

Supercondutividade: um século de desafios e *superação*

(*Superconductivity: a century of challenges and overcoming*)

Marconi B.S. Costa¹ e Antonio C. Pavão

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

Recebido em 12/9/2011; Aceito em 24/1/2012; Publicado em 20/4/2012

Um século após a descoberta deste fascinante fenômeno, a supercondutividade continua sendo um campo de pesquisa atual e vem contribuindo de modo significativo para o desenvolvimento científico e tecnológico. Apesar de muitos desafios terem sido superados ao longo destes anos, dois permanecem notavelmente destacados: a) o desenvolvimento de uma teoria microscópica *ab initio* (de primeiros princípios) que seja capaz de explicar a supercondutividade em qualquer intervalo de temperatura e b) a obtenção de um material que seja supercondutor a temperatura ambiente ou em temperatura maior que a ambiente. Depois de 5 prêmios Nobel em Física terem sido concedidos a pesquisadores desta área, é possível conjecturar que mais serão entregues aos que superarem os desafios destacados acima. Apresentamos uma sucinta discussão concernente aos principais acontecimentos relacionados à supercondutividade: sua descoberta, os materiais, as teorias propostas, os protagonistas e os avanços tecnológicos. Em um universo ocupado quase que exclusivamente por físicos teóricos e experimentais, destacamos a pouco conhecida contribuição do físico-químico americano Linus Pauling, que propôs um modelo simples e eficiente para a descrição da supercondutividade baseado em sua teoria da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes (RVB). Estes importantes aspectos são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: supercondutividade, avanço científico e tecnológico, história da física.

One after century the discovery of this fascinating phenomenon, the superconductivity remains a current field of research and has significantly contributed to the scientific and technological development. Although many challenges have been overcome through the years, two remain remarkably highlighted: a) the development of a microscopic theory *ab initio* (first principles) that is able to explain superconductivity in any temperature range and b) the production of a material that is superconducting at room temperature or at higher temperatures than the room. After five Nobel Prizes in Physics have been awarded to researchers in this area, it is possible to conjecture that more will be delivered to those who overcome the challenges above outlined. We present a brief discussion regarding the main events related to superconductivity: its discovery, materials, proposed theories, protagonists and technological advances. In a universe occupied almost exclusively by theoretical and experimental physicists, we highlight the contribution little known of the American physical chemist Linus Pauling, who proposed a simple and effective model for the description of superconductivity based on his unsynchronized-resonating-covalent-bond theory (RVB). These important aspects are presented and discussed.

Keywords: superconductivity, scientific and technological advance, history of physics.

1. Introdução

Em 2011, a física comemorou aniversário de 100 anos de um dos fenômenos mais intrigantes já descobertos: a supercondutividade. Mesmo depois de um século, este curioso fenômeno continua a despertar o interesse de vários pesquisadores. Considerado um evento quântico que se manifesta em escala macroscópica, a supercondutividade ainda é um campo de pesquisa atual que têm contribuído para o desenvolvimento científico e tecnológico. Neste cenário, alguns desafios ainda não foram superados, tais como: uma teoria unificada capaz de explicar sua ocorrência para diferentes tipos de

materiais em qualquer intervalo de temperatura crítica (T_C) e a obtenção de um material que seja supercondutor em temperatura ambiente ou maior. As pesquisas atuais concentram-se em grande parte na descrição da dinâmica de vórtices (um aspecto extremamente relevante em aplicações). Já em relação aos novos materiais supercondutores recentemente descobertos, eles ainda não superaram a temperatura crítica dos cupratos, os quais prosseguem como campeões da T_C . Do ponto de vista teórico, nenhum avanço significativo recente pode ser equiparado ao advindo da teoria BCS, uma das mais admiráveis teorias do estado sólido. A despeito de tudo, aplicações da supercondutividade em medicina,

¹E-mail: marconi.costa@ufpe.br.

indústria e pesquisas avançadas vêm sendo realizada com sucesso e a produtividade neste ramo é intensa. Um indicativo do quanto o campo da supercondutividade é produtivo pode ser visto no número de prêmios Nobel em Física que foram outorgados até o momento: cinco. Provavelmente outros serão dados em reconhecimento às futuras descobertas que certamente virão. Este trabalho descreve a evolução histórica da supercondutividade desde sua descoberta até os dias atuais e acrescenta como tópico para discussão a desconhecida contribuição de Linus Pauling: a teoria da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes (RVB).

2. A descoberta da supercondutividade

Há 100 anos, em 1911, na universidade de Leiden (Holanda), Heike Kamerlingh Onnes [1], em seu laboratório [2], observou pela primeira vez um dos fenômenos mais surpreendentes que a natureza pode exibir: a supercondutividade. Poucos anos antes (em 1908), Onnes tinha liquefeito o hélio (também pela primeira vez), baseado no princípio do processo de Linde, onde o hélio gasoso era submetido a sucessivos ciclos de resfriamento unidos em ‘cascata’, usando, dentre outras substâncias, ar líquido, obtendo assim temperaturas inferiores a 4 K. Neste novo regime de temperatura, Onnes investigou o comportamento da resistência elétrica para vários metais. Algumas idéias da época [3] sugeriam que haveria uma queda contínua da resistência, que se anularia a zero Kelvin. Outra perspectiva era que a resistência a zero Kelvin seria infinita, pois os elétrons responsáveis pela condução se ‘congelariam’. A despeito dessas propostas, Onnes observou um fato inesperado (em particular para o mercúrio). O mercúrio foi um dos metais selecionados por ser mais fácil de obtê-lo com elevado grau de pureza. Os demais metais investigados demonstraram uma resistividade residual, o que Onnes interpretou como a presença de impurezas. A queda abrupta da resistência do mercúrio em torno de 4,2 K intrigou [4, 5] Onnes (essa temperatura foi classificada como temperatura crítica - T_C , abaixo da qual o sistema se encontra no estado supercondutor devido à ocorrência de uma transição de fase). Tal comportamento era totalmente inesperado, dado o estado rudimentar das teorias da condutividade vigentes na época. Vale ressaltar que este fato foi observado apenas três anos depois dele liquefazer o hélio. “Por sua investigação das propriedades da matéria a baixas temperaturas a qual levou à produção de hélio líquido”, Onnes recebeu o prêmio Nobel de Física em 1913 [1]. Seus trabalhos pioneiros [5] atraíram vários pesquisadores para a Holanda, transformando a universidade de Leiden em um dos centros de pesquisa em física mais prestigiados do mundo.

Uma explicação satisfatória para os fatos observados por Onnes só viria muitos anos depois com o advento da teoria BCS. Neste intervalo, alguns outros avanços foram obtidos como veremos a seguir.

3. O efeito Meissner

Desde a descoberta de Onnes até 1933, nenhum desenvolvimento significativo foi alcançado no campo da supercondutividade. Metais e ligas supercondutoras foram sendo descobertas, mas sem grande impacto. Durante esse período acreditava-se que as previsões feitas sobre o comportamento magnético de um condutor perfeito eram verdadeiras para um supercondutor. Porém, em 1933, os alemães Karl Walther Meissner [6] e Robert Ochsenfeld [7] verificaram que as propriedades reais de um supercondutor não são equivalentes as de um condutor perfeito [8, 9]. Eles descobriram que a distribuição do campo magnético no interior de um supercondutor era sempre nulo, independente das condições iniciais (da história da magnetização). O fenômeno passou a ser conhecido e denominado como efeito Meissner [10]. A Fig. 1 apresenta uma ilustração do efeito Meissner. As linhas de indução são expulsas espontaneamente do interior da amostra supercondutora, o que caracteriza um diamagnetismo perfeito. Uma vez que o sistema se encontra abaixo da T_C , haverá a expulsão do campo magnético, quer ele tenha sido aplicado antes ou depois do resfriamento.

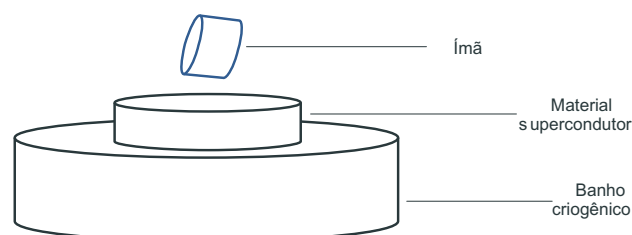


Figura 1 - Ilustração do efeito Meissner. O material supercondutor se encontra imerso em um banho criogênico ($N_2(l)$, por exemplo). Como as linhas de campo são expulsas do supercondutor, o ímã levita espontaneamente.

Após a descoberta do efeito Meissner, ficou claro que as propriedades magnéticas de um supercondutor não podiam ser compreendidas pela hipótese de um condutor normal com resistividade zero. A supercondutividade passou a ser interpretada como um novo estado da matéria, o *estado supercondutor*. Daí vem as designações ‘estado normal’ e ‘estado supercondutor’. Num condutor perfeito o fluxo magnético na amostra é constante, enquanto que no supercondutor é zero, caracterizando o efeito Meissner. O perfeito diamagnetismo apresentado por materiais supercondutores poderá ser aplicado futuramente na fabricação de trens levitados magneticamente [10] e pesquisas neste sentido já se encontram em andamento. Uma descrição satisfatória do efeito Meissner só viria em 1935 com o trabalho dos irmãos London [11–13].

4. As equações de London

Dentre as primeiras teorias elaboradas na tentativa de explicar o comportamento dos supercondutores,

destaca-se a de dois alemães: os irmãos London [11]. Suas famosas equações [12, 13] obtidas a partir de uma abordagem fenomenológica indicam a existência de um parâmetro considerado fundamental: o comprimento de penetração London, representado por λ . Essa grandeza mede a penetração (característica de cada material) do campo magnético na superfície lateral do supercondutor. Vale ressaltar que a medida desse comprimento era o tema da tese de doutoramento de Heinz London. O trabalho dos irmãos London foi publicado [11, 12] dois anos depois da descoberta do efeito Meissner.

A teoria de London prevê a existência do efeito Meissner, visto que sua solução indica que o campo tende à zero no interior da amostra. Porém, como se trata de uma teoria fenomenológica, ela não é capaz de explicar o porquê deste comportamento. A teoria de London é baseada no modelo de dois fluidos que assume a existência de elétrons normais e elétrons responsáveis pela supercondutividade (os ‘superelétrons’). O modelo de dois fluidos considera que apenas uma fração dos elétrons de condução se encontra no estado supercondutor.

As duas mais importantes equações de London são [14]

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

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

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

A Fig. 2 apresenta o comportamento do campo magnético ao penetrar em um supercondutor semi-infinito [15]. A Fig. 2 foi obtida a partir da solução da equação de London para um caso unidimensional, que assume a forma

$$\frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (3)$$

e cuja solução é do tipo

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{-x/\lambda_L}. \quad (4)$$

Como se observa na Fig. 2, há uma queda exponencial do campo magnético à medida que o mesmo penetra no interior da amostra [15]. O valor de λ é característico de cada material.

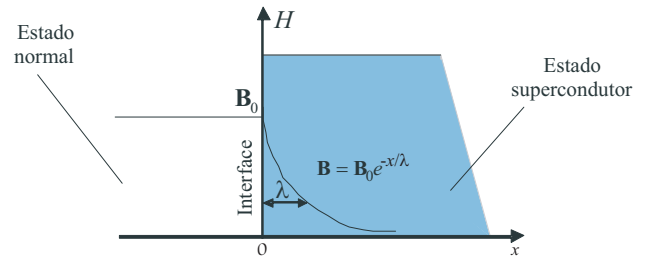


Figura 2 - Penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor [15].

Para amostras com espessura da ordem ou menores do que λ , o fenômeno da supercondutividade é muito diferente, uma vez que o campo magnético não chega a se anular na espessura do condutor. Caso a intensidade do campo magnético seja aumentada acima de um determinado valor, o fenômeno da supercondutividade pode ser destruído. Esse fato já tinha sido observado por Onnes, que também já tinha verificado que elevando continuamente a densidade de corrente, era possível destruir a supercondutividade. Desse modo, três parâmetros com valores críticos foram identificados: temperatura, campo magnético e densidade de corrente, representados respectivamente por T_C , H_C e J_C (Fig. 3).

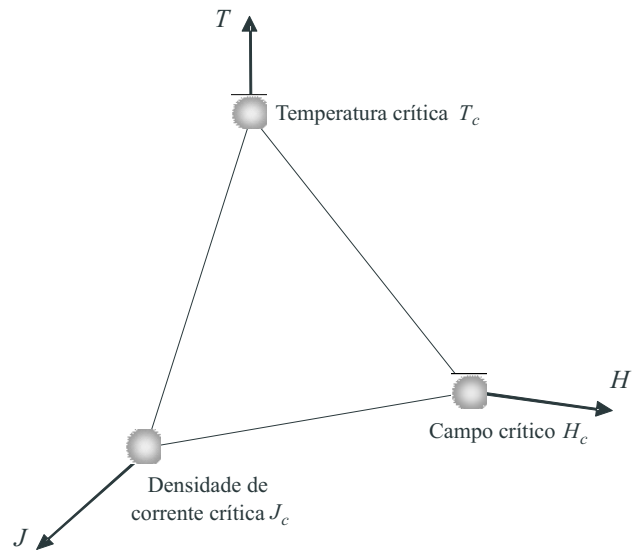


Figura 3 - Superfície tridimensional definida pelas variáveis: temperatura (T), campo magnético (H) e densidade de corrente (J). Os círculos mostram os valores críticos (T_C , H_C e J_C) que definem a região dentro da qual o material permanece no estado supercondutor.

A Fig. 3 mostra uma superfície tridimensional dentro da qual o material é supercondutor e fora dela é normal. O aprimoramento destes três parâmetros tem sido um grande desafio e a busca por novos materiais supercondutores com maiores valores de T_C , H_C e J_C é constante [16, 17]. A Fig. 3 não permite a identificação dos dois tipos de supercondutores. Porém, a Fig. 4 mostra um diagrama de fase para supercondutores volumétricos, onde é possível classificá-los em tipo I e II. Supercondutores tipo I não apresentam o

estado de vórtices (estado misto). Ao atingir o valor do campo crítico, a supercondutividade é destruída. Em supercondutores tipo II, H_{C1} é o valor do campo onde ocorre a entrada de fluxo magnético quantizado. Com o aumento do mesmo, mais fluxo penetra no material até atingir H_{C2} , onde há destruição da supercondutividade. No entanto, resta ainda supercondutividade na superfície, que é cancelada pelo campo H_{C3} .

É importante destacar que há o estado intermediário em supercondutores tipo I nos casos especiais em que o fenômeno ocorre dependendo da forma geométrica da amostra e da direção do campo magnético aplicado [15], sendo possível encontrar regiões no estado normal e no estado supercondutor simultaneamente em uma mesma amostra. O estado de vórtices, comum em supercondutores de alta temperatura crítica, será discutido com mais detalhes na próxima seção.

Depois da abordagem fenomenológica dos irmãos London, uma importante contribuição foi dada pelos russos Ginzburg e Landau, como será visto na próxima seção.

5. As equações de Ginzburg-Landau

Em 1950, os russos Vitaly Lazarevich Ginzburg [18] e Lev Davidovich Landau [19], deram um passo importante na tentativa de compreender o comportamento supercondutor. O trabalho dos russos [20] introduziu uma nova grandeza no universo da supercondutividade: o comprimento de coerência (ξ), o qual mede a variação espacial do parâmetro de ordem. Em distâncias muito superiores a ξ , a densidade de elétrons supercondutores é constante. Para distâncias da ordem de ξ , esta densidade varia.

A teoria Ginzburg-Landau (GL) é baseada na teoria de Landau para as transições de fase de segunda

ordem. A primeira suposição refere-se à idéia intuitiva de que um supercondutor contém uma densidade de superelétrons n_S e uma densidade de elétrons normais $n - n_S$, onde n é a densidade total de elétrons no metal. Ao contrário da teoria de London, n_S não é necessariamente homogênea no espaço. Os portadores de carga do estado supercondutor são tratados como um fluido quântico descrito por uma função de onda macroscópica, $\psi(\mathbf{r})$, que representa o parâmetro de ordem supercondutor. Tal parâmetro pode ser escrito como $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{i\varphi(\mathbf{r})}$, tal que $|\psi(\mathbf{r})|^2$ representa a densidade de elétrons supercondutores. Além disso, $\psi(\mathbf{r}) \neq 0$ no estado supercondutor, mas é igual a zero no estado normal. Deste modo, $\psi(\mathbf{r})$ é o parâmetro de ordem da transição, existindo abaixo da temperatura crítica e indo a zero acima de T_C . Ou seja,

$$\psi(\mathbf{r}) = 0 \text{ se } T > T_C, \quad (5)$$

$$\psi(\mathbf{r}) \neq 0 \text{ se } T < T_C. \quad (6)$$

Assume-se que a descrição termodinâmica do sistema pode ser feita expandindo a energia livre de Helmholtz do estado supercondutor em potências de $\psi(\mathbf{r})^2$ e do potencial vetor \mathbf{A} , e que próximo a T_C é suficiente reter somente os primeiros termos desta expansão (esta abordagem está inspirada na teoria geral de Landau de transição de fase de 2ª ordem). Esta expansão em campo nulo tem a forma

$$f_s[\psi, \mathbf{A}] = f_n^+ \int d^3r \left\{ \alpha |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left[\nabla - \frac{ie^*}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{\mu_0}{2} |\mathbf{h}|^2 \right\}, \quad (7)$$

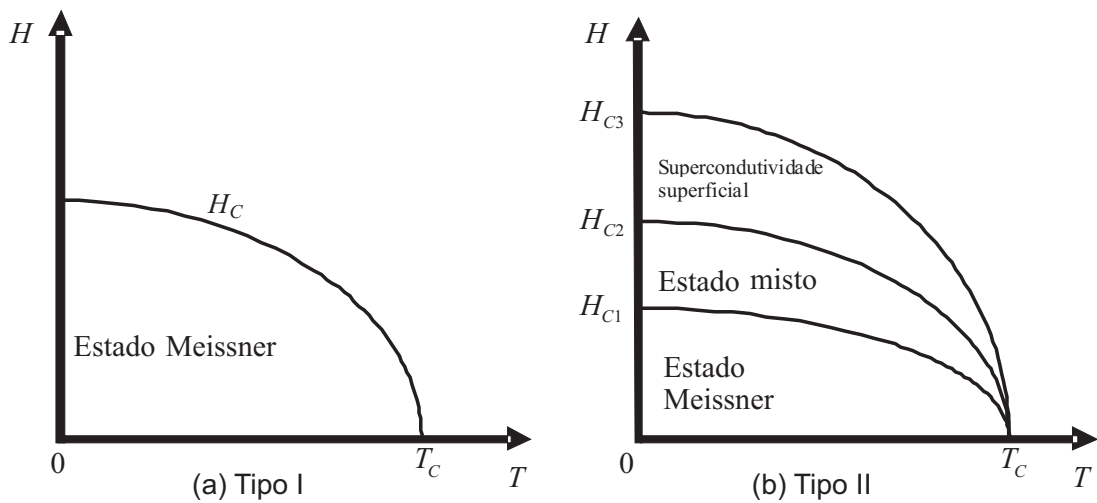


Figura 4 - Diagrama de fase $H - T$ para supercondutores tipo I e II.

onde f_S é a densidade de energia livre de Helmholtz do estado supercondutor e f_n a do estado normal. α e β são coeficientes de expansão fenomenológicos, funções da temperatura e que possuem as propriedades gerais

$$\alpha = 0, \quad (8)$$

$$\beta > 0, \quad (9)$$

$$\alpha(T) > 0 (T > T_C), \quad (10)$$

$$\alpha(T) < 0 (T < T_C). \quad (11)$$

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

Resultam da teoria, as duas famosas equações de Ginzburg-Landau

$$\alpha\psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = 0, \quad (12)$$

$$\mathbf{j}_s = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \mathbf{A}, \quad (13)$$

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

Exceto pelo termo não linear da primeira equação GL (12), a mesma é idêntica à equação de Schrödinger para uma partícula de massa m^* e carga e^* imersa em um campo magnético, sendo $-\alpha$ o autovalor de energia e ψ a função de onda. No uso das equações GL, introduz-se as condições de contorno necessárias para estudar problemas específicos em amostras finitas. A condição de contorno para a interface supercondutor/vácuo pode ser escrita como

$$\mathbf{n} \cdot \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi = 0, \quad (14)$$

onde \mathbf{n} é o vetor normal à superfície do supercondutor, além das condições de contorno para os campos eletromagnéticos. Esta condição assegura que as correntes não podem atravessar a interface supercondutor/vácuo.

A teoria GL introduz além do comprimento de penetração London (λ), o comprimento de coerência (ξ), o qual indica o comprimento típico sobre o qual o parâmetro de ordem $\psi(\mathbf{r})$ pode variar. Da relação entre os dois parâmetros [15], surge o parâmetro GL, dado

por $\kappa = \lambda/\xi$, o qual permite a classificação dos supercondutores em tipo I ($\kappa < 1/\sqrt{2}$) e tipo II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$). Os supercondutores tipo I apresentam estado Meissner (diamagnetismo perfeito) e apenas um campo crítico, enquanto que os do tipo II apresentam três campos críticos e o estado de vórtices.

A introdução do parâmetro de Ginzburg-Landau κ foi proposta pelo russo Alexei Alexeyevich Abrikosov [21]. Em seu trabalho [22], Abrikosov demonstrou que a penetração do fluxo magnético dentro do supercondutor tipo II ocorre em forma de vórtices, isto é, pacotes (quanta) de fluxo magnético, formando uma rede triangular em um supercondutor homogêneo [22]. Sua proposta trouxe esclarecimento acerca dos dados experimentais obtidos por Leo Vasilyevich Shubnikov [23], que anos antes tinha descoberto [24] um comportamento anômalo em amostras supercondutoras e o denominou de estado misto.

Inicialmente, a solução da equação GL encontrada por Abrikosov [25] consistia de uma rede quadrada que minimizava a energia do sistema. Sua solução indicava a existência de uma série de regiões no estado normal paralelas ao campo externo, onde $\psi(\mathbf{r})$ decai a zero. Estas regiões normais possuem o alcance de ξ . Supercorrentes circulando em torno das regiões no estado normal caracterizam a formação de um vórtice (redemoinho), onde o fluxo magnético decai em um comprimento característico (λ). A densidade de fluxo tem seu valor máximo no centro do vórtice (Fig. 5) e com fluxo quantizado no valor de $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,0679 \times 10^{-15} Tm^2$, onde h é a constante de Plank e e a carga do elétron.

É provável que Abrikosov tenha se equivocado quanto à configuração de vórtices mais estável. W.M. Kleiner [26] mostrou que o mínimo de energia é alcançado com uma rede triangular (atualmente conhecida como rede de Abrikosov).

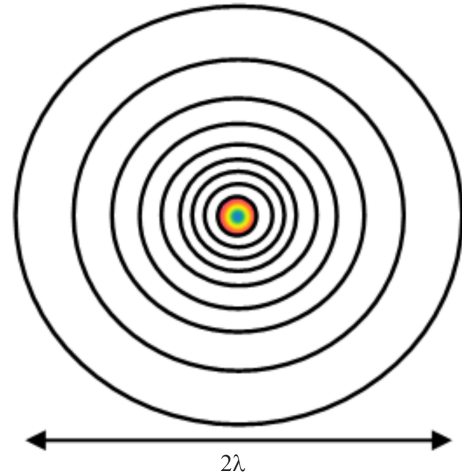


Figura 5 - Linhas de corrente em volta do núcleo de um vórtice.

A primeira decoração de uma imagem de vórtices [27] confirmou a existência das redes de Abrikosov, como previsto teoricamente [22]. “Pelos contri-

buições pioneiras à teoria dos supercondutores e dos superflúidos”, Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg e Anthony James Leggett [28], receberam o prêmio Nobel de Física em 2003 (Leggett desenvolveu importantes trabalhos na área de superfluidez). O trabalho de Abrikosov foi publicado na década de cinquenta e o prêmio Nobel só foi dado em 2003. O estudo da dinâmica de vórtices em materiais supercondutores tem sido muito intenso nos últimos anos, tendo em vista que em aplicações práticas, o movimento de vórtices é capaz de destruir a supercondutividade.

Apesar do sucesso das teorias fenomenológicas dos irmãos London e dos russos Ginzburg-Landau, a contribuição teórica mais significativa para o campo da supercondutividade foi dada pelos americanos Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) [29, 30], como será visto na próxima seção. Diferentemente de um tratamento fenomenológico, a teoria BCS é *ab initio*, ou seja, de primeiros princípios e é uma das teorias mais importantes na física do estado sólido. A compreensão completa da teoria BCS exige conhecimentos avançados em matemática e física quântica, o que foge completamente do escopo deste artigo. Aqui, nos deteremos aos aspectos principais da teoria que trouxeram luz para o entendimento da supercondutividade.

6. A teoria BCS

No mesmo ano em que Abrikosov publicou seu trabalho acerca das propriedades magnéticas de supercondutores tipo II, os três americanos John Bardeen [29], Leon Neil Cooper [29] e John Robert Schrieffer [29], apresentaram aquela que seria considerada a teoria mais elegante da supercondutividade: a teoria BCS (em referência aos sobrenomes *Bardeen-Cooper-Schrieffer*) [30]. A teoria descreveu satisfatoriamente dados experimentais observados nos supercondutores de modo que alcançou rapidamente a aceitação da comunidade científica. O impacto deste trabalho pode ser observado no número de citações do artigo, que hoje supera a marca de 5.000 [31].

Um dos aspectos centrais da teoria é a atração entre elétrons no estado fundamental. Essa interação atrativa é mediada por fônons (quantum de vibração da rede cristalina) e ocorre quando um elétron interage com a rede e a deforma; então um segundo elétron encontra a rede e faz uso da deformação para reduzir sua energia. Deste modo, o segundo elétron interage com o primeiro através da deformação da rede. Esse sistema: elétron-fônon-elétron ficou conhecido como par de Cooper. É importante ressaltar que foi o alemão Herbert Fröhlich [32] o primeiro a sugerir a atração entre elétrons via fônons e que essa atração produzia um *gap* [33] (banda proibida) de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. No mesmo ano em que Fröhlich publicou seu trabalho [32], Bardeen apresentou uma teoria semelhante [34], apontando que o elétron muda seu

comportamento em decorrência da sua interação com a rede cristalina.

Na tentativa de explicar o *gap* de energia proposto por Fröhlich, Bardeen e David Pines [35] mostraram que esse *gap* era devido ao fato de que a interação elétron-fônon produzia uma atração entre elétrons ligeiramente maior do que a repulsão Coulombiana. Cooper [36] sugeriu que esse *gap* é a energia necessária para romper o sistema elétron-fônon-elétron. Essa perspectiva tornou-se uma das características centrais da teoria BCS. O fenômeno é interpretado como uma condensação de elétrons em pares de Cooper de momento linear comum e é representada por uma função de onda coerente única. Note que são os *pares* de Cooper e não os elétrons no par que possuem momento linear de mesmo valor.

Digno de nota é o fato do físico brasileiro Newton Bernardes [37], então aluno de mestrado de John Bardeen, ter apresentado [38] uma teoria baseada no modelo de dois fluidos [39] para o *gap* de energia. Para Bernardes o *gap* era devido à excitação de uma ‘quase-partícula’. Seu trabalho é citado na terceira página do artigo de Bardeen-Cooper-Schrieffer [30]. O título da dissertação de Bernardes [40], defendida em 1957, é o mesmo do seu artigo [38]: “Theory of the specific heat of superconductors based on an energy-gap model”. Outro fato curioso é que parte do artigo da teoria BCS foi baseado na tese de doutorado de John Robert Schrieffer [29], que na época era aluno de John Bardeen [40] e cujo título é o mesmo do artigo: Theory of Superconductivity.

“Pelo desenvolvimento conjunto da teoria da supercondutividade...”, Bardeen, Cooper e Schrieffer receberam o prêmio Nobel de Física [29] em 1972. Vale ressaltar que John Bardeen recebeu dois prêmios Nobel de Física: um pela teoria BCS e outro em 1956 pelo desenvolvimento do transistor. Este último, ele dividiu com o inglês William Bradford Shockley e com o americano Walter Houser Brattain, “Por suas pesquisas em semicondutores e sua descoberta do efeito transistor” [41].

A interação atrativa entre elétrons proposta pela teoria BCS, pode levar a um estado fundamental separado de estados excitados por uma banda de energia. A diferença de energia a 0 K é dada por

$$2\Delta(0) = 3,52\kappa_B T_C, \quad (15)$$

onde, κ_B é a constante de Boltzmann e T_C a temperatura crítica. A formação dos pares de Cooper conduz a uma diminuição da energia no nível de Fermi (E_F). A largura da banda proibida em supercondutores é da ordem de $10^{-4} E_F$. A energia necessária para romper o par de Cooper é o *gap* da teoria BCS, que possui uma dependência com a temperatura. Quanto menor a temperatura, maior o *gap*. A zero Kelvin o *gap* é máximo, pois não há vibrações da rede cristalina devido a flutuações térmicas.

A formação dos pares de Cooper pode ser vista como uma ‘bosonificação’ de férmions, pois os elétrons possuem spin $1/2$ (férmion), enquanto que o par de Cooper tem spin inteiro (bóson). Os pares são formados com maior probabilidade entre elétrons em estados com vetores de onda e spins opostos. Cooper mostrou que uma excitação atrativa entre dois elétrons perturba o mar de Fermi de modo a favorecer a formação de pares ligados de elétrons. Se dois elétrons já estiverem ligados em um par de Cooper, a interação com outros átomos da rede só será possível se a energia trocada for igual ou maior do que a energia do *gap*. Mesmo que os elétrons de um par se choquem com átomos da rede, não haverá troca de energia entre eles. Só pode haver troca de energia se o *gap* for vencido. Não pode haver troca parcial de energia. Os diferentes pares de Cooper estão fortemente acoplados entre si o que leva a um complexo padrão coletivo no qual uma fração do número total de elétrons de condução está acoplada para formar o estado supercondutor. Devido à característica do acoplamento, não é possível quebrar um único par de elétrons sem perturbar todos os demais e isto requer uma quantidade de energia que excede um valor crítico. Todos os pares de Cooper ocupam o mesmo estado de energia.

A Fig. 6 apresenta uma ilustração dos pares de Cooper se movendo em uma rede cristalina. Uma vez que a velocidade do elétron é muito maior que a do fônon, há um atraso na propagação da deformação em relação ao elétron, o que torna os elétrons correlacionados a grandes distâncias. A dimensão do par é da ordem de 1000 \AA para supercondutores tipo I, distância esta maior que o alcance da interação repulsiva coulombiana. Tal distância é comparável ao comprimento de coerência da teoria Ginzburg-Landau para $T = 0$.

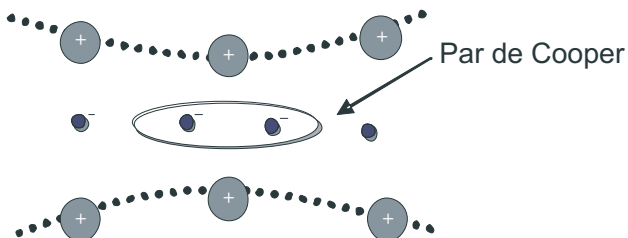


Figura 6 - Movimento do par de Cooper por uma rede cristalina. As distorções da rede são provocadas pela passagem de um elétron que acarreta na atração de outro. A distorção é o fônon emitido pelo primeiro elétron e capturado pelo segundo.

A concordância entre a previsão da teoria e alguns dados experimentais pode ser vista no trabalho de Townsend e Sutton [42]. Se observa a variação do *gap* de energia em função da temperatura, para os elementos estanho, tântalo, chumbo e nióbio. A curva BCS reproduz de modo satisfatório o comportamento experimental. Há outras propriedades dos materiais supercondutores que a teoria BCS elucidada, como por exemplo, o efeito isotópico, descoberto em 1950 por dois grupos de pesquisa independentes [43]. Tal efeito fornecia dados que confirmava a participação do fônon no

mecanismo da supercondutividade, pois constatou-se a variação de T_C com a massa isotópica de supercondutores elementares.

Apesar do enorme sucesso alcançado pela teoria BCS, ela é incapaz de explicar o comportamento dos supercondutores de alta temperatura crítica. A teoria reinou soberba durante muitos anos até que, em 1986, ela sofreu um grande abalo: a descoberta de um supercondutor com T_C superior a 30 K. Este fato será abordado posteriormente, mas é oportuno destacar que, inspirados na teoria BCS, trabalhos na literatura apontavam um limite superior da T_C . Após a descoberta de materiais de alta T_C , o ramo da supercondutividade foi reavivado intensamente como será visto depois. Nesse ponto, é importante destacar que em 1958, o russo Nikolay Nikolaevich Bogolyubov [44], desenvolveu de modo independente [45] uma teoria análoga à BCS. Do seu trabalho advêm as famosas transformações de Bogolyubov.

Após o desenvolvimento da teoria BCS, a descoberta histórica mais importante no campo da supercondutividade foi a do efeito Josephson, como será mostrado a seguir.

7. O efeito Josephson

Em 1962, o inglês Brian David Josephson [46, 47] previu teoricamente que seria possível ocorrer o tunelamento de pares de Cooper entre dois supercondutores separados por uma distância menor que 10 \AA , na ausência de uma voltagem externa. A confirmação experimental desse fato veio no ano de 1963 por Anderson e Rowell [48, 49]. O aparato experimental básico no qual se observa o fenômeno é formado por dois supercondutores separados por uma fina película isolante que permite o acoplamento entre ambos. Esse dispositivo recebe o título de junção Josephson [50]. A Fig. 7 apresenta um esquema básico de uma junção Josephson.



Figura 7 - Exemplo de junção Josephson.

A película que separa os supercondutores varia entre unidades a centenas de nanômetros. A principal característica desse tipo de estrutura é o fato de que, quando uma voltagem constante V_{DC} é aplicada a uma junção Josephson, aparece uma corrente que oscila a uma frequência ν da forma

$$\nu = \frac{2e}{h} V_{DC} = 483 V_{DC} \text{ GHz/mV}, \quad (16)$$

onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron.

Um grande número de aplicações tecnológicas de baixo custo pode se tornar viável usando fontes de radiação eletromagnética que operem no intervalo de

100 GHz – 1 THz [50]. Pela Eq. (16) constata-se que junções Josephson são promissoras para este fim. Não existem ainda dispositivos adequados que façam uso abundante deste intervalo de frequências e por isso dispositivos baseados nestas junções Josephson (JJ) são possíveis candidatos para aplicações em osciladores no intervalo de frequências de giga e tera *Hertz*.

Uma aplicação atual de grande destaque das junções Josephson se encontra nos SQUID's (*superconducting quantum interference devices* – dispositivo supercondutor de interferência quântica), um equipamento capaz de detectar campos magnéticos de baixíssimas intensidades, da ordem de 10^{-15} T. O campo da terra é em torno de 10^{-6} T, enquanto que o do cérebro humano [51, 52] é por volta de 10^{-13} T. No SQUID, uma corrente elétrica é dividida em duas componentes que atravessam duas junções. Quando um campo magnético é acionado, as correntes passam a variar periodicamente, passando por máximos e mínimos à medida que o fluxo magnético passa por múltiplos de ϕ_0 (da ordem de 10^{-15} T). Então, é possível contabilizar o número de máximos que a corrente atravessa e assim conhecer o fluxo magnético final. Exames médicos como a MEG [52] (*magnetoencephalography* - magnetoencefalografia), permite obter imagens precisas do cérebro, mapeando o campo magnético gerado pela atividade cerebral, através de sensores que atuam em conjunto com um SQUID. Outras aplicações industriais, em pesquisa avançada, etc. são encontradas atualmente para esse tipo de equipamento [51, 52].

“Pela sua predição teórica das propriedades de uma supercorrente através de uma barreira de tunelamento, em particular aquele fenômeno que é geralmente conhecido como efeito Josephson”, Brian David Josephson recebeu o prêmio Nobel de Física em 1973, juntamente com o japonês Leo Esaki e o norueguês Ivar Giaever. Estes dois últimos “Pela descoberta experimental relativa ao fenômeno de tunelamento em semicondutores e supercondutores, respectivamente”.

8. Os materiais supercondutores

Após o brilhante feito de Josephson, o destaque no campo de pesquisa da supercondutividade se volta para o desenvolvimento de novos materiais supercondutores, dos quais, algumas ligas obtidas pelo americano Bernd Theodor Matthias *et al.* [53, 54], mantiveram o recorde de temperatura crítica durante mais de uma década. Trata-se do sistema Nb_3Ge (Fig. 8), um supercondutor metálico cuja temperatura crítica (de filmes finos) é de 23 K [55]. Matthias foi o primeiro a descobrir a supercondutividade nesta liga [53].

Durante mais de uma década, nenhum material supercondutor descoberto conseguiu superar a marca dos 23 K. Apenas em 1986 este limite foi ultrapassado. Os responsáveis por tal façanha foram o alemão Johannes Georg Bednorz e o suíço Karl Alexander Müller,

ambos da IBM [56]. O sistema em questão foi o $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ (LBCO). A obtenção de um supercondutor [57] com temperatura crítica acima de 30 K teve um considerável impacto na comunidade científica [58]. Pesquisadores supunham haver um limite superior da temperatura crítica imposto por alguma lei natural que impedia a obtenção de materiais com temperaturas críticas maiores. Com a descoberta de Bednorz e Müller, ficou claro que tal limite, caso houvesse, seria maior do que 30 K, embora alguns trabalhos da época sugerissem uma temperatura inferior. Esse foi um dos grandes abalos à teoria BCS, visto que é incapaz de descrever corretamente o comportamento destes materiais conhecidos como *high- T_C* (alta- T_C). Vale ressaltar que o artigo do Bednorz e Müller [57] possui mais de 7.000 citações, de acordo com o *Web of Science* [59].

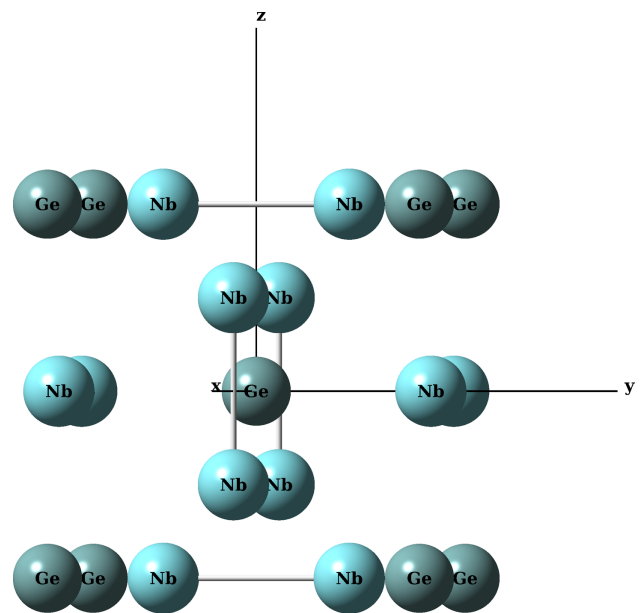


Figura 8 - Estrutura cristalina (célula unitária) do Nb_3Ge .

“Pela sua importante ruptura na descoberta da supercondutividade em materiais cerâmicos”, Bednorz e Müller receberam o prêmio Nobel de Física em 1987 [56]. Um feito memorável, que novamente tornou a supercondutividade um campo de pesquisa de intensa atividade, abrindo novas perspectivas do ponto de vista experimental e teórico. Mesmo na atualidade, não há uma teoria amplamente aceita como definitiva na descrição da supercondutividade que seja capaz de prever a possível existência de um limite na temperatura crítica. Experimentalmente, também não se conhece um limite de temperatura para a manifestação da supercondutividade. O recorde cresce a cada dia e trabalhos apontam [60] temperaturas acima de 200 K.

Para contornar as dificuldades em explicar o comportamento dos *high- T_C* , uma vez que a teoria BCS era incapaz de fazê-lo, algumas outras teorias foram desenvolvidas, como por exemplo: a do bipolaron [61],

formulada pelo inglês Sir Nevill Francis Mott e a da ligação de valência ressonante [62] (*resonating valence bond*), desenvolvida pelo norte-americano Philip Warren Anderson. “Por suas investigações teóricas fundamentais da estrutura eletrônica de sistemas magnéticos e desordenados” [62], ambos foram premiados com o Nobel de Física em 1977, juntamente com o holandês John Hasbrouck Van Vleck. Apesar disso, ainda não há uma teoria *ab initio* completamente satisfatória para a supercondutividade.

Após a descoberta de Bednorz e Müller, uma corrida teve início na busca de novos materiais à base de óxidos de cobre com temperaturas críticas maiores. Já em 1987, o chinês Paul Ching-Wu Chu [63] e sua equipe, sintetizaram uma cerâmica [64] com $T_C = 93$ K. Trata-se da famosa cerâmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, conhecida por YBCO (Fig. 9).

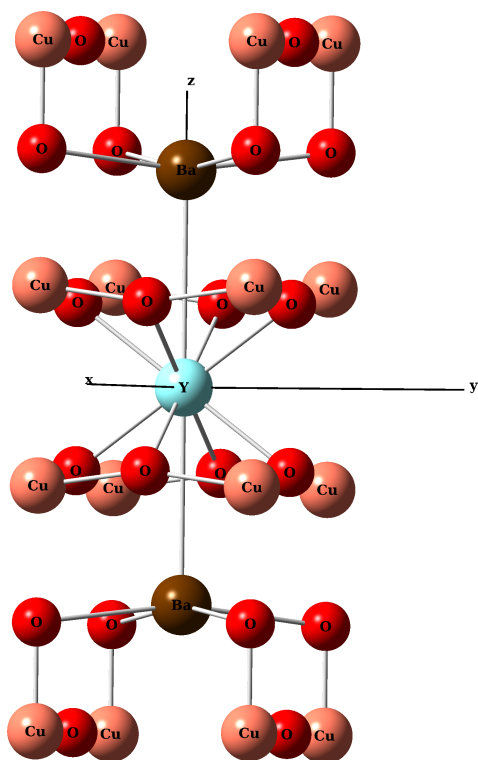


Figura 9 - Estrutura cristalina (célula unitária) do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

A estrutura cristalina da fase supercondutora do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é ortorrômbica, cujos parâmetros de rede são diferentes $a \neq b \neq c$. Vale ressaltar que a diferença entre a e b é muito pequena quando comparada com c . Paul Chu não foi o único (e talvez não tenha sido o primeiro) a verificar a supercondutividade no sistema YBCO. O americano Robert J. Cava [65] e colaboradores, um mês depois da publicação do artigo do Chu, também publicaram um trabalho no *Physical Review* [66] constatando propriedades supercondutoras do YBCO equivalentes àquelas vistas por Chu.

O grande número de citações do artigo do Chu (mais de 4.400) e do artigo do Cava (superior a 1.400) [59]

é um forte indício da intensa atividade de pesquisa gerada depois da descoberta de Bednorz e Müller. Muitas cerâmicas supercondutoras foram descobertas além do LBCO e do YBCO, em geral, sempre com temperaturas críticas maiores [15,67]. A rápida elevação da temperatura crítica é resultado de uma constante busca dos pesquisadores, tendo em vista as potenciais aplicações que podem ser proporcionadas em função desse aumento. Apesar do enorme esforço dedicado à descoberta de novos materiais [68] com temperaturas críticas cada vez maiores, ainda não há uma lógica química na produção de amostras com T_C cada vez maior. Permanece o método da tentativa e erro. Apesar disso, muitas aplicações já empregam materiais supercondutores, o que será visto na próxima seção.

9. Aplicações dos supercondutores

Os materiais supercondutores já são aplicados em diversas áreas, porém a maioria delas não faz parte do universo comum da população. Com o acelerado avanço na descoberta de novos materiais com T_C cada vez maior, é esperado que a gama de aplicações destes sistemas torne-se maior e se aproxime do dia-dia do cidadão comum. Exemplos de aplicações dos materiais supercondutores são: SQUID's em magnetoencefalógrafo [51, 52] e medidas de magnetização, transformadores [69], suporte magnético [69], ressonância magnética nuclear (RMN) [69, 70], armazenagem de energia [70], motores [70], SQUID's em magnetocardiografia [70], geradores [70], separação magnética [70], blindagem magnética [70], propulsores eletromagnéticos [70], transmissores [71, 72], imagem por ressonância magnética (MRI) [69, 73], aceleradores de partículas [69, 74], ressonadores de altíssima frequência [71, 75], sensores [76, 77], antenas [78], filtros [79], linhas de transmissão [80, 81] etc. O emprego de materiais supercondutores em fusão term nuclear [70], dispositivos eletrônicos [71, 72], sistemas de transporte [77] e computação quântica [82] encontra-se em estudo como tema central de pesquisas avançadas.

Esse proeminente conjunto de aplicações aliado ao amplo espectro de pesquisas avançadas demonstram a importância estratégica do desenvolvimento da supercondutividade para a sociedade moderna. É razoável pensar que não se trata de uma opção, mas de um dever o investimento em pesquisas neste campo. Benefícios maiores poderão ser colhidos como fruto de investimento nesta área, o que justifica o fato de serem elevados.

Pelas inúmeras descobertas associadas com a supercondutividade, vários prêmios Nobel em Física foram outorgados, como será visto na próxima seção. Não poderíamos deixar de destacar esse fato uma vez que se trata de um número incomum, mas justificável, de prêmios cedidos.

10. Os laureados com o Nobel

Este é um fator relevante e digno de nota: o elevado número de prêmios Nobel de Física distribuídos nessa área do conhecimento. Ao todo, 5 até o momento. A Tabela 1 apresenta os cientistas laureados na seqüência em que o prêmio foi concedido. Com exceção de Anthony J. Leggett, todos os pesquisadores trabalharam no ramo da supercondutividade. Se incluíssemos as pesquisas no campo da criogenia, o número de laureados aumentaria para 10.

É possível conjecturar que mais prêmios serão entregues como resultado das pesquisas em supercondutividade, em especial no desenvolvimento de materiais com T_C igual ou superior à ambiente e na elaboração de uma teoria *ab initio* capaz de explicar o fenômeno em qualquer intervalo de temperatura. O rápido crescimento da T_C com a descoberta contínua de novos materiais parece indicar que em breve observaremos o fenômeno à temperatura ambiente (caso não haja alguma lei natural da física que impeça tal ocorrência). Já uma teoria que contemple todos os aspectos da supercondutividade parece estar longe de ser elaborada. Os avanços mais recentes ainda não resultaram em grande impacto a ponto de mais prêmios serem atribuídos, mas já demonstram uma possibilidade de ganhos significativos em termos tecnológicos e científicos. Podemos citar alguns deles:

- a descoberta da supercondutividade no sistema metálico MgB_2 e suas curiosas propriedades eletrônicas contendo duas bandas de energia [83];
- a descoberta dos supercondutores à base de ferro e arsênio [84], os famosos *pnictides*;
- a proposta de um novo tipo de supercondutor, o 1,5 [85];
- a possibilidade de viabilizar a computação quântica usando supercondutores [86], etc.

Outros dois ganhadores do prêmio Nobel em Física merecem citação, pois exemplificam a importância da supercondutividade em ramos de pesquisa distintos como as teorias de campos e física de partículas. São

eles: Steven Weinberg e Yoichiro Nambu. Ao lado de Sheldon Glashow e Abdus Salam, Weinberg recebeu o prêmio em 1979 “por suas contribuições à teoria unificada das interações fracas e eletromagnéticas entre partículas elementares” [87]. Já Nambu dividiu o prêmio em 2008 com Makoto Kobayashi e Toshihide Maskawa “pela descoberta do mecanismo da quebra espontânea de simetria em física subatômica” [88]. Qual a relação de Weinberg e Nambu com a supercondutividade? Ambos apresentaram trabalhos no qual a supercondutividade é deduzida no contexto de uma genuína teoria de campos associada ao conceito da quebra espontânea de simetria [89]. Em seu trabalho, Weinberg não obtém resultado novo à época, mas deduziu os efeitos da supercondutividade a partir de uma abordagem teórica diferente exemplificando o impacto direto nas teorias que descrevem partículas elementares, como a cromodinâmica quântica [89]. Já a contribuição de Nambu foi mais decisiva. Ele demonstrou que a supercondutividade é um exemplo do que mais tarde seria chamado mecanismo de Englert-Brout-Higgs, o qual é o responsável por explicar a origem de massa [89]. Ou seja, a supercondutividade é o resultado da quebra espontânea da simetria de gauge eletromagnética $U(1)$. Nambu transferiu a ideia da quebra espontânea de simetria para a área de física de partículas elementares, em particular para as interações fortes, trabalho este que lhe rendeu o prêmio Nobel anos depois [88].

Estes exemplos são contribuições de enorme sucesso teórico e experimental inspirados no estudo da supercondutividade e que devem ser mencionados com destaque na história da física. Além de físicos de partículas, a supercondutividade também inspirou renomados cientistas de outros ramos, como o físico-químico americano Linus Pauling que fez uso de sua teoria RVB para investigar o estado supercondutor e tentar superar o desafio de elaborar uma teoria satisfatória para este fenômeno. Na próxima seção apresentamos uma breve discussão acerca desta teoria e seus desdobramentos para a supercondutividade.

Tabela 1 - Laureados com o prêmio Nobel de Física por pesquisas realizadas no campo da supercondutividade.

Ano	Pesquisador(es)	Realização/Descoberta	Referência
1913	Heike Kamerlingh Onnes	Descoberta da supercondutividade	[1]
1972	John Bardeen Leon Neil Cooper John Robert Schrieffer	Desenvolvimento da teoria BCS	[29]
1973	Brian David Josephson Leo Esaki Ivar Giaever	Previsão teórica e comprovação experimental do efeito Josephson	[47]
1987	Johannes Georg Bednorz Karl Alexander Müller	Descoberta do primeiro supercondutor de alta T_C : $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$	[56]
2003	Alexei Alexeyevich Abrikosov Vitaly Lazarevich Ginzburg Anthony James Leggett	Contribuições pioneiras à teoria de supercondutores e superflúidos	[28]

11. A teoria da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes

Em 1948, Linus Carl Pauling [90] apresentou uma teoria para explicar as propriedades dos elementos químicos na fase metálica [91]. Pauling recusava o senso geral de muitos cientistas da época os quais afirmavam que somente os elétrons s eram responsáveis pela ligação metálica nos metais de transição. Segundo Pauling, as propriedades exibidas por estes metais contradizem esse ponto de vista, uma vez que, se apenas os elétrons s participassem da interação nestes metais, eles deveriam ser quebradiços, maleáveis, fracos, ter baixo ponto de fusão, etc. No entanto, os dados experimentais demonstravam o contrário. Ele propôs então que assim como o carbono possui seus orbitais s e p hibridizados permitindo a formação de quatro ligações covalentes, os metais de transição também podem formar muitas ligações pela hibridização dos seus nove orbitais (um s , três p e cinco d), o que justifica as propriedades que exibem [91-96]. Investigando as características magnéticas de metais e ligas, Pauling classificou os nove orbitais híbridos spd em três categorias: orbitais spd de ligação, orbitais spd contraídos responsáveis pelo momento magnético e o *orbital metálico* [91]. Este último foi calculado experimentalmente [91-96] e é o responsável por permitir a ressonância não-sincronizada das ligações covalentes.

A ressonância ocorre porque o número de ligações formadas pelos metais é maior do que o número de elétrons de valência [91-93]. Portanto, a ligação se encontra em ressonância, mudando de posição constantemente a uma frequência definida [91]. Contudo, vale ressaltar que a ressonância sincronizada resulta no estado isolante, enquanto que a não-sincronizada resulta no estado condutor, como mostra a Fig. 10.

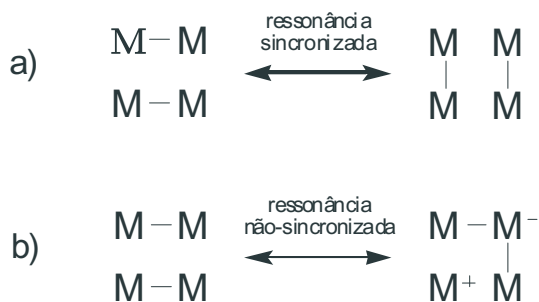


Figura 10 - a) Ressonância sincronizada e b) ressonância não-sincronizada para um metal (M).

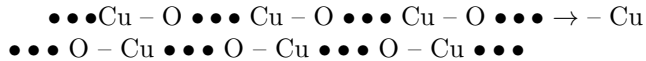
Na ressonância mostrada em (a), as ligações mudam de posição sem haver separação de cargas, enquanto que em (b) há separação de cargas e conseqüente manifestação do estado condutor. A idéia intuitiva da ressonância não-sincronizada foi empregada por Pauling no estudo de uma série de processos que envolvem a transferência de elétron [91, 93, 95], incluindo a supercondutividade [97-101]. Diversos trabalhos atualmente confirmam as idéias de Pauling, as quais vêm

sendo aplicadas ao estudo de casos variados como carcinogênese química [102], mecanismo de interação de moléculas com superfícies metálicas [103], condutividade elétrica no lítio [104], formação e estabilidade do O_4 [105], magnetismo [106], estrutura de metais, ligas e compostos intermetálicos [107], condutividade elétrica em sistema orgânicos 1D [108] e não menos interessante, a supercondutividade [109].

O conceito da ressonância não-sincronizada foi incorporado pela primeira vez por Pauling no estudo da supercondutividade em 1968 [97]. Nesse trabalho, ele investigou propriedades de alguns supercondutores metálicos e ligas tais como nióbio, tecnécio, rutênio, zircônio, etc. Baseado nos resultados de sua investigação, ele propôs a existência de duas classes de supercondutores: os de calha e os de crista, que fornece uma descrição qualitativa detalhada da interação elétron-fônon em relação ao número atômico dos elementos e da composição das ligas. Supercondutores de crista são aqueles em que os elétrons (M^-) 'cavalgam' na crista do fônon e os buracos (M^+) 'cavalgam' na calha (onde M é o metal carregado). Supercondutores de calha são o inverso. Uma vez que o movimento dos elétrons na crista do fônon, representado por $M^-M^0 \rightarrow M^0M^-$, é maior do que o dos buracos, a corrente elétrica é mantida [96]. Isso faz com que os buracos permaneçam no rastro dos elétrons e uma corrente supercondutora seja estabelecida [97-100]. A ressonância não-sincronizada toma lugar na crista entre M^- e M^0 , e na calha entre M^0 e M^+ , reduzindo a tensão do excesso de carga e estabilizando a interação elétron-fônon. Levando em conta características como valência média dos metais, fração de íons no cristal e mudança no raio de ligação, Pauling calculou a T_C de metais e ligas, obtendo resultados muito próximos dos dados experimentais [97]. Sua teoria previa que uma substância formada pela combinação dos dois supercondutores (crista e calha) possuiria uma T_C maior do que para apenas um deles. Um exemplo que corrobora essa previsão é o sistema La_3In , cuja temperatura crítica é 10,4 K, enquanto que a T_C do La é 6,0 K e a do In é 3,4 K [99]. O La é um supercondutor de crista e o In é um supercondutor de calha, e a liga composta pelos dois elementos resulta em uma T_C maior.

Apesar de reproduzir com sucesso o valor da T_C de alguns elementos e ligas, o mecanismo sugerido por Pauling para os supercondutores elementares não se aplica aos cupratos e demais *high- T_C* [99, 101]. Nos cupratos, Pauling identificou que o átomo de cobre ressona em três estados de oxidação: Cu^+ , Cu^{++} e Cu^{+++} . O Cu^+ possui dois átomos de oxigênio ligados a uma distância de $\approx 1,85$ Å. O Cu^{++} têm quatro átomos de oxigênio a uma distância de $\approx 1,92$ Å, com dois outros mais distantes. O Cu^{+++} situa-se no centro de um quadrado CuO_4 com a ligação $Cu-O \approx 1,85$ Å. Há sempre um átomo de oxigênio entre dois átomos de cobre com alternância de uma ligação

e não-ligação (Cu-O•••Cu-O•••Cu-O). Nessa estrutura, a ressonância é sincronizada e resulta no estado isolante. Porém, se vacâncias de oxigênio interrompem a seqüência (Cu-O•••Cu•••Cu-O), então há possibilidade de ressonância não-sincronizada, o que torna o estado condutor mais estável que o isolante [99]. Esse mecanismo pode ser expresso por



Em a), a ligação ressona de forma sincronizada, apenas mudando de posição. Já em b), a ressonância é não-sincronizada, na qual a vacância de oxigênio induz uma separação de cargas entre os átomos de cobre. Uma vez que consideramos apenas um exemplo linear e não o caso tridimensional, os estados +2 e +3 do Cu não são observados neste exemplo. Além deste mecanismo, Pauling admite que a interação da camada Cu-O com os demais átomos de Y, Ba, La, etc. é essencial para garantir a ocorrência da supercondutividade nos cupratos [99]. Essa interação leva à formação de ligações covalentes que ressonam entre as posições M-M e M-Cu (M = Y, Ba, La), ampliando a ressonância ao longo da seqüência •••Cu-O•••Cu-O.

As previsões de Pauling para o estado supercondutor nos cupratos vêm sendo confirmadas através de cálculos DFT (*Density Functional Theory*) [109], em particular, a transferência de carga dos átomos Y, Ba, La, etc. para os planos de Cu-O [110]. Um importante aspecto mencionado por Pauling e pouco explorado é que provavelmente não apenas a ressonância das ligações ocorre nestes sistemas, mas também a de buracos. Essa é uma previsão que pode ser capaz de explicar algumas incógnitas e permitir um novo *insight* neste campo, apesar de difícil comprovação e estimativa.

Para o K_3C_{60} , as previsões de Pauling estão sendo confirmadas mais facilmente por cálculos DFT que apontam os átomos de potássio *tetraédricos* como não participantes da ressonância não-sincronizada [101, 109, 111]. Pauling tinha sugerido que o mecanismo da supercondutividade nesse sistema ocorria predominantemente entre o C_{60} e os átomos de potássio *octaédricos* [101], o que foi verificado no estudo DFT que identificou as espécies ressonantes K^+ , K^0 e K^- nos átomos de potássio octaédricos [109, 111]. Esses resultados fortalecem a teoria de Pauling como uma proposta alternativa ao estudo da supercondutividade [112].

Mesmo não tendo alcançado popularidade equivalente à de outras teorias, a amplitude de aplicações da teoria RVB vêm produzindo resultados satisfatórios em diferentes áreas, o que ajuda a corroborar sua proposta [97–109]. A aplicação dos conceitos da teoria RVB ao estado supercondutor abre um novo leque de possibili-

dades em pesquisa, cujo potencial ainda não tem sido plenamente explorado. “Por sua pesquisa na natureza da ligação química e sua aplicação para a elucidação da estrutura de substâncias complexas”, Pauling recebeu o prêmio Nobel de química em 1954 e anos depois recebeu o Nobel da paz em 1962 [90].

12. Conclusão

Mesmo depois de um século de sua descoberta, a supercondutividade continua desafiando cientistas e pesquisadores em dois aspectos principais: uma teoria *ab initio* que seja capaz de explicar o fenômeno em qualquer intervalo de temperatura e a descoberta de um material que seja supercondutor à temperatura ambiente. Uma vez superados estes dois desafios, certamente experimentaremos uma revolução tecnológica.

Neste cenário, a teoria da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes, como originalmente desenvolvida por Pauling [91–101], vêm dando contribuições que merecem atenção. A confirmação das previsões teóricas de Pauling para o estado supercondutor reforça o seu modelo como uma alternativa viável no estudo da supercondutividade e permite que novas informações sejam geradas acerca deste intrigante fenômeno [109–112]. É oportuno destacar que Pauling depositou duas patentes como resultado de seus trabalhos [113–115], uma em 1990 e outra em 1992. Na primeira, ele desenvolveu uma técnica para aumentar a temperatura crítica de materiais supercondutores, enquanto que na segunda obteve um método para manipular amostras supercondutoras dissolvidas [113–115]. Pesquisas atuais que fazem uso da teoria RVB de Pauling para interpretar o estado supercondutor encontram-se em andamento na tentativa de oferecer avanços para o modelo [109–112]. A história já tem mostrado que investimento nesse campo pode trazer grandes benefícios. As tecnologias existentes que fazem uso do fenômeno da supercondutividade são uma prova incontestável de sua relevância. Outro fator que merece destaque é o número de prêmios Nobel em Física distribuído a pesquisadores deste ramo: 5 até o momento. É fácil pensar que outros ainda serão dados por descobertas futuras. Não é precipitação aguardar grandes surpresas advindas da supercondutividade. Esperamos que pesquisadores brasileiros tenham grande contribuição nesta jornada.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro. Aos árbitros da Revista Brasileira de Ensino de Física (RBEF) pelas excelentes contribuições dadas ao presente texto.

Referências

- [1] “The Nobel Prize in Physics 1913”, Nobelprize.org., acessada em abril 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/.
- [2] <http://www.physics.leidenuniv.nl/sections/cm/index.asp>, acessada em abril 2010.
- [3] <http://www.fma.if.usp.br/~fleming/super/index.html>, acessada em abril 2010.
- [4] Heike Kamerlingh Onnes - Nobel Lecture. Nobelprize.org. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/onnes-lecture.html, acessada em abril 2010.
- [5] H.K. Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, n. 119, 120, 122, 124 (1911); H.K. Onnes, Akad. Van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113 (1911).
- [6] <http://www.physik.tu-muenchen.de/einrichtungen/department/history>, acessada em abril 2008.
- [7] <http://ib.ptb.de/de/org/IB/geschichte.htm>, acessada em abril 2010.
- [8] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [9] F. Ostermann, L.M. Ferreira e C.J.H. Cavalcanti, Revista Brasileira de Ensino de Física **20**, 270 (1998).
- [10] W. Buckel and R. Kleiner, *Superconductivity - Fundamentals and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004), 2^a ed.; F.S. Rocha e H.A. Fraquelli, Revista Brasileira de Ensino de Física **26**, 11 (2004).
- [11] <http://www.phy.duke.edu/about/FritzLondon/>, acessada em maio 2010.
- [12] F. London and H. London, Proceedings of the Royal Society (London) A **149**, 71 (1935).
- [13] F. London and H. London, Physica **2**, 341 (1935).
- [14] C.P. Jr. Poole, *Superconductivity* (Elsevier, Holanda, 2007), 2^a ed.
- [15] A. Mourachkine, *Room-Temperature Superconductivity* (Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2004).
- [16] F.M. Araújo-Moreira, A.J.C. Lanfredi, C.A. Cardoso e W. Maluf, *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).
- [17] www.supeconductor.org, acessada em maio 2010.
- [18] <http://search.nobelprize.org/search/nobel/?q=Vitali+Lazarevich+Ginzburg&i=en&x=0&y=0>, acessada em maio 2008.
- [19] <http://student.britannica.com/eb/art-12514/Lev-Davidovich-Landau>, acessada em maio 2010.
- [20] V.L. Ginzburg and L. Landau, Zhurnal Eksperimental'noi I Teoreticheskoi Fiziki **20**, 1064 (1950).
- [21] “The Nobel Prize in Physics 2003”, Nobelprize.org., acessada em junho 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2003/.
- [22] A.A. Abrikosov, Doklady Akademii Nauk SSSR **86**, 489 (1952); A.A. Abrikosov, Sovjet Physics – JETP **5**, 1174 (1957).
- [23] <http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/info/shubnikov/shubnikov-e.html>, acessada em junho 2010.
- [24] L. Shubnikow and I. Nakhutin, Nature **139**, 589 (1937).
- [25] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2003/abrikosov-lecture.pdf, acessada em junho 2010.
- [26] W.H. Kleiner, L.M. Roth and S.H. Autler, Physical Review **133**, 1226 (1964).
- [27] U. Essmann and H. Traeuble, Physics Letters A **24**, 526 (1967).
- [28] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2003/index.html, acessada em junho 2010.
- [29] “The Nobel Prize in Physics 1972”, Nobelprize.org., acessada em junho 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1972/.
- [30] J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Physical Review **108**, 1175 (1957).
- [31] http://apps.isiknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA{%&}search_mode=GeneralSearch{%&}SID=2AAI2k18PFCmc95P6pp{%&}preferencesSaved=, acessada em julho 2008.
- [32] H. Fröhlich, Physical Review **79**, 845 (1950); http://www.liv.ac.uk/physics/latest_news/news_07_04_06.html, acessada em junho 2008.
- [33] H. Fröhlich, Proceedings of the Royal Society (London) A **215**, 291 (1952).
- [34] J. Bardeen, Physical Review **80**, 567 (1950).
- [35] D. Pines, J. Bardeen, Physical Review **99**, 1140 (1955).
- [36] L.N. Cooper, Physical Review **104**, 1189 (1956).
- [37] http://www.agencia.fapesp.br/boletim_dentro.php?id=8079, acessada em julho de 2008.
- [38] N. Bernardes, Physical Review **107**, 354 (1957).
- [39] C.J. Gorter and H.B.G. Casimir, Physica **1**, 306 (1934).
- [40] H. Lillian and V. Daitch, *True Genius: The Life and Science of John Bardeen* (Joseph Henry Press, Washington, D.C., 2002).
- [41] “The Nobel Prize in Physics 1956”, Nobelprize.org., acessada em agosto 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/; J. Bardeen and W.H. Brattain, Physical Review **74**, 230 (1948); W. Shockley, J. Bardeen and W.H. Brattain, Science **108**, 678 (1948); J. Bardeen and W.H. Brattain, Physical Review **75**, 1208 (1949).
- [42] P. Townsend and J. Sutton, Physical Review **128**, 591 (1962).
- [43] E. Maxwell, Physical Review **78**, 477 (1950); C.A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright and L.B. Nesbitt, Physical Review **78**, 487 (1950).

- [44] http://en.wikipedia.org/wiki/Nikolay_Bogolyubov, acessada em março de 2010.
- [45] N.N. Bogoliubov, V.V. Tolmachov and D.V. Širkov, *Fortschritte der Physik* **6**, 605 (1958); N.N. Bogoliubov, *Nuovo Cimento* **7**, 794 (1958); N.N. Bogoliubov, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **34**, 58 (1958); N.N. Bogoliubov, *Soviet Phys. – JETP* **7**, 41 (1958).
- [46] B.D. Josephson, *Reviews of Modern Physics* **46**, 251 (1974); B.D. Josephson, *Physics Letters* **1**, 251 (1962); B.D. Josephson, *Reviews of Modern Physics* **36**, 216 (1964).
- [47] “The Nobel Prize in Physics 1973”, Nobelprize.org, acessada em setembro 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1973/.
- [48] P.W. Anderson and J.M. Rowell, *Physical Review Letters* **10**, 230 (1963).
- [49] P.H. Smith, S. Shapiro, J.L. Miles and J. Nicol, *Physical Review Letters* **6**, 686 (1961).
- [50] F.M. Araújo-Moreira, W. Maluf, G.M. Cecato, L.F. Kawashita, P. Barbara, A.B. Cawthorne, A. Nielsen and C.J. Lobb, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **24**, 390 (2002).
- [51] J. Clarke and A.I. Braginski, *The SQUID Handbook Vol. I - Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
- [52] J. Clarke and A.I. Braginski, *The SQUID Handbook Vol. II - Applications of SQUIDs and SQUID Systems* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006).
- [53] B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens, E. Corenzwit and G.W. Hull, *Physical Review* **139**, 1501 (1965).
- [54] <http://www.nap.edu/html/biomems/bmatthias.html>, acessada em setembro 2010.
- [55] J.R. Gavaler, *Applied Physic Letters* **23**, 480 (1973).
- [56] <http://search.nobelprize.org/search/nobel/?q=Bednorz%2C+J.+G&i=en&x=0&y=0>, acessada em setembro 2010.
- [57] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
- [58] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Nobel Lecture* 424 (1987).
- [59] <http://apps.isiknowledge.com/summary.do>, acessada em julho 2008.
- [60] www.superconductor.org, acessada em agosto 2009.
- [61] S.N.F. Mott, *Nature* **327**, 185 (1987).
- [62] P.W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987); “The Nobel Prize in Physics 1977”, Nobelprize.org, acessada em agosto 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1977/.
- [63] <http://www.tmed-group.com/enpage7.html>, acessada em agosto 2010.
- [64] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, *Physical Review Letters* **58**, 908 (1987).
- [65] <http://www.princeton.edu/~cavalab/group/boss.html>, acessada em outubro 2010.
- [66] R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, D.W. Murphy and S. Sunshine, *Physical Review Letters* **58**, 1676 (1987).
- [67] A.V. Narlikar, *Frontiers in Superconducting Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [68] P.S. Branício, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **23**, 381 (2001).
- [69] T.A. Lipo, *Applied Superconductivity* (Noyes Data Corporation, New Jersey, 1989).
- [70] W. Buckel and R. Kleiner, *Superconductivity - Fundamentals and Applications* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004), 2^a ed.
- [71] T. Kobayashi, *Vortex Electronics and SQUIDs* (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [72] N. Khare, *Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics* (Marcel-Dekker, New York, 2003).
- [73] T.P. Sheahen, *Introduction to High-Temperature Superconductivity* (Kluwer Academic Publishers, New York, 2002).
- [74] H. Padamsee, *RF Superconductivity - Science, Technology and Applications* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009).
- [75] K. Fossheim and A. Sudbø, *Superconductivity - Physics and Applications* (John Wiley & Sons, Chichester, 2004); http://en.wikipedia.org/wiki/File: Cornell_SRF_Collection_1.png.
- [76] V. Polushkin, *Nuclear Electronics - Superconducting Detectors and Processing Techniques* (John Wiley & Sons, Chichester, 2004).
- [77] F.C. Moon, *Superconducting Levitation - Applications to Bearings and Magnetic Transportation* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
- [78] R.C. Hansen, *Electrically Small, Superdirective, and Superconducting Antennas* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2006).
- [79] E.A. Gutiérrez-D., *Low Temperature Electronics - Physics, Devices, Circuits, and Applications* (Academic Press, San Diego, 2001).
- [80] F.J. Owens and C.P.Jr. Poole, *Electromagnetic Absorption in the Copper Oxide Superconductors* (Kluwer Academic Publishers, New York, 2002).
- [81] G. Krabbes, *High Temperature Superconductor Bulk Materials Fundamentals – Processing, Properties Control, Application Aspects* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006).
- [82] H. Takayanagi, *Controllable Quantum States - Mesoscopic Superconductivity and Spintronics* (World Scientific Publishing, Singapore, 2008).
- [83] J. Nagamatsu *et al.*, *Nature* **410**, 63 (2001); S. Souma *et al.*, *Nature* **423**, 65 (2003); M.E. Jones and R.E. Marsh, *Journal of the American Chemical Society* **76**, 1434 (1954).
- [84] Y. Kamihara *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **128**, 10012 (2006).

- [85] V. Moshchalkov *et al.*, Physical Review Letters **102**, 117001 (2009).
- [86] M. Steffen *et al.*, Science **313**, 1423 (2006).
- [87] “The Nobel Prize in Physics 1979”, Nobelprize.org. 25 Jan 2012 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1979/.
- [88] “The Nobel Prize in Physics 2008”, Nobelprize.org. 25 Jan 2012 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2008/.
- [89] Y. Nambu, Phys. Rev. **117**, 648 (1960); Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, Phys. Rev. **124**, 246 (1961); S. Weinberg, Prog. Theor. Phys. Supplement No. **86**, 43 (1986).
- [90] “The Nobel Prize in Chemistry 1954”, Nobelprize.org. acessada em abril 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1954/; “The Nobel Peace Prize 1962”, Nobelprize.org. acessada em abril 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/peace/laureates/1962/.
- [91] L. Pauling, Physical Review **54**, 899 (1938); L. Pauling, Nature **161**, 1019 (1948); L. Pauling, Proceedings of the Royal Society London A **196**, 343 (1949); L. Pauling, Science **123**, 255 (1956); L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, 1960), 3rd ed.; L. Pauling, Nature **189**, 656 (1961); L. Pauling, Journal of Solid State Chemistry **54**, 297 (1984); L. Pauling, Pure and Applied Chemistry **61**, 2171 (1989).
- [92] Z.S. Herman, in *Pauling's Legacy: Modern Modelling of the Chemical Bond (Theoretical and Computational Chemistry, v. 6)* edited by Z.B. Maksiā and W.J. Orville-Thomas (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1999).
- [93] L. Pauling and Z.S. Herman, in *Valence Bond Theory and Chemical Structure (Studies in Physical and Theoretical Chemistry 64)*, edited by D.J. Klein and N. Trinajstiā (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990).
- [94] L. Pauling and Z.S. Herman, in *Advances in Boron and the Boranes (Molecular Structure and Energetics, v. 5)*, edited by J.F. Liebman, A. Greenberg and R.F. Williams, (VCH Publishers, New York, 1988).
- [95] L. Pauling and Z.S. Herman, in *Modelling of Structure and Properties of Molecules*, edited by Z.B. Maksid, (Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1987).
- [96] L. Pauling and Z.S. Herman, in *Chemical Bonding Models (Molecular Structure and Energetics, v. 1)*, edited by J.F. Liebman and A. Greenberg (VCH Publishers, Deerfield Beach, 1986).
- [97] L. Pauling, Proceedings of the National Academy of Sciences USA **60**, 59 (1968).
- [98] L. Pauling, Proceedings of the Royal Society London A **378**, 207 (1981).
- [99] L. Pauling, Physical Review Letters **59**, 225 (1987).
- [100] L. Pauling, in *High Temperature Superconductivity: The First Two Years*, edited by R.M. Metzger (Gordon and Breach Scientific Publishers, New York, 1989).
- [101] L. Pauling, Proceedings of the National Academy of Sciences USA **88**, 9208 (1991).
- [102] M.B.C. Leão and A.C. Pavão, J. Mol. Struct. THEOCHEM **539**, 297 (2001); M.B.C. Leão, R.L. Longo and A.C. Pavão, J. Mol. Struct. THEOCHEM **490**, 145 (1999); M.B.C. Leão and A.C. Pavão, Int. J. Quantum Chem., **62**, 323 (1997).
- [103] J.V. Ferreira and A.C. Pavão, Surface Science, **602**, 1964 (2008); T.C.F. Guimarães *et al.*, Physical Review B, **60**, 789 (1999).
- [104] J.R. Mohallem *et al.*, Z. Phys. D, **42**, 135 (1997).
- [105] J.C.F. Paula *et al.*, J. Mol. Struct. THEOCHEM, **713**, 33 (2004); A.C. Pavão *et al.*, Chemical Physics Letters, **370**, 789 (2003).
- [106] A.C. Pavão *et al.*, Molecular Simulation, **35**, 287 (2009).
- [107] C.N. Liao and C.H. Chern, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **323**, 232 (2011); D. Nissenbaum *et al.*, Physical Review B, **79**, 035416 (2009); A. Shimizu *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 5482 (2009); M. Fukuhara *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, **483**, 623 (2009).
- [108] P. Bag *et al.*, Journal of the American Chemical Society, **132**, 2684 (2010); R.C. Haddon *et al.*, Journal of the American Chemical Society, **130**, 13683 (2008); S.K. Pal *et al.*, Science, **309**, 281 (2005).
- [109] C.C. Bastos, M.B.S. Costa and A.C. Pavão, Int. J. Quantum Chem. **110**, 2088 (2010); J.A.M.R. Rocha, A.C. Pavão, Physica C, **411**, 148 (2004); A.C. Pavão *et al.*, Journal Physical Chemistry A, **105**, 5 (2001); Y. Yao, J.S. Tse, D.D. Klug, Phys. Rev. B, **80**, 094106 (2009); J.C. Phillips, Chemical Physics Letters, **451**, 98 (2008).
- [110] M.B.S. Costa, *Análise da Distribuição de Cargas Atômicas no Modelo RVB para Supercondutores*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- [111] C.C. Bastos, *Ressonância Não-Sincronizada em Supercondutores*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2012.
- [112] J.A.M.R. Rocha, *Modelo de Orbitais Moleculares para Supercondutores*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [113] B. Kamb, L.P. Kamb, P.J. Pauling, A. Kamb and L. Pauling Jr., *Linus Pauling - Selected Scientific Papers, Vol. II - Biomolecular Sciences* (World Scientific Publishing, Singapore, 2001).
- [114] L. Pauling, Patent application no. 07/626,723. Application filed on December 12, 1990.
- [115] L. Pauling, Patent no. 5158588, issued October 27, 1992.