



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS

**TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E RESSOÂNCIA NÃO-
SINCRONIZADA PARA SUPERCONDUTORES METÁLICOS**

Recife
2022

EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS

**TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E RESSOÂNCIA NÃO-
SINCRONIZADA PARA SUPERCONDUTORES METÁLICOS**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Cristiano Costa Bastos

Recife

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A599t ANJOS, EDUARDO VICTOR SANTANA DOS
TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E RESSOÂNCIA NÃO-SINCRONIZADA PARA
SUPERCONDUTORES METÁLICOS / EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS. - 2022.
124 f.

Orientador: Cristiano Costa Bastos.
Inclui referências, apêndice(s) e anexo(s).

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Licenciatura em Química, Recife, 2022.

1. BCS. 2. RVB. 3. TOM. 4. SUPERCONDUTORES. I. Bastos, Cristiano Costa, orient. II. Título

CDD 540

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS

**TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E RESSOÂNCIA NÃO-
SINCRONIZADA PARA SUPERCONDUTORES METÁLICOS**

Aprovado em: 02 de junho de 2022.

Banca Examinadora

Cristiano Costa Bastos – Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Antônio de Pádua Santos – 1º avaliador (a)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Hélcio José Batista – 2º avaliador (a)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho à todos que me incentivaram durante meu percurso até aqui, em especial, à minha mãe, Ana Paula, à minha avó, Verônica e a meu amor, Carolina.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço a meu orientador, Prof. Cristiano Bastos, pela sabedoria, apoio e todo incentivo com que me guiou nesta trajetória.

À minha amada, Carolina, que escutou e me ajudou em todos meus surtos e lamentações durante todos esses anos de graduação.

Aos meus amigos *ab initio*, Duda, Kaio, Kauana, Keyla, e especialmente a Victor, que foi o estopim em meu primeiro encontro com o professor Cristiano Bastos, que levou ao início das minhas pesquisas em supercondutividade.

À minha família, em especial a minha mãe, Ana Paula, minha avó, Verônica e meu avô, Célio, que me acompanharam em cada passo durante os anos.

Aos demais amigos, amigas e colegas que fizeram parte da jornada, dentro e fora da faculdade. Particularmente Ana Beatriz, Bianca, Dani, Irina, Murilo e Papel, cuja amizade foi sempre presente em todos os anos de faculdade.

Aos meus companheiros de laboratório, que diretamente ou indiretamente contribuíram em minha vida acadêmica, especialmente Andreza, que acompanhou de perto a escrita deste trabalho.

À Secretaria do Curso, Corpo Docente e demais servidores pela participação e cooperação durante todo meu percurso, em particular Cristiano Bastos, Euzébio e Tanaka que me ajudaram em alguns aspectos e foram importantes em momentos da minha vida acadêmica.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE), por todo apoio financeiro.

À Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), onde passei mais tempo do que na minha própria casa e que sentirei saudades.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

"Palavras são, na minha mais humilde opinião, nossa inesgotável fonte de magia. Capazes de formar grandes sofrimentos e também de remediá-los".

Alvo Dumbledore

RESUMO

Foi utilizada a Teoria do Orbital Molecular (TOM) e a Teoria RVB (Resonating Valence Bonding) para o estudo da supercondutividade metálica. A partir das ocupações dos orbitais naturais, obtidas usando o método Hartree-Fock-Roothaan e a função de base LanL1MB, utilizamos as valências médias e as variações de raio metálico para o cálculo da temperatura crítica (T_c) trinta e sete metais. Uma previsão consistente para as temperaturas críticas dos metais supercondutores foi feita e corretamente determinou-se nove metais que não são supercondutores em condições normais Au, Ag, Cu, Sc, Y, Mn, Fe, Ni e Co, obtendo-se T_c tendendo a zero. A regressão linear entre as previsões de temperatura crítica e valores experimentais, deu um valor satisfatório com coeficiente de determinação de 0,95. Foi possível classificar dez supercondutores de crista e dezoito supercondutores de calha, aplicando a metodologia de Pauling que correlaciona a onda de fônon com a transferência de elétrons. Nenhuma previsão deste tipo havia sido feita até agora.

Palavras-chave: BCS, RVB, TOM, SUPERCONDUTORES.

ABSTRACT

It was used the Molecular Orbital Theory (MOT) and the RVB Theory (Resonating Valence Bonding) to study metallic superconductivity. From the occupations of the natural orbitals, obtained using the Hartree-Fock-Roothaan method and the LanL1MB basis function, we used the average valences and the variations of metallic radius to calculate the critical temperature (T_c) of thirty-seven metals. A consistent prediction for the critical temperatures of superconducting metals was made and correctly determined eight metals that are not superconducting under normal conditions Au, Ag, Cu, Sc, Y, Mn, Fe, Ni and Co, obtaining T_c tending to zero. Linear regression between critical temperature predictions and experimental values gave a satisfactory value with a coefficient of determination of 0.95. It was possible to classify ten crest superconductors and eighteen trough superconductors, applying the Pauling methodology that correlates the phonon wave with electron transfer. No such prediction had been made so far.

Keywords: BCS, RVB, MOT, SUPERCONDUCTORS.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Resistência do Hg em relação a temperatura.	22
Figura 2. Diagrama do efeito Meissner.	23
Figura 3. Ressonância entre átomos de Li num cristal. a) Ressonância sincronizada; b) Ressonância não sincronizada.	25
Figura 4. Valores calculados de ρ para os elementos Y a Rh.	27
Figura 5. Cluster do átomo Nb, grupo espacial Im-3m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	40
Figura 6. Cluster do átomo Ru, grupo espacial P63/mmc, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	40
Figura 7. Cluster do átomo Rh, grupo espacial Fm-3m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	41
Figura 8. Cluster do átomo Sn, grupo espacial I41/amd, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	41
Figura 9. Cluster do átomo In, grupo espacial I4/mmm, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	42
Figura 10. Cluster do átomo Hg, grupo espacial R-3mr, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	42
Figura 11. Cluster do átomo Ga, grupo espacial Cmca, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	43
Figura 12. Cluster do átomo Mn, grupo espacial I43m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.	43
Figura 13. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com $d^{<5}$. Hipoelétrônicos em vermelho e moderados em azul.	51
Figura 14. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com $d^{=5}$. Moderados em azul.	53
Figura 15. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com $d^{>5}$. Moderados em azul.	55
Figura 16. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com $d^{=10}$. Moderados em azul e hipereletrônicos em verde.	57
Figura 17. Recorte da tabela periódica para os outros metais supercondutores. Elementos hipoelétrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.	60

Figura 18. Recorte da tabela periódica para os supercondutores sob pressão e para os não supercondutores. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.....	63
Figura 19. Ajuste linear das Temperaturas críticas experimentais e teóricas.	64
Figura 20. Supercondutores de Crista ($\rho > 0$) e Supercondutores de Calha ($\rho < 0$).	67
Figura 21. Posição e Energia do HOMO para os supercondutores do tipo crista ordenados pela T_c	70
Figura 22. Energia do HOMO para os supercondutores do tipo crista ordenados por família.....	71
Figura 23. Recorte da tabela periódica para os supercondutores de crista. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.	71
Figura 24. Posição e Energia do HOMO para os supercondutores do tipo calha ordenados pela T_c	72
Figura 25. Energia do HOMO para os supercondutores do tipo calha ordenados por família.....	73
Figura 26. Recorte da tabela periódica para os supercondutores de calha. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.	73
Figura 27. A classificação de Pauling dos elementos hipoeletrônicos (vermelho), moderados (azul) e hipereletrônicos (verde). C e Si (laranja), valência estável.....	74

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Metais, sua configuração eletrônica e os modelos usados por Pauling para o cálculo das valências e os valores de ρ e T_c calculados, assim como as temperaturas críticas da época.	34
Tabela 2. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos de Pauling. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e moderados em azul.	47
Tabela 3. Valências média (v_{av}), ρ e T_c s calculadas via TOM/RVB (TOM) comparada com as T_c s experimentais e as obtidas por Pauling (RVB).	48
Tabela 4. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos $d^{<5}$. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e moderados em azul.	50
Tabela 5. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos $d^{=5}$. Elementos moderados em azul.	52
Tabela 6. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos $d^{>5}$. Elementos moderados em azul.	54
Tabela 7. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos $d^{=10}$. Elementos moderados em azul e hipereletrônicos em verde.	56
Tabela 8. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os outros metais supercondutores. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.	59
Tabela 9. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os supercondutores sob pressão e não supercondutores. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.	62

Tabela 10. Metais com maiores e menores valores de valências média e suas variações de raio. Supercondutores de crista sublinhados. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.	65
Tabela 11. Metais com maiores e menores valores de variações de raio positivo e negativo e suas valências médias. Supercondutores de crista sublinhados. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.	66
Tabela 12. Variações de raio e o conseqüente valor de ρ para os elementos estudados. Supercondutores de crista em negrito. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.	68
Tabela 13. Raios catiônicos (R^+) e aniônicos (R^-) calculados a partir de diferentes raios neutros (R_0) e com o ΔR^i obtidos para os supercondutores calha.....	75
Tabela 14. Raios catiônicos (R^+) e aniônicos (R^-) calculados a partir de diferentes raios neutros (R_0) e com o ΔR^i obtidos para os supercondutores de crista.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage
S.Q.U.I.Ds	Superconducting QUantum Interference Devices
T _c	Temperatura crítica
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
HEA	High Entropy Alloys
VEC	Valence Electron Concetration
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
RVB	Resonating Valence Bond
NAO	Orbitais Atômicos Naturais
NHO	Orbitais Híbridos Naturais
NBO	Orbital de Ligação Natural
NLMO	Orbitais Moleculares (semi)Localizados Naturais
AO	Orbitais Atômicos
MO	Orbital Molecular
TOM	Teoria do Orbital Molecular
LCAO-MO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
HF	Hartree-Fock-Roothaan
EDO	Equação Diferencial Ordinária
ECP	Effective Core Potencial
SCF	Self-Consistent Field
cif	crystallographic information file
Calc.	Calculada

Exp.

Experimental

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
OBJETIVO GERAL	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 O INÍCIO DE TUDO	21
2.2 EFEITO MEISSNER.....	22
2.3 TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	23
2.3.1 Ginzburg-Landau.....	23
2.3.2 Teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS).....	24
2.3.3 Resonating Valence Bond (RVB)	25
2.3.3.1 Supercondutores de crista e supercondutores de calha.....	27
2.3.3.1.1 Casos para os Supercondutores de Crista.....	28
2.3.3.1.2 Casos para os Supercondutores de Calha.....	28
2.4 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM).....	29
2.4.1 Orbital de Ligação Natural (NBO).....	30
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 TEORIA BCS E A INTERPRETAÇÃO DE PAULING	31
3.2 Cálculo dos Raios Iônicos	34
3.3 Modelos de Cluster	35
3.5 Métodos Computacionais.....	37
3.5.1 Método Hartree-Fock-Roothaan.....	37
3.5.2 Função de base LanL1MB	38
4 RESULTADOS	39
4.1 Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh.....	44
4.2 Expansão para os outros elementos	48

4.2.1 Casos $d^{<5}$ (Ti, V, Hf, Ta e W).....	49
4.2.2 Casos $d^{=5}$ (Re e Cr)	51
4.2.3 Casos $d^{>5}$ (Pt, Os e Ir)	53
4.2.3.4 Casos $d^{=10}$ (Pd, Zn, Cd e Hg)	55
4.2.4 Outros Metais Supercondutores (Li, Be, Al, Sn, Ga, In, Tl e Pb).....	57
4.2.5 Supercondutores sob pressão e não supercondutores (Sc, Fe, Ni, Co, Cu, Ag e Cu)	60
4.2.6 Temperatura crítica experimental e temperatura crítica calculada	63
4.2.7 Condução e classificação Crista e Calha	66
5 CONCLUSÃO.....	77
REFERÊNCIAS.....	78
ANEXO I - TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS - IUPAC	86
ANEXO II - CERTIFICADOS DE TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS..	87
APÊNDICE I - ARTIGO PRE PRINT	94

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta e os primeiros estudos da supercondutividade por Onnes, há mais de 100 anos (ONNES, 1911,1913a,1913b), buscou-se avanços para sua compreensão microscópica. Os supercondutores apresentam características como o efeito Meissner e o efeito Josephson, respectivamente, a expulsão de um campo magnético por um material no estado supercondutor (MEISSNER E OCHSENFELD, 1933) e a passagem de corrente elétrica através de uma barreira isolante interligada por dois supercondutores (JOSEPHSON, 1962). São características como estas que permitem a aplicação destes materiais nas mais diversas áreas e trazem benefícios tecnológicos e econômicos. Por isso, se torna indispensável o aprofundamento em questões fundamentais sobre a manifestação deste fenômeno.

Supercondutores são utilizados na criação de geradores cada vez menores comparados aos materiais convencionais, os chamados SMES (da sigla em inglês Superconducting Magnetic Energy Storage), que são capazes de armazenar grandes quantidades de energia por longos períodos de tempo. Ou ainda, na confecção dos S.Q.U.I.Ds (da sigla em inglês para Superconducting QUantum Interference Devices), capazes de medir com enorme sensibilidade e precisão campos magnéticos de baixa intensidade (ARAÚJO-MOREIRA *et al*, 2002).

Na descrição microscópica para a supercondutividade metálica, a teoria BCS diz que quando o sistema atinge uma temperatura crítica (T_c) ocorre uma mudança na estrutura eletrônica, tal que, parte dos elétrons saem do nível de Fermi e entram em um estado acoplado com os fônons da rede, formando os chamados Pares de Cooper (COOPER, 1956). A energia necessária para quebrar o Par de Cooper é chamada de *gap* supercondutor, que pode ser medido experimentalmente por meio de tunelamento de elétrons (GIAEVER, 1960). Essa teoria foi formulada inicialmente para supercondutores metálicos e ligas metálicas, inclusive prevendo uma temperatura crítica máxima em torno de 30K. A teoria BCS traz uma forma de calcular a T_c em função do produto entre o acoplamento elétron-fônon (V) e a densidade eletrônica no nível de Fermi (N_0):

$$T_c = 1,14\omega_0 e^{-\frac{1}{N_0V}} \quad (1)$$

Apesar de muito utilizada, as variáveis desta equação não são fáceis de serem obtidas, seja teoricamente ou experimentalmente. Além disso, com a descoberta dos supercondutores High-Tc (BEDNORZ E MÜLLER, 1986; KAMIHARA *et al*, 2006), de temperatura crítica muito acima do previsto pela teoria BCS, esta equação não poderia ser aplicada em princípio. Assim, tornou-se necessário novas formulações para explicar o fenômeno em si e para o cálculo da Tc. Nesse sentido, são propostas diversas extensões e formulações alternativas a partir da teoria BCS, seja para o cálculo de supercondutores metálicos, ligas ou de outros tipos. Eliashberg (1960) utilizando a função Green como aproximação zero para o estado fundamental supercondutor, descreve uma teoria de perturbação que não considera a interação entre elétrons e fônons pequena. McMillan (1968), com uso da teoria de Eliashberg (1960), buscou calcular a temperatura crítica dos metais a partir de variáveis alternativas considerando o produto N_0V na Eq. 1 como dependente do pseudopotencial de Coulomb e da constante de acoplamento Elétron-Fônon [11]. Pauling (1968), utilizou a valência dos metais e a variação dos raios para o cálculo da Tc e obteve uma nova classificação dos supercondutores em dois grupos, respectivamente, os de crista ($N_0V > 0$) e os de calha ($N_0V < 0$). Para seu conjunto ele define três supercondutores com crista e quatro como calha, notando uma maioria calha (PAULING, 1968).

Desta forma é fundamental o estudo da natureza química dos supercondutores, pois a partir de seus átomos constituintes e suas interações é possível chegar a novas conclusões acerca do fenômeno (SIMON, 1997; GUI, LV E XIE, 2021). De Launay (1947) buscou correlacionar a temperatura de Debye dos metais com a supercondutividade, prevendo corretamente que Sc, Y e Sm não deveriam ser supercondutores e que Ce e Pa seriam. Buzea *et al* (2000), relaciona a Tc tanto dos metais quanto dos cupratos com a diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) dos elementos de sua composição. Segundo ela, supercondutores de baixa Tc, teriam valores de diferença eletronegatividade em torno de 1,8, sendo este o caso dos metais. Já os supercondutores High-Tc teriam uma diferença de eletronegatividade média em torno de 2,5 (BUZEA *et al*, 2000). Podemos notar que em fuleritos a diferença de χ entre o fulereno e o metal (Na, K, Rb, Cs) é em média 1,7, corretamente o caso de baixa Tc. Zhang e Cohen (1989) relacionam os raios orbitais s do pseudopotencial atômico e a eletronegatividade de Pauling indicando o importante papel dos raios para a determinação estrutural. Partindo dessa ideia, Makino e Yoshimura (2012)

usam raios pseudopotenciais ($Z/r(s)$), onde $r(s)$ é o raio pseudopotencial do elétron s e Z é o raio pseudopotencial de valência, seguindo a relação $(Z/r(s))^{1/2}$, obtendo os valores entre 1,3 e 2,3 para alguns supercondutores de metais de transição com ligações sp . Eles também estudam empiricamente a temperatura crítica supercondutora de vários materiais por parâmetros de elétrons de valência, como o raio pseudopotencial efetivo, $r(\text{eff})$, e a eletronegatividade orbital efetiva, $\chi(\text{eff})=[N(v)/r(\text{eff})]^{(1/2)}$, onde $N(v)$ é o número de elétron efetivo. Seus resultados permitiram estimar o valor de T_c de cupratos e compostos de Fe empiricamente com base no raio pseudopotencial efetivo determinado pela hibridização assumida (sp^2d^2) (MAKINO E YOSHIMURA, 2014).

Em relação a valência, Matthias (1955) afirma que o número de elétrons de valência em um supercondutor afeta efetivamente a T_c e determina uma condição ótima para ocorrência da supercondutividade em compostos ricos em metais de transição com estruturas cristalinas simples ou ligas com valências entre 5 e 7 elétrons por átomo. Liu *et al* (2021), ao estudar ligas de alta entropia (HEA, do inglês High Entropy Alloys) do tipo Nb-Mo-Re-Ru-Rh mostram que HEAs com valores de concentração de elétrons de valência (VEC, do inglês Valence Electron Concentration) de 6,7-6,9 cristalizam em uma estrutura cúbica não centrossimétrica, enquanto as com valores de VEC de 7,1-7,25 adotam uma estrutura hexagonal centrossimétrica compacta (estrutura hcp) e que suas temperaturas críticas tendem a diminuir com o aumento de VEC.

Numa nova perspectiva *ab initio*, Tanaka (2006) relaciona o potencial elétron-fônon com sistemas metálicos com camada aberta e com camada fechada, verificando uma correlação direta entre o gap supercondutor e a diferença de energia eletrônica nos casos do Al, Pb, V, Nb, Sn, In e Hg. Já para os fuleretos de metais, conhecidos desde 1991 com o K_3C_{60} (HEBARD, *et al* 1991), Pauling (1991) descreve que a corrente elétrica é transportada pelo movimento de cargas positivas (buracos) através da rede de esferas C_{60} e os átomos de K em sítios octaédricos e que a supercondutividade seria favorecida pela localização das cargas negativas nos átomos de K tetraédricos e seu não envolvimento na ressonância da ligação de valência (PAULING, 1991). Hetfleisch *et al* (2015) correlaciona a T_c dos fuleretos (supercondutores de fulereno) do tipo M_3C_{60} com a energia de ionização dos metais alcalinos M que os compõe, indicando uma energia de ionização mínima para que o sistema

seja supercondutor. Indica corretamente que a expansão da rede tende a elevar a T_c destes sistemas. Ainda para os fuleritos de metais, Da Silva, Bastos e Pavão (2020,2021) calculam o produto N_0V de duas formas alternativas. A primeira, usando o parâmetro de rede do cristal e as seguintes propriedades dos metais alcalinos: a primeira energia de excitação, a afinidade eletrônica, o potencial de ionização e o raio iônico (DA SILVA, BASTOS E PAVÃO, 2020). A segunda foi a partir de modelos de cluster usando o parâmetro de rede do cristal, o gap HOMO-LUMO do cristal, o volume do cristal e a energia de ionização dos três metais alcalinos (DA SILVA, BASTOS E PAVÃO, 2021). Em ambos os trabalhos eles fazem a previsão que a solvatação com H_2O elevaria a T_c do Cs_3C_{60} para 50K, um valor que definiria este fulerito como o recordista deste grupo.

Quando Bednorz e Müller (1986) descobriram a supercondutividade nos materiais de óxido de cobre em camadas (conhecidos como supercondutores cerâmicos), os mecanismos descritos pela BCS não mais serviram para explicar estes sistemas, necessitando de novos estudos. Para estes supercondutores, Pressland *et al* (1991) faz um fit parabólico empírico determinando uma cúpula supercondutora (o aparecimento de um máximo na temperatura de transição em função de um parâmetro de ajuste). Com base no trabalho de Pressland *et al* (1991), Marino *et al* (2020) faz uma nova cúpula análoga e determinou uma fórmula para T_c máxima usando como variáveis uma energia de corte dependente do comprimento de coerência e o parâmetro de dopagem estequiométrica BCS.

O que motivou esta pesquisa foi a possibilidade de usar a Teoria do Orbital Molecular para a supercondutividade, inicialmente dos metais. Desta forma, buscamos utilizar a Teoria RVB associada a Teoria do Orbital Molecular (TOM), através da obtenção das valências metálicas a partir dos orbitais naturais calculados em modelos de cluster construídos diretamente dos dados cristalográficos dos metais (MATERIALS, 2022). Com este resultado e as variações de raio é possível calcular o produto N_0V (Eq. 1) e obter as temperaturas críticas. Foram classificados novos supercondutores como sendo do tipo crista ou calha. Essa metodologia foi aplicada para praticamente todos os metais supercondutores, Alumínio (Al), Berílio (Be), Lítio (Li), Estanho (Sn), Índio (In), Gálio (Ga), Chumbo (Pb), Tálho (Tl), Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Zircônio (Zr), Nióbio (Nb), Tecnécio (Tc), Ósmio (Os), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Platina (Pt), Paládio (Pd), Vanádio (V), Rênio (Re), Háfnio (Hf),

Tântalo (Ta), Irídio (Ir), Tungstênio (W), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo) e Titânio (Ti), os supercondutores sob pressão, Escândio (Sc), Ítrio (Y), Ferro (Fe), e também os não supercondutores, Manganês (Mn), Prata (Ag), Ouro (Au), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Cobalto (Co).

OBJETIVO GERAL

Conciliar a Teoria do Orbital Molecular com a Teoria da Ressonância Não-Sincronizada para os metais supercondutores.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Compreender a análise das valências dos metais trabalhados por Pauling;
- ✓ Fazer uma análise dos orbitais naturais a fim de quantificar as valências via Teoria do Orbital Molecular;
- ✓ Utilizar os valores de valências obtidos para o cálculo da temperatura crítica;
- ✓ Criar uma nova classificação ampliada de supercondutores de crista e calha;
- ✓ Observar consequências da classificação dos metais em crista e calha.

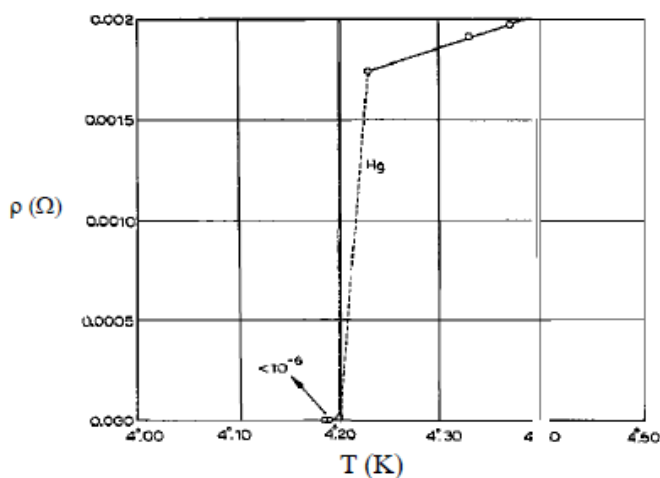
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A supercondutividade, mesmo após seu centenário, continua estimulando diversos pesquisadores a desvendar seus mistérios, seja por suas propriedades incomuns ou por suas diversas aplicações. Os supercondutores são um dos tipos de materiais que têm tido mais destaque no meio científico (THE SUPER CENTURY, 2011), sendo esta temática responsável por oito prêmios Nobel em física (THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS, 1913, 1962, 1972, 1973, 1978, 1987, 1996, 2003). Ao longo dos anos, algumas teorias que tentam explicar os mecanismos do fenômeno foram desenvolvidas (GINZBURG E LANDAU, 1950; BARDEEN, COOPER E SCHRIEFFER, 1957; PAULING 1968), contudo, apesar de terem ganhado destaque, nenhuma delas foi capaz de explicar de maneira satisfatória os tipos de supercondutores que foram sendo descoberto posteriormente (BEDNORZ E MÜLLER, 1986; HADDON *et al*, 1992; KAMIHARA *et al*, 2006; LI *et al*, 2019).

2.1 O INÍCIO DE TUDO

Desde do início do século XX, Onnes (1911) trabalhava com técnicas de resfriamento, sendo ele o primeiro a obter o hélio em sua forma líquida. Com isso, ele começou a analisar as condutividades dos metais nessas temperaturas extremas e acabou conseguindo identificar que alguns deles quando alcançaram uma determinada faixa de temperatura conduzem eletricidade sem resistência alguma, eles superconduziam. Para o Hg, por exemplo, sua resistência elétrica se tornava zero em valores de temperatura em torno de 4K (Figura 1).

Figura 1. Resistência do Hg em relação a temperatura.



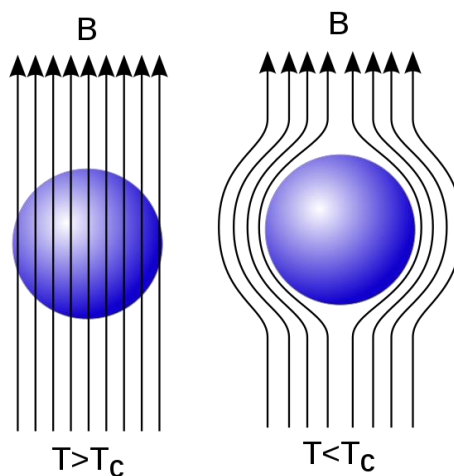
Fonte: Onnes (1913a).

Esta faixa de temperatura, onde a mudança repentina na resistência era observada, ficou conhecida como temperatura de transição ou temperatura crítica (T_c). Além disso, Onnes (1911) percebeu que alguns metais não tinham essa capacidade, como prata e ouro, que mantêm suas resistências não nulas independente da temperatura à que são submetidos. Além da resistência nula, outro fenômeno curioso fora observado nos supercondutores, o efeito Meissner (MEISSNER E OCHSENFELD, 1933).

2.2 EFEITO MEISSNER

Em meados da década de 30, Meissner e Ochsenfeld (1933) observaram um efeito interessante que ocorre quando um material que esteja no estado supercondutor é submetido a ação de um campo magnético. Quando o supercondutor está numa temperatura maior que sua T_c , ou seja, no estado normal, as linhas do campo o penetram normalmente. Porém, quando ele está exposto a uma temperatura menor que a T_c , essas mesmas linhas começam a ser repelidas e não mais penetram no material (Figura 2).

Figura 2. Diagrama do efeito Meissner.



Fonte: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b5/EfektMeisnera.svg/220px-EfektMeisnera.svg.png>

Também foi observado que se a intensidade do campo magnético for aumentada, em determinado valor a supercondutividade é destruída e volta ao comportamento do estado normal, onde as linhas penetram. Para esse valor foi dado o nome de campo magnético crítico. Esse comportamento ficou conhecido como diamagnetismo perfeito.

2.3 TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE

Aqui serão discutidos os principais fundamentos de três teorias que tiveram destaque na explicação da supercondutividade, a de Ginzburg e Landau (1950), que trouxe uma explicação macroscópica para a transição da fase normal para a supercondutora, a de Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957), que satisfatoriamente explicou o fenômeno do ponto de vista microscópico por meio de mudanças na estrutura eletrônica, e a RVB de Pauling (1968), que inspirou este trabalho e se baseou em ressonâncias não sincronizadas causadas pelos Pares de Cooper.

2.3.1 Ginzburg-Landau

A teoria proposta por Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau ganhou grande destaque pois foi um passo fundamental na compreensão da fenomenologia da supercondutividade. Ela se baseia nas transições de fase entre o estado normal e o estado supercondutor. Ginzburg e Landau (1950) perceberam que havia dois tipos de transições para o estado supercondutor. O primeiro tipo, a transi-

ção de primeira ordem, se dava de forma abrupta e com o efeito Meissner já presente. Os supercondutores que possuíam esta transição receberam o nome de supercondutores do tipo I. Já o segundo tipo, a transição de segunda ordem, a transição era gradual. Como consequência se formava um estado intermediário e o efeito Meissner era imperfeito no material. Havia então a formação de regiões de vórtices. Elas eram regiões normais onde o campo magnético penetrava normalmente rodeadas de regiões supercondutoras em que o campo era repelido. Essa teoria utiliza a seguinte equação para quantificar esse fenômeno:

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

Onde m^* representa a massa dos portadores de carga, $i = \sqrt{-1}$, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , e^* é a carga dos superelétrons, c a velocidade da luz, Ψ a função de onda relacionada a quantidade de elétrons supercondutores no material, A^* o potencial vetor e J_s a densidade de corrente no estado supercondutor.

2.3.2 Teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)

A teoria BCS foi uma das primeiras a explicar microscopicamente o fenômeno da supercondutividade, inclusive dando uma expressão explícita para o cálculo da temperatura crítica (equação 1). Para ela a T_c está relacionada com a frequência do fônon (ω_0) e o produto entre a densidade eletrônica no nível de Fermi (N_0) pelo potencial de interação elétron-fônon (V_0). Este produto também ficou conhecido como ρ^1 (BARDEEN, COOPER E SCHRIEFFER, 1957).

Para a BCS, os elétrons em um material no estado supercondutor estão interagindo em pares por meio dos fônons da rede, os chamados Pares de Cooper. Como consequência de sua equação, ela define um limite em torno de 30K para as T_c s dos supercondutores metálicos e das ligas supercondutoras. Outra contribuição desta teoria, foi o cálculo do *gap* supercondutor, dado por:

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

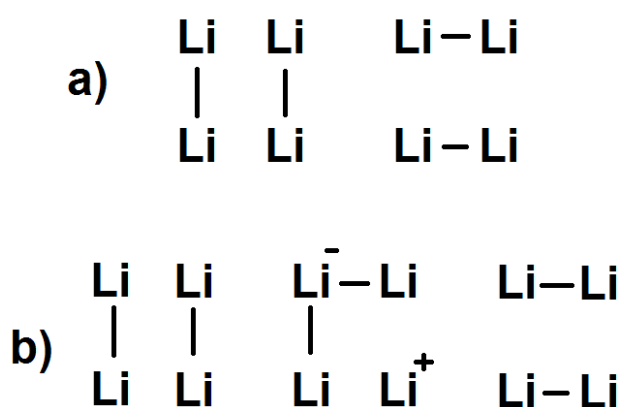
Onde, 2Δ é o *gap* supercondutor, k_B é a constante de Boltzmann.

¹O ρ definido pela BCS não se trata da mesma grandeza representada na figura 1.

2.3.3 Resonating Valence Bond (RVB)

A RVB parte de que a característica estrutural de um metal é a existência de um orbital metálico. Este orbital extra permite a ressonância não sincronizada de ligações covalentes entre átomos adjacentes sem necessidade de manutenção da neutralidade elétrica de todos (PAULING, 1948). Assim, o metal pode ser descrito com cargas formais -1, 0 e +1 (figura 3).

Figura 3. Ressonância entre átomos de Li num cristal. a) Ressonância sincronizada; b) Ressonância não sincronizada.



Fonte: Adaptada de Pauling (1949).

Esta ressonância resulta numa estabilização maior. Pela análise dos momentos magnéticos dos metais do grupo do Fe e suas ligas, Pauling encontra um valor de ocupação fracionário de 0,72 para o orbital metálico (PAULING, 1960). Ao estudar o composto AuSn, ele observa que não é necessário que cada átomo em um sistema metálico tenha um orbital metálico (PAULING, 1947), e assim, foi possível explicar o número não inteiro de orbitais extras por átomo e das valências não inteiras, como 2,44 para o Sn (PAULING, 1938).

Os elementos podem ser divididos entre hipoeletrônicos e hipereletrônicos. Elementos hipoeletrônicos têm mais orbitais de ligação do que elétrons de valência e podem aumentar sua valência recebendo um elétron. Elementos hipereletrônicos têm mais elétrons de valência do que orbitais ligantes e podem diminuir sua valência recebendo um elétron (PAULING, 1960). De acordo com a RVB a baixa interação elétron-fônon é obtida por uma combinação adequada de elementos hipo e hipereletrônicos no mesmo material supercondutor (PAULING, 1987, 1991; ROCHA E

PAVAO, 2004; BASTOS, COSTA E PAVAO, 2010).

Na interpretação de Pauling da supercondutividade o movimento de elétrons causado pelos Pares de Cooper na estrutura cristalina provoca mudanças de carga nos átomos constituintes. A partir desta ideia ele calcula ρ em função da variação de raio entre o íon e o átomo neutro (ΔR^i , com $i = +$ para o cátion e $i = -$ para o ânion) e a valência média, $v_{av} = (2v_0 + v^+ + v^-)/4$, onde v_0 é a valência neutra, v^+ a valência positiva e v^- a valência negativa. Essa valência tem relação com a configuração eletrônica e o número de coordenação do metal (PAULING, 1938).

Pauling entende ΔR como um parâmetro associado ao potencial elétron-fônon, tipo oscilador harmônico, baseando-se na relação entre força de ligação química e variação da distância entre átomos. Na deformação, se a dependência da energia fosse linear, não haveria uma preferência. Contudo, como a dependência da energia é quadrática há uma menor energia na presença do fônon, assim, a diferença de cargas na rede permite que uma energia ideal para uma ressonância não sincronizada entre os átomos. Ele correlaciona a grandeza v_{av} com o potencial V , assumindo uma proporcionalidade entre ela e a constante de força da ligação química. Além disso, notadamente, as valências v^+ , v^- e v_0 representam possibilidades de variações na ocupação dos níveis de Fermi, influenciando na grandeza N_0 . Para o fator α , Pauling assume o valor de 120K, que seria expresso pelo produto de um coeficiente A , definido por ele como 0,3, pela média das temperaturas de Debye (θ) dos metais trabalhados por ele ($A\theta=120K$). Essa escolha permite que fique apenas ρ como variável no cálculo da T_c . A equação de Pauling para o cálculo da temperatura crítica depende basicamente de dois fatores, a valência média (v_{av}) e as variações de raio (ΔR^+ e ΔR^-). Ela é dada por:

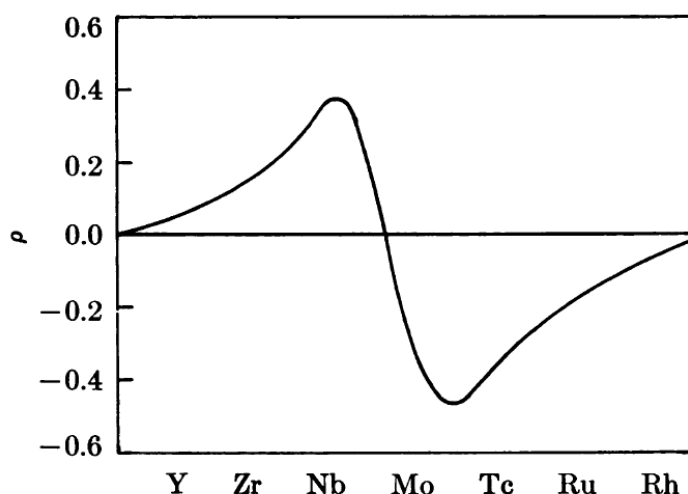
$$T_c = 120e^{-\frac{1}{|\rho|}} \quad (4)$$

onde $\rho = 0,36 * 0,25 * v_{av}^3 * (\Delta R^+ - \Delta R^-)$. O termo 0,36 é uma constante relacionada a cristalografia e tem sua unidade definida como $\text{\AA}^{-1}$, garantindo que ρ seja adimensional. O valor 0,25 se refere a porcentagem das cargas que participam da ressonância não sincronizada.

2.3.3.1 Supercondutores de crista e supercondutores de calha

Além do cálculo da temperatura crítica, Pauling classifica os supercondutores em duas classes a partir do sinal de ρ : supercondutor de crista ($\rho > 0$; $\Delta R^+ > \Delta R^-$; $R^- > R^+$) e supercondutor de calha ($\rho < 0$; $\Delta R^- > \Delta R^+$; $R^+ > R^-$) (Figura 4). Os raios R^+ e R^- se referem aos sítios onde os átomos se encontram, podendo estes diminuir ou aumentar com o movimento eletrônico. Estes dois casos definem a região onde ocorre a maior concentração do metal no estado aniônico M^- , se na crista ou na calha, assim, a maior densidade eletrônica no nível de Fermi. Em uma onda em seu estado natural as regiões de crista e de calha são simétricas, com a passagem da onda de fônon na rede a região de crista é comprimida e a de calha expandida. Com a transferência de elétrons na rede ocorre a formação localizada de íons, com a passagem do fônon no cristal, a fim de restaurar sua simetria, os íons maiores irão se concentrar mais nas cristas e os menores nas calhas (PAULING, 1968). No caso $\rho > 0$, temos que $\Delta R^+ > \Delta R^-$, então $R^- > R^+$ e assim a maior concentração eletrônica na crista. Notadamente, os supercondutores de crista terão $\nu^- > \nu^+$, ie, um maior número de elétrons disponíveis na valência devido ao ganho de elétrons. Neste caso a acomodação de mais carga negativa nos orbitais resulta em um raio maior que o sistema positivo perdendo elétrons. Para $\rho < 0$, os elétrons irão se localizar na calha pois como $\Delta R^- > \Delta R^+$, o íon de maior raio é o cátion, notadamente, os supercondutores de calha terão $\nu^+ > \nu^-$ ou $\nu^+ = \nu^-$ ou seja, a acomodação de mais carga negativa nos orbitais resulta em um sistema de raio menor raio que o de carga positiva.

Figura 4. Valores calculados de ρ para os elementos Y a Rh.



Fonte: Pauling (1968).

Note que há praticamente uma igualdade na quantidade de supercondutores de crista e de calha, apenas um caso calha a mais. No entendimento da RVB, a passagem do fônon no cristal gera uma onda com duas regiões características. Uma região de crista (comprimida), com distâncias preferencialmente menores entre os centros, e uma região de calha (expandida), com distâncias entre os centros preferencialmente maiores (PAULING, 1968).

2.3.3.1.1 Casos para os Supercondutores de Crista

Para os supercondutores de crista, $\Delta R^+ > \Delta R^-$ ($R^- > R^+$) temos três casos possíveis para a desigualdade acima: ΔR^+ positivo e ΔR^- negativo, ΔR^+ e ΔR^- positivos e ΔR^+ e ΔR^- negativos.

Para o caso ΔR^+ positivo e ΔR^- negativo, temos que:

$$R^- > R_0 \text{ e } R^+ < R_0$$

Então, corretamente

$$R^- > R^+$$

Este caso deve ser o preferencial entre os metais, pois matematicamente é a forma mais natural desta desigualdade ser verdadeira.

Para o caso onde ΔR^+ positivo e ΔR^- também positivo, temos que:

$$R^- < R_0 \text{ e } R^+ < R_0$$

Como partimos de $\Delta R^+ > \Delta R^-$,

$$R^- > R^+$$

No caso em que ΔR^+ negativo e ΔR^- também negativo, temos que:

$$R^- > R_0 \text{ e } R^+ > R_0$$

Estamos partindo da premissa que $\Delta R^+ > \Delta R^-$, assim

$$R^- > R^+$$

2.3.3.1.2 Casos para os Supercondutores de Calha

O supercondutores de calha tem $\Delta R^- > \Delta R^+$ ($R^+ > R^-$), assim, teremos três casos possíveis: ΔR^- positivo e ΔR^+ negativo, ΔR^- e ΔR^+ negativos, ΔR^- e ΔR^+ positivos.

Para o caso ΔR^- positivo e ΔR^+ negativo, temos que:

$$R^- < R_0 \text{ e } R^+ > R_0$$

Então,

$$R^+ > R^-$$

Este caso deve ser o preferencial entre os metais, pois matematicamente é a forma mais natural desta desigualdade ser verdadeira.

Para o caso onde ΔR^- positivo e ΔR^+ também positivo, temos que:

$$R^- < R_0 \text{ e } R^+ < R_0$$

Como partimos de $\Delta R^- > \Delta R^+$,

$$R^+ > R^-$$

Nos casos em que ΔR^+ negativo e ΔR^- também negativo, temos que:

$$R^- > R \text{ e } R^+ > R$$

Estamos partindo da premissa que $\Delta R^- > \Delta R^+$, assim

$$R^+ > R^-$$

2.4 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR (TOM)

Os orbitais moleculares buscam encontrar funções de onda eletrônicas aproximadas para uma molécula atribuindo a cada elétron uma função de onda, que se estende por toda molécula (HUHEEY, KEITER E KEITER, 1993). A função de onda coordenadas especiais e é definido como:

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu) \quad (5)$$

A maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na TOM em que os φ_i são descritos como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO-MO). Assim,

$$\varphi_i = \sum_{i=1}^n C_i X_i \quad (6)$$

Onde X_i representa a soma dos orbitais atômicos e C_i é um coeficiente que representa o peso da contribuição de cada orbital atômico ao orbital molecular.

Dentro da TOM, o Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia é chamado de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e o Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado é o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A diferença das energias do HOMO e do LUMO, denominada *gap* HOMO-LUMO, pode ser relacionada a excitação eletrônica. Menor diferença de energia, mais fácil de haver excitação.

2.4.1 Orbital de Ligação Natural (NBO)

O conceito de orbitais naturais foi introduzida pela primeira vez por Per-Olov Löwdin em 1955, para descrever o conjunto único de funções ortonormais de um elétron que caracterizam sua função de onda (LÖWDIN, 1955). Os NBOs são um conjunto de orbitais naturais localizados que incluem os Orbitais Atômicos Naturais (NAO), os Orbitais Híbridos Naturais (NHO) e os Orbitais Moleculares (semi)Localizados Naturais (NLMO). Esses conjuntos são intermediários entre os Orbitais Atômicos básicos (AO) e os Orbitais Moleculares (MO) (Weinhold E Landis, 2001):

$$AO \rightarrow NAO \rightarrow NHO \rightarrow NBO \rightarrow NLMO \rightarrow MO$$

Os orbitais naturais de ligação são usados para calcular a distribuição da densidade eletrônica, na maior porcentagem possível, nos átomos e nas ligações entre os átomos. Cada ligação NBO σ_{AB} (doador) pode ser escrita em termos de dois NHOs de valência, h_A e h_B nos átomos A e B, com os correspondentes coeficientes de polarização c_A e c_B . A expressão é dada por:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (7)$$

Cada ligação de valência NBO σ deve ser emparelhada com uma antiligação de valência NBO σ^* correspondente (aceitador) para completar o intervalo do espaço de valência. Assim, temos:

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (8)$$

Os NBOs de ligação são do tipo "orbital Lewis" (números de ocupação próximos de dois) e os antiligantes do tipo "orbital não-Lewis" (números de ocupação próximos de zero).

3 METODOLOGIA

Considerando a teoria RVB, a passagem do par de Cooper é descrita como uma onda provocada pelo acoplamento elétron-fônon que causa alterações locais na distribuição de carga do cristal e consequentemente dos raios atômicos de seus constituintes. Portanto, a temperatura crítica pode ser obtida utilizando parâmetros, ao invés de N_0V , as valências médias dos átomos constituintes e suas variações de raio.

Esta teoria foi aplicada para tratar todos os metais supercondutores, com exceção dos terras raras, um total de vinte e oito elementos. Também foram tratados alguns metais que não supercondutores. A principal variável para definição do tipo do supercondutor, se crista ou calha, e para o cálculo da temperatura crítica, é a valência, que é possível ser obtida através da análise dos orbitais naturais gerados por cálculos de estrutura eletrônica. Para isto, foram construídos modelos de cluster representativos dos metais utilizando dados cristalográficos e a hidrogenação das ligações de borda como forma de diminuir problemas de valência flutuante devido ao tamanho finito destes sistemas.

3.1 TEORIA BCS E A INTERPRETAÇÃO DE PAULING

Na equação BCS (equação 1), a T_c é calculada em função do produto (ρ) entre o acoplamento elétron-fônon (V) e a densidade eletrônica no nível de Fermi (N_0). Analiticamente, Pauling oferece a equação 5 para o cálculo da T_c a partir de suas próprias interpretações da BCS. Ele ainda dá uma expressão para o cálculo da variação dos raios (equação 13) em função das valências de carga $\nu^i = \nu^+$ ou ν^- , z é um coeficiente de valor +1 para M^+ e -1 para M^- (PAULING, 1968).

Pauling (1947) define um raio de coordenação (R_n) qualquer como:

$$R_n = R_1 - 0,3 \log \frac{\nu}{L} \quad (9)$$

Onde, R_1 é o raio de coordenação 1, ν a é valência e L é a ligância, um parâmetro relacionado a ordem de ligação do sistema. Para calcular a variação de raio entre R_n^0 e R_n^i utilizando a eq. 9, observe que,

$$R_{n^0} - R_{n^i} = R_0 - 0,3 \log \frac{v_0}{L} - R^i + 0,3 \log \frac{v^i}{L} \quad (10)$$

Reorganizando os termos,

$$R_0 - R^i = R_{n^0} - R_{n^i} + 0,3 \log \frac{v_0}{L} - 0,3 \log \frac{v^i}{L} \quad (11)$$

Fazendo $\Delta R^i = R_0 - R^i$ e $\Delta R_{n^i} = R_{n^0} - R_{n^i}$, é possível obter,

$$\Delta R^i = \Delta R_{n^i} - 0,3 \log \frac{v_0}{L} + 0,3 \log \frac{v^i}{L} \quad (12)$$

Aplicando propriedades da função logarítmica, finalmente é obtido

$$\Delta R^i = -0,3 \log \frac{v^i}{v_0} + \Delta R_{n^i} \quad (13)$$

Note que, em última análise, ΔR^i sendo função da valência, evidencia sua relação com o potencial de interação elétron-fônon. Foram usados os mesmos valores de Pauling para os ΔR_{n^i} , sendo $\Delta R_{n^+} = -0,010\text{\AA}$ para ΔR^+ e $\Delta R_{n^-} = +0,010\text{\AA}$ para ΔR^- .

Pauling calcula as valências neutras, positivas e negativas dos metais a partir da análise dos orbitais de cada caso e faz considerações a respeito do comportamento deles. Para Pauling, no caso do Y (Ítrio) o valor esperado da valência neutra (v_0) seria a média da quantidade de elétrons de valência das duas configurações eletrônicas possíveis $[\text{Kr}]d^1s^2$ e $[\text{Kr}]d^2s^1$. Contudo, ele assume a contribuição de 0,6 devido a um orbital extra, definindo assim uma valência de 2,6. Desde 1949, Pauling propõe a existência do orbital metálico em torno de 0,72 de um orbital. Com este conceito, ele passa a explicar muitas características dos metais, dos cristais e de moléculas, como a condutividade elétrica, a ressonância em compostos orgânicos, a supercondutividade e o magnetismo. A valência positiva (v^+) é resultado da valência neutra subtraída da contribuição de 0,6, $v^+ = 2,0$. A valência negativa (v^-) seria a soma da valência neutra com 0,6, assim $v^- = 3,2$. No caso do Zr, o valor esperado da valência neutra seria a média da quantidade de elétrons de valência das duas configurações eletrônicas possíveis $[\text{Kr}]d^2s^2$ e $[\text{Kr}]d^3s^1$. Entretanto, Pauling assume a contribuição de 0,8 vinda do orbital extra, definindo $v_0 = 3,8$. A valência positiva é resultado da valência neutra subtraída da contribuição 0,8, $v^+ = 3,0$. A valência negativa seria a soma da valência neutra com 0,8, assim $v^- = 4,6$. Já para o Nb, o valor esperado da valência neutra seria a quantidade de elétrons de valência da configu-

ração eletrônica $[\text{Kr}]d^4s^1$. Pauling não assume contribuição do orbital metálico, assim $v_0 = 5,0$. A valência positiva é resultado da perda de um elétron, $v^+ = 4,0$. A valência negativa seria resultado do ganho de um elétron, assim $v^- = 6,0$. Pauling classifica estes três como supercondutores de crista (PAULING, 1968).

Os elementos Mo, Tc, Ru e Rh tem configurações $[\text{Kr}]d^5s^1$ para Mo, $[\text{Kr}]d^5s^2$ para Tc $[\text{Kr}]d^7s^1$ para o Ru e $[\text{Kr}]d^8s^1$ para o Rh. Pauling admite que o orbital s (ou d, no caso do Tc) age como orbital extra e tem uma contribuição de 0,5 para estes quatro. Desta forma, ele obtém valências neutras de 5,5, 4,5, 3,5 e 2,5, respectivamente, por consequência do acréscimo na valência esperada. Para o Mo, tanto a valência positiva quanto a negativa seriam resultado da valência neutra subtraída da contribuição 0,5, $v^+ = 5,0$ e $v^- = 5,0$. Já para Tc, Ru e Rh, a valência positiva é resultado da valência neutra subtraída da contribuição 0,5 e a valência negativa seria a soma da valência neutra com 0,5. Todos os quatro foram classificados como supercondutores de calha pelos como consequência do comportamento de suas valências (PAULING, 1968). A tabela 1 mostra os modelos e resultado obtidos por Pauling (1968) a partir destas considerações.

Tabela 1. Metais, sua configuração eletrônica e os modelos usados por Pauling para o cálculo das valências e os valores de ρ e T_c calculados, assim como as temperaturas críticas da época.

	Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru	Rh
	d^1s^2, d^2s		d^2s^2, d^3s^1		d^4s^1		d^5s^1		d^5s^2		d^7s^1	d^8s^1
ν^+	$\nu_0 - 0,6$	2,0	$\nu_0 - 0,8$	3,0	$\nu_0 - 1$	4,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 + 0,5$	5,0	4,0	3,0
ν_0	2,6		3,8		5,0		5,5		4,5		3,5	2,5
ν^-	$\nu_0 + 0,6$	3,2	$\nu_0 + 0,8$	4,6	$\nu_0 + 1$	6,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 - 0,5$	4,0	3,0	2,0
ν_{av}	2,6		3,8		5,0		5,25		4,5		3,5	2,5
ΔR^+	0,024		0,021		0,019		0,003		-0,024		-0,027	-0,034
ΔR^-	-0,017		-0,015		-0,014		0,023		0,025		0,030	0,039
ρ Calc.	0,065		0,178		0,371		-0,269		-0,402		-0,220	-0,103
T_c Calc. [°K]	$1,0 \times 10^{-4}$		0,44		8,12		2,92		9,98		1,21	0,007
T_c Exp. [°K]	<0,07		0,56		9,10		0,72		10,00		0,49	<0,09

Fonte: Adaptado de Pauling (1968).

Observe que os valores de temperatura crítica obtidos por Pauling para cada metal estão em boa concordância com os dados experimentais que haviam na época da publicação do seu artigo (1968). A partir das considerações e descrições de Pauling, foram criados modelos que buscaram inicialmente reproduzir estes valores.

3.2 Cálculo dos Raios Iônicos

A equação 1 nos dá uma expressão para calcular as variações de raio dependente apenas da valência. Contudo, uma vez que obtivermos os valores de ΔR^i , será possível calcular os raios iônicos, dos nossos elementos a partir da relação,

$$\Delta R^i = R_0 - R^i \quad (14)$$

Onde R_0 é o raio para o elemento neutro e R^i o raio do ânion para $i = -$ e o raio do cátion para $i = +$. Serão considerados diferentes R_0 para este cálculo, o atômico, o orbital e o metálico. O raio atômico (SMITH, 1990), definido como metade do comprimento de uma ligação simples, que pode ser obtido experimentalmente a partir das estruturas elementares com ordem de ligação unitária. O raio orbital (WABER E

CROMER, 1965), que corresponde aos raios máximos principais dos orbitais externos dos elementos, obtidos a partir da interpolação da função de distribuição de densidade de carga do orbital e o raio metálico que é definido por Pauling como raio de coordenação um e calculado a partir da equação que expressa a mudança de raio covalente (PAULING, 1947). Com isso, poderemos confirmar se os supercondutores de crista e os de calha obedecem às relações discutidas anteriormente para seus raios iônicos.

3.3 Modelos de Cluster

Para realizar os cálculos utilizando a Teoria do Orbital Molecular (TOM) para os metais, é preciso modelos finitos representativos para essas entidades macroscópicas. Uma alternativa é a modelagem a partir de modelos de Cluster compostos de um número finito de átomos, buscando preservar o maior grau de simetria da rede cristalográfica, mesmo com um número limitado de átomos no cluster.

Todos os modelos foram construídos a partir dos dados cristalográficos disponíveis na literatura (MATERIALS, 2022). Outro aspecto importante que deve ser considerado, é o efeito das ligações flutuantes, ocasionado pela finitude do sistema, a não continuidade geométrica dos ligantes. Uma forma de evitar este problema é a utilização de átomos de hidrogênio nos terminais do cluster, respeitando as posições originais dos átomos de metal que ocupariam esses sítios. Essa hidrogenação busca minimizar a perda de valência, uma das grandezas fundamentais na descrição RVB da supercondutividade.

Foram selecionados trinta e sete elementos metálicos: Be, Tl, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os, Co, Zn, Cd, Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Mn, Pb, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ga, Al, In, Sn e Hg. Pauling (1968) trabalhou com sete deles (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh). Neste trabalho, esta análise foi expandida para mais trinta além daqueles trabalhados por Pauling, sendo, vinte e dois supercondutores, três supercondutores sob pressão (Sc, Fe) e seis que não são supercondutores (Mn, Co, Ni, Cu, Ag e Au). Para o Fe foi calculado um modelo de cluster com multiplicidade de spin igual a sete (septeto), pois já foi descrito que esta é a mais estável (PAVÃO, SANTOS E TAFT, 2009).

Estes trinta e sete elementos se dividem basicamente em sete grupos espaciais e sete tipos de estruturas cristalinas. São elas, grupo P63/mmc, estrutura Hexa-

gonal Fechada (Be, Ti, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Ru, Os, Co, Zn, Cd), grupo Im-3m, estrutura Cúbica de Corpo Centrado (Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe), grupo Fm-3m, estrutura Cúbica (Al, Pb, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au), grupo Cmca, estrutura Ortorrômbica (Ga), grupo I4/mmm, estrutura Tetragonal (In), grupo I41/amd, estrutura Tetragonal (Sn), grupo R-3mr, estrutura Romboédrica (Hg) e grupo i43m, estrutura cúbica (Mn).

3.4 Teoria do Orbital Molecular e Resonating Valence Bond

A TOM se baseia na mistura dos orbitais atômicos dos átomos constituintes, formando uma distribuição heterogênea e não inteira dos elétrons nos centros do sistema. A priori, não é possível falar em localização eletrônica, muito menos em cargas ou valências inteiras nos respectivos centros. A teoria RVB de Pauling funciona como uma extensão da teoria de Lewis (LEWIS, 1916), na qual as estruturas de ressonância são resultado da transferência eletrônica ao longo da molécula. Para os metais, ele atribui a existência de três cargas formais consequentes do movimento eletrônico, assumindo a existência de orbitais de valências não inteiras. A Teoria do Orbital Molecular tem por consequência direta a existência de valências não inteiras. Usando os orbitais naturais resultantes dos cálculos com TOM é possível estabelecer uma correlação com as valências de Pauling.

Para os metais de transição a formação dos orbitais naturais atômicos (NAO) considera a mistura d , s e p destes átomos para obtenção de v_0 , v^+ e v^- . Para a interpretação dos orbitais moleculares, será feita uma média dos valores obtidos para cada átomo da cluster e suas ocupações serão definidas do seguinte modo: para os metais de transição, sempre que os orbitais naturais d , os mais importantes nesses casos, apresentarem valores maiores que um para o valor médio das ocupações de cada átomo da cluster, a ocupação efetiva será a diferença entre esse valor e o excedente (o_d). Para os orbitais naturais s (o_s) será o valor médio das ocupações de cada átomo da cluster, e para os p a ocupação será uma média das médias dos três orbitais naturais gerados (o_{pm}). Para os não metais de transição, onde o orbital natural d não será relevante e a ocupação dos orbitais naturais s e p seguirão as mesmas ideias dos metais de transição.

Para os valores de v^+ e v^- foi utilizado como base o comportamento descrito por Pauling para cada caso e para a expansão foi considerado que todos os casos que tivessem tendências próximas deveriam se comportar da mesma forma, mesmo

com configurações distintas. Em seu trabalho, Pauling propõe cinco maneiras de cálculo do conjunto de valências v_0 , v^+ e v^- para os sete supercondutores estudados por ele (tabela 1). Aqui, para os trinta e sete elementos estudados, dezoito maneiras de cálculo para o conjunto de valências foram definidas.

3.5 Métodos Computacionais

Neste tópico será discutido o nível de cálculo escolhido para ser usado neste trabalho. Foi utilizado como método o Hartree-Fock-Roothaan (*ab initio*) em conjunto com a função de base LanL1MB. Esta combinação parece ser adequada para se atingir os objetivos almejados.

3.5.1 Método Hartree-Fock-Roothaan

O método Hartree-Fock-Roothaan (HF) tem como base buscar uma solução aproximada para o estado fundamental de uma molécula dentro da Teoria do Orbital Molecular. Nele, os orbitais atômicos que dão origem aos orbitais moleculares, serão tratados a partir da teoria do campo médio, em que cada elétron interage individualmente com um campo devido aos demais elétrons e o núcleo (ROOTHAAN, 1951). Ele considera inicialmente como função de onda solução da equação de Schrödinger (eq. 11) estacionária um determinante de Slater.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (15)$$

Onde ψ é a solução da Equação Diferencial Parcial (EDP), ∇^2 é o operador laplaciano aplicado a função ψ , $\hbar$ é a constante de Planck h dividida por 2π , m é a massa da partícula, V é o operador de energia potencial do sistema e E é o autovvalor da EDO, correspondente a energia total do sistema (SCHRÖDINGER, 1926).

Atualmente as funções utilizadas previamente em um cálculo HF são combinações lineares de funções gaussianas, que matematicamente conseguem descrever de forma satisfatória aspectos da função de onda solução como a periodicidade, o cúspide, diferenciabilidade e paridade. Para um sistema de camadas fechadas, a energia da parte eletrônica é dada pela expressão:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (16)$$

Onde, J_{ij} , K_{ij} são integrais de Coulomb e de troca, e H_i são os valores dos elementos de matriz de um elétron. O princípio variacional garante que mesmo obtendo a menor energia E possível com o método HF, sempre estaremos acima da energia E exata. Tão melhor será a função de onda quanto menor seu respectivo autovalor E .

3.5.2 Função de base LanL1MB

Em sistemas com uma grande quantidade de elétrons, o cálculo da função de onda de todos necessita de um alto custo computacional. O método ECP (Effective Core Potencial) pode ser uma alternativa viável. No ECP os elétrons das camadas internas formam um caroço. A LanL1MB (HAY E WADT, 1984a, 1984b, 1985) define os orbitais de valência para $l = 0, 1, \dots, L$, onde L é o maior número quântico do momento angular orbital do caroço. Um potencial numérico efetivo do caroço U_l é definido para cada l e o potencial total é dado por:

$$U(r) = U_L(r) + \sum_{i=0}^{L-1} (U_i(r) - U_L(r)) \hat{P}_i \quad (17)$$

onde $\hat{P}_i$ é o operador de projeção do caroço.

Além de tornar o tempo de cálculo menor, é notável que esta função de base vem sendo amplamente utilizada ao longo dos anos em trabalhos que estudam a supercondutividade e propriedades relacionadas com o fenômeno através de modelos de Cluster (ROCHA E PAVAO, 2004; BASTOS, COSTA E PAVAO, 2010, DUBOIS ET AL, 2015; COSTA, BASTOS E PAVAO, 2016; DA SILVA, BASTOS E PAVAO, 2020).

4 RESULTADOS

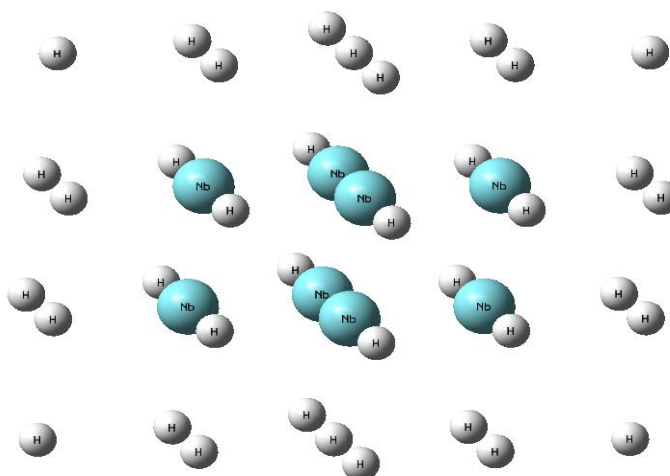
Foi possível aplicar a TOM em conjunto com a RVB para trinta e sete metais, dentre os quais reproduzimos os trabalhos Pauling (PAULING, 1968), Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh (PAULING, 1968). As Tcs foram calculadas com boa concordância, inclusive de supercondutores sob pressão ou não supercondutores, que ficaram evidentes nos cálculos com Tcs tendendo a zero. Comparando com a Tc experimental acredita-se que os resultados foram consistentes. Concluímos novos detalhes e aspectos sobre a RVB, a condução elétrica e a supercondutividade.

Inicialmente foram reproduzidos os resultados de Pauling (1968) utilizando as valências obtidas da TOM e foi observado que era possível avançar na aplicação da teoria RVB para supercondutores. Além dos sete metais tratados por Pauling, foram estudados outros vinte e nove metais.

A aplicação da TOM se deu a partir de cálculos de estrutura eletrônica em nível HF/LanL1MB através de modelos de cluster (figuras 5-11) construídos dos dados cristalográficos (MATERIALS, 2022). Estes modelos de cluster buscaram representar a simetria e a estequiometria do cristal. A hidrogenação minimizou a perda de valência e outros problemas de borda causados pela finitude do modelo.

No caso do Nb, os dados cristalográficos obtidos do Material Project (MATERIALS, 2022), foram escolhidos entre três arquivos do tipo cif (crystallographic information file) por seu grupo espacial adequado (Im-3m). Estes arquivos são construídos baseados em difrações de raio X feitas nos cristais. O parâmetro de rede do arquivo escolhido é de 2,876 Å. Os metais Li, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe são parecidos com Nb, todos com grupo espacial Im-3m e estrutura Cúbica de Corpo Central. Os NAO e AO são semelhantes e não devem ser afetados pelo tamanho cluster, enquanto propriedades locais, mesmo que em propriedades de efeitos coletivos o tamanho seja mais importante.

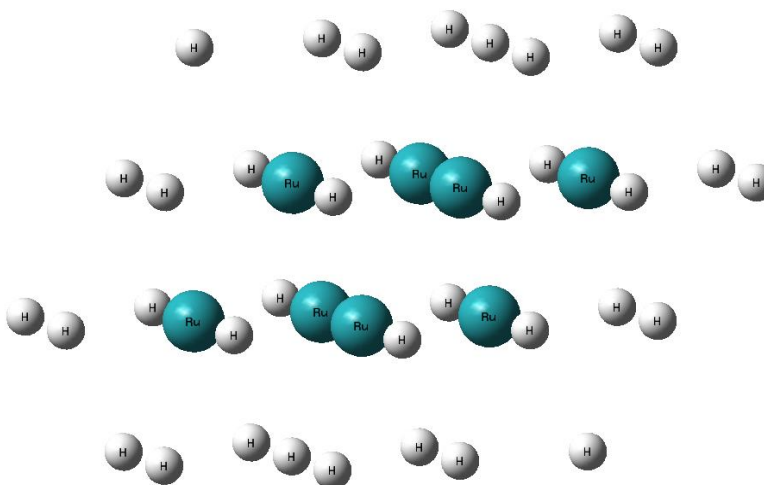
Figura 5. Cluster do átomo Nb, grupo espacial Im-3m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

Os trinta e sete metais trabalhados apresentam oito tipos de simetria, com geometria tal que é possível escolher semelhantes modelos de cluster. Com isto acreditamos dar homogeneidade relativa a possíveis efeitos sobre a valência. Por exemplo, o Ru (Figura 6) tem grupo espacial P63/mmc, mas é possível chegar em uma geometria razoavelmente parecida com o Nb. O mesmo pode ser observado entre Rh (Figura 7) e Ru, as geometrias de ambas tem uma semelhança razoável entre si.

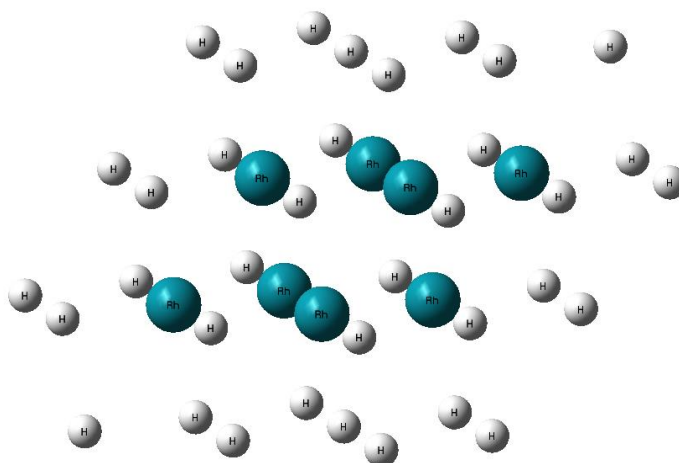
Figura 6. Cluster do átomo Ru, grupo espacial P63/mmc, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

Fazem parte do grupo espacial do Ru, os seguintes metais: Be, Tl, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, Tc, Re, Os, Co, Zn, Cd todos de estrutura Hexagonal Fechada.

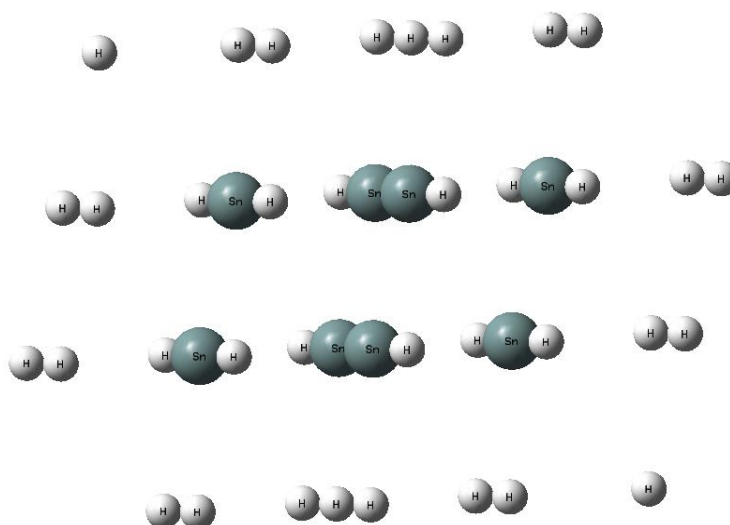
Figura 7. Cluster do átomo Rh, grupo espacial Fm-3m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

Para a hidrogenação do Rh, então, foi necessário adicionar trinta e seis hidrogênios, que seriam a continuação da rede cristalina, evitando o mesmo número de ligações flutuantes. Fazem parte do grupo espacial Fm-3m, e com estrutura Cúbica, Pb, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au.

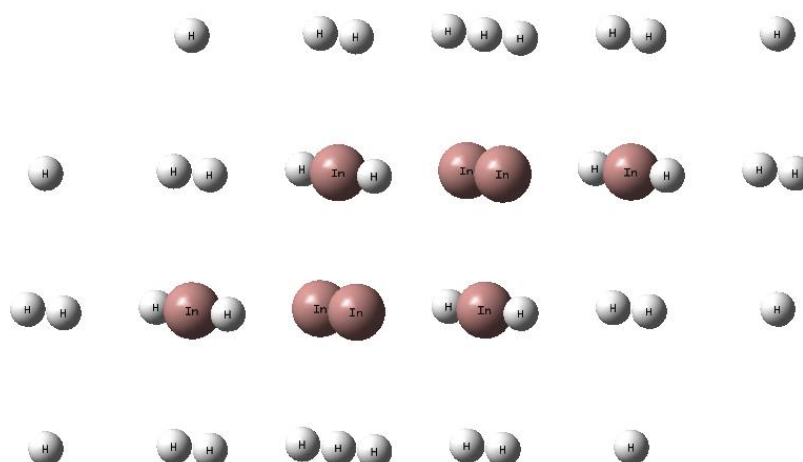
Figura 8. Cluster do átomo Sn, grupo espacial I41/amd, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

O Sn tem como grupo espacial o I41/amd, estrutura Tetragonal. Notadamente, é possível notar que apesar da variação de grupo espacial, o Sn preserva em sua cluster aspectos que estão presentes na geometria dos outros modelos.

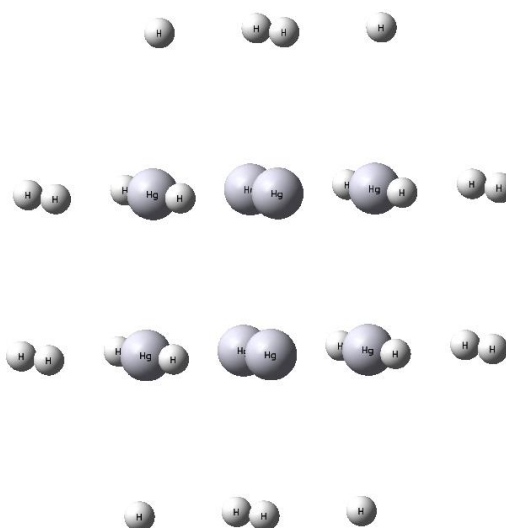
Figura 9. Cluster do átomo In, grupo espacial I4/mmm, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

O In (Figura 9) e Sn (Figura 8), por terem estruturas cristalinas equivalentes, a tetragonal, preservam um certo grau de simetria em relação a sua geometria. O In possui grupo espacial I4/mmm e estrutura Tetragonal.

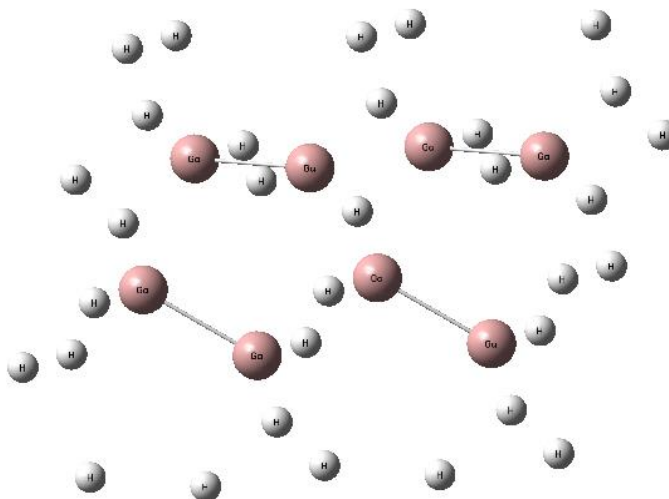
Figura 10. Cluster do átomo Hg, grupo espacial R-3mr, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

O Hg é o único metal do conjunto que está em estado líquido e apresenta grupo espacial R-3m e estrutura Romboédrica (Figura 10). Mas, mesmo levando isso em conta, pode se observar uma semelhança razoável com outros modelos de cluster.

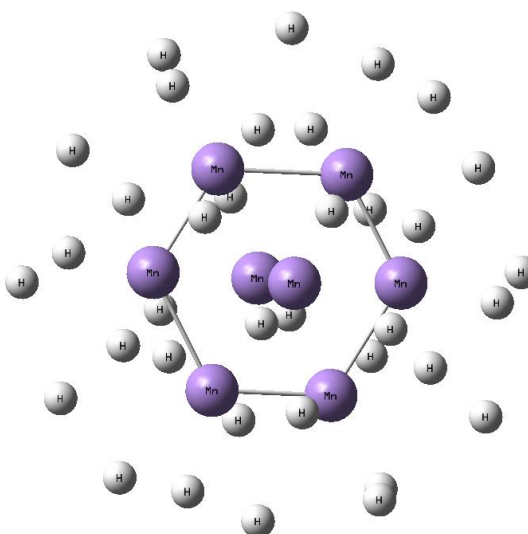
Figura 11. Cluster do átomo Ga, grupo espacial Cmca, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

O Ga é o único em que o seu modelo de cluster (Figura 11) vem do grupo Cmca, estrutura Ortorrômbica (Ga). Buscou-se então, deixar seu modelo com o máximo de semelhança aos demais, tanto quanto fosse possível.

Figura 12. Cluster do átomo Mn, grupo espacial I43m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

O Mn é o único em a estrutura cristalina que define seu modelo de cluster (Figura 12) vem do grupo I43m, estrutura cúbica. Buscou-se então, construir um sistema com o máximo de semelhança aos demais, tanto quanto fosse possível.

No programa *Gaussian* (FRISCH *et al*, 2004), a seguinte linha de comando foi usada para realizar nossos cálculos dos modelos de cluster: *%mem=1GB* que define 1 gigabite de memória RAM dedicada ao cálculo, já que se trata de um sistema relativamente grande; *scf=(qc,maxcycle=8000)*, que se trata da convergência de campo auto consistente (SCF, do inglês Self-Consistent Field) (KUDIN, SCUSERIA e CANCEÈS, 2002), um método de convergência para obtenção da energia mínima do sistema. O *qc* solicita o uso de um procedimento SCF quadraticamente convergente, que por padrão, isso envolve pesquisas lineares quando longe da convergência e passos de Newton-Raphson quando próximos (a menos que a energia suba). Este método é mais lento do que o SCF normal, mas é mais confiável (BACSKAY, 1981). *Maxcycle*, define o número máximo de Ciclos SCF permitidos, que por conta do tamanho do sistema, 8000 ciclos foram definidos para certificar a convergência; e por último, o comando *pop=(nbo,full)*, que controla a impressão de orbitais moleculares e vários tipos de análise de população e atribuições de carga atômica. Sem dúvida o comando mais importante para nosso trabalho. O *full* imprime todos os orbitais. E por fim, o *nbo* solicita uma análise dos orbitais de ligações naturais (FOSTER E WEINHOLD, 1980; REED, WEINSTOCK E WEINHOLD, 1985).

4.1 Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh

Afim de dar prosseguimento a aplicação da TOM/RVB para metais em geral, verificamos a sua possibilidade buscando reproduzir os resultados de Pauling (1968) para os metais Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh. Esta etapa é fundamental para justificar a extensão da teoria de Pauling a partir da TOM para os demais metais de transição em relação à supercondutividade. Pauling considera o Y como um supercondutor de $T_c < 0,07K$, mas na realidade ele só é sob pressão e sua T_c , portanto, deve tender ou ser igual a 0 em cálculos teóricos que não consideram pressão.

Este trabalho de Pauling, recente na época da BCS, trouxe uma luz de características estruturais e eletrônicas locais, como variação de raio iônico e valência

atômica. Em um cenário pouco descritivo como a supercondutividade, este trabalho é um marco no estudo dos supercondutores, levando em conta aspectos da física química que servem até hoje a diversas áreas, tanto da química quanto da física. A correlação feita por Pauling entre potencial de interação elétron-fônon e densidade eletrônica no nível de Fermi com valências de átomos no cristal e suas variações de raio devido a transferência eletrônica e a passagem do fônon na rede resultou numa identificação local da supercondutividade. Ainda que não seja a completa explicação do fenômeno físico em si, além de indicar variáveis que devem ser importantes, sua proposta mostra-se consistente.

Para Pauling, a valência neutra do Y seria 2,6, a média da quantidade de elétrons de valência das duas configurações eletrônicas possíveis $[\text{Kr}]d^1s^2$ e $[\text{Kr}]d^2s^1$, com $v^+ = 2,0$ e $v^- = 3,2$. Por meio das ocupações dos orbitais naturais estimou-se para o cristal valores próximos, com $v_0 = 2,61$, $v^+ = 1,93$ e $v^- = 3,30$. O valor da T_c calculada para as valências de Pauling foi de $1,0 \times 10^{-4} \text{K}$. Com os valores de valência no cristal obtidas neste trabalho, o valor calculado foi de $4,6 \times 10^{-4} \text{K}$. O Y apresenta uma T_c entre 1,5 e 3K para pressões acima de 110kbar (WITTIG, 1970), mas uma vez que o Y só é supercondutor sob pressão, um valor calculado que tende a zero é coerente. No caso do Zr, a valência neutra seria 3,8, a média da quantidade de elétrons de valência das duas configurações eletrônicas possíveis $[\text{Kr}]d^2s^2$ e $[\text{Kr}]d^3s^1$, com $v^+ = 3,0$ e $v^- = 4,6$. As valências obtidas da ocupação dos orbitais naturais para ele foram $v_0 = 3,81$, $v^+ = 3,01$ e $v^- = 4,61$. Pauling obtém uma T_c de 0,44K, aqui se calcula 0,42K e a experimental de 0,56K.

O estado normal do Nb mostra cinco elétrons desemparelhados que podem formar 5 ligações, Pauling indica que a valência neutra do Nb deve ser 5,0, assumindo a distribuição $[\text{Kr}]d^4s^1$. Com isso ele calcula uma T_c de 8,12K e a T_c experimental é de 9,25K. Neste trabalho, como foi usada a TOM, é possível quantificar melhor a contribuição do orbital metálico. No cristal, Nb teria $v_0 = 5,19$. Pauling indica que $v^+ = 4,0$ devido a perda de um elétron e $v^- = 6,0$ devido ao ganho. Entretanto, para o cristal se obtém $v^+ = 4,19$ e $v^- = 6,19$. Com isso foi obtido uma T_c calculada de 9,10K para o Nb.

Para os elementos Mo, Tc, Ru e Rh, que tem distribuições $[\text{Kr}]d^5s^1$ para Mo, $[\text{Kr}]d^5s^2$ para Tc $[\text{Kr}]d^7s^1$ para o Ru e $[\text{Kr}]d^8s^1$ para o Rh, Pauling admite que o orbital

s (ou d , no caso do Tc) age como orbital extra e tem uma contribuição de 0,5 para estes quatro. Desta forma, ele obtém valências neutras de 5,5, 4,5, 3,5 e 2,5, respectivamente. Para as valências iônicas ele define $v^+ = v^- = 5,0$ para Mo com Tc Calc. = 2,92K (Tc Exp. = 0,915), $v^+ = 5,0$ e $v^- = 4,0$, para Tc com Tc Calc. = 9,98K (Tc Exp. = 7,8K), $v^+ = 4,0$ e $v^- = 3,0$ para Ru com Tc Calc. = 1,21 (Tc Exp. = 0,49), e finalmente, $v^+ = 3,0$ e $v^- = 2,0$ para Rh com Tc Calc. = 0,007 (Tc Exp. = 0,0003). Nos cálculos feitos nos cristais foram encontrados valores próximos com uma correção média de 0,23 na valência neutra. No caso do Mo, foi obtido $v_0 = 5,27$ com $v^+ = v^- = 4,72$, e Tc Calc. de 1,40K. Para Tc $v_0 = 4,43$ com $v^+ = 4,88$ e $v^- = 3,80$, e Tc Calc. 9,09K. Já para o Ru, $v_0 = 3,26$ com $v^+ = 3,79$ e $v^- = 2,74$ e Tc Calc. de 0,70K. Finalmente, para o Rh, $v_0 = 2,76$ com $v^+ = 3,79$ e $v^- = 3,20$ e Tc Calc. de 0,03K.

A tabela 2 mostra as valências neutras (v_0), positivas (v^+) e negativas (v^-), as variações de raio positivo (ΔR^+) e negativo (ΔR^-), das ocupações dos orbitais naturais s (o_s), p (o_p) e d (o_d), as configurações eletrônicas (SANSONETTI E MARTIN, 2005), Tc calculadas pelos modelos e as respectivas Tcs experimentais (HAYNES, BRUNO E LIDE, 2016).

Tabela 2. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (Tc Calc.) e a temperatura crítica experimental (Tc Exp.) para os casos de Pauling. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e moderados em azul.

	Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh
RVB	d^1s^2, d^2s^1		d^2s^2, d^3s^1		d^4s^1		d^5s^1		d^5s^2		d^7s^1		d^8s^1
ν^+	$\nu_0 - 0,6$	2,0	$\nu_0 - 0,8$	3,0	$\nu_0 - 1$	4,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 + 0,5$	5,0	$\nu_0 + 0,5$	4,0	3,0
ν_0	$o_d + 0,6$	2,6	$o_d + 0,8$	3,8	$o_s + o_d$	5,0	$o_s + o_d - 0,5$	5,5	$o_d - 0,5$	4,5	$o_s + o_d - 0,5$	3,5	2,5
ν^-	$\nu_0 + 0,6$	3,2	$\nu_0 + 0,8$	4,6	$\nu_0 + 1$	6,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 - 0,5$	4,0	$\nu_0 - 0,5$	3,0	2,0
TOM	$d^{1,25} s^{0,68} p^{2,05}$		$d^{2,46} s^{0,65} p^{2,10}$		$d^{3,68} s^{0,51} p^{2,13}$		$d^{4,09} s^{0,55} p^{1,91}$		$d^{3,80} s^{0,54} p^{2,20}$		$d^{2,05} s^{0,52} p^{2,07}$		$d^{1,76} s^{0,45} p^{1,67}$
ν^+	$\nu_0 - o_s$	1,93	$\nu_0 - 0,8$	3,01	$\nu_0 - 1$	4,19	$\nu_0 - o_s$	4,72	$\nu_0 + o_s$	4,88	$\nu_0 + o_s$	3,79	3,20
ν_0	$o_s + o_{pm} + o_d$	2,61	$o_s + o_{pm} + o_d$	3,81	$o_s + o_d + 1$	5,19	$o_s + o_{pm} + o_d$	5,27	$o_s + o_d$	4,34	$o_s + o_{pm} + o_d$	3,26	2,76
ν^-	$\nu_0 + o_s$	3,30	$\nu_0 + 0,8$	4,61	$\nu_0 + 1$	6,19	$\nu_0 - o_s$	4,72	$\nu_0 - o_s$	3,80	$\nu_0 - o_s$	2,74	2,31
ν_{av}	2,61		3,81		5,19		5,00		4,34		3,26		2,76
o_s	0,683		0,649		0,511		0,550		0,541		0,523		0,445
o_{pm}	0,684		0,701		0,711		0,637		0,674		0,689		0,556
o_d	1,251		2,457		3,675		4,087		3,799		2,052		1,758
ΔR^+	0,029		0,021		0,018		0,004		-0,025		-0,029		-0,029
ΔR^-	-0,020		-0,015		-0,013		0,024		0,027		0,033		0,033
ρ Calc.	0,080		0,170		0,388		-0,225		-0,416		-0,194		-0,118
Tc													
Calc.	$4,6 \times 10^{-4}$		0,42		9,10		1,400		9,09		0,70		0,0300
[°K]													
Tc													
Exp.*	0,0000		0,61		9,25		0,915		7,80		0,49		0,0003
[°K]													

*Haynes, Bruno e Lide (2016).

Fonte: O autor.

Note que as ocupações dos orbitais naturais s tendem a valores muito próximas dos que Pauling define, sendo para os elementos de Mo a Rh em torno de 0,5, meio orbital, assim como era esperado. Para a média dos orbitais naturais p , os valores obtidos estão próximos a 0,7, um número observado por Pauling (PAULING,

1947, 1960). A tabela 3 mostra uma comparação direta entre os resultados da metodologia adotada aqui e a utilizada por Pauling em relação as valências médias, o ρ e a temperatura crítica calculas. Y, Zr e Nb são todos hipoeletrônicos e de crista enquanto Mo, Tc, Ru e Rh são moderados e de calha, mostrando uma relação entre as classificações.

Tabela 3. Valências média (v_{av}), ρ e Tcs calculadas via TOM/RVB (TOM) comparada com as Tcs experimentais e as obtidas por Pauling (RVB).

	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>
v_{av} RVB*	2,60	3,80	5,00	5,25	4,50	3,50	2,50
v_{av} TOM	2,62	3,81	5,19	4,91	4,47	3,26	2,76
ρ RVB*	0,065	0,178	0,371	-0,269	-0,402	-0,220	-0,103
ρ TOM	0,080	0,170	0,388	-0,225	-0,416	-0,194	-0,118
T_c RVB [K]*	$1,0 \times 10^{-4}$	0,44	8,12	2,92	9,98	1,21	0,007
T_c TOM [K]	$4,6 \times 10^{-4}$	0,42	9,10	1,400	9,09	0,70	0,0300
T_c Exp. [K]**	0,0000	0,61	9,25	0,915	7,80	0,49	0,0003

*Pauling (1968).

**Haynes, Bruno e Lide (2016).

Fonte: O autor.

Em todos os casos, as temperaturas críticas (Tcs) calculadas foram próximas das de Pauling e consequentemente das experimentais. As valências médias obtidas também foram todas próximas das obtidas Pauling (PAULING, 1968). Para Nb, Mo e Ru, as correções nas valências médias resultaram em valores de Tcs mais próximas das experimentais.

4.2 Expansão para os outros elementos

A análise dos NAO para os metais de transição gerou quatro casos fundamentais, considerando a configuração eletrônica dos átomos neutros, segundo a quantidade de elétrons nos orbitais d: $d^{<5}$, $d^{>5}$, d^5 e d^{10} . Pauling dá um ponto de partida com os sete elementos estudados por ele (tabela 1). Valências obtidas por ele indicam um comportamento esperado em cada família. Nossos modelos para o conjunto original dele se basearam nos seus resultados, como será discutido adian-

te. Os modelos propostos em nossa expansão para os demais elementos trabalhados partiram das configurações semelhantes ou características que permitiram o agrupamento de um ou mais elementos entre si. Os modelos definidos e os resultados obtidos a partir deles serão descritos abaixo, em casos baseados na configuração eletrônica: $d^{<5}$, d^5 e $d^{>5}$. Os resultados obtidos serão acompanhados pelas valências neutras (v_0), positivas (v^+) e negativas (v^-), as variações de raio positivo (ΔR^+) e negativo (ΔR^-), das ocupações dos orbitais naturais s (s), p (p) e d (d), a ocupação média dos orbitais naturais p (p_{pm}), as configurações eletrônicas atômicas (SANSONETTI E MARTIN, 2005), Tcs calculadas pelos modelos (Tc Calc.) e as respectivas Tcs experimentais (Tc Exp.) (HAYNES, BRUNO E LIDE, 2016; STRITZKER, 1979; SUPERCONDUCTORS, 2022).

4.2.1 Casos $d^{<5}$ (Ti, V, Hf, Ta e W)

Uma vez que utilizaremos os orbitais naturais obtidos pelos cálculos HF/LanL1mb, suas ocupações deverão ser diferentes para cada metal, porém com características semelhantes entre si. Aqui também levaremos em conta a configuração eletrônica do átomo.

A valência neutra do Ti pela distribuição atômica, $[Ar]d^2s^2$ é 2,0. No cristal, observa-se, no entanto, a valência neutra de 3,75, a positiva igual a 2,95 e valência negativa de 4,55. Desta forma, a Tc calculada foi de 0,37 (Tc Exp. = 0,40). Como esperado, valores próximos aos do Zr. Para V, distribuição atômica $[Ar]d^3s^2$, é esperado valência 3,0. Contudo, no cristal, a valência observada foi de 4,73. Os valores das valências iônicas foram $v^+ = 3,73$ e $v^- = 5,73$, o que resultou numa Tc calculada de 6,5 (Tc Exp. = 5,4).

A valência neutra do Hf seria 2,0, uma vez que sua distribuição atômica é $[Xe]f^{14}d^2s^2$. No Cristal a valência neutra observada foi de 3,30. Para as valências positivas e negativas foram obtidos os valores $v^+ = 2,52$ e $v^- = 4,12$. Com isso a Tc calculada foi de 0,121K e a experimental é 0,128K. Já para o Ta de distribuição atômica $[Xe]f^{14}d^3s^2$, é esperado o valor de valência de 3,0, entretanto, no cristal a valência obtida foi de 4,43. Os valores das valências iônicas foram $v^+ = 3,43$ e $v^- = 5,43$ resultando numa Tc calculada de 4,88K (Tc Exp. = 4,47K).

W, se seguisse a tendência de sua família, teria distribuição atômica $[Xe]d^5s^1$, porém não segue e sua distribuição é $[Xe]d^4s^2$, fugindo do padrão. A valência espe-

rada seria 4,0. Para o cristal de W, a valência neutra observada foi de 4,78. Foi considerado que o orbital s contribuiria apenas com metade de sua ocupação nas valências iônicas. Desta forma, foi obtido $v^+ = v^- = 3,42$. Assim como para o Mo, $v^+ = v^-$. A temperatura crítica calculada foi de 0,0382K (Tc Exp. = 0,0154K). A tabela 4 mostra os resultados obtidos para este grupo, composto por cinco supercondutores.

Tabela 4. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (Tc Calc.) e a temperatura crítica experimental (Tc Exp.) para os casos $d^{<5}$. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e moderados em azul.

		Ti	V		Hf	Ta	W	
		$d^2s^2p^0$	$d^3s^2p^0$		$f^{14}d^2s^2p^0$	$f^{14}d^3s^2p^0$	$f^{14}d^4s^2p^0$	
TOM		$d^{2,54}s^{0,47}p^{2,23}$	$d^{3,56}s^{0,53}p^{1,96}$		$d^{2,32}s^{0,76}p^{2,10}$	$d^{3,43}s^{0,71}p^{2,14}$	$d^{4,10}s^{0,68}p^{2,12}$	
v^+	$v_0 - 0,8$	2,95	3,73	$v_0 - 0,8$	2,52	3,43	$v_0 - 0,8/2$	3,42
v_0	$0_s + 0_{pm} + 0_d$	3,75	4,73	$0_d + 1$	3,30	4,43	$0_s + 0_d$	4,78
v^-	$v_0 + 0,8$	4,55	5,73	$v_0 + 0,8$	4,12	5,43	$v_0 - 0,8/2$	3,42
v_{av}		3,75	4,73		3,30	4,43		4,10
0_s		0,472	0,528		0,758	0,705		0,677
0_p		2,226	1,959		2,097	2,139		2,130
0_{pm}		0,742	0,653		0,699	0,713		0,710
0_d		2,539	3,556		2,319	3,434		4,101
ΔR^+		0,021	0,021		0,026	0,023		0,033
ΔR^-		-0,015	-0,015		-0,018	-0,017		0,053
ρ Calc.		0,173	0,343		0,145	0,312		-0,124
Tc Calc. [°K]		0,37	6,50		0,121	4,88		0,0382
Tc Exp. [°K]		0,40	5,40		0,128	4,47		0,0154

Fonte: O autor.

Perceba que, com exceção do W, todos os supercondutores deste caso são do tipo crista e hipoeletrônicos. A figura 13 mostra um recorte da tabela periódica para os elementos apresentados.

Figura 13. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com $d^{<5}$. Hipoeletrônicos em vermelho e moderados em azul.

4	5	6
22 Ti titanium 47.867 ± 0.001	23 V vanadium 50.942 ± 0.001	
72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01	73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01	74 W tungsten 183.84 ± 0.01

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

Este comportamento é similar ao descrito por Pauling para elementos com distribuição $d^{<5}$ (tabela 1). Note também, que as ocupações dos orbitais naturais s para estes casos têm um valor médio de 0,6, enquanto a média dos orbitais naturais p tendem a valores próximos de 0,7, valor próximo do obtido por Pauling para os orbitais metálicos de metais do grupo do ferro e suas ligas (PAULING, 1960). Estes resultados corroboram com as descrições de Pauling. Já os orbitais naturais d tendem a valores muito próximos dos esperados para as valências de sua distribuição atômica.

4.2.2 Casos $d^{<5}$ (Re e Cr)

O Re deveria ter uma valência neutra igual a 5,0, distribuição atômica $[\text{Xe}]f^{14}d^5s^2$. No entanto, um comportamento diferente foi observado no cristal com $v_0 = 3,55$. Para as valências iônicas foram obtidos os valores $v^+ = 4,20$ e $v^- = 2,93$. Com estes valores, a Tc Calc. foi de 2,870K (Tc Exp. = 1,697K). Já para o Cr, distribuição $[\text{Ar}]f^{14}d^5s^1$, a valência esperada seria 6,0. No cristal foi obtido $v_0 = 5,41$. Assim como Mo e W, Cr tem valores de valências iônicas iguais, $v^+ = v^- = 4,83$. O valor experimental para a Tc do Cr é 3,00K, e aqui foi calculado 1,92K com estes valores de valência. A tabela 5 mostra os resultados obtidos para este grupo, composto por dois supercondutores.

Tabela 5. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (Tc Calc.) e a temperatura crítica experimental (Tc Exp.) para os casos d^5 . Elementos moderados em azul.

	Re		Cr	
	$f^{14}d^5s^2p^0$		$d^5s^1p^0$	
TOM	$f^0d^{3,82}s^{0,68}p^{2,11}$		$f^0d^{4,18}s^{0,63}p^{2,06}$	
ν^+	$\nu_0 + 0_s$	4,20	$\nu_0 - 0_s$	4,83
ν_0	$0_d - 0_s$	3,55	$0_s + 0_d + 1$	5,41
ν^-	$\nu_0 - 0_s$	2,93	$\nu_0 - 0_s$	4,83
ν_{av}		3,55		5,12
0_s		0,625		0,575
0_p		2,058		2,106
0_{pm}		0,686		0,702
0_d		4,179		3,833
ΔR^+		-0,031		0,005
ΔR^-		0,035		0,025
ρ Calc.		-0,268		-0,242
Tc Calc. [°K]		2,870		1,92
Tc Exp. [°K]		1,697		3,00

Fonte: O autor.

Note que Re, possui uma distribuição de valência igual ao Tc (d^5s^2), enquanto Cr é semelhante ao Mo (d^5s^1) e assim, suas valências ν^+ e ν^- se dão da mesma forma, respectivamente. Este comportamento está de acordo ao descrito por Pauling. Todos os supercondutores deste caso são moderados e do tipo calha. A figura 14 mostra um recorte da tabela periódica para os elementos apresentados.

Figura 14. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com d^5 . Moderados em azul.

6	7
24 Cr chromium 51.996 ± 0.001	
	75 Re rhenium 186.21 ± 0.01

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

Observe que os valores das ocupações dos orbitais naturais s e as médias dos orbitais naturais p seguem a mesma tendência dos casos anteriores, com valores em torno de 0,5 e 0,7, respectivamente. Entretanto para os orbitais naturais d , suas ocupações são um pouco abaixo daquelas esperadas de acordo com sua configuração eletrônica. Esta pode ser a explicação por trás do fato deste grupo apresentar as maiores variações em relação da T_c calculada com a T_c experimental.

4.2.3 Casos d^5 (Pt, Os e Ir)

Pt, de distribuição $[Xe]f^{14}d^9s^1$, deveria ter uma valência neutra igual a 2,0. Para o cristal, contudo, a valência observada foi de 2,43, com $v^+ = 2,94$ e $v^- = 1,93$. Para esses valores de valência, a T_c Calc. Para Pt foi de 0,0038K (T_c Exp. = 0,0019K). No caso do Os, a valência neutra para a distribuição atômica $[Xe]f^{14}d^6s^2$ deveria ser 4,0. O valor no cristal foi de 3,43. Com isso as valências iônicas obtidas foram de $v^+ = 3,95$ e $v^- = 2,91$. A T_c calculada para o Os foi de 1,18K com T_c experimental de 0,66K. Para o Ir, em que a distribuição é $[Xe]f^{14}d^6s^2$, a valência esperada seria 3,0, mas no cristal o valor obtido é 2,78, com $v^+ = 3,37$ e $v^- = 2,20$. O valor experimental para a temperatura crítica do Ir é 0,1125K e o calculado com as valências do cristal foi 0,1285K. A tabela 6 mostra os resultados obtidos para este grupo, composto por três supercondutores.

Tabela 6. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (Tc Calc.) e a temperatura crítica experimental (Tc Exp.) para os casos $d^{>5}$. Elementos moderados em azul.

		<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Pt</i>	
		$f^{14}d^6s^2p^0$	$f^{14}d^7s^2p^0$	$f^{14}d^8s^1p^0$	
<i>TOM</i>		$f^0d^{2,71}s^{0,60}p^{2,15}$	$f^0d^{2,07}s^{0,68}p^{2,12}$	$f^0d^{0,93}s^{0,50}p^{2,05}$	
ν^+	$\nu_0 + 0_s$	3,73	3,37	$\nu_0 + 0_s$	2,94
ν_0	$0_{pm} + 0_d$	3,43	2,78	$0_s + 0_d + 1$	2,43
ν^-	$\nu_0 - 0_s$	3,31	2,20	$\nu_0 - 0_s$	1,93
ν_{av}		3,43	2,78		2,43
0_s		0,599	0,584		0,501
0_p		2,148	2,103		2,052
0_{pm}		0,716	0,701		0,684
0_d		3,150	2,073		0,932
ΔR^+		-0,035	-0,035		-0,034
ΔR^-		0,041	0,041		0,040
ρ Calc.		-0,146	-0,146		-0,097
<i>Tc Calc. [°K]</i>		0,19	0,1285		0,0038
<i>Tc Exp. [°K]</i>		0,66	0,1125		0,0019

Fonte: O autor.

Note que todos os casos para $d^{>5}$ têm seus valores de valências iônicas obtidos da mesma forma, ν^+ maior que ν_0 e ν^- menor. Isto está de acordo com a metodologia original de Pauling para estes casos (tabela 1). Além disso, são todos moderados e de o tipo calha. A figura 15 mostra um recorte da tabela periódica para os elementos apresentados.

Figura 15. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com $d^{>5}$. Moderados em azul.

8	9	10
76 Os osmium 190.23 ± 0.03	77 Ir iridium 192.22 ± 0.01	78 Pt platinum 195.08 ± 0.02

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

Notadamente as ocupações dos orbitais naturais s e p tendem a ter o mesmo comportamento em todos os grupos, valores entre 0,5 e 0,7. Para os orbitais naturais d , as ocupações são próximas daquelas esperadas para a configuração eletrônica do átomo, como no caso da Pt que se esperaria 1 elétron desemparelhado e sua ocupação d é igual a 0,932. Esta ocupação não inteira está relacionada a formação do orbital extra apresentado por Pauling (PAULING, 1948).

4.2.3.4 Casos $d^{=10}$ (Pd, Zn, Cd e Hg)

Um caso em particular para $d^{>5}$ é aquele em que obrigatoriamente $d^{=10}$. Fazem parte deste grupo quatro supercondutores, Pd, Zn, Cd e Hg, todos com os orbitais atômicos totalmente preenchidos. Dito isto, uma valência nula era esperada por conta da inexistência de elétrons desemparelhados na sua camada de valência. Para Pd, que tem distribuição atômica $[\text{Kr}]d^{10}s^0$, a valência observada no cristal é de 2,88, com $v^+ = 3,88$ e $v^- = 2,88$. Com estes valores de valências, foi possível calcular uma T_c de 2,1K ($T_c \text{ Exp.} = 3,3\text{K}$). No caso do Zn, $[\text{Ar}]d^{10}s^2$, a valência neutra do cristal foi 2,76, com $v^+ = 3,76$ e $v^- = 2,76$. A T_c calculada para o Zn foi de 1,41 ($T_c \text{ Exp.} = 0,85$). O Cd, $[\text{Kr}]d^{10}s^2$, teve seus valores de valências próximos dos valores do Pd e Zn, como era esperado, visto as semelhanças entre suas distribuições de valência. Cd teve a valência do cristal igual a 2,81, com $v^+ = 3,81$ e $v^- = 2,81$. A T_c calculada neste caso foi de 1,683 ($T_c \text{ Exp.} = 0,517$).

Para o Hg, o primeiro supercondutor, análise dos orbitais naturais foi feita de forma particular, uma vez que ele características únicas, estado líquido e efeitos relativísticos. Foi considerado para ele ocupação total dos orbitais naturais d (o_D) e p (o_P). A valência observada no cristal para o Hg foi de 3,2, com $v^+ = 4,27$ e $v^- = 2,27$.

Mesmo com todas as questões particulares que envolvem este metal, a T_c calculada, 5,40K, teve boa concordância com a experimental, 4,15K. A tabela 7 mostra os resultados obtidos para este grupo, composto por quatro supercondutores.

Tabela 7. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos $d^{=10}$. Elementos moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

	<i>Pd</i>		<i>Zn</i>		<i>Cd</i>	<i>Hg</i>	
	$d^{10}s^0p^0$		$d^{10}s^2p^0$		$d^{10}s^2p^0$	$f^{14}d^{10}s^2p^0$	
<i>TOM</i>	$d^{0,78}s^{0,33}p^{1,77}$		$d^{0,02}s^{0,74}p^{2,21}$		$d^{0,02}s^{0,80}p^{2,03}$	$f^0d^{1,98}s^{1,25}p^{1,29}$	
ν^+	$\nu_0 + 1$	3,88	$\nu_0 + 1$	3,76	3,81	$\nu_0 + 1$	4,27
ν_0	$0_s+0_p+0_d$	2,88	0_s+0_d+2	2,76	2,81	0_D+0_p	3,27
ν^-	$\nu_0 - 1$	1,88	$\nu_0 - 1$	1,76	1,81	$\nu_0 - 1$	2,27
ν_{av}	2,88		2,76		2,81	3,27	
0_s	0,328		0,744		0,800	1,248	
0_p	0,591		0,736		0,676	0,431	
0_d	0,779		0,016		0,015	0,019	
0_D	1,221		1,984		1,985	1,981	
ΔR^+	-0,049		-0,050		-0,050	-0,045	
ΔR^-	0,066		0,069		0,067	0,058	
ρ Calc.	-0,246		-0,225		-0,234	-0,323	
T_c Calc. [°K]	2,1		1,41		1,683	5,40	
T_c Exp. [°K]	3,3		0,85		0,517	4,15	

Fonte: O autor

Como $d^{=10}$ está dentro do grupo $d^{>5}$, corretamente o comportamento das valências iônicas dos elementos deste grupo se dá da mesma forma. Assim, mais uma vez temos uma concordância com a proposta feita por Pauling. Todos os supercondutores aqui foram classificados como do tipo calha com Pd sendo moderado e os demais hipereletrônicos. A figura 16 mostra um recorte da tabela periódica para os elementos apresentados.

Figura 16. Recorte da tabela periódica para os supercondutores com d^{10} . Moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

10	11	12
		30 Zn zinc 65.38 ± 0.02
46 Pd palladium 106.42 ± 0.01		48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01
		80 Hg mercury 200.59 ± 0.01

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

Para este grupo, esperasse valores muito pequenos para a ocupação dos orbitais naturais d . Note, que para Zn, Cd e Hg estes valores tendem a 0,02, um valor que demonstra boa concordância. Para o Pd, é observado um valor de 0,779, que pode ser consequência dos seus orbitais s estarem desocupados.

4.2.4 Outros Metais Supercondutores (Li, Be, Al, Sn, Ga, In, Tl e Pb)

Para os não metais de transição, os orbitais naturais d não possuirão contribuição. Oito supercondutores estão presentes neste grupo, inclusive o Sn, amplamente estudo por Pauling (PAULING, 1947, 1968). Para o Li, $[\text{He}]s^1$, se espera valência igual a 1,0. Entretanto, no cristal, foi de 1,33, com $v^+ = 0,33$ e $v^- = 2,33$. Com isso, a T_c calculada foi de $2,37 \times 10^{-7} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 4,00 \times 10^{-4} \text{K}$). No caso do Be, $[\text{He}]s^2$, a valência neutra esperada seria nula. Mas no cristal, sua valência observada foi de 2,15, com $v^+ = 1,15$ e $v^- = 3,15$. A T_c calculada para ele foi 0,005K ($T_c \text{ Exp.} = 0,023 \text{K}$). Para o Al, $[\text{Ne}]s^2p^1$, a valência neutra esperada seria igual a 1,0, contudo no cristal se observa uma valência de 3,66. As valências iônicas para ele foram $v^+ = 2,66$ e $v^- = 4,66$. Estes valores resultaram numa T_c calculada de 1,677 ($T_c \text{ Exp.} = 1,175 \text{K}$). O Sn, segundo sua distribuição atômica, $[\text{Kr}]d^{10}s^2p^2$, deveria ter valência neutra de 2,0. Porém, no cristal, observa-se valor 4,32. Para as valências iônicas foram obtidos os valores $v^+ = 3,32$ e $v^- = 5,32$. A T_c calculada para o Sn foi de 4,31K ($T_c \text{ Exp.} = 3,72 \text{K}$).

Para o Ga, a valência esperada de acordo com sua distribuição, $[\text{Ar}]d^{10}s^2p^1$, seria 1,0. No cristal, a valência obtida foi de 2,84, com $v^+ = 2,84$ e $v^- = 4,84$. Com

isso, a T_c calculada foi de 1,844K (T_c Exp. = 1,083K). No caso do In, sua distribuição atômica é $[\text{Kr}]d^{10}s^2p^1$, e por isso espera-se uma valência neutra de 1,0. Contudo, no cristal, se observa 2,93, com valências iônicas $v^+ = 3,93$ e $v^- = 1,93$. Com estes valores de valência a T_c calculada foi de 2,40K (T_c Exp. = 3,41K). Já para Tl, de distribuição $[\text{Xe}]f^{14}d^{10}s^2p^1$, é esperada uma valência de 1,0. Entretanto, no cristal a valência observada foi 2,97, com valências iônicas $v^+ = 3,97$ e $v^- = 1,97$. A T_c calculada para o Tl foi 2,69K (T_c Exp. = 2,38K).

Pb tem distribuição atômica $[\text{Xe}]f^{14}d^{10}s^2p^2$ e assim ele teria sua camada de valência totalmente preenchida. No cristal, no entanto, a valência observada é de 4,29. Para as valências iônicas, foi considerado que apenas 0,25 orbital natural s influencia em seus valores, assim $v^+ = 4,78$ e $v^- = 3,81$. A tabela 8 mostra os resultados obtidos para este grupo, composto por oito supercondutores.

Tabela 8. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (Tc Calc.) e a temperatura crítica experimental (Tc Exp.) para os outros metais supercondutores. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.

		<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>Sn</i>		<i>Ga</i>	<i>In</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>
		$s^2s^1p^0$	$s^2s^2p^0$	s^2p^1	$d^{10}s^2p^2$		$d^{10}s^2p^1$	$d^{10}s^2p^1$	$f^{14}d^{10}s^2p^1$	$f^{14}d^{10}s^2p^2$
TOM		$s^{0,002}s^{0,47}p^{0,87}$	$s^{0,001}s^{0,67}p^{1,49}$	$d^0s^{1,20}p^{2,46}$	$d^0s^{1,89}p^{2,45}$		$d^0s^{1,30}p^{2,32}$	$d^0s^{1,69}p^{1,87}$	$d^{0,007}s^{1,88}p^{1,65}$	$d^0s^{1,95}p^{2,35}$
ν^+	$\nu_0 - 1$	0,33	1,15	2,66	3,32	$\nu_0 + 1$	3,84	3,93	3,97	$\nu_0 + \frac{0_s}{4}$ 4,78
ν_0	$0_s + 0_p$	1,33	2,15	3,66	4,32	$0_s + 20_{pm}$	2,84	2,93	2,97	$0_s + 0_p$ 4,29
ν^-	$\nu_0 + 1$	2,33	3,15	4,66	5,32	$\nu_0 - 1$	1,84	1,93	1,97	$\nu_0 - \frac{0_s}{4}$ 3,81
ν_{av}		1,33	2,15	3,66	4,32		2,84	2,93	2,97	4,29
0_s		0,471	0,666	1,199	1,892		1,300	1,686	1,877	1,948
0_p		0,865	1,487	0,821	0,809		2,316	1,872	1,647	2,345
0_{pm}		0,288	0,496	0,274	0,270		0,772	0,624	0,549	0,782
ΔR^+		0,170	0,071	0,032	0,024		-0,049	-0,048	-0,048	-0,024
ΔR^-		-0,063	-0,040	-0,022	-0,017		0,067	0,064	0,063	0,026
ρ Calc.		0,050	0,100	0,234	0,301		-0,239	-0,255	-0,263	-0,354
Tc Calc. [°K]		$2,37 \times 10^{-7}$	0,005	1,677	4,31		1,844	2,40	2,69	7,111
Tc Exp. [°K]		$4,00 \times 10^{-4}$	0,023	1,175	3,72		1,083	3,41	2,38	7,196

Fonte: O autor.

Para os elementos deste grupo os valores das valências iônicas se comportam, da seguinte forma: com exceção do Sn, aqueles sem orbitais atômicos d tendem a ter valores de $\nu^- > \nu^+$ (supercondutores de crista) e são classificados como hipoeletrônicos. Já aqueles com orbitais atômicos d tendem a valores de $\nu^+ > \nu^-$ (supercondutores de calha) e são classificados como hipereletrônicos. A figura 17 mostra um recorte da tabela periódica para os elementos apresentados.

Figura 17. Recorte da tabela periódica para os outros metais supercondutores. Elementos hi-poeletrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.

2												13	14
3 Li lithium 6.94 ± 0.06	4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001												
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al aluminium 26.982 ± 0.001	
												31 Ga gallium 69.723 ± 0.001	
												49 In indium 114.82 ± 0.01	50 Sn tin 118.71 ± 0.01
												81 Tl thallium 204.38 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 1.1

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

O valor unitário que difere as valências iônicas das neutras foi adotado baseado na discussão de Pauling sobre o comportamento do Sn^+ e Sn^- , única caso fora dos metais de transição apresentado por ele (PAULING, 1968). Este grupo demonstra valores de v_0 bem próximos daqueles esperados para os orbitais atômicos p de cada caso. Note que os altos números obtidos para ocupação dos orbitais naturais s podem indicar uma facilidade de transferência de elétrons entre orbitais.

É importante ressaltar que na literatura valências com valores entre 5 e 7 haviam sido observadas para ligas supercondutoras (MATHIAS, 1955; LIU *et al*, 2021). Entretanto, considerando os vinte e oito supercondutores estudados aqui este valor de valência é em média 3,10, o que pode explicar as baixas T_c s observadas.

4.2.5 Supercondutores sob pressão e não supercondutores (Sc, Fe, Ni, Co, Cu, Ag e Cu)

Alguns metais de transição não tem a capacidade de entrar no estado supercondutor ou precisão da aplicação de pressão para tal. Apesar de diferentes distribuições, foi definido que todos deveriam obedecer a mesma forma de calcular suas valências neutras, positivas e negativas (tabela 9).

O Sc tem distribuição atômica $[\text{Ar}]d^1s^2$. Para esta disposição se espera valência de 1,0. No cristal, a valência observada foi de 2,71, com $v^+ = 2,03$ e $v^- = 3,40$. Com estes valores de valência, a T_c calculada foi de $9,6 \times 10^{-4} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$). Já para o Fe, distribuição atômica $[\text{Ar}]d^6s^2$, a valência neutra esperada seria de 4,0. No

cristal observa-se uma valência de 3,93, com $v^+ = 3,42$ e $v^- = 4,71$. A T_c calculada para o Fe foi de $3,1 \times 10^{-4} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$).

Para o Ni, $[\text{Ar}]d^6s^2$, a valência neutra esperada é de 4,0. Porém, um valor menor é observado no cristal, $v_0 = 2,27$. As valências iônicas foram $v^+ = 1,77$ e $v^- = 2,77$. Com estas valências a T_c calculada para ele foi de $3,5 \times 10^{-9} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$). No caso do Co, distribuição $[\text{Ar}]d^7s^2$, uma valência de 3,0 era esperada. Contudo o valor 3,20 é observado no cristal. Para as valências iônicas foram obtidas $v^+ = 2,71$ e $v^- = 3,69$. Com estes valores, a T_c calculada para o Co foi de $4,9 \times 10^{-6} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$).

Cu, Ag e Au são os melhores condutores entre os metais, mas eles não têm a capacidade de entrar no estado supercondutor. Todos eles têm uma valência neutra esperada de 1,0, Cu com distribuição $[\text{Ar}]d^{10}s^1$, Ag com $[\text{Kr}]d^{10}s^1$ e Au, $[\text{Xe}]f^{14}d^{10}s^1$. Para o cristal do Cu, a valência observada foi de 1,25, com $v^+ = 0,8$ e $v^- = 1,70$. A T_c calculada para estes baixos valores de valência foi de $2,9 \times 10^{-30} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$). No caso da Ag, observa-se no cristal valência de 1,19, com $v^+ = 0,77$ e $v^- = 1,60$. A T_c calculada neste caso foi de $2,3 \times 10^{-37} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$). Já para o cristal de Au, teve uma valência de 1,30, com $v^+ = 0,84$ e $v^- = 1,75$. O valor calculado para T_c foi $1,1 \times 10^{-27} \text{K}$ ($T_c \text{ Exp.} = 0,0 \text{K}$).

Como era esperado, as T_c s calculadas tendem a zero. Para Sc e Fe, supercondutores sob pressão, valores baixos de T_c foram obtidos, na ordem de 10^{-4}K , mas próximas de alguns supercondutores como Li e Rh que possuem valores na mesma ordem. Para Ni e Co a T_c calculada é na ordem de 10^{-6} e 10^{-9}K , respectivamente. Corretamente valores muito pequenos. Para Cu, Ag e Au, cujo valores das valências são muito pequenos e p abaixo de 0,020, é possível obter valores para T_c na ordem de 10^{-30}K . Note que os metais deste grupo tendem a ter valores de variações de raio inversamente proporcionais ao valor da valência neutra. Enquanto Sc, Fe, Co e Ni tem valores médios de $\Delta R^+ = 0,018 \text{\AA}$ e $\Delta R^- = -0,013 \text{\AA}$, e suas valências são em média 3,30, Cu, Ag e Au tem valores médios de $\Delta R^+ = 0,048 \text{\AA}$ e $\Delta R^- = -0,030 \text{\AA}$ e suas valências são em média 1,25.

É importante ressaltar que o Sc tem uma T_c de 50mK a 186kbar e 0,35 a 210 kbar e o Fe tem uma T_c de 2K quando submetido uma pressão em torno de 15 e 30Gpa e (WITTIG *et al*, 1979; SHIMIZU *et al*, 2001). A tabela 9 mostra os resultados

obtidos para este grupo, composto por dois supercondutores sob pressão e cinco não supercondutores.

Tabela 9. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (Tc Calc.) e a temperatura crítica experimental (Tc Exp.) para os supercondutores sob pressão e não supercondutores. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

		Sc	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Au
		$d^1s^2p^0$		$d^6s^2p^0$	$d^7s^2p^0$	$d^8s^2p^0$	$d^{10}s^1p^0$	$d^{10}s^1p^0$	$f^{14}d^{10}s^1$
TOM		$d^{1,25}s^{0,69}p^{2,33}$	$d^{4,00}s^{0,47}p^{2,10}$	$d^{3,03}s^{0,51}p^{1,16}$	$d^{2,06}s^{0,49}p^{1,96}$	$d^{1,05}s^{0,51}p^{2,16}$	$d^{0,06}s^{0,45}p^{2,20}$	$d^{0,06}s^{0,41}p^{2,14}$	$d^{0,12}s^{0,46}p^{2,16}$
ν^+	$\nu_0 - O_s$	2,03	4,70	3,42	2,71	1,77	0,80	0,77	0,84
ν_0	$O_s + O_{pm} + O_d$	2,71	5,17	3,93	3,20	2,27	1,25	1,19	1,30
ν^-	$\nu_0 + O_s$	3,40	5,64	4,71	3,69	2,77	1,70	1,60	1,75
ν_{av}		2,71	5,17	3,93	3,20	2,27	1,25	1,19	1,30
O_s		0,686	0,513	0,513	0,490	0,506	0,451	0,413	0,458
O_p		2,328	2,100	1,158	2,052	2,160	2,196	2,145	2,163
O_{pm}		0,776	0,698	0,386	0,684	0,720	0,732	0,715	0,721
O_d		1,252	4,002	3,029	0,9324	1,050	0,063	0,058	0,116
ΔR^+		0,028	0,002	0,008	0,012	0,023	0,050	0,046	0,047
ΔR^-		-0,019	-0,001	-0,006	-0,009	-0,016	-0,030	-0,029	-0,030
ρ Calc.		0,085	0,045	0,078	0,059	0,040	0,014	0,011	0,015
Tc Calc. [°K]		$9,6 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$2,9 \times 10^{-30}$	$2,3 \times 10^{-37}$	$1,1 \times 10^{-27}$
Tc Exp. [°K]		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Fonte: O autor.

Pauling (1968) chega a tratar o Y como supercondutor de Tc <0,07K, mas atualmente, sabe-se que ele só é sob pressão (WITTIG, 1970). Com isto, é possível afirmar que o modelo proposto segue a descrição de Pauling para casos em que a supercondutividade não é natural ou não existe. A figura 18 mostra um recorte da tabela periódica para os elementos apresentados.

Figura 18. Recorte da tabela periódica para os supercondutores sob pressão e para os não supercondutores. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 Sc scandium 44.956 ± 0.001				25 Mn manganese 54.938 ± 0.001	26 Fe iron 55.845 ± 0.002	27 Co cobalt 58.933 ± 0.001	28 Ni nickel 58.693 ± 0.001	29 Cu copper 63.546 ± 0.003	
39 Y yttrium 88.906 ± 0.001								47 Ag silver 107.87 ± 0.01	
								79 Au gold 196.97 ± 0.01	

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

Note que, para Sc e Fe, os supercondutores sob pressão, temos valores de ocupações dos orbitais naturais não muito diferentes dos obtidos para os supercondutores. Já para os não supercondutores Cu, Ag e Au, os valores de ocupação dos orbitais naturais d são pequenos, o que implica em valores de valências que resultam em T_{cs} na ordem de 10^{-30}K . A seguir discutiremos a respeito de um ajuste linear feito entre os valores experimentais e os calculados que teve como objetivo de avaliar se os erros obtidos para os casos estão em boa concordância.

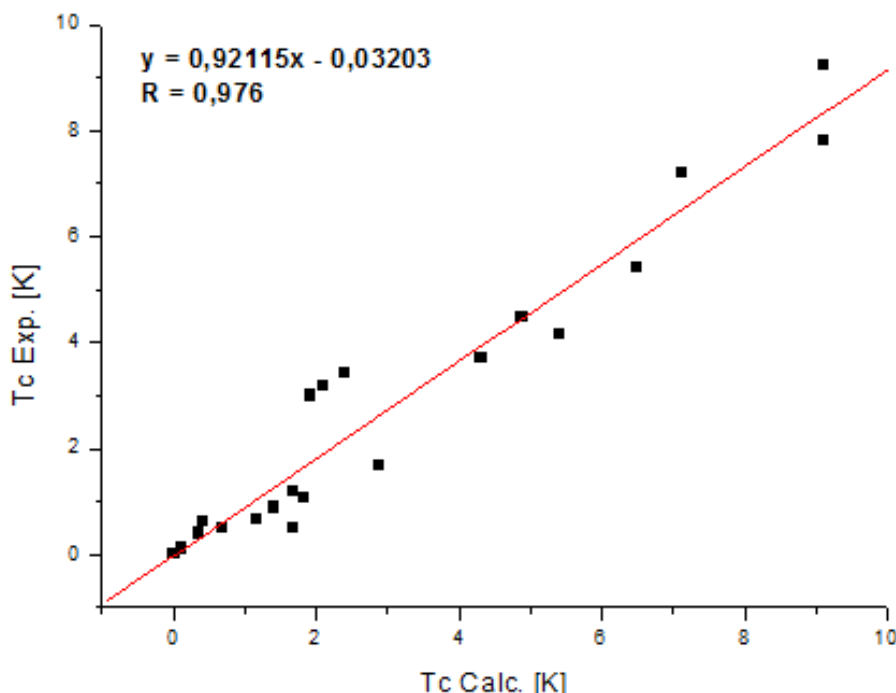
4.2.6 Temperatura crítica experimental e temperatura crítica calculada

Para comprovar estatisticamente a boa previsibilidade do modelo, um ajuste linear foi feito com as T_{cs} calculadas e experimentais numa equação de forma,

$$y = ax + b \quad (18)$$

Onde a proximidade de a com 1, e de b com 0, define o quanto os resultados obtidos corroboram com a realidade. A figura 13 mostra o gráfico de dispersão e a reta do ajuste obtida.

Figura 19. Ajuste linear das Temperaturas críticas experimentais e teóricas.



Fonte: O autor.

O comportamento quase linear na distribuição dos pontos na figura 19, denota a dependência quase linear entre os valores de temperaturas críticas calculadas e experimentais. A equação 19 representa a expressão resultante do ajuste linear.

$$T_{cExp.} = 0,92115(T_{cCalc.}) - 0,03203 \quad (19)$$

O valor de **b** (-0,03203), ser próximo a zero, o de **a** (0,92115) estar próximo a um, assim como o coeficiente de determinação (R^2) ter um valor alto e a dispersão dos pontos em relação a reta, evidenciam que nossos resultados foram coerentes com os dados experimentais, comprovando a eficiência da metodologia proposta.

Para obtenção de maiores Tcs é possível notar que apenas possuir altos valores de valências média ou altas variações de raio não é suficiente, é necessário haver valores altos em ambos. Para os metais estudados foi observado que valores de valências média acima de quatro em conjunto com variações entre as variações de raio ($\Delta R^+ - \Delta R^-$) aproximadamente de 0,035Å para os cristas e 0,050Å para os calha são necessários. As tabelas 10 e 11 mostram respectivamente os metais de maiores e menores valências médias e os de menores e maiores varrições de raio positiva (ΔR^+) e negativa (ΔR^-).

Tabela 10. Metais com maiores e menores valores de valências média e suas variações de raio. Supercondutores de crista sublinhados. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

Super	Tc Calc. [K]	ν_{av}	$\Delta R^+ [\text{\AA}]$	$\Delta R^- [\text{\AA}]$	$(\Delta R^+ - \Delta R^-) [\text{\AA}]$
Maiores valores de valência					
<u>Nb</u>	9,100	5,19	0,019	-0,014	0,033
<u>Mn</u>	$3,14 \times 10^{-8}$	5,17	0,002	-0,001	0,003
<u>Cr</u>	1,920	5,12	0,005	0,025	0,020
<u>Mo</u>	1,400	5,00	0,003	0,023	0,020
<u>V</u>	6,500	4,73	0,021	-0,015	0,036
Menores valores de valência					
Ag	$2,3 \times 10^{-37}$	1,19	0,046	-0,029	0,075
Cu	$2,9 \times 10^{-30}$	1,25	0,050	-0,030	0,080
Au	$1,1 \times 10^{-27}$	1,30	0,047	-0,030	0,077
<u>Li</u>	$2,37 \times 10^{-7}$	1,33	0,170	-0,063	0,233
<u>Be</u>	0,005	2,15	0,071	-0,040	0,111

Fonte: O autor.

Note que grandes valores de valências nem sempre resultam em Tcs altas, como nos casos de Mn e Mo. Altas variações de raio também não garante Tc altas ou nem garantem Tc como para Ag, Cu e Au. Mas com os valores corretos de $\Delta R^+ - \Delta R^-$ altos valores de valência média há um aumento na Tc, como para Nb e V.

Tabela 11. Metais com maiores e menores valores de variações de raio positivo e negativo e suas valências médias. Supercondutores de crista sublinhados. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

Super	Tc Calc. [K]	ν_{av}	$\Delta R^+ [\text{\AA}]$	$\Delta R^- [\text{\AA}]$	$(\Delta R^+ - \Delta R^-) [\text{\AA}]$
Maiores valores de ΔR^+, Menores valores de ΔR^-					
<u>Li</u>	2,37x10 ⁻⁷	1,33	0,170	-0,063	0,233
<u>Be</u>	0,005	2,15	0,071	-0,040	0,111
Cu	2,9x10 ⁻³⁰	1,25	0,050	-0,030	0,080
Au	1,1x10 ⁻²⁷	1,30	0,047	-0,030	0,077
Ag	2,3x10 ⁻³⁷	1,19	0,046	-0,029	0,075
Maiores valores de ΔR^-, Menores valores de ΔR^+					
Zn	1,410	2,76	-0,050	0,069	0,119
Ga	1,844	2,84	-0,049	0,067	0,116
Cd	1,683	2,81	-0,050	0,067	0,117
Pd	2,100	2,88	-0,049	0,066	0,115
In	2,400	2,93	-0,048	0,064	0,112

Fonte: O autor.

É possível observar que mesmo com grandes variações de raio, se os valores de valência forem pequenos, isso não resulta em altos valores de Tc. Outro ponto importante é o fato dos metais com maiores valores de ΔR^+ possuírem os menores valores de ΔR^- . Da mesma forma, os metais com maiores valores de ΔR^- possuem os menores valores de ΔR^+ . Assim, os dez metais da tabela 11 consequentemente possuem os maiores valores de $\Delta R^+ - \Delta R^-$.

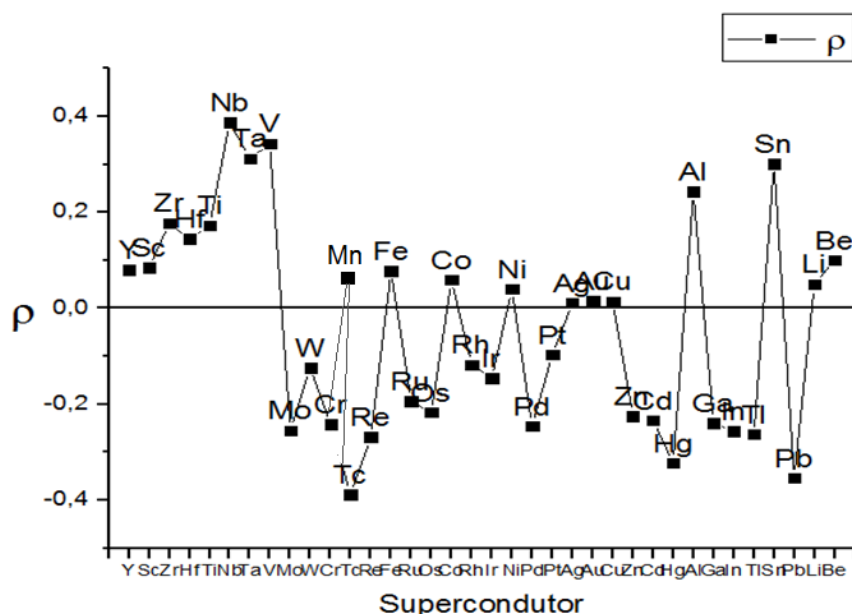
4.2.7 Condução e classificação Crista e Calha

Supercondutores de crista são aqueles em que a maior concentração do M-, ou seja, da carga negativa, está na crista. Nestas condições $\Delta R^+ > \Delta R^-$. Como consequência disso, o ρ para estes casos é sempre positivo. Outra consequência dessa desigualdade é que $R^- > R^+$ para que ela seja verdade. Já para os supercondutores de calha, a maior concentração da carga negativa está na calha. Com isso, $\Delta R^- > \Delta R^+$ e ρ sempre negativo. Nos casos calha, como consequência do comportamento da variação de raio, $R^+ > R^-$. É importante ressaltar que quando é falado em raio, se refere aos sítios onde os átomos estão localizados, que segundo a RVB podem ser

positivos (R^+), negativos (R^-) e Neutros (R_0), além de variar de tamanho com a passagem de elétrons.

Foi possível classificar todos os supercondutores estudados em crista ($\rho > 0$; $\Delta R^+ > \Delta R^-$) e calha ($\rho < 0$; $\Delta R^- > \Delta R^+$), como Pauling (1968), e foi observado que apenas em dez, dos vinte e oito supercondutores estudados, apresentam pares de Cooper em região de crista, mostrando assim, que há uma preferência natural para a região de calha, com dezoito metais. Contudo, os três supercondutores sob pressão e os cinco supercondutores foram definidos como crista, o que resulta numa simetria entre os dois tipos. Desta forma, uma nova classificação surge para estes casos, são os condutores de crista, que conduzem com excesso de carga negativa na crista e os condutores de calha, que conduzem com excesso de carga negativa na calha. Há dezoito condutores de crista e dezoito condutores de calha. A figura 20 mostra como se dá essa divisão entre crista e calha para os trinta e seis metais estudados.

Figura 20. Supercondutores de Crista ($\rho > 0$) e Supercondutores de Calha ($\rho < 0$).



Fonte: O autor.

Também foi possível perceber, que geralmente, numa mesma família dos metais de transição, os metais se comportam de forma semelhante em relação a variação do raio, pois tendem a ser classificados da mesma forma e são agrupados por seus valores de ρ . Para os outros metais que não os de transição, este agrupamento pelo ρ numa mesma família se dá em módulo. Assim, numa mesma família, os me-

tais tendem a ter Tcs próximos uns dos outros. Os valores das variações de raio e os valores de ρ obtidos para cada metal podem ser observados na tabela 12.

Note que para os metais de transição supercondutores, a preferência da localização dos pares de Cooper, se dá da seguinte forma: O par de Cooper se localiza em regiões de crista ($\rho > 0$), para $d^{<5}$ (Nb, Zr, V, Ti, Hf e Ta), com exceção do W, supercondutor de calha com $d^{<5}$. Em casos em que $d^{=5}$ (Mo, Tc, Cr e Re) e $d^{>5}$ (Ru, Rh, Pt, Os e Ir), inclusive $d^{=10}$ (Pd, Zn, Cd e Hg), o par de Cooper se localiza em regiões de calha ($\rho < 0$). Para os outros supercondutores, observa-se que com exceção do Sn, aqueles sem orbitais atômicos d em sua distribuição (Li, Be e Al) tendem a ser de crista e aqueles que possuem (In, Ga, Tl e Pb) estes orbitais tendem a ser de calha. Por consequência do modelo proposto, todos os supercondutores sob pressão (Sc, Y e Fe) e os não supercondutores (Ni, Co, Cu, Ag e Au) estão definidos como crista, contudo, apenas pelo sinal positivo obtido para o ρ .

Tabela 12. Variações de raio e o consequente valor de ρ para os elementos estudados. Supercondutores de crista em negrito. Elementos hipoeletrônicos em vermelho, moderados em azul e hipereletrônicos em verde.

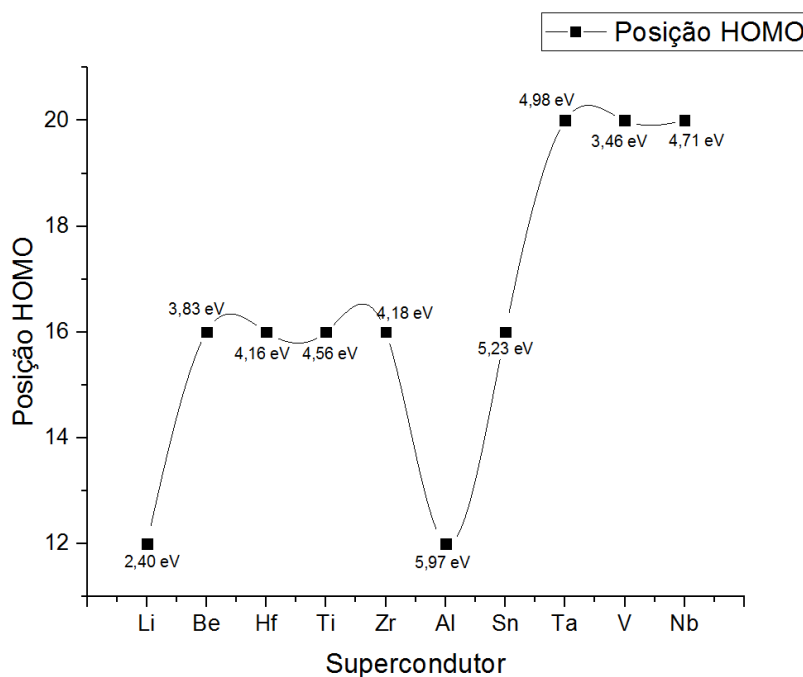
	Sc	Ti	V	Cr		Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\Delta R^+[\text{\AA}]$	0,028	0,021	0,021	0,005		0,008	0,012	0,023	0,050	-0,050
$\Delta R[\text{\AA}]$	-0,019	-0,015	-0,015	0,025		-0,006	-0,009	-0,016	-0,030	0,069
ρ	0,085	0,173	0,343	-0,242		0,078	0,060	0,041	0,014	-0,225
		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$\Delta R^+[\text{\AA}]$		0,021	0,018	0,004	-0,025	-0,029	-0,029	-0,049	0,046	-0,050
$\Delta R[\text{\AA}]$		-0,015	-0,013	0,024	0,027	0,033	0,033	0,066	-0,029	0,067
ρ		0,177	0,388	-0,225	-0,388	-0,194	-0,118	-0,246	0,011	-0,234
	Y	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$\Delta R^+[\text{\AA}]$	0,029	0,026	0,023	0,033	-0,031	-0,028	-0,035	-0,034	0,047	-0,045
$\Delta R[\text{\AA}]$	-0,020	-0,018	-0,017	0,053	0,035	0,031	0,041	0,040	-0,030	0,058
ρ	0,080	0,145	0,312	-0,124	-0,268	-0,217	-0,146	-0,097	0,015	-0,323
		Li	Be	Al	Ga	In	Sn	Tl		Pb
$\Delta R^+[\text{\AA}]$		0,170	0,071	0,032	-0,049	-0,048	0,024	-0,048		-0,024
$\Delta R[\text{\AA}]$		-0,063	-0,040	-0,022	0,067	0,064	-0,017	0,063		0,026
ρ		0,050	0,100	0,243	-0,239	-0,255	0,301	-0,263		-0,354

Fonte: O autor.

Os valores seguem de forma coerente as tendências que foram descritas em relação a influência das variações dos raios do ânion e do cátion para classificar os supercondutores como supercondutores de crista e de calha. Com exceção do Sn, todos os supercondutores de crista são hipoeletrônicos e todos os de calha são moderados ou hipereletrônicos, evidenciando uma relação entre as duas classificações. A superioridade dos casos de calha pode ser explicada pela preferência dos metais em perder elétrons. Ao receberem um elétron não ocorre o esperado que seria crescer de tamanho. Quando perdem um elétron tendem a estabilizar mais, pois relaxam a eletrosfera. O estado mais natural dos metais é o catiônico. Nesse estado, quando recebem elétrons, eles aumentam de tamanho. Com isso, a valência metálica tende a aumentar com o ganho de um elétron e crescer com a perda, desta forma $v^+ > v^-$, comportamento natural segundo a definição de um supercondutor de calha.

Foi feita também uma análise dos Orbitais Ocupados de Maior Energia (HOMO) dos supercondutores de crista (figura 21 e 22) e dos supercondutores de calha (figura 24 e 25) para modelos de cluster não hidrogenados, preservando assim apenas os orbitais do metal. As figuras foram ordenadas em ordem crescente de T_c . Note que os de calha tendem a ter mais orbitais ocupados fora do caroço e em uma posição mais externa do que os de crista. Isto indica que a perda de elétrons é mais vantajosa para estes sistemas, pois tendem a uma maior densidade de elétrons nos orbitais mais externos.

Figura 21. Posição e Energia do HOMO para os supercondutores do tipo crista ordenados pela T_c .



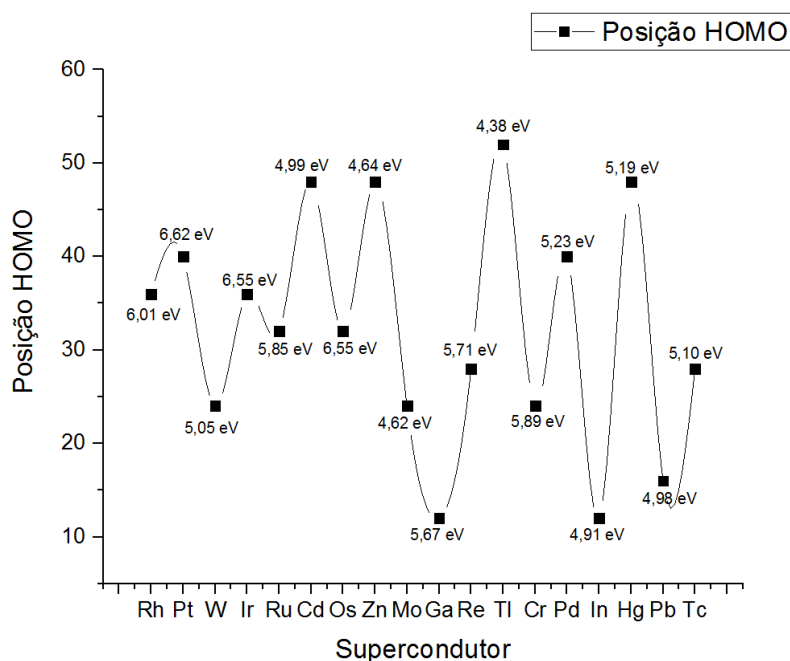
Fonte: O autor.

Observe que há um agrupamento de alguns elementos em relação a posição do HOMO. Dois grupos podem ser destacados pois constituem famílias da tabela periódica (Anexo 1), são eles: Hf, Ti e Zr, que são da família 4 e V, Nb e Ta, família 5. Li e Al, apesar de não serem da mesma família, tem posições similares, o que pode indicar uma semelhança quanto a natureza dos seus elétrons de valência.

Ao reorganizar os dados da figura 22, é possível observar melhor este agrupamento que as famílias dos elementos proporcionam. A figura 16 mostra a nova organização dos dados.

Um comportamento semelhante é esperado para os supercondutores de calha. A figura 24 mostra a disposição dos HOMOs dos calhas.

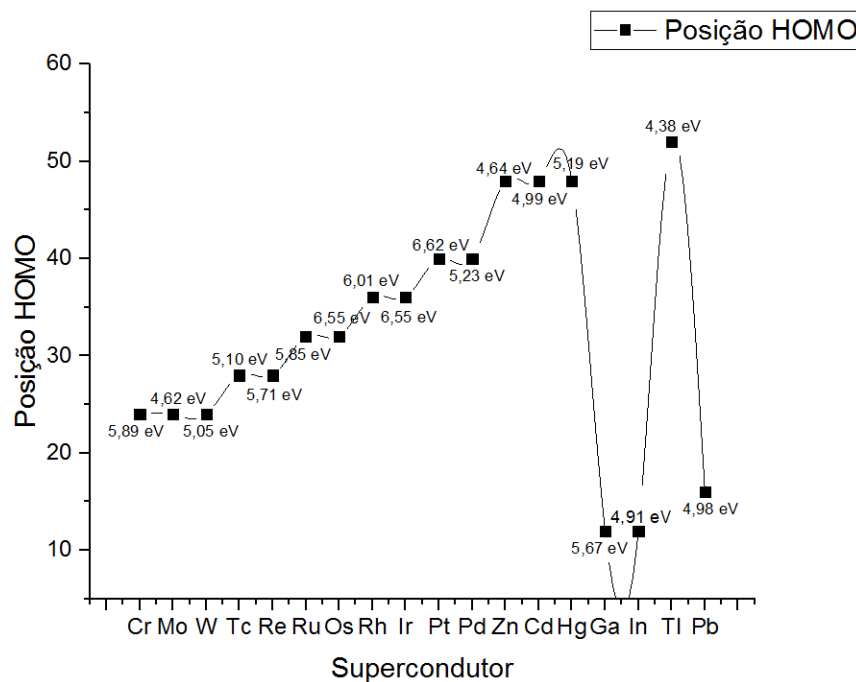
Figura 24. Posição e Energia do HOMO para os supercondutores do tipo calha ordenados pela T_c .



Fonte: O autor.

Estão agrupados numa mesma linha Mo, Cr e W, família 6, Tc e Re, família 7, Ru e Os, família 8, Rh e Ir, família 9, Pt e Pd, família 10 e Zn, Cd e Hg família 12. Para os outros metais, In e Ga tende a se agrupar, família 13. Ti é a exceção. Note que Pb e Sn tem o HOMO numa posição similar, porém um é supercondutor de calha e o outro de crista. Pb tem número atômico 32 unidades maior e atrai os elétrons com mais eficiência, então ao ganhar um elétron tende a crescer menos, calha. No Sn, a força de atração é menor e por isso ao ganhar um elétron tende a crescer mais, crista. Ao reorganizar os dados da figura 24, podemos observar melhor esse agrupamento. A figura 25 mostra os dados reorganizados.

Figura 25. Energia do HOMO para os supercondutores do tipo calha ordenados por família.



Fonte: O autor.

Para os metais de transição, na medida que se avança de família há um aumento na posição do orbital mais externo. A figura 26 mostra um recorte da tabela periódica para os supercondutores de calha.

Figura 26. Recorte da tabela periódica para os supercondutores de calha. Elementos hipoeletrônicos em vermelho e hipereletrônicos em verde.

						13	14
6	7	8	9	10	11	12	
24 Cr chromium 51.996 ± 0.001						30 Zn zinc 65.38 ± 0.02	31 Ga gallium 69.723 ± 0.001
42 Mo molybdenum 95.95 ± 0.01	43 Tc technetium [97]	44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02	45 Rh rhodium 102.91 ± 0.01	46 Pd palladium 106.42 ± 0.01		48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01	49 In indium 114.82 ± 0.01
74 W tungsten 183.84 ± 0.01	75 Re rhenium 186.21 ± 0.01	76 Os osmium 190.23 ± 0.03	77 Ir iridium 192.22 ± 0.01	78 Pt platinum 195.08 ± 0.02		80 Hg mercury 200.59 ± 0.01	81 Tl thallium 204.38 ± 0.01
							82 Pb lead 207.2 ± 1.1

Fonte: Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>.

Ainda é possível associar esta disposição de orbitais aos conceitos de hipoeletrônico, hipereletrônico e moderado com crista e calha. Hipo, mais orbitais que elétrons, hiper mais elétrons que orbitais e moderado, uma relação simétrica. Os supercondutores de calha tendem a ser aqueles elementos com maior número de elétrons, de acordo com suas configurações eletrônicas, assim, é esperado que eles sejam hipereletônicos ou moderados, pois sua quantidade de orbitais não deve ser pequena em comparação ao número de elétrons. Então corretamente, eles tendem a ter HOMOs mais externos e com uma energia média maior que os cristas (cerca de 1eV maior). Isso se torna ainda mais evidente se apenas os metais de transição forem considerados. Note, que todos os supercondutores de calha são hipereletrônicos ou moderados e, com exceção do Sn, todos os supercondutores crista são hipoeletrônicos (figura 19)

Figura 27. A classificação de Pauling dos elementos hipoeletrônicos (vermelho), moderados (azul) e hipereletrônicos (verde). C e Si (laranja), valência estável.

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

Fonte: Costa, Bastos e Pavão (2016).

A partir das variações de raio da tabela 10, os raios catiônicos (R^+) e os raios aniônicos (R^-) foram calculados para cada caso considerando três raios neutros (R_0) diferentes. Os raios utilizados foram o atômico (SMITH, 1990), o orbital (WABER E CROMER, 1965) e o metálico (PAULING, 1947). Note que corretamente os R^+ são maiores que os R^- para os supercondutores de calha, independente do R_0 utilizado (tabela 13).

Tabela 13. Raios catiônicos (R^+) e aniônicos (R^-) calculados a partir de diferentes raios neutros (R_0) e com o ΔR^i obtidos para os supercondutores calha.

Super	Calha					
	R_0 (Raio atômico)		R_0 (Raio orbital)		R_0 (Raio metálico)	
	R^+ [Å]	R^- [Å]	R^+ [Å]	R^- [Å]	R^+ [Å]	R^- [Å]
Rh	1,3740	1,3010	1,3980	1,3250	1,2810	1,2080
Pt	1,4240	1,3500	1,2550	1,1810	1,3240	1,2500
W	1,3770	1,3570	1,3270	1,3070	1,2660	1,2460
Ir	1,3950	1,3190	1,2620	1,1860	1,2950	1,2190
Ru	1,3670	1,3100	1,4370	1,3800	1,2680	1,2110
Cd	1,5700	1,4530	1,2340	1,1170	1,4630	1,3460
Os	1,3780	1,3190	1,2940	1,2350	1,2830	1,2240
Zn	1,4200	1,3010	1,1150	0,9960	1,2990	1,1800
Mo	1,3970	1,3770	1,5170	1,4970	1,2880	1,2680
Ga	1,5790	1,4630	1,3030	1,1870	1,2940	1,1780
Re	1,4010	1,3350	1,3410	1,2750	1,3090	1,2430
Tl	1,7580	1,6470	1,3670	1,2560	1,5970	1,4860
Cr	1,2850	1,2650	1,4480	1,4280	1,1670	1,1470
Pd	1,4190	1,3040	0,6160	0,5010	1,3270	1,2120
In	1,7180	1,6060	1,4300	1,3180	1,5450	1,4330
Hg	1,5950	1,4920	1,1710	1,0680	1,4850	1,3820
Pb	1,7740	1,7240	1,2390	1,1890	1,5620	1,5120
Tc	1,3740	1,3250	1,4150	1,3660	X	X

Fonte: O autor.

Um resultado igualmente satisfatório foi obtido para os supercondutores de crista. Para todos os raios utilizados, como era esperado, R^- foi sempre maior que R^+ (tabela 14).

Tabela 14. Raios catiônicos (R^+) e aniônicos (R^-) calculados a partir de diferentes raios neutros (R_0) e com o ΔR^i obtidos para os supercondutores de crista.

Super	Crista					
	R_0 (Raio atômico)		R_0 (Raio orbital)		R_0 (Raio metálico)	
	$R^+ [\text{\AA}]$	$R^- [\text{\AA}]$	$R^+ [\text{\AA}]$	$R^- [\text{\AA}]$	$R^+ [\text{\AA}]$	$R^- [\text{\AA}]$
Li	1,4000	1,6330	1,4160	1,6490	1,0550	1,2880
Be	1,0490	1,1600	0,9690	1,0800	0,8180	0,9290
Hf	1,5640	1,6080	1,4500	1,4940	1,4160	1,4600
Ti	1,4490	1,4850	1,4560	1,4920	1,3030	1,3390
Zr	1,5790	1,6150	1,5720	1,6080	1,4330	1,4690
Al	1,3980	1,4520	1,2800	1,3340	1,2160	1,2700
Sn	1,5560	1,5970	1,2160	1,2570	1,3750	1,4160
Ta	1,4470	1,4870	1,3900	1,4300	1,3200	1,3600
V	1,3290	1,3650	1,3800	1,4160	1,2030	1,2390
Nb	1,4510	1,4840	1,5700	1,6030	1,3230	1,3560

Fonte: O autor.

Os resultados obtidos ajudam no entendimento da supercondutividade em seu nível mais fundamental, o da movimentação eletrônica, fazendo assim, que esta análise, uma vez ampliada para outros grupos, possam elucidar de forma geral o que torna um material supercondutor enquanto outros não compartilham desta característica. Além disso, ampliar a classificação crista e calha nos ajuda na explicação dos High-T_c, permitindo entender o comportamento de supercondutores não convencionais.

5 CONCLUSÃO

Foi possível correlacionar a TOM (Teoria do Orbital Molecular) com a teoria RVB (Resonating Valency Bond) para o estudo da supercondutividade de metais a partir das ocupações dos orbitais naturais que foram relacionadas as configurações eletrônicas atômicas. Foi obtida uma equivalência entre nossos resultados para as valências metálicas, as variações de raio e as temperaturas críticas dos supercondutores e os obtidos por Pauling para os metais Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh. Ampliamos este estudo para outros vinte e nove metais, incluindo três supercondutores sob pressão e cinco não supercondutores. Concluímos a existência de dez supercondutores crista e dezoito de calha e classificamos oito condutores de cristas, com temperaturas críticas calculadas próximas as experimentais, onde um ajuste linear deu como coeficiente de determinação 0,95, considerado um bom resultado. A superioridade dos supercondutores de calha pode ser explicada pela tendência dos metais com HOMOs mais externos tem em aumentar seu tamanho quando perde elétrons pela quebra de equilíbrio do sistema. Também foi possível concluir que os HOMOs dos metais parecem seguir uma tendência para cada família, com os orbitais sempre numa mesma posição. Ainda foi notado que a classificação crista e calha está relacionada com a classificação dos metais em hipoeletrônico e hiperletrônico.

Acredita-se que esta metodologia possa ser adaptada para outros grupos supercondutores. Então como perspectiva se espera compreender a aplicação da TOM em conjunto com a RVB para outras classes de supercondutores, como ligas metálicas, fuleretos de metais, cupratos, pnictídeos, fase chevrel e niquelados.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO-MOREIRA, F. M., LANFREDI, A. J. C., CARDOSO, C. A., MALUF, W. O **Fascinante Mundo dos Materiais Supercondutores** (Grupo de Materiais e Sensores, Departamento de Física, Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 39, 2002.
- BACSKAY, G. B., “A Quadratically Convergent Hartree-Fock (QC-SCF) Method. Application to Closed Systems”, **Chem. Phys.**, 61 1981.
- BASTOS, C. C., COSTA, M. B. S., PAVÃO, A. C. Resonating valence-bond mechanism for the superconductivity in K_3C_{60} . **International Journal of Quantum Chemistry**, n/a–n/a, 2010.
- BARDEEN, J., COOPER, L. N., SCHRIEFFER, J. R., Theory of Superconductivity. **Phys. Rev.** 108, 1175, 1957.
- BEDNORZ, J. G., MÜLLER, K. A. Possible High- T_c Superconductivity In The Ba-La-Cu-O System. **Z. Phys. B – Condensed Matter**, 64, 189, 1986.
- BUZEA, C., YAMASHITA, T. Correlation between electronegativity and superconductivity. **Physica B: Condensed Matter**, 281-282, 951–952, 2000.
- COOPER, L.N., Bound electron pairs in a degenerate fermi gas, **Phys. Rev.** 104, 1189–1190, 1956.
- COSTA, M. B. S., BASTOS, C. C., PAVÃO, A. C. Electron Transfer in Cuprates, Pnictides, and Metallic Superconductors. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 29(7), 1723–1730, 2016.
- DA SILVA, R. C., BASTOS, C. C., PAVÃO, A. C. High- T_c *fullerides*, **Physica C: Superconductivity and its applications**, 2019.
- DA SILVA, R. C., BASTOS, C. C., PAVÃO, A. C. Intercalation of small molecules in alkali metal *fullerides* superconductors. **Theor. Chem. Acc.** 139, 79, 2020.
- DE LAUNAY, J., DOLECEK, R. L., Superconductivity and the Debye Characteristic Temperature. **Physical Review**, 72 (2), 141–143, 1947.

DUBOIS, T. C., CYSTER, M. J., OPLETAL, G., RUSSO, S. P., COLE, J. H. Constructing ab initio models of ultra-thin Al–AlO_x–Al barriers. **Molecular Simulation**, 42(6-7), 542–548, 2015.

ELIASHBERG, G. M., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. **Soviet Phys. JETP** 11, 1960.

FOSTER, J. P. WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 1980.

GAUSSIAN 03, Revision D.01, FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., MONTGOMERY, J. A. VREVEN, JR., T. KUDIN, K. N., BURANT, J. C., MILLAM, J. M., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J. E., HRATCHIAN, H. P. CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., AYALA, P. Y., MOROKUMA, K., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., ZAKRZEWSKI, V. G., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., STRAIN, M. C., FARKAS, O., MALICK, D. K., RABUCK, A. D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CUI, Q., BABOUL, A. G., CLIFFORD, S., CIOŚŁOWSKI, J., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., GONZALEZ, C., POPLE, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

GIAEVER, I. Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling. **Physical Review Letters**, 5(4), 147–148, 1960.

GINZBURG, V. L., LANDAU, L. D. On The Theory Of Superconductivity. **J. Exp. Theor. Phys.**, 20, 1064 (1950).

GUI, X., LV, B., XIE, W. Chemistry in Superconductors. **Chemical Reviews**, 121(5), 2966–2991, 2021.

HAY, P. J., WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, 82, 270–283, 1984a.

HAY, P. J., WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **The Journal of Chemical Physics**, 82, 284–293, 1984b.

HAY, P. J., WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, 82, 299–310, 1985.

HAYNES, W. M., BRUNO, T. J., LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. 2016.

HEBARD, A. F., ROSSEINSKY, M. J., HADDON, R. C., MURPHY, D. W., GLARUM, S. H., PALSTRA, T. T. M., KORTAN, A. R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60. **Nature**, 350(6319), 600–601, 1991.

HETFLEISCH, F., STEPPER, M., ROESER, H. P. BOHR, A., LOPEZ, J. S., MASHMOOL, M., ROTH, S., A Correlation between Ionization Energies and Critical Temperatures in Superconducting A3C60 *Fullerides*. **Physica C**, 513:1–3, 2015.

HUHEEY, J. E., KEITER, E. A. AND KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity**, 4th ed. HarperCollins College Publishers: New York, 1993.

JOSEPHSON, B. D., Possible new effects in superconductive tunnelling. **Phys. Lett.** 1 (7): 251–253, 1962.

KAMIHARA, Y., HIRAMATSU, H., HIRANO, M., KAWAMURA, R., YANAGI, H., KAMIYA, T., HOSONO, H. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. **Journal Of The American Chemical Society**, 128(31), 10012–10013, 2006.

KUDIN, K. N., SCUSERIA, G. E. CANCEÈS, E. A Black-Box Self-Consistent Field Convergence Algorithm: One Step Closer. **J. Chem. Phys.**, 116, 2002.

LEWIS, G. N. The Atom and the Molecule. **Journal of the American Chemical Society**, 38(4), 762–785, 1916.

LI, D., LEE, K., WANG, B. Y., OSADA, M., CROSSLEY, S., LEE, H. R., ... HWANG, H. Y. Superconductivity In An Infinite-Layer Nickelate. **Nature**, 572(7771), 624–627, 2019.

LIU, B., WU, J., CUI, Y., ZHU, Q., XIAO, G., WU, S., GUANG-HAN CAO, ZHI REN. Structural evolution and superconductivity tuned by valence electron concentration in the Nb-Mo-Re-Ru-Rh high-entropy alloys, **Journal of Materials Science & Technology**, 85, 11-17, 2021.

LÖWDIN, P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. **Physical Review**, 97(6), 1474–1489, 1955.

MAKINO, Y., YOSHIMURA, K. Understanding of Superconductivity in Elemental Substances by Pseudopotential Radii. **Journal of Physics: Conference Series**, 344, 012021, 2012.

MAKINO, Y., YOSHIMURA, K. Empirical understanding of superconducting critical temperature based on valence electron parameters. **Physica C: Superconductivity**, 499, 24–35, 2014.

MARINO, E. C. JR., AROUCA, R., NUNES, L. H. C. M., ALVES, V. S. Superconducting and Pseudogap Transition Temperatures in High-T_c Cuprates and the T_c Dependence on Pressure. **Superconductor Science and Technology**, 2020.

MATERIALS PROJECT. Disponível em <<https://materialsproject.org/>> acesso em 28 abr. 2022.

MATTHIAS, B. T., Empirical Relation between Superconductivity and the Number of Valence Electrons per Atom. **Phys. Rev.** 97, 74, 1955.

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

MEISSNER, W., OCHSENFELD, R., **Naturwissenschaften**, V21, p. 787, 1933.

ONNES, H. K. The resistance of pure mercury at helium temperatures, **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden**, vol.12, p.120, 1911.

ONNES, H. K., KNAW, **Proceedings**, 15 II, 1912-1913, Amsterdam, pp. 1406-1430, 1913a.

ONNES, H. K., Investigations Into The Properties Of Substances At Low Temperatures, Which Have Led, Amongst Other Things, To The Preparation Of Liquid Helium, **Nobel Lect.**, 306–336, 1913b.

PAULING, L. The Nature of the Interatomic Forces in Metals. **Phys. Rev.**, 54, 899, 1938

PAULING, L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals. **Journal of the American Chemical Society**, 69(3), 542–553, 1947.

PAULING, L., The Metallic State. **Nature** 161, 1019, 1948.

PAULING, L. A resonating-valence-bond theory of metals and intermetallic compounds. **Proc. Roy., A**, 196, 343, 1949

PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**. Cornell Univ. Press: Ithaca, NY), 3rd Ed, p. 172, 1960.

PAULING L., The resonating-valence-bond theory of superconductivity. **Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.** 60, 59, 1968.

PAULING, L. Influence of valence, electronegativity, atomic radii, and crest-trough interaction with phonons on the high-temperature copper oxide superconductors. **Phys. Rev. Lett.** 59:225, 1987.

PAULING, L. The structure of K3C60 and the mechanism of superconductivity. **Proceedings of the National Academy Sciences**. USA 88:9208-9209, 1991.

PAVÃO, A. C., SANTOS, J. R. S., TAFT, C. A. Ab initio calculation of magnetism in Fe, Co and Ni. **Molecular Simulation**, 35(4), 287–291, 2009.

PAVÃO, A. C., TAFT, C. A., GUIMARÃES, T. C. F., LEÃO, M. B. C., MOHALLEM, J. R., LESTER, W. A. Interdisciplinary Applications of Pauling's Metallic Orbital and Un-synchronized Resonance to Problems of Modern Physical Chemistry: Conductivity, Magnetism, Molecular Stability, Superconductivity, Catalysis, Photoconductivity, and Chemical Reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, 105(1), 5–11, 2001.

PRESLAND, M. R., TALLON, J. L., BUCKLEY, R. G., LIU, R. S., FLOWER, N. E. General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors. **Physica C: Superconductivity**, 176(1-3), 95–105, 1991.

REED, A. E., WEINSTOCK, R. B., WEINHOLD, F., "Natural-population analysis," **J. Chem. Phys.**, 83, 1985.

ROCHA, J. A. M. R., PAVÃO, A. C. Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physica C: Superconductivity and Its Applications**, 411(3-4), 148–151, 2004.

ROOTHAAN, C. C. J., New Developments In Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, 23, 69, 1951.

SANSONETTI, J. E., MARTIN, W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 34(4), 1559–2259, 2005.

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen Der Physik**, 384(4), 361–376, 1926.

SHIMIZU, K., KIMURA, T., FUROMOTO, S., TAKEDA, K., KONTANI, K., ONUKI, Y., AMAYA, K. Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure. **Nature**, 412(6844), 316–318, 2001.

SIMON, A. Superconductivity and Chemistry. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 36, 1788–1806, 1997.

SMITH, DEREK W. **Inorganic Substances**: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.

STRITZKER, B. Superconductivity In Irradiated Palladium. **Phys. Rev. Lett.** 1979.

SUPERCONDUCTORS. Disponível em <<http://superconductors.org>>, acesso em 28 abr. 2022.

TANAKA, J., Ab initio quantum chemical calculation of the pair potentials of superconductors. **Physica C: Superconductivity and Its Applications**, 445-448, 150–153, 2006.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1913. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1962. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1962/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1972. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1972/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1973. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1973/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1978. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1978/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1987. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 1996. Disponível em:
<<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1996/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2003. Disponível em:
<<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2003/summary>>, acesso em 28 abr. 2022.

The super century, **Nat. Mater.** 10, 253, 2011.

WABER, J. T., CROMER, D. T. Orbital Radii of Atoms and Ions. **The Journal of Chemical Physics**, 42(12), 4116–4123, 1965.

WEINHOLD, FRANK; LANDIS, CLARK R. Natural Bond Orbitals and Extensions of Localized Bonding Concepts. **Chemistry Education Research and Practice**. 2 (2): 91–104, 2001.

WITTIG, J. Pressure-Induced Superconductivity in Cesium and Yttrium. **Physical Review Letters**, 24(15), 812–815, 1970.

WITTIG, J., PROBST, C., SCHMIDT, F. A., GSCHNEIDNER, K. A. Superconductivity in a New High-Pressure Phase of Scandium. **Physical Review Letters**, 42(7), 469–472, 1979

ZHANG, S. B., COHEN, M. L. Determination of AB crystal structures from atomic properties. **Phys. Rev.** 39 1077-1080, 1989.

ANEXO I - TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS - IUPAC



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

Key:																		18	
atomic number																		He	
Symbol																		He	
name																		helium	
abbreviated standard																		He	
atomic weight																		4.002602 ± 0.0001	
																		13	
																		14	
																		15	
																		16	
																		17	
																		10	
																		Ne	
																		argon	
																		Ar	
																		Cl	
																		S	
																		P	
																		Si	
																		Al	
																		Ga	
																		Ge	
																		As	
																		Se	
																		Br	
																		Kr	
																		Xe	
																		I	
																		Te	
																		Sb	
																		Bi	
																		Po	
																		At	
																		Rn	
																		Ra	
																		Ac	
																		Th	
																		Pa	
																		U	
																		Np	
																		Pu	
																		Am	
																		Cm	
																		Bk	
																		Cf	
																		Es	
																		Fm	
																		Md	
																		No	
																		Lr	

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 4 May 2022.
Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

ANEXO II - CERTIFICADOS DE TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

25ª JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA	CERTIFICADO
P A N D E M I A A V A N Ç O S E C O N S E Q U Ê N C I A S COVID-19 FACEPE Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco PERNAMBUCO GOVERNO DO ESTADO MAIS TRABALHO. MAIS FUTURO.	
A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco concede a EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS o presente CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO na 25ª Jornada de Iniciação Científica da FACEPE, ocorrida no formato virtual no ano de 2021, referente ao projeto BIC-1732-1.06/20: "ESTUDO TEÓRICO DE SUPERCONDUTORES USANDO QSAR E TEORIA BCS", da área de Ciências Exatas, desenvolvido no(a) UFRPE - Recife - Universidade Federal Rural de Pernambuco (Unidade Recife), sob a orientação do(a) prof(a). CRISTIANO COSTA BASTOS. CÓDIGO DE AUTENTICIDADE: 26b69cb4240963e20319c80563ed5119 Recife, 15 de Outubro de 2021 _____ Diretor Científico 	



24ª JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

CONSCIÊNCIA NA PANDEMIA

CERTIFICADO

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco concede a **EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS** o presente **CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO** na 24ª Jornada de Iniciação Científica da FACEPE, ocorrida no formato virtual entre 30 de novembro e 03 de dezembro de 2020, referente ao projeto BIC-1828-1.06/19: "INFLUÊNCIA DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS NA TEMPERATURA CRÍTICA DE SUPERCONDUTORES", da área de Ciências Exatas, desenvolvido no(a) UFRPE - Recife - Universidade Federal Rural de Pernambuco (Unidade Recife), sob a orientação do(a) prof(a). **CRISTIANO COSTA BASTOS**.

CÓDIGO DE AUTENTICIDADE: 4803315c52da8488c0be21d2f60147b0

Recife, 15 de dezembro de 2020



Roberto Ferreira Cunha
Diretor Científico





CERTIFICADO

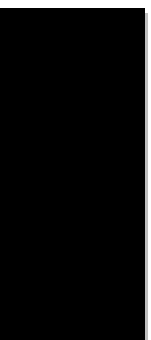
Certificamos que o trabalho

"TEORIA DA RESSONÂNCIA PARA A SUPERCONDUTIVIDADE METÁLICA"

De autoria de

EDUARDO DOS ANJOS, Cristiano Costa Bastos, Antonio Pavao,

foi apresentado no forma de Pôster no XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT) realizado no formato virtual, de 08 a 12 de Novembro de 2021.



Willian R. Rocha

Coordenador Geral – Presidente do Comitê Organizador
do XXI Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Patrocínio:

Apoio:



Certification by Galoá



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA 2019

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho "*Fullerides A2BC60 supercondutores de alta temperatura crítica*", do(s) autor(es) **Renato C. da Silva; Eduardo V. S. dos Anjos; Antônio C. pavão; Cristiano C. Bastos**, foi apresentado em forma de Pôster no XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, realizado no período de 10 a 14 de novembro de 2019 Centro de Convenções da Paraíba.

Prof. Dr. João Pessoa-PB, 14 de novembro de 2019.

Apoio:



Patrocínio:

CERTIFICADO



Certificamos que **EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS** apresentou o trabalho "**CÁLCULO DA TEMPERATURA CRÍTICA DE SUPERCONDUTORES COM MODELAGEM QSAR**" de autoria de **EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS, CRISTIANO COSTA BASTOS**, na área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na XVIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco, realizada no período de 16 a 18 de outubro de 2018.

Recife, 18 de outubro de 2018.

UNIVERSIDADE
FEDERAL RURAL
DE PERNAMBUCO

Profª. Maria do Socorro de Lima Oliveira
Pró-reitora de Ensino de Graduação

Profª. Maria Madalena Pessoa Guerra
Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação

Profª. Ana Virgínia Marinho
Pró-reitora de Extensão

Prof. Alex Souza Moraes
Comissão Organizadora JEPPEX



REALIZAÇÃO



APOIO



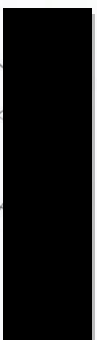
CERTIFICADO



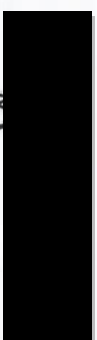
Certificamos que **THALITA ANDRÉA DIAS DE SOUZA** apresentou o trabalho "**ESTUDO ESTATÍSTICO DOS DADOS DE SUSTENTABILIDADE DA EMPRESA 3M**" de autoria de THALITA ANDRÉA DIAS DE SOUZA, EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS, CRISTIANO COSTA BASTOS, CARLOS HENRIQUE MICHELS DE SANT'ANNA, na área **CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS** na XVIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco, realizada no período de 16 a 18 de outubro de 2018.

Recife, 18 de outubro de 2018.

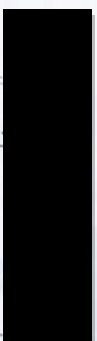
UNIVERSIDADE
FEDERAL RURAL
DE PERNAMBUCO



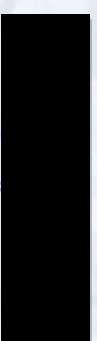
Prof.ª Maria do Socorro de Lima Oliveira
Pró-reitora de Ensino de Graduação



Prof.ª Maria Madalena Pessoa Guerra
Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação



Prof.ª Ana Virgínia Marinho
Pró-reitora de Extensão



Prof. Alex Souza Moraes
Comissão Organizadora JEPPEX



REALIZAÇÃO



APOIO



CERTIFICADO



Certificamos que **WIBSON WAGNER GUEDES SILVA** apresentou o trabalho "**ESTUDO DE PROPRIEDADES ATÔMICAS VIA PCA E MLR**" de autoria de WIBSON WAGNER GUEDES SILVA, EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS, CRISTIANO COSTA BASTOS, na área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na XVIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Federal Rural de Pernambuco, realizada no período de 16 a 18 de outubro de 2018.

Recife, 18 de outubro de 2018.

UNIVERSIDADE
FEDERAL RURAL
DE PERNAMBUCO

Profª. Maria do Socorro de Lima Oliveira
Pró-reitora de Ensino de Graduação

Profª. Maria Madalena Pessoa Guerra
Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação

Profª. Ana Virgínia Marinho
Pró-reitora de Extensão

Prof. Alex Souza Moraes
Comissão Organizadora JEPPEX



REALIZAÇÃO



APOIO



APÊNDICE I - ARTIGO PRE PRINT

TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR E DA RESSONÂNCIA NÃO-SINCROINIZADA PARA OS METAIS DE TRANSIÇÃO DO SEGUNDO PERÍODO

Anjos, E. V. S.¹, Bastos, C.C.¹, Pavão, A. C.^{2,*}

*antonio.pavao@ufpe.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – PE - Brasil;

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE - Brasil.

Palavras-Chave: BCS, RVB, MOT, SUPERCONDUCTORS.

RESUMO

Utilizamos a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) e a Teoria RVB (Resonating Valence Bonding) para o estudo da supercondutividade metálica. A partir das ocupações dos orbitais naturais, obtidas usando o método Hartree-Fock e a função de base LanL1MB, utilizamos as valências médias e as variações de raio metálico para o cálculo da temperatura crítica (T_c) de sete metais. A regressão linear entre as previsões de temperatura crítica e valores experimentais, deu um valor satisfatório com coeficiente 0,99. Com isto foi possível classificar os supercondutores em crista e calha, aplicando a metodologia de Pauling que correlaciona a onda de fônon com a transferência de elétrons.

INTRODUÇÃO

Na descrição microscópica para a supercondutividade metálica, a teoria BCS (BARDEEN, COOPER E SCHRIEFFER, 1957) diz que quando o sistema atinge uma temperatura crítica (T_c) ocorre uma mudança na estrutura eletrônica, tal que, parte dos elétrons saem do nível de Fermi e entram em um estado acoplado com os fônons da rede, formando os chamados Pares de Cooper (COOPER, 1956). A energia necessária para quebrar o Par de Cooper é o chamado *gap* supercondutor, que pode ser medido experimentalmente por meio de tunelamento de elétrons (GIAEVER, 1960). Essa teoria foi formulada inicialmente para supercondutores metálicos e ligas metálicas, inclusive prevendo uma temperatura crítica máxima em torno de 30K. A BCS traz uma forma de calcular a T_c em função do produto entre o acoplamento elétron-fônon (V) e a densidade eletrônica no nível de Fermi (N_0):

$$T_c = 1,14\omega_0 e^{-\frac{1}{N_0V}} \quad (1)$$

Apesar de muito utilizada, as variáveis desta equação não são fáceis de serem obtidas, seja teoricamente ou experimentalmente. Além disso, com a descoberta dos supercondutores High-Tc (BEDNORZ E MÜLLER, 1986; KAMIHARA *et al*, 2006), de temperatura crítica muito acima do previsto pela teoria BCS, esta equação não poderia ser aplicada em princípio. Assim, tornou-se necessário novas formulações para explicar o fenômeno em si e para o cálculo da T_c . Nesse sentido, são propostas diversas extensões e formulações alternativas a partir da teoria BCS, seja para o cálculo de supercondutores metálicos, ligas ou de outros tipos. Eliashberg (1960) utilizando a função Green como aproximação zero para o estado fundamental supercondutor, descreve uma teoria de perturbação que não considera a interação entre elétrons e fônons pequena. McMillan (1968), com uso da teoria de Eliashberg (1960), buscou calcular a temperatura crítica dos metais a partir de variáveis alternativas considerando o produto N_0V na Eq. 1 como dependente do pseudopotencial de Coulomb e da constante de acoplamento Elétron-Fônon [11]. Pauling (1968), utilizou a valência dos metais e a variação dos raios para o cálculo da T_c e obteve uma nova classificação dos supercondutores em dois grupos, respectivamente, os de crista ($N_0V > 0$) e os de calha ($N_0V < 0$). Para seu conjunto ele define três supercondutores com crista e quatro como calha, notando uma maioria calha (PAULING, 1968).

Desta forma é fundamental o estudo da natureza química dos supercondutores, pois a partir de seus átomos constituintes e suas interações é possível chegar a novas conclusões acerca do fenômeno (SIMON, 1997; GUI, LV E XIE, 2021). De Launay (1947) buscou correlacionar a temperatura de Debye dos metais com a supercondutividade, prevendo corretamente que Sc, Y e Sm não deveriam ser supercondutores e que Ce e Pa seriam. Buzea *et al* (2000), relaciona a T_c tanto dos metais quanto dos cupratos com a diferença de eletronegatividade dos elementos de sua composição. Segundo ela, supercondutores de baixa T_c , teriam valores de eletronegatividade em torno de 1,8, sendo este o caso dos metais. Já os supercondutores High-Tc teriam uma eletronegatividade média em torno de 2,5 (BUZEA *et al*, 2000). Podemos notar que em fuleretos a diferença de X entre o fulereno e o metal (Na, K, Rb, Cs) é em média 1,7, corretamente o caso de baixa T_c . Zhang e Cohen (1989) relacionam os raios orbitais s do pseudopotencial atômico e a

eletronegatividade de Pauling indicando o importante papel dos raios para a determinação estrutural. Partindo dessa ideia, Makino e Yoshimura (2012) usam raios pseudopotenciais ($Z/r(s)$), onde $r(s)$ é o raio pseudopotencial do elétron s e Z é o raio pseudopotencial de valência, seguindo a relação $(Z/r(s))^{1/2}$, obtendo os valores entre 1,3 e 2,3 para alguns supercondutores de metais de transição com ligações sp . Eles também estudam empiricamente a temperatura crítica supercondutora de vários materiais por parâmetros de elétrons de valência, como o raio pseudopotencial efetivo, $r(\text{eff})$, e a eletronegatividade orbital efetiva, $\chi(\text{eff}) = [N(v)/r(\text{eff})]^{1/2}$, onde $N(v)$ é o número de elétron efetivo. Seus resultados permitiram estimar o valor de T_c de cupratos e compostos de Fe empiricamente com base no raio pseudopotencial efetivo determinado pela hibridização assumida (sp^2d^2) (MAKINO E YOSHIMURA, 2014).

Em relação a valência, Matthias (1955) afirma que o número de elétrons de valência em um supercondutor afeta efetivamente a T_c e determina uma condição ótima para ocorrência da supercondutividade em compostos ricos em metais de transição com estruturas cristalinas simples ou ligas com valências entre 5 e 7 elétrons por átomo. Liu *et al* (2021), ao estudar ligas de alta entropia (HEA, do inglês High Entropy Alloys) do tipo Nb-Mo-Re-Ru-Rh mostram que HEAs com valores de concentração de elétrons de valência (VEC, do inglês Valence Electron Concentration) de 6,7-6,9 cristalizam em uma estrutura cúbica não centrossimétrica, enquanto as com valores de VEC de 7,1-7,25 adotam uma estrutura hexagonal centrossimétrica compacta (estrutura hcp) e que suas temperaturas críticas tendem a diminuir com o aumento de VEC.

Numa nova perspectiva *ab initio*, Tanaka (2006) relaciona o potencial elétron-fônon com sistemas metálicos com camada aberta e com camada fechada, verificando uma correlação direta entre o gap supercondutor e a diferença de energia eletrônica nos casos do Al, Pb, V, Nb, Sn, In e Hg. Já para os fuleretos de metais, conhecidos desde 1991 com o K_3C_{60} (HEBARD, *et al* 1991), Pauling (1991) descreve que a corrente elétrica é transportada pelo movimento de cargas positivas (buracos) através da rede de esferas C_{60} e os átomos de K em sítios octaédricos e que a supercondutividade seria favorecida pela localização das cargas negativas nos átomos de K tetraédricos e seu não envolvimento na ressonância da ligação de valência (PAULING, 1991). Hetfleisch *et al* (2015) correlaciona a T_c dos fuleretos (supercondutores de fulereno) do tipo M_3C_{60} com a energia de ionização dos metais alcalinos M que os compõe, indicando uma energia de ionização mínima para que o sistema seja supercondutor. Indica corretamente que a expansão da rede tende a elevar a T_c destes sistemas. Ainda para os fuleretos de metais, Da Silva, Bastos e Pavão (2020,2021) calculam o produto N_0V de duas formas alternativas. A primeira, usando o parâmetro de rede do cristal e as seguintes propriedades dos metais alcalinos: a primeira energia de excitação, a afinidade eletrônica, o potencial de ionização e o raio iônico (DA SILVA, BASTOS E PAVÃO, 2020). A segunda foi a partir de modelos de cluster usando o parâmetro de rede do cristal, o gap HOMO-LUMO do cristal, o volume do cristal e a energia de ionização dos três metais alcalinos (DA SILVA, BASTOS E PAVÃO, 2021). Em ambos os trabalhos eles fazem a previsão que a solvatação com H_2O elevaria a T_c do Cs_3C_{60} para 50K, um valor que definiria este fulereto como o recordista deste grupo.

O que motivou esta pesquisa foi a possibilidade de usar a Teoria do Orbital Molecular para a supercondutividade, inicialmente dos metais. Desta forma, buscamos utilizar a Teoria RVB associada a Teoria do Orbital Molecular (TOM), através da obtenção das valências metálicas a partir dos orbitais naturais calculados em modelos de cluster construídos diretamente dos dados cristalográficos dos metais (MATERIALS, 2022). Com este resultado e as variações de raio é possível calcular o produto N_0V (Eq. 1) e obter as temperaturas críticas. Essa metodologia foi aplicada todos os metais trabalhados por Pauling, Ítrio (Y), Zircônio (Zr), Nióbio (Nb), Molibdênio (Mo), Tecnécio (Tc), Rutênio (Ru) e Ródio (Rh) (PAULING, 1968).

METODOLOGIA

Na interpretação de Pauling da supercondutividade o movimento de elétrons causado pelos Pares de Cooper na estrutura cristalina provoca mudanças de carga nos átomos constituintes. A partir desta ideia ele calcula ρ em função da variação de raio entre o íon e o átomo neutro (ΔR^i , com $i = +$ para o cátion e $i = -$ para o ânion) e a valência média, $v_{av} = (2v_0 + v^+ + v^-)/4$, onde v_0 é a valência neutra, v^+ a valência positiva e v^- a valência negativa. Essa valência tem relação com a configuração eletrônica e o número de coordenação do metal (PAULING, 1938).

Pauling entende ΔR como um parâmetro associado ao potencial elétron-fônon, tipo oscilador harmônico, baseando-se na relação entre força de ligação química e variação da distância entre átomos. Na deformação, se a dependência da energia fosse linear, não haveria uma preferência. Contudo, como a dependência da energia é quadrática há uma menor energia na presença do fônon, assim, a diferença de cargas na rede permite que uma energia ideal para uma ressonância não sincronizada entre os átomos. Ele correlaciona a grandeza v_{av} com o potencial V , assumindo uma proporcionalidade entre ela e a constante de força da ligação química. Além disso, notadamente, as valências v^+ , v^- e v_0 representam possibilidades de variações na ocupação dos níveis de Fermi, influenciando na grandeza N_0 . Para o fator α , Pauling assume o valor de 120K, que seria expresso pelo produto de um coeficiente A , definido por ele como 0,3, pela média das temperaturas de Debye (θ) dos metais trabalhados por ele ($A\theta=120K$). Essa escolha permite que fique apenas ρ como variável no cálculo da T_c . A equação de Pauling para o cálculo da temperatura crítica depende basicamente de dois fatores, a valência média (v_{av}) e as variações de raio (ΔR^+ e ΔR^-). Ela é dada por:

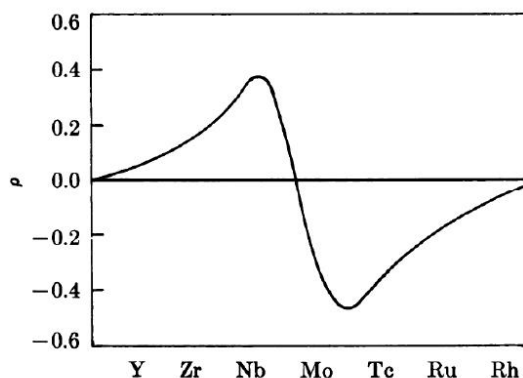
$$T_c = 120e^{-\frac{1}{|\rho|}} \quad (2)$$

onde $\rho = 0,36 * 0,25 * v_{av}^3 * (\Delta R^+ - \Delta R^-)$. O termo 0,36 é uma constante relacionada a cristalografia e tem sua unidade definida como $\text{\AA}^{-1}$, garantindo que ρ seja adimensional. O valor 0,25 se refere a porcentagem das cargas que participam da ressonância não sincronizada.

Além do cálculo da temperatura crítica, Pauling classifica os supercondutores em duas classes a partir do sinal de ρ : supercondutor de crista ($\rho > 0$; $\Delta R^+ > \Delta R^-$; $R^+ > R^-$) e supercondutor de calha ($\rho < 0$; $\Delta R^+ < \Delta R^-$; $R^+ < R^-$) (Figura 4). Os raios R^+ e R^- se referem aos sítios onde os átomos se encontram, podendo estes diminuir ou aumentar com o movimento eletrônico. Estes dois casos definem a região onde ocorre a maior concentração do metal no estado aniônico M^- , se na crista ou

na calha, assim, a maior densidade eletrônica no nível de Fermi. Em uma onda em seu estado natural as regiões de crista e de calha são simétricas, com a passagem da onda de fônon na rede a região de crista é comprimida e a de calha expandida. Com a transferência de elétrons na rede ocorre a formação localizada de íons, com a passagem do fônon no cristal, a fim de restaurar sua simetria, os íons maiores irão se concentrar mais nas cristas e os menores nas calhas (PAULING, 1968). No caso $\rho > 0$, temos que $\Delta R^+ > \Delta R^-$, então $R^- > R^+$ e assim a maior concentração eletrônica na crista. Notadamente, os supercondutores de crista terão $\nu^- > \nu^+$, ie, um maior número de elétrons disponíveis na valência devido ao ganho de elétrons. Neste caso a acomodação de mais carga negativa nos orbitais resulta em um raio maior que o sistema positivo perdendo elétrons. Para $\rho < 0$, os elétrons irão se localizar na calha pois como $\Delta R^- > \Delta R^+$, o íon de maior raio é o cátion, notadamente, os supercondutores de calha terão $\nu^+ > \nu^-$ ou $\nu^+ = \nu^-$ ou seja, a acomodação de mais carga negativa nos orbitais resulta em um sistema de raio menor raio que o de carga positiva.

Figura 1. Valores calculados de ρ para os elementos Y a Rh.



Fonte: Pauling (1968).

Para os supercondutores de crista, $\Delta R^+ > \Delta R^-$ ($R^- > R^+$) temos três casos possíveis para a desigualdade acima: ΔR^+ positivo e ΔR^- negativo, ΔR^+ e ΔR^- positivos e ΔR^+ e ΔR^- negativos.

Para o caso ΔR^+ positivo e ΔR^- negativo, temos que:

$$R^- > R_0 \text{ e } R^+ < R_0$$

Então, corretamente

$$R^- > R^+$$

Este caso deve ser o preferencial entre os metais, pois matematicamente é a forma mais natural desta desigualdade ser verdadeira.

Para o caso onde ΔR^+ positivo e ΔR^- também positivo, temos que:

$$R^- < R_0 \text{ e } R^+ < R_0$$

Como partimos de $\Delta R^+ > \Delta R^-$,

$$R^- > R^+$$

No caso em que ΔR^+ negativo e ΔR^- também negativo, temos que:

$$R^- > R_0 \text{ e } R^+ > R_0$$

Estamos partindo da premissa que $\Delta R^+ > \Delta R^-$, assim

$$R^- > R^+$$

O supercondutores de calha tem $\Delta R^- > \Delta R^+$ ($R^+ > R^-$), assim, teremos três casos possíveis: ΔR^- positivo e ΔR^+ negativo, ΔR^- e ΔR^+ negativos, ΔR^- e ΔR^+ positivos.

Para o caso ΔR^- positivo e ΔR^+ negativo, temos que:

$$R^- < R_0 \text{ e } R^+ > R_0$$

Então,

$$R^+ > R^-$$

Este caso deve ser o preferencial entre os metais, pois matematicamente é a forma mais natural desta desigualdade ser verdadeira.

Para o caso onde ΔR^- positivo e ΔR^+ também positivo, temos que:

$$R^- < R_0 \text{ e } R^+ < R_0$$

Como partimos de $\Delta R^- > \Delta R^+$,

$$R^+ > R^-$$

Nos casos em que ΔR^+ negativo e ΔR^- também negativo, temos que:

$$R^- > R \text{ e } R^+ > R$$

Estamos partindo da premissa que $\Delta R^- > \Delta R^+$, assim

$$R^+ > R^-$$

Pauling (1947) define um R_n de coordenação qualquer como:

$$R_n = R_1 - 0,3 \log \frac{\nu}{L} \quad (3)$$

Onde, R_1 é o raio de coordenação 1, ν a valência e L é a ligância do sistema. Para calcular a variação de raio entre R_n^0 e R_n^i utilizando a eq. 9, observe que,

$$R_n^0 - R_n^i = R_0 - 0,3 \log \frac{\nu_0}{L} - R^i + 0,3 \log \frac{\nu^i}{L} \quad (4)$$

Reorganizando os termos,

$$R_0 - R^i = R_n^0 - R_n^i + 0,3 \log \frac{\nu_0}{L} - 0,3 \log \frac{\nu^i}{L} \quad (5)$$

Fazendo $\Delta R^I = R_0 - R^I$ e $\Delta R_n^I = R_n^0 - R_n^I$, é possível obter,

$$\Delta R^i = \Delta R_{n^i} - 0,3 \log \frac{v_0}{L} + 0,3 \log \frac{v^i}{L} \quad (6)$$

Aplicando propriedades da função logarítmica, finalmente é obtido

$$\Delta R^i = -0,3 \log \frac{v^i}{v_0} + \Delta R_{n^i} \quad (7)$$

Note que, em última análise, ΔR^i sendo função da valência, evidencia sua relação com o potencial de interação elétron-fônon. Foram usados os mesmos valores de Pauling para os ΔR_{n^i} , sendo $\Delta R_{n^+} = -0,010\text{\AA}$ para ΔR^+ e $\Delta R_{n^-} = +0,010\text{\AA}$ para ΔR^- .

Pauling calcula as valências neutras, positivas e negativas dos metais a partir da análise dos orbitais de cada caso e faz considerações a respeito do comportamento deles. Para Pauling, no caso do Y (Ítrio) o valor esperado da valência neutra (v_0) seria a média da quantidade de elétrons de valência das duas distribuições eletrônicas possíveis $[\text{Kr}]d^1s^2$ e $[\text{Kr}]d^2s^1$. Contudo, ele assume a contribuição de 0,6 devido a um orbital extra, definindo assim uma valência de 2,6. Desde 1949, Pauling propõe a existência do orbital metálico em torno de 0,72 de um orbital. Com este conceito, ele passa a explicar muitas características dos metais, dos cristais e de moléculas, como a condutividade elétrica, a ressonância em compostos orgânicos, a supercondutividade e o magnetismo. A valência positiva (v^+) é resultado da valência neutra subtraída da contribuição de 0,6, $v^+ = 2,0$. A valência negativa (v^-) seria a soma da valência neutra com 0,6, assim $v^- = 3,2$. No caso do Zr, o valor esperado da valência neutra seria a média da quantidade de elétrons de valência das duas distribuições eletrônicas possíveis $[\text{Kr}]d^2s^2$ e $[\text{Kr}]d^3s^1$. Entretanto, Pauling assume a contribuição de 0,8 vinda do orbital extra, definindo $v_0 = 3,8$. A valência positiva é resultado da valência neutra subtraída da contribuição 0,8, $v^+ = 3,0$. A valência negativa seria a soma da valência neutra com 0,8, assim $v^- = 4,6$. Já para o Nb, o valor esperado da valência neutra seria a quantidade de elétrons de valência da distribuição eletrônica $[\text{Kr}]d^4s^1$. Pauling não assume contribuição do orbital metálico, assim $v_0 = 5,0$. A valência positiva é resultado da perda de um elétron, $v^+ = 4,0$. A valência negativa seria resultado do ganho de um elétron, assim $v^- = 6,0$. Pauling classifica estes três como supercondutores de crista (PAULING, 1968).

Os elementos Mo, Tc, Ru e Rh tem distribuições $[\text{Kr}]d^5s^1$ para Mo, $[\text{Kr}]d^5s^2$ para Tc $[\text{Kr}]d^7s^1$ para o Ru e $[\text{Kr}]d^8s^1$ para o Rh. Pauling admite que o orbital s (ou d, no caso do Tc) age como orbital extra e tem uma contribuição de 0,5 para estes quatro. Desta forma, ele obtém valências neutras de 5,5, 4,5, 3,5 e 2,5, respectivamente, por consequência do acréscimo na valência esperada. Para o Mo, tanto a valência positiva quanto a negativa seriam resultado da valência neutra subtraída da contribuição 0,5, $v^+ = 5,0$ e $v^- = 5,0$. Já para Tc, Ru e Rh, a valência positiva é resultado da valência neutra subtraída da contribuição 0,5 e a valência negativa seria a soma da valência neutra com 0,5. Todos os quatro foram classificados como supercondutores de calha pelos como consequência do comportamento de suas valências (PAULING, 1968). A tabela 1 mostra os modelos e resultado obtidos por Pauling (1968) a partir destas considerações.

Tabela 1. Metais, sua distribuição eletrônica e os modelos usados por Pauling para o cálculo das valências e os valores de ρ e Tc calculados, assim como as temperaturas críticas da época.

epoca.													
	Y		Zr		Nb		Mo			Tc		Ru	Rh
	d ¹ s ² , d ² s		d ² s ² , d ³ s ¹		d ⁴ s ¹		d ⁵ s ¹			d ⁵ s ²		d ⁷ s ¹	d ⁸ s ¹
ν^+	$\nu_0 - 0,6$	2,0	$\nu_0 - 0,8$	3,0	$\nu_0 - 1$	4,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 + 0,5$	5,0	4,0	3,0	
ν_0	2,6		3,8			5,0		5,5		4,5	3,5	2,5	
ν^-	$\nu_0 + 0,6$	3,2	$\nu_0 + 0,8$	4,6	$\nu_0 + 1$	6,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 - 0,5$	4,0	3,0	2,0	
ν_{av}	2,6		3,8			5,0		5,25		4,5	3,5	2,5	
ΔR^+	0,024		0,021			0,019		0,003		-0,024	-0,027	-0,034	
ΔR^-	-0,017		-0,015			-0,014		0,023		0,025	0,030	0,039	
ρ Calc.	0,065		0,178			0,371		-0,269		-0,402	-0,220	-0,103	
Tc Calc. [°K]	1,0x10 ⁻⁴		0,44			8,12		2,92		9,98	1,21	0,007	
Tc Exp. [°K]	<0,07		0,56			9,10		0,72		10,00	0,49	<0,09	

Fonte: Adaptado de Pauling (1968).

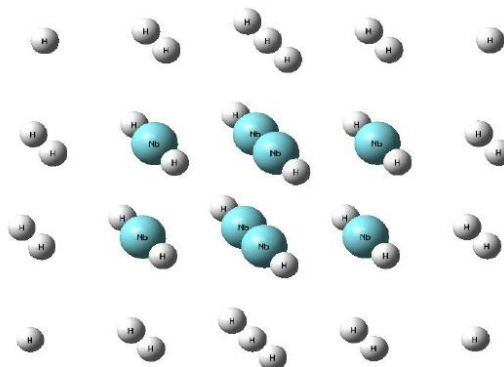
Observe que os valores de temperatura crítica obtidos por Pauling para cada metal estão em boa concordância com os dados experimentais que haviam na época da publicação do seu artigo (1968). A partir das considerações e descrições de Pauling, foram criados modelos que buscaram inicialmente reproduzir estes valores.

Modelos de Cluster dos Metais

A aplicação da TOM se deu a partir de cálculos de estrutura eletrônica em nível HF/LanL1MB através de modelos de cluster (figura 5) construídos dos dados cristalográficos (MATERIALS, 2022). Estes modelos de cluster buscaram representar a simetria e a estequiometria do cristal. A hidrogenação minimizou a perda de valência e outros problemas de borda causados pela finitude do modelo.

No caso do Nb, os dados cristalográficos obtidos do Material Project (MATERIALS, 2022), foram escolhidos entre três arquivos do tipo cif (crystallographic information file) por seu grupo espacial adequado (Im-3m). Estes arquivos são construídos baseados em difrações de raio X feitas nos cristais. O parâmetro de rede do arquivo escolhido é de 2,876 Å. Os NAO e AO são semelhantes e não devem ser afetados pelo tamanho cluster, enquanto propriedades locais, mesmo que em propriedades de efeitos coletivos o tamanho seja mais importante.

Figura 5. Cluster do átomo Nb, grupo espacial Im-3m, utilizada para reprodução dos cálculos computacionais.



Fonte: O autor.

Os sete metais trabalhados apresentam três tipos de simetria, com geometria tal que é possível escolher semelhantes modelos de cluster. São elas, grupo P63/mmc, estrutura Hexagonal Fechada (Y, Zr, Tc, Ru), grupo Im-3m, estrutura Cúbica de Corpo Centrado (Nb, Mo) e grupo Fm-3m, estrutura Cúbica (Rh). Com isto acreditamos dar homogeneidade relativa a possíveis efeitos sobre a valência.

Teoria dos Orbitais Moleculares e Teoria RVB

A TOM se baseia na mistura dos orbitais atômicos dos átomos constituintes, formando uma distribuição heterogênea e não inteira dos elétrons nos centros do sistema. A priori, não é possível falar em localização eletrônica, muito menos em cargas ou valências inteiras nos respectivos centros. A teoria RVB de Pauling funciona como uma extensão da teoria de Lewis (LEWIS, 1916), na qual as estruturas de ressonância são resultado da transferência eletrônica ao longo da molécula. Para os metais, ele atribui a existência de três cargas formais consequentes do movimento eletrônico, assumindo a existência de orbitais de valências não inteiras. A Teoria do Orbital Molecular tem por consequência direta a existência de valências não inteiras. Usando os orbitais naturais resultantes dos cálculos usando TOM é possível estabelecer uma correlação com as valências de Pauling.

Para os metais de transição a formação dos orbitais naturais atômicos (NAO) considera a mistura d , s e p destes átomos para obtenção de v_0 , v^+ e v^- . Para a interpretação dos orbitais moleculares, será feita uma média dos valores obtidos para cada átomo da cluster e suas ocupações serão definidas do seguinte modo: para os metais de transição, sempre que os orbitais naturais d , os mais importantes nesses casos, apresentarem valores maiores que um para o valor médio das ocupações de cada átomo da cluster, a ocupação efetiva será a diferença entre esse valor e o excedente (o_d). Para os orbitais naturais s (o_s) será o valor médio das ocupações de cada átomo da cluster, e para os p a ocupação será uma média das médias dos três orbitais naturais gerados (o_{pm}).

Para os não metais de transição, onde o orbital natural d não será relevante e a ocupação dos orbitais naturais s e p seguirão as mesmas ideias dos metais de transição.

Para os valores de v^+ e v^- foi utilizado como base o comportamento descrito por Pauling para cada caso e para a expansão foi considerado que todos os casos que tivessem tendências próximas deveriam se comportar da mesma forma, mesmo com distribuições distintas. Em sua proposta, Pauling propõe cinco maneiras de cálculo do conjunto v_0 , v^+ e v^- para os sete supercondutores estudados por ele, aqui, para os trinta e seis elementos estudados, dezoito maneiras de cálculo para o conjunto de valências foram definidas.

Métodos Computacionais

Método Hartree-Fock-Roothaan

O método Hartree-Fock-Roothaan (HF) tem como base buscar uma solução aproximada para o estado fundamental de uma molécula dentro da teoria dos orbitais moleculares. Nele, os orbitais atômicos que darão origem aos orbitais moleculares, serão tratados a partir da teoria do campo médio, em que cada elétron interage individualmente com um campo devido aos demais elétrons e o núcleo (ROOTHAAN, 1951). Ele considera inicialmente como função de onda solução da equação de Schrödinger (eq. 11) estacionária um determinante de Slater.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (8)$$

Onde ψ é a função de onda solução da Equação Diferencial Parcial (EDOP), ∇^2 é o operador laplaciano aplicado a função ψ , $\hbar$ é a constante de Planck h dividida por 2π , m é a massa da partícula, V é o operador de energia potencial do sistema e E é o autovalor da EDO, correspondente a energia total do sistema (SCHRÖDINGER, 1926).

Atualmente as funções utilizadas previamente em um cálculo HF são combinações lineares de funções gaussianas, que matematicamente conseguem descrever de forma satisfatória aspectos da função de onda solução como a periodicidade, o cuspide, diferenciabilidade e paridade. Para um sistema de camadas fechadas, a energia da parte eletrônica é dada pela expressão:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (9)$$

Onde, J_{ij} , K_{ij} são integrais de Coulomb e de troca, e H_i são os valores dos elementos de matriz de um elétron.. O princípio variacional garante que mesmo obtendo a menor energia E possível com o método HFR, sempre estaremos acima da energia E exata. Tão melhor será a função de onda quanto menor seu respectivo autovalor E .

Função de base LanL1MB

Em sistemas com uma grande quantidade de elétrons, o cálculo da função de onda de todos necessita de um alto custo computacional. O método ECP (Effective Core Potencial) pode ser uma

alternativa viável. No ECP os elétrons das camadas internas formam um caroço. A LanL1MB (HAY E WADT, 1984a, 1984b, 1985) define os orbitais de valência para $l = 0, 1, \dots, L$, onde L é o maior número quântico do momento angular orbital do caroço. Um potencial numérico efetivo do caroço U_l é definido para cada l e o potencial total é dado por:

$$U(r) = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} (U_l(r) - U_L(r)) \hat{P}_l \quad (10)$$

onde $\hat{P}_l$ é o operador de projeção do caroço.

Além de tornar o tempo de cálculo menor, é notável que esta função de base vem sendo amplamente utilizada ao longo dos anos em trabalhos que estudam a supercondutividade e propriedades relacionadas com o fenômeno através de modelos de Cluster (ROCHA E PAVAO, 2004; BASTOS, COSTA E PAVAO, 2010; DUBOIS ET AL, 2015; COSTA, BASTOS E PAVAO, 2016; DA SILVA, BASTOS E PAVAO, 2020).

RESULTADOS

No programa *Gaussian* (FRISCH *et al*, 2004), a seguinte linha de comando foi usada para realizar nossos cálculos dos modelos de cluster: `%mem=1GB` que define 1 gigabyte de memória RAM dedicada ao cálculo, já que se trata de um sistema relativamente grande; `scf=(qc,maxcycle=8000)`, que se trata da convergência de campo auto consistente (SCF, do inglês Self-Consistent Field) (KUDIN, SCUSERIA e CANCEs, 2002), um método de convergência para obtenção da energia mínima do sistema. O `qc` solicita o uso de um procedimento SCF quadraticamente convergente, que por padrão, isso envolve pesquisas lineares quando longe da convergência e passos de Newton-Raphson quando próximos (a menos que a energia suba). Este método é mais lento do que o SCF normal, mas é mais confiável (BACSKAY, 1981). `Maxcycle`, define o número máximo de Ciclos SCF permitidos, que por conta do tamanho do sistema, 8000 ciclos foram definidos para certificar a convergência; e por último, o comando `pop=(nbo,full)`, que controla a impressão de orbitais moleculares e vários tipos de análise de população e atribuições de carga atômica. Sem dúvida o comando mais importante para nosso trabalho. O `full` imprime todos os orbitais. E por fim, o `nbo` solicita uma análise dos orbitais de ligações naturais (FOSTER E WEINHOLD, 1980; REED, WEINSTOCK E WEINHOLD, 1985).

O trabalho de Pauling (1968), recente na época da BCS, trouxe uma luz de características estruturais e eletrônicas locais, como variação de raio iônico e valência atômica. Em um cenário pouco descritivo como a supercondutividade, este trabalho é um marco no estudo dos supercondutores, levando em conta aspectos da física química que servem até hoje a diversas áreas, tanto da química quanto da física. A correlação feita por Pauling entre potencial de interação elétron-fônon e densidade eletrônica no nível de Fermi com valências de átomos no cristal e suas variações de raio devido a transferência eletrônica e a passagem do fônon na rede resultou numa identificação

local da supercondutividade. Ainda que não seja a completa explicação do fenômeno físico em si, além de indicar variáveis que devem ser importantes, sua proposta mostra-se consistente.

Para Pauling, a valência neutra do Y seria 2,6, a média da quantidade de elétrons de valência das duas distribuições eletrônicas possíveis $[Kr]d^1s^2$ e $[Kr]d^2s^1$, com $v^+ = 2,0$ e $v^- = 3,2$. Por meio das ocupações dos orbitais naturais estimou-se para o cristal valores próximos, com $v_0 = 2,61$, $v^+ = 1,93$ e $v^- = 3,30$. O valor da T_c calculada para as valências de Pauling foi de $1,0 \times 10^{-4}K$. Com os valores de valência no cristal obtidas neste trabalho, o valor calculado foi de $4,6 \times 10^{-4}K$. O Y apresenta uma T_c entre 1,5 e 3K para pressões acima de 110kbar (WITTIG, 1970), mas uma vez que o Y só é supercondutor sob pressão, um valor calculado que tende a zero é coerente. No caso do Zr, a valência neutra seria 3,8, a média da quantidade de elétrons de valência das duas distribuições eletrônicas possíveis $[Kr]d^2s^2$ e $[Kr]d^3s^1$, com $v^+ = 3,0$ e $v^- = 4,6$. As valências obtidas da ocupação dos orbitais naturais para ele foram $v_0 = 3,81$, $v^+ = 3,01$ e $v^- = 4,61$. Pauling obtém uma T_c de 0,44K, aqui se calcula 0,42K e a experimental de 0,56K.

O estado normal do Nb mostra cinco elétrons desemparelhados que podem formar 5 ligações, Pauling indica que a valência neutra do Nb deve ser 5,0, assumindo a distribuição $[Kr]d^4s^1$. Com isso ele calcula uma T_c de 8,12K e a T_c experimental é de 9,25K. Neste trabalho, como foi usada a TOM, é possível quantificar melhor a contribuição do orbital metálico. No cristal, Nb teria $v_0 = 5,19$. Pauling indica que $v^+ = 4,0$ devido a perda de um elétron e $v^- = 6,0$ devido ao ganho. Entretanto, para o cristal se obtém $v^+ = 4,19$ e $v^- = 6,19$. Com isso foi obtido uma T_c calculada de 9,10K para o Nb.

Para os elementos Mo, Tc, Ru e Rh, que tem distribuições $[Kr]d^5s^1$ para Mo, $[Kr]d^6s^2$ para Tc, $[Kr]d^7s^1$ para Ru e $[Kr]d^8s^1$ para Rh, Pauling admite que o orbital s (ou d, no caso do Tc) age como orbital extra e tem uma contribuição de 0,5 para estes quatro. Desta forma, ele obtém valências neutras de 5,5, 4,5, 3,5 e 2,5, respectivamente. Para as valências iônicas ele define $v^+ = v^- = 5,0$ para Mo com T_c Calc. = 2,92K (T_c Exp. = 0,915), $v^+ = 5,0$ e $v^- = 4,0$, para Tc com T_c Calc. = 9,98K (T_c Exp. = 7,8K), $v^+ = 4,0$ e $v^- = 3,0$ para Ru com T_c Calc. = 1,21 (T_c Exp. = 0,49), e finalmente, $v^+ = 3,0$ e $v^- = 2,0$ para Rh com T_c Calc. = 0,007 (T_c Exp. = 0,0003). Nos cálculos feitos nos cristais foram encontrados valores próximos com uma correção média de 0,23 na valência neutra. No caso do Mo, foi obtido $v_0 = 5,27$ com $v^+ = v^- = 4,72$, e T_c Calc. de 1,40K. Para Tc $v_0 = 4,43$ com $v^+ = 4,88$ e $v^- = 3,80$, e T_c Calc. 9,09K. Já para o Ru, $v_0 = 3,26$ com $v^+ = 3,79$ e $v^- = 2,74$ e T_c Calc. de 0,70K. Finalmente, para o Rh, $v_0 = 2,76$ com $v^+ = 3,79$ e $v^- = 3,20$ e T_c Calc. de 0,03K.

A tabela 2 mostra as valências neutras (v_0), positivas (v^+) e negativas (v^-), as variações de raio positivo (ΔR^+) e negativo (ΔR^-), das ocupações dos orbitais naturais s (o_s), p (o_p) e d (o_d), as distribuições eletrônicas (SANSONETTI E MARTIN, 2005), T_c calculadas pelos modelos e as respectivas T_c s experimentais (HAYNES, BRUNO E LIDE, 2016).

Tabela 2. Valores das valências, variações de raio, ocupações dos orbitais naturais, ρ , temperaturas críticas calculadas (T_c Calc.) e a temperatura crítica experimental (T_c Exp.) para os casos de Pauling.

	Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh
RVB	d^1s^2, d^2s^1		d^2s^2, d^3s^1		d^4s^1		d^5s^1		d^5s^2		d^7s^1		d^8s^1
ν^+	$\nu_0 - 0,6$	2,0	$\nu_0 - 0,8$	3,0	$\nu_0 - 1$	4,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 + 0,5$	5,0	$\nu_0 + 0,5$	4,0	3,0
ν_0	$\alpha_d + 0,6$	2,6	$\alpha_d + 0,8$	3,8	$\alpha_s + \alpha_d$	5,0	$\alpha_s + \alpha_d - 0,5$	5,5	$\alpha_d - 0,5$	4,5	$\alpha_s + \alpha_d - 0,5$	3,5	2,5
ν^-	$\nu_0 + 0,6$	3,2	$\nu_0 + 0,8$	4,6	$\nu_0 + 1$	6,0	$\nu_0 - 0,5$	5,0	$\nu_0 - 0,5$	4,0	$\nu_0 - 0,5$	3,0	2,0
TOM	$d^{1,25} s^{0,68} p^{2,05}$		$d^{2,46} s^{0,65} p^{2,10}$		$d^{3,68} s^{0,51} p^{2,13}$		$d^{4,09} s^{0,55} p^{1,91}$		$d^{3,80} s^{0,54} p^{2,20}$		$d^{2,05} s^{0,52} p^{2,07}$		$d^{1,76} s^{0,45} p^{1,67}$
ν^+	$\nu_0 - \alpha_s$	1,93	$\nu_0 - 0,8$	3,01	$\nu_0 - I$	4,19	$\nu_0 - \alpha_s$	4,72	$\nu_0 + \alpha_s$	4,88	$\nu_0 + \alpha_s$	3,79	3,20
ν_0	$\alpha_s + \alpha_{pm} + \alpha_d$	2,61	$\alpha_s + \alpha_{pm} + \alpha_d$	3,81	$\alpha_s + \alpha_d + 1$	5,19	$\alpha_s + \alpha_{pm} + \alpha_d$	5,27	$\alpha_s + \alpha_d$	4,34	$\alpha_s + \alpha_{pm} + \alpha_d$	3,26	2,76
ν^-	$\nu_0 + \alpha_s$	3,30	$\nu_0 + 0,8$	4,61	$\nu_0 + I$	6,19	$\nu_0 - \alpha_s$	4,72	$\nu_0 - \alpha_s$	3,80	$\nu_0 - \alpha_s$	2,74	2,31
ν_{av}	2,61		3,81		5,19		5,00		4,34		3,26		2,76
α_s	0,683		0,649		0,511		0,550		0,541		0,523		0,445
α_{pm}	0,684		0,701		0,711		0,637		0,674		0,689		0,556
α_d	1,251		2,457		3,675		4,087		3,799		2,052		1,758
ΔR^+	0,029		0,021		0,018		0,004		-0,025		-0,029		-0,029
ΔR^-	-0,020		-0,015		-0,013		0,024		0,027		0,033		0,033
ρ Calc.	0,080		0,170		0,388		-0,225		-0,416		-0,194		-0,118
T_c Calc. [°K]	$4,6 \times 10^{-4}$		0,42		9,10		1,400		9,09		0,70		0,0300
T_c Exp.* [°K]	0,0000		0,61		9,25		0,915		7,80		0,49		0,0003

*Haynes, Bruno e Lide (2016).

Fonte: O autor.

Note que as ocupações dos orbitais naturais s tendem a valores muito próximas dos que Pauling define, sendo para os elementos de Mo a Rh em torno de 0,5, meio orbital, assim como era esperado. Para a média dos orbitais naturais p , os valores obtidos estão próximos a 0,7, um número observado por Pauling (PAULING, 1947, 1960). Em todos os casos, as temperaturas críticas (Tcs) calculadas foram próximas das de Pauling e consequentemente das experimentais. As valências médias obtidas também foram todas próximas das obtidas Pauling (PAULING, 1968). Para Nb, Mo e Ru, as correções nas valências médias resultaram em valores de Tcs mais próximas das experimentais.

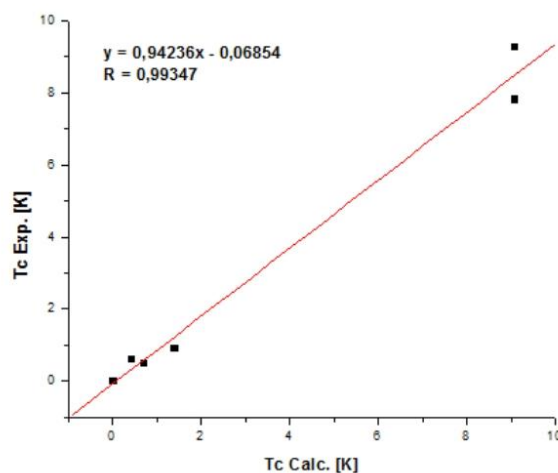
Temperatura crítica experimental e temperatura crítica calculada

Para comprovar estatisticamente a boa previsibilidade do modelo, um ajuste linear foi feito com as T_c s calculadas e experimentais numa equação de forma,

$$y = ax + b \quad (11)$$

Onde a proximidade de a com 1, e de b com 0, define o quanto os resultados obtidos corroboram com a realidade. A figura 5 mostra o gráfico de dispersão e a reta do ajuste obtida.

Figura 6. Ajuste linear das Temperaturas críticas experimentais e teóricas.



Fonte: O autor.

O comportamento quase linear na distribuição dos pontos na figura 6, denota a dependência quase linear entre os valores de temperaturas críticas calculadas e experimentais. A equação 12 representa a expressão resultante do ajuste linear.

$$T_{cExp.} = 0,94236(T_{cCalc.}) - 0,06854 \quad (12)$$

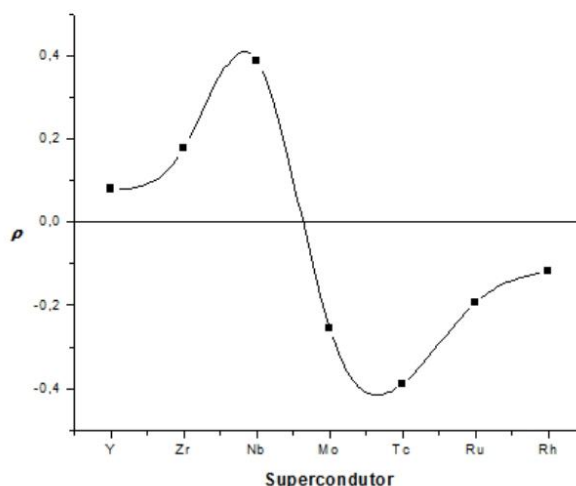
O valor de b (-0,06854), ser próximo a zero, o de a (0,94236) estar próximo a um, assim como o alto valor de R (0,99), e a dispersão dos pontos em relação a reta, evidenciam que nossos resultados foram coerentes com os dados experimentais, comprovando a eficiência da metodologia proposta.

Classificação Crista e Calha

Supercondutores de crista são aqueles em que a maior concentração do M^- , ou seja, da carga negativa, está na crista. Nestas condições $\Delta R^+ > \Delta R^-$. Como consequência disso, o ρ para estes casos é sempre positivo. Outra consequência dessa desigualdade é que $R^- > R^+$ para que ela seja verdade. Já para os supercondutores de calha, a maior concentração da carga negativa está na calha. Com isso, $\Delta R^- > \Delta R^+$ e ρ sempre negativo. Nos casos calha, $R^+ > R^-$.

Foi possível classificar todos os supercondutores estudados em crista ($\rho > 0$; $\Delta R^+ > \Delta R^-$) e calha ($\rho < 0$; $\Delta R^- > \Delta R^+$), como Pauling (1968). A figura 7 mostra como se dá essa divisão entre crista e calha para os metais estudados.

Figura 7. Supercondutores de Crista ($\rho > 0$) e Supercondutores de Calha ($\rho < 0$).



Fonte: O autor.

Note que para os metais de transição supercondutores, a preferência da localização dos pares de Cooper, se dá da seguinte forma: O par de Cooper se localiza em regiões de crista ($\rho > 0$), para $d^{<5}$ (Y, Nb, Zr). Em casos em que $d^{=5}$ (Mo, Tc) e $d^{>5}$ (Ru, Rh), o par de Cooper se localiza em regiões de calha ($\rho < 0$).

CONCLUSÃO

Foi possível correlacionar a TOM (Teoria do Orbital Molecular) com a teoria RVB (Resonating Valency Bond) com para o estudo da supercondutividade de metais. Foi obtida uma equivalência entre nossos resultados para as valências metálicas, as variações de raio e as temperaturas críticas dos supercondutores e os obtidos por Pauling para os metais Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru e Rh. Classificamos os metais em crista e calha com temperaturas críticas calculadas próximas as experimentais, onde um ajuste linear deu como coeficiente 0,99, considerado um excelente resultado.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE). Nós também agradecemos ao Professor Hoffmann, que gentilmente recomendou algumas leituras sobre o acoplamento elétron-fônon.

REFERÊNCIAS

- BACSKAY, G. B., "A Quadratically Convergent Hartree-Fock (QC-SCF) Method. Application to Closed Systems", *Chem. Phys.*, 61 1981.
- BASTOS, C. C., COSTA, M. B. S., PAVÃO, A. C. Resonating valence-bond mechanism for the superconductivity in K₃C₆₀. *International Journal of Quantum Chemistry*, n/a–n/a, 2010.
- BARDEEN, J., COOPER, L. N., SCHRIEFFER, J. R., Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.* 108, 1175, 1957.
- BEDNORZ, J. G., MÜLLER, K. A. Possible High-T_c Superconductivity In The Ba-La-Cu-O System. *Z. Phys. B – Condensed Matter*, 64, 189, 1986.
- BUZEA, C., YAMASHITA, T. Correlation between electronegativity and superconductivity. *Physica B: Condensed Matter*, 281-282, 951–952, 2000.
- COOPER, L.N., Bound electron pairs in a degenerate fermi gas, *Phys. Rev.* 104, 1189–1190, 1956.
- COSTA, M. B. S., BASTOS, C. C., PAVÃO, A. C. Electron Transfer in Cuprates, Prictides, and Metallic Superconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(7), 1723–1730, 2016.
- DA SILVA, R. C., BASTOS, C. C., PAVÃO, A. C. High-T_c fullerenes, *Physica C: Superconductivity and its applications*, 2019.
- DA SILVA, R. C., BASTOS, C. C., PAVÃO, A. C. Intercalation of small molecules in alkali metal fullerenes superconductors. *Theor. Chem. Acc.* 139, 79, 2020.
- DE LAUNAY, J., DOLECEK, R. L., Superconductivity and the Debye Characteristic Temperature. *Physical Review*, 72 (2), 141–143, 1947.
- DUBOIS, T. C., CYSTER, M. J., OPLETAL, G., RUSSO, S. P., COLE, J. H. Constructing ab initio models of ultra-thin Al–AlO_x–Al barriers. *Molecular Simulation*, 42(6-7), 542–548, 2015.
- ELIASBERG, G. M., Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Phys. JETP* 11, 1960.
- FOSTER, J. P. WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980.
- GAUSSIAN 03, RevisionD.01, FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., MONTGOMERY, J. A. VREVEN, JR., T. KUDIN, K. N., BURANT, J. C., MILLAM, J. M., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J. E., HRATCHIAN, H. P., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., AYALA, P. Y., MOROKUMA, K., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., ZAKRZEWSKI, V. G., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., STRAIN, M. C., FARKAS, O., MALICK, D. K., RABUCK, A. D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CUI, Q., BABOUL, A. G., CLIFFORD, S., CIOŚLOWSKI, J., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., GONZALEZ, C., POPL, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- GIAEVER, I. Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling. *Physical Review Letters*, 5(4), 147–148, 1960.
- GUI, X., LV, B., XIE, W. Chemistry in Superconductors. *Chemical Reviews*, 121(5), 2966–2991, 2021.

- HAY, P. J., WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 270–283, 1984a.
- HAY, P. J., WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 270–283, 1984a.
- Hay, P. J., Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 284–293, 1984b.
- HAY, P. J., WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 299–310, 1985.
- HAYNES, W. M., BRUNO, T. J., LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 97. ed. 2016.
- HEBARD, A. F., ROSSEINSKY, M. J., HADDON, R. C., MURPHY, D. W., GLARUM, S. H., PALSTRA, T. T. M., KORTAN, A. R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀. *Nature*, 350(6319), 600–601, 1991.
- HETFLEISCH, F., STEPPER, M., ROESER, H.P., BOHR, A., LOPEZ, J. S., MASHMOOL, M., ROTH, S., A Correlation between Ionization Energies and Critical Temperatures in Superconducting A₃C₆₀ Fullerenes. *Physica C*, 513:1–3, 2015.
- KAMIHARA, Y., HIRAMATSU, H., HIRANO, M., KAWAMURA, R., YANAGI, H., KAMIYA, T., HOSONO, H. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *Journal Of The American Chemical Society*, 128(31), 10012–10013, 2006.
- KUDIN, K. N., SCUSERIA, G. E. CANCEÈ, E. A Black-Box Self-Consistent Field Convergence Algorithm: One Step Closer. *J. Chem. Phys.*, 116, 2002.
- LEWIS, G. N. The Atom and the Molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 38(4), 762–785, 1916.
- LIU, B., WU, J., CUI, Y., ZHU, Q., XIAO, G., WU, S., GUANG-HAN CAO, ZHI REN. Structural evolution and superconductivity tuned by valence electron concentration in the Nb-Mo-Re-Ru-Rh high-entropy alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 85, 11-17, 2021.
- MAKINO, Y., YOSHIMURA, K. Understanding of Superconductivity in Elemental Substances by Pseudopotential Radii. *Journal of Physics: Conference Series*, 344, 012021, 2012.
- MAKINO, Y., YOSHIMURA, K. Empirical understanding of superconducting critical temperature based on valence electron parameters. *Physica C: Superconductivity*, 499, 24–35, 2014.
- MATERIALS PROJECT. Disponível em <<https://materialsproject.org/>> acesso em 28 abr. 2022.
- MATTHIAS, B. T., Empirical Relation between Superconductivity and the Number of Valence Electrons per Atom. *Phys. Rev.* 97, 74, 1955.
- MCMILLAN, W. L., Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Physical Review*, 167:331- 344, 1968.
- PAULING, L. The Nature of the Interatomic Forces in Metals. *Phys. Rev.*, 54, 899, 1938
- PAULING, L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals. *Journal of the American Chemical Society*, 69(3), 542–553, 1947.
- PAULING, L., The Metallic State. *Nature* 161, 1019, 1948.
- PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press: Ithaca, NY), 3rd Ed, p. 172, 1960.

PAULING L., The resonating-valence-bond theory of superconductivity. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 60, 59, 1968.

PAULING, L. The structure of K₃C₆₀ and the mechanism of superconductivity. *Proceedings of the National Academy Sciences. USA* 88:9208-9209, 1991.

REED, A. E., WEINSTOCK, R. B, WEINHOLD, F., "Natural-population analysis," *J. Chem. Phys.*, 83, 1985.

ROCHA, J. A. M. R., PAVÃO, A. C. Molecular orbital analysis of oxygen vacancy in YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 411(3-4), 148–151, 2004.

ROOTHAAN, C. C. J., *New Developments In Molecular Orbital Theory. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, 1951.

SANSONETTI, J. E., MARTIN, W. C. *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34(4), 1559–2259, 2005.

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen Der Physik*, 384(4), 361–376, . 1926.

SIMON, A. Superconductivity and Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 1788–1806, 1997.

TANAKA, J., Ab initio quantum chemical calculation of the pair potentials of super-conductors. *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, 445-448, 150–153, 2006.

WITTIG, J. Pressure-Induced Superconductivity in Cesium and Yttrium. *Physical Review Letters*, 24(15), 812–815, 1970.

ZHANG, S. B., COHEN, M. L. Determination of AB crystal structures from atomic properties. *Phys. Rev.* 39 1077-1080, 1989.