K.Nayak, B.K.Rao, S.N.Khanna, P.Jena. *Journal of Chemical Physics* **109**, 1245-1250 (1998).
177. "Structure of the 100 K superconductor Ba₂YCu₃O₇ between (5÷300) K by neutron powder diffraction". J.Caponi, C.Chailout, A.W.Hewat, P.Lejay, M.Marezio, N.Nguyen, B.Raveau, L.Soubeyroux, J.Tholence and R.Tournier. *Europhys. Lett.* **3**, 1301-1307 (1987).
178. "Oxygen ordering in the crystal structure of the 93-K superconductor YBa₂Cu₃O₇ using powder neutron diffraction at 298 and 79,5 K". J.E.Greedan, A.H.O'Reilly, C.V.Stager. *Phys. Rev. B* **35**, 8770-8773 (1987).
179. "Joint X-ray and neutron refinement of the structure of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}: precision structure, anisotropic thermal parameters, strain, and cation disorder". A.Williams, G.H.Kwei, R.B.Von Creele, A.C.Larson, I.D.Raistrick, and D.L.Bish. *Phys. Rev. B* **37**, 7960-7962 (1988).
180. "A study of the Cu—O chains in the high T_c superconductor YBa₂Cu₃O₇ por high resolution neutron powder diffraction". M.François, A.Junod, K.Yvon, A.W.Hewat, J.J.Caponi, P.Strobel, M.Marezio, P.Fischer. *Solid State Commun.* **66**, 1117-1125 (1998).
181. "Domain and crystal structure of superconducting Ba₂YCu₃O_{8-δ} at 40 and 100 K by single-crystal neutron diffraction". G.J.McIntyre, A.Renault. G.Collin. *Phys. Rev. B* **37**, 5148-5156 (1988).
182. "Crystal structure of the orthorhombic form of Ba₂YCu₃O_{7-x} at 42K". Fujio Izumi, Hajime Asano, Toru Ishigaki, Eiji Takayama, Y.Uchida, N.Watanabe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1193-L1196 (1987).
183. "The use of BaZrO₃ crucibles in crystal growth of high-T_c superconductors. Progress in crystal growth as well as in sample quality". A.Erb, E.Walker, R.Flükiger. *Phys. C* **258**, 9-20 (1996).
184. "Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in YBa₂Cu₃O_{7-δ}". J.A.R.Rocha, A.C.Pavão. *Physica C* **411**, 148-151 (2004).
185. "X-ray anomalous scattering on the superconducting ortho-II phase of YBa₂Cu₃O_{6,51}: a verification of Ba displacements". T.Zeike, D.Hohlwein, Rainer Sonntag, J.Grybos, K.Eichorn, T.Wolf. *Physica C* **207**, 333-338 (1993).

186. "The electroneutrality principle and the structure of molecules". Linus Pauling. *Anales de Fisica Y Quimica* 87-90, 1964.
187. "Structural and superconducting properties of MS (M=Fe, Ni or Zn)-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ". J.A. Aguiar *et al*, A. C. Pavão, E. Chavira and F. Z. Kurmaev, *J. Phys.: Condens. Matt.* **8**, 10545-10550 (1996).
188. "X-ray emission spectra and valence state of sulfur atoms of $\text{YBa}_2[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_3\text{O}_4$ ". Yu M. Yarmoshenko, V. A. Trofimova, V. E. Dolgih, M. A. Korotin, E. Z. Kurmaev, J. A. Aguiar, J.M.Ferreira and A.C. Pavão, *J. Phys.: Condens. Matt.* **7**, 213-218 (1995).
189. "Comparison of superconductivity-depression for lanthanum and potassium replacing barium in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ceramic cuprate". X.S.Wu, J.Gao. *Phys. C* **329**, 285-291 (2000).
190. "The origin of multiple superconducting gaps in MgB_2 ". S.Souma, Y.Machida, T.Sato, T.Takahashi, H.Matsul, S.Wang, H.Ding, A.Kaminski, J.Campuzano, S.Sasaki. *Nature* **423**, 65-67 (2003).
191. "Anisotropy of superconducting MgB_2 as seen in electron spin resonance and magnetization data". F.Siman, A.Jánossy, T.Fehér, F.Murányi, S.Garaj, L.Forró, C.Petrovic, S.Budko, G.Lapertot, V.Kogan, P.Canfield. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 470021 a 470024 (2001).
192. "Anisotropy resistivity and Hall effect in MgB_2 single crystals". Yu Eltsev, K.Nakao, S.Lee, T.Masui, N.Chikumoto, S.Tajima, N.Koshizuka, M.Murakami. *Phys. Rev. B* **66**, 180504 (2002).
193. "Growth, structure analysis and anisotropic superconducting properties of MgB_2 single crystals". S.Lee, H.Mori, T.Masui, Y.Eltsev, A.Yamamoto, S.Tajima. *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 2255-2258 (2001).
194. "The preparation and structure of magnesium boride, MgB_2 ". Morton E.Jones and Richard E.Marsh. *J. A. Chem. Soc.* **76**, 1434-1436 (1954).
195. <http://www.iitap.iastate.edu/htcu/fig2.html>. Consultado em 25/11/2005.
196. "Oxygen defect K_2NiF_4 -type oxides: the compounds $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2+\delta}$ ". Ninh Nguyen, Jacques Choisnet, Maryvonne Hervieu, Bernard Raveau. *J. Solid State Chem.* **39**, 120-127 (1981).
197. "Low-temperature structural phase transition in La_2CuO_4 ". E.F.Skelton, W.T.Elam, D.U.Gubser, S.A.Wolf. *Physical Review B* **36**, 5713-5718, (1987).
198. "Stabilization of Si_{60} cage structure". Q.Sun, Q.Wang, P.Jena, B.Rao, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 1355031-1355034 (2003).
199. "Superconductivity in hole-doped C_{60} from electronic correlation". M.Granath and S.Ostlund. *Phys. Rev. B* **66**, 1805011-1805014 (2002).
200. "Studies of magnetic characterization and critical current density in Rb_3C_{60} ". M.F.Tai, M.W.Lee, G.F.Chang. *Phys. C* **255**, 105-112 (1995).
201. <http://www.godunov.com/Bucky/fullerene.html>. Consultado em 18/07/2005.

ANEXO I: Artigo publicado no jornal Physica C.

Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

J.A.M.R. Rocha and A.C. Pavão , 

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitaria, Recife, PE 50740-540, Brazil

Received 25 June 2004; accepted 7 July 2004. Available online 18 August 2004.

Abstract

Molecular orbital calculations on a cluster model representing the unit cell of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ show that the fully oxygenated sample exhibits large HOMO–LUMO energy gaps but with the oxygen O(1) vacancy the appropriated superconducting gaps are obtained.

Keywords: YBCO; Molecular orbital calculations; Oxygen vacancy

PACS: 74.25.Jb; 74.20.-z; 74.72.-h

In spite of the various studies on the mechanism of superconductivity in copper oxide materials, the reason for the variations of physical properties with oxygen stoichiometry in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor is not completely understood. The oxygen content is responsible for structural transitions in which the material can evolve from the superconducting phase to the disappearance of superconductivity [1] and [2]. The stoichiometries where the changes occur depend on the technique of material preparation and two samples with the same oxygen content can differ substantially due to the many possible metastable microscopic arrangements. Measurements of atom positions are critical to understanding how the presence of vacancies influences the electronic properties of oxide materials. Results of structural studies of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ were reported in several papers and the differences have been attributed to inaccurate determinations or simply to sample inhomogeneity [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8] and [9]. In the present work we perform molecular orbital calculations on a cluster model representing the unit cell of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. The effect of oxygen stoichiometry on the superconducting properties is analysed in terms of the variation of the energy gap with the population and depopulation of one oxygen site, along the copper–oxygen chains. The structural data are selected from neutron diffraction determinations separately or combined with X-ray diffraction [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] and [8]. It is found that the fully oxygenated sample behaves as semiconductors, but with the oxygen

removal the cluster shows a superconducting gap of the order of meV, in agreement with the experiments.

In this work we consider a cluster model based on the unit cell of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Modelling a crystal with a cluster implies that the long-range Coulomb terms are ignored, which leads to an undesirable effect of loss of regularity and the presence of some kind of surface. To minimize such problem as well as to avoid introducing excess of electrons into the system from the dangling bonds, the Cu atoms at the borders of the cluster are saturated with hydrogen atoms. With this procedure the cluster molecular formula is $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$. The hydrogen atoms are added at the a , b and c -axes and the Cu–H distance is taken equal 1.24 Å, corresponding to the sum of the atomic radii of copper and hydrogen. We verify that without this artifice good results cannot be achieved. The cluster was considered diamagnetic ($2S + 1 = 1$). [Table 1](#) shows the atom positions of a unit cell of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with $\delta = 0.16$, according Cava et al. [\[2\]](#). The labeling of atoms follows that of Jorgensen et al. [\[1\]](#).

Table 1. Atomic positions in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.84}$

Axis and atoms	Coordinates
a (Å)	3.8153(1)
b (Å)	3.8848(2)
c (Å)	11.6692(3)
Y	$Z = 0.0$
Ba	$Z = 0.1856(2)$
Cu(2)	$Z = 0.3552(1)$
O(1)	$Z = 0.1579(2)$
O(2)	$Z = 0.3785(2)$
O(3)	$Z = 0.3777(2)$
Volume (Å ³)	173.56

Atom positions are Y(1/2, 1/2, 1/2), Ba(1/2, 1/2, z), Cu(1)(0, 0, 0), Cu(2)(0, 0, z), O(1)(0, 1/2, 0), O(2)(1/2, 0, z), O(3)(0, 1/2, z), and O(4)(0, 0, z). Numbers in parenthesis are statistical standard deviations of the last significant digit.

A central concept of BCS theory is the energy gap below of the superconducting transition temperature, T_c . Superconducting energy gap is the minimum energy required to produce the first electronic excitation in the superconductor. This gap of lowest energy originates from the electron–electron interaction and is responsible for the main characteristics of the superconducting state [\[10\]](#), [\[11\]](#), [\[12\]](#) and [\[13\]](#). In molecular orbital theory, the highest occupied molecular orbital (HOMO) is separated of the lowest unoccupied molecular

orbital (LUMO) by the so-called HOMO–LUMO energy gap. The frontier orbitals, occupied and virtual, in particular the HOMO and the LUMO, are responsible for many of the chemical and physical properties of molecules and the HOMO–LUMO energy gap is a useful construction of quantum chemistry. For superconductors the HOMO–LUMO difference of energy must very be small. [Table 2](#) presents calculations of HOMO–LUMO energy gap using structural data obtained in different stoichiometries of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. It is compared the fully oxygenated cluster ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$ with D_{2h} symmetry) and the cluster with O(1) vacancy ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{19}\text{H}_{40}$ with C_s symmetry). The Hartree–Fock molecular orbital calculations are performed at the effective core potential (ECP) level and using the minimum base set *lanl1mb* of Hay and Wadt [\[14\]](#). At this level of theory the HOMO consist mainly of p-electrons, but also has contribution of the copper d-electrons which are important for the electric conduction and supraconduction. For example, an analysis of the electronic contributions of the HOMO in the fully oxygenated cluster $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.84}$ shows large molecular orbital coefficients of Cu(2) p_x -electrons (0.37782) and O(3) p_x -electrons (0.30772) and small coefficients of Cu(2) $d_{x^2-y^2}$ -electrons (0.02975). On the other hand, for the superconductor cluster $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.84}$ with the oxygen vacancy it is found small components of Cu(2) and O(2), an important contribution of O(1) p_x -electrons (0.31488) and significant values for Cu(1) d_{xy} -electrons (0.08913). For the orbital close below the HOMO it is found larger contributions of Cu d-electrons. The present Hartree–Fock calculations show that HOMO is a hybridization of copper and oxygen orbitals, however, to reproduce the energy levels with spectroscopic accuracy and to describe the detailed configuration of both planar and chain Cu atoms the electronic correlation effects cannot be neglected [\[15\]](#) and [\[16\]](#). For the present purposes, that is, to compare HOMO–LUMO gaps of the cluster without vacancy and the cluster with the oxygen vacancy, the limitations in the theory are eventually minimized and permit us to make conclusions about the missing oxygen atoms. The Gaussian 98 program [\[17\]](#) in a 64 bits SUN^(R) workstation is employed for all the calculations.

Table 2. Influence of the O(1) removal on the HOMO–LUMO energy gap (in meV)

Stoichiometry	T (K) ^a	References	Gap ^b	Gap-V ^c
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$	30	[3]	2190	38
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$	298	[4]	1035	78
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$	79.5	[4]	932	37
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$	5	[2]	1223	58
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$	Room T	[1]	257	164
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$	40	[5]	635	77
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$	70	[5]	2478	31
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$	85	[5]	1493	57
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$	297	[6]	993	23

Stoichiometry	T (K) ^a	References	Gap ^b	Gap-V ^c
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.84}	5	[2]	879	45
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.7}	40	[7]	894	34
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.69}	42	[8]	1002	41

^a Temperature for samples in the neutron diffraction measurements.

^b Fully oxygenated cluster.

^c With oxygen vacancy.

[Table 2](#) shows that the fully oxygenated clusters behave as semiconductors, with gaps around 1 eV. However, for clusters with the O(1) vacancy it is obtained the typical superconducting gaps of the order of meV, as found in experimental studies [\[12\]](#) and [\[13\]](#). In addition, the superconducting gap is obtained only with oxygen removal at O(1) site, that forms the one-dimensional Cu–O chains in the fully ordered YBa₂Cu₃O₇ structure, in agreement with the experiments [\[1\]](#) and [\[8\]](#). The calculations demonstrate clearly that the oxygen vacancy at different sites do not lead to a superconducting gap.

Although a number of superconducting samples with formal stoichiometry O₇ are supposed to be completely oxygenated, some studies indicate that the oxygen content is not exactly 7.00 [\[1\]](#). It is known that samples of the same formal stoichiometry O₇ and synthesized under different conditions disclose different gaps evidencing their differences in the structure and composition [\[12\]](#) and [\[13\]](#). Indeed our work shows that the superconducting gap is obtained only in oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7- δ} clusters. Accordingly, the reported formal O₇ stoichiometry of Ref. [\[3\]](#) and [\[4\]](#) should be revised.

Our calculations consider a selected set of structural parameters obtained from neutron diffraction measurements or in combination with X-ray diffraction [\[1\]](#), [\[2\]](#), [\[3\]](#), [\[4\]](#), [\[5\]](#), [\[6\]](#), [\[7\]](#) and [\[8\]](#). In the calculations, the average atom positions determined by the experiments are kept constant with the introduction of vacancies [\[9\]](#). The reliable calculated energy gaps indicate that these selected data are of high quality as well as it reflects the high quality sample preparation [\[18\]](#).

As a conclusion we state that the present molecular orbital calculations clearly show that the appearance of superconductivity involves depopulation of the O(1) oxygen site, along the copper–oxygen chains. It is a preliminary study and the role of oxygen vacancies in the YBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductivity requires more investigation. In particular, it is important to analyse the stoichiometries with $\delta \sim 0.5$ and the removal of two oxygen atoms. Also it is necessary to include the electronic correlation effects in the calculations to get a more detailed description of the various valency configurations of the cluster. Efforts in such direction are in progress.

Acknowledgments

This work is supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil. We acknowledge Dr. H. Villarroel for helpful discussions on the structural data.

References

- [1] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Pauliksa, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990), p. 1863.
- [2] R.J. Cava, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr., *Physica C* **165** (1990), p. 419.
- [3] J. Caponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, L. Soubeyroux, J. Tholence and R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3** (1987), p. 1301.
- [4] J.E. Greedan, A.H. O'Reilly and C.V. Stager, *Phys. Rev. B* **35** (1987), p. 8770.
- [5] M. François, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat and P. Fischer, *Solid State Commun.* **66** (1988), p. 1117.
- [6] A. Williams, G.H. Kwei, R.B. Von Creele, A.C. Larson, I.D. Raistrick and D.L. Bish, *Phys. Rev. B* **37** (1988), p. 7960.
- [7] G.J. McIntyre, A. Renault and G. Collin, *Phys. Rev. B* **37** (1988), p. 5148.
- [8] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama, Y. Uchida and N. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987), p. L1193.
- [9] K. Yvon and M. François, *Z. Phys. B Condens. Matter* **76** (1989), p. 413.
- [10] D.T. Yokoya, J. Campuzano, T. Takahashi, T. Mochiku and J. Giapintzakis, *Nature* **382** (1996), p. 51.
- [11] J.G. Tobin, C. Olson, C. Gu and J.Z. Liu, *Phys. Rev. B* **45** (1992), p. 5563.
- [12] I. Maggio-Aprile, C. Renner, A. Erb, E. Walker and O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), p. 2754.
- [13] Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild and S.H. Blanton, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), p. 801.
- [14] P.J. Hay and W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82** (1985), p. 299.
- [15] P. Hüsler, E. Stoll, H.U. Suter and P.F. Meier, *Physica C* **294** (1998), p. 217.
- [16] W.M. Temmerman, H. Winter, Z. Szotek and A. Svane, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), p. 2435.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [18] A. Erb, E. Walker and R. Flükiger, *Physica C* **258** (1996), p. 9.

ANEXO II: Artigo a ser submetido.

MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS ON THE ORTHO-II
SUPERSTRUCTURE OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

*Jorge A. M. R. Rocha and Antonio C. Pavão**

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife,
PE, Brazil, 50740-540

Abstract

Molecular orbital calculations on a cluster model representing the ortho-II structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ show that the fully oxygenated sample exhibits large HOMO-LUMO energy gaps but with two aligned oxygen O(1) vacancies it is found superconducting gaps.

Keywords: YBCO, Molecular orbital calculations, two oxygen vacancies, ortho-II structure

PACS: 74.25.Jb, 74.20.-z, 74.72.-h

*Corresponding author, e-mail pavao@ufpe.br

The orthorhombic double cell structure, called ortho-II superstructure, is found for oxygen stoichiometries $0.35 \leq \delta \leq 0.67$ in the crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1-9]. It results from oxygen ordering in Cu-O chains along the axis b in the basal plane of the unit cell. The 60K plateau has been associated with this structure corresponding to the phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ in which the $2a$ long range ordered superlattice dominates. The $2a$ superstructure is believed to be caused by complete absence of O(1) oxygen from every second Cu-O chain. In fact, the double cell $(2a, b, c)$ can be seen in X-ray diffraction and with neutron scattering experiments by the observation of superstructure reflections $(h/2kl)$ [3-9]. There are additional experimental evidences that the superconducting transition temperature T_c is not only a function of the oxygen concentration but that it also depends on the local order of oxygen in the basal plane [10]. In spite of the clear experimental evidence for this association of the 60K critical temperature with the quality of the local ordering of oxygen into chains in the ortho-II phase, no conclusive proof has been given so far, though, mainly because of the extreme experimental difficulty of getting well-ordered samples. In this paper we present some theoretical evidence that the superconductivity of the ortho-II structure is associated to two aligned O(1) vacancies in the unit cell.

In a previous work we have developed a cluster model representing the unit cell of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ which shows that the appearance of superconductivity involves depopulation of the oxygen O(1) site, along the copper-oxygen chains [11]. The purpose of the present work is to employ a similar cluster model to describe the ortho-II superstructure of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. Modeling a crystal with a cluster implies that the long-range Coulomb terms are ignored, which leads to an undesirable effect of loss of regularity and the presence of some kind of surface. To minimize this problem as well as preventing to introduce excess of electrons into the system from the dangling bonds, the Cu atoms at the edges of the cluster are saturated with hydrogen atoms. We verify that without this artifice good results cannot be achieved. With this procedure the cluster molecular formula for the fully oxygenated sample is $\text{YBa}_2\text{Cu}_{16}\text{O}_{20}\text{H}_{40}$. The hydrogen atoms are added at the a , b and c axes of the unit cell and the Cu-H distance is taken equal 1.24 Å, corresponding to the sum of the atomic radii of copper and hydrogen. To represent the ortho-II superstructure we remove two aligned O(1) atoms in the basal planes of the cluster, as showed in fig. 1.

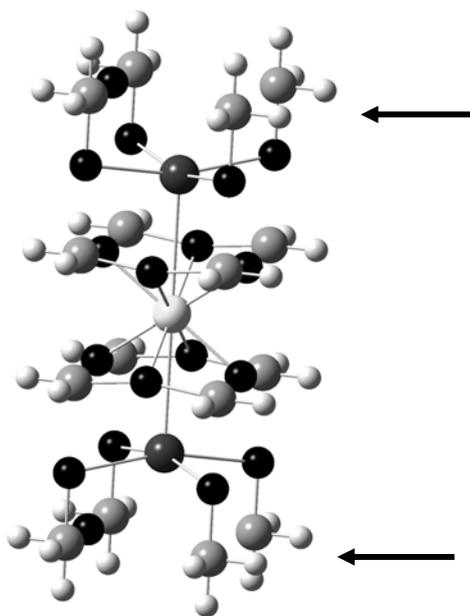


Figure 1. The cluster model for the ortho-II superstructure with two aligned O(1) vacancies (indicated by the arrows). The small white balls represent the hydrogen atoms.

The superconducting energy gap is the minimum energy required to produce the first electronic excitation in the superconductor. This gap of lowest energy originates from the electron-electron interaction and is responsible for the characteristics of the superconducting state [12-14]. In molecular orbital theory, the highest occupied molecular orbital (HOMO) is separated of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) by the

so-called HOMO-LUMO energy gap. The HOMO-LUMO energy gap is a useful construction of quantum chemistry that has been extensively used to describe many of the chemical and physical properties of molecules. For superconductors, the HOMO-LUMO difference of energy must be very small. Table 1 presents results of the molecular orbital calculations of the HOMO-LUMO energy gap using structural data obtained in different stoichiometries of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. It is compared the fully oxygenated cluster (D_{2h} symmetry) and the cluster with two O(1) vacancies (C_{2v} symmetry).

Table 1. Influence of the two O(1) removal on the HOMO-LUMO energy gap (in meV)

Sample	T (K) ^a	Gap ^b	Gap V ^c	References
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$	297	2470	66	[4]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.49}$	297	1025	45	[4]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$	297	1450	12	[4]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.51}$	297	2725	184	[4]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.64}$	5	1285	88	[3]

^a Temperature for samples in the neutron diffraction measurements

^b Fully oxygenated cluster

^c With two oxygen vacancies

The Hartree-Fock molecular orbital calculations are performed at the Effective Core Potential (ECP) level and using the minimum base set lanl1mb of Hay & Wadt [15]. The Gaussian 98 program in a 64 bits SUN^(R) workstation is employed for all the calculations [16]. The cluster was considered diamagnetic ($2S+1=1$). The effect of oxygen stoichiometry on the superconducting properties is analyzed in table 1 in terms of the variation of the energy gap with the population and depopulation of two oxygen sites O(1). It is found that the fully oxygenated sample behaves as semiconductors, with gaps around one eV, but with the two oxygen removal in the aligned O(1) sites shows a superconducting gap of the order of meV, the typical superconducting gaps, as found in experimental studies [12-14]. It must be stressed that these superconducting gap is obtained only with two aligned O(1) oxygen removal, in agreement with different crystallographic data [3-9]. The calculations demonstrate clearly that the non-aligned two O(1) oxygen vacancies do not lead to a superconducting gap. For example, for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.49}$ as the O(1) vacancies are in opposite positions in the basal planes we found a semiconductor gap of 2153 meV.

At this level of theory the HOMO has important contribution of the copper d-electrons which are important for the electric conduction and supraconduction. For example, an analysis of the electronic components of the HOMO in the fully oxygenated cluster for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$ shows unimportant molecular orbital coefficients of Cu(1) d_{xx-yy} -electrons (0.00341) and O(1) p_x -electrons (0.04618). On the other hand, for the same cluster with two oxygen vacancies it is found significant components of Cu(1) d_{xx-yy} -

electrons (0.11141) and O(1) p_x -electrons (0.31488). Also, for the orbital close below the HOMO it is found larger contributions of Cu d-electrons. Then, the present Hartree-Fock calculations correctly show that HOMO in the superconductor is a hybridization of copper and oxygen orbitals, however, to reproduce the energy levels with spectroscopic accuracy and to describe the detailed configuration of both planar and chain Cu atoms the electronic correlation effects can not be neglected^{15,16}. Since we are comparing HOMO-LUMO gaps of the cluster without vacancies and the cluster with the oxygen vacancies, the limitations in the theory are eventually minimized and permit us to make conclusions about the missing oxygen atoms. In the calculations, the average atom positions determined by the experiments [3,4] are kept constant with the introduction of vacancies. The reliable calculated energy gaps indicate that these selected data are of high quality as well as it reflects the high quality sample preparation.

As a conclusion we state that the present molecular orbital calculations is a theoretical evidence for the association of the 60K critical temperature with the quality of the local ordering of oxygen into chains in the ortho-II superstructure. It is an additional proof of the existence of the supercell ($2a$, b , c) that was observed in different experiments using R-X and neutron diffractions and electronic microscopy. However, more calculations are need, maybe expanding the cluster model and including the electronic correlation effects, in order to get detailed description of the various valency configurations of the cluster and more precise energy gaps. Efforts in these directions are in progress.

References

1. J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608.
2. R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. Rietman, P. K. Gallagher and L. W. Rupp Jr., *Physica C* **156** (1988) 523.
3. R. J. Cava, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp, Jr., *Physica C* **165** (1990) 419.
4. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Pauliksa, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
5. J. Grybos, D. Hohlwein and F. Kubanek, *Physica C* **244** (1995) 349.
6. T. Frello, N. H. Andersen, J. Madsen, M. Käll, M. V. Zimmermann, O. Schmidt, H. F. Poulsen, J. R. Schneider and Th. Wolf, *Physica C* **282-287** (1997) 1089.
7. P. Hüsser, E. Stoll, H. U. Suter, and P. F. Meier, *Physica C* **294** (1998) 217.
8. E. Straube, D. Hohlwein and F. Kubanek. *Physica C* **295** (1998) 1.
9. F. Yakhou, J. Y. Henry, P. Burlet, V. P. Plakhty, M. Vlasov and S. Moshkin. *Physica C* **333** (2000) 146.
10. C. L. Jia, M. Lentzen and K. Urban, *Science*, **299** (2003) 870
11. J. A. M. R. Rocha and A. C. Pavão, *Physica C* **411** (2004) 148.
12. Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Field, S. H. Blanton, U. Welp, G. W. Crabtree, Y. Fang and J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 801.
13. J. G. Tobin, C. Olson, C. Gu and J. Z. Liu, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 5563.
14. I Maggio-Aprile, C. Renner, A Erb, E. Walker, and O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2754.
15. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 299.
16. “Gaussian 98, Revision A.6”, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
17. A. Erb, E. Walker, R. Flükiger, *Phys. C* **258** (1996) 9.

ANEXO III. Exemplo de um INPUT

#HF/LANL1MB POP=REG SCF=(VSHIFT=100, DIRECT, MAXCYCLE=600)
INTEGRAL=(INTBUFSIZE=393216)

YBCO6,84. Ref. Cava *et al* [107].

-1	1		
Cu	1.9424	1.90765	1.6897
Cu	1.9424	1.90765	-1.6897
Cu	1.9424	-1.90765	-1.6897
Cu	-1.9424	-1.90765	-1.6897
Cu	1.9424	-1.90765	1.6897
Cu	-1.9424	-1.90765	1.6897
Cu	-1.9424	1.90765	1.6897
Cu	-1.9424	1.90765	-1.6897
O	0.0	-1.90765	1.4178
O	0.0	1.90765	1.4178
O	-1.9424	0.0	1.427143
O	1.9424	0.0	1.427143
O	0.0	-1.90765	-1.4178
O	0.0	1.90765	-1.4178
O	-1.9424	0.0	-1.427143
O	1.9424	0.0	-1.427143
Y	0.0	0.0	0.0
Ba	0.0	0.0	3.668796
Ba	0.0	0.0	-3.668796
Cu	-1.9424	1.90765	-5.8346
Cu	1.9424	-1.90765	-5.8346
Cu	1.9424	-1.90765	-5.8346
Cu	-1.9424	-1.90765	-5.8346
Cu	-1.9424	1.90765	-5.8346
Cu	-1.9424	1.90765	-5.8346
Cu	1.9424	1.90765	-5.8346
Cu	1.9424	1.90765	-5.8346
O	1.9424	-1.90765	5.8346
O	1.9424	1.90765	5.8346
O	1.9424	-1.90765	3.9920
O	-1.9424	-1.90765	3.9920
O	-1.9424	1.90765	-3.9920
O	1.9424	1.90765	-3.9920
O	1.9424	-1.90765	-3.9920
O	1.9424	1.90765	-3.9920
O	-1.9424	-1.90765	-3.9920
O	-1.9424	1.90765	-3.9920
O	0.0	-1.90765	-5.8346

O	0.0	1.90765	-5.8346
H1	3.1824	1.90765	5.8346
H2	1.9424	3.14765	5.8346
H3	1.9424	1.90765	7.0746
H4	-3.1824	1.90765	5.8346
H5	-1.9424	3.14765	5.8346
H6	-1.9424	1.90765	7.0746
H7	3.1824	-1.90765	5.8346
H8	1.9424	-3.14765	5.8346
H9	1.9424	-1.90765	7.0746
H10	-3.1824	-1.90765	5.8346
H11	-1.9424	-3.14765	5.8346
H12	-1.9424	-1.90765	7.0746
H13	3.1824	1.90765	-5.8346
H14	1.9424	3.14765	-5.8346
H15	1.9424	1.90765	-7.0746
H16	-3.1824	1.90765	-5.8346
H17	-1.9424	3.14765	-5.8346
H18	-1.9424	1.90765	-7.0746
H19	3.1824	-1.90765	-5.8346
H20	1.9424	-3.14765	-5.8346
H21	1.9424	-1.90765	7.0746
H22	-3.1824	-1.90765	-5.8346
H23	-1.9424	-3.14765	-5.8346
H24	-1.9424	-1.90765	-7.0746
H25	3.1824	1.90765	1.6897
H26	1.9424	3.14765	1.6897
H27	-3.1824	1.90765	1.6897
H28	-1.9424	3.14765	1.6897
H29	3.1824	-1.90765	1.6897
H30	1.9424	-3.14765	1.6897
H31	-3.1824	-1.90765	1.6897
H32	-1.9424	-3.14765	1.6897
H33	3.1824	1.90765	-1.6897
H34	1.9424	3.14765	-1.6897
H35	-3.1824	1.90765	-1.6897
H36	-1.9424	3.14765	-1.6897
H37	3.1824	-1.90765	-1.6897
H38	1.9424	-3.14765	-1.6897
H39	-3.1824	-1.90765	-1.6897
H40	-1.9424	-3.14765	-1.6897