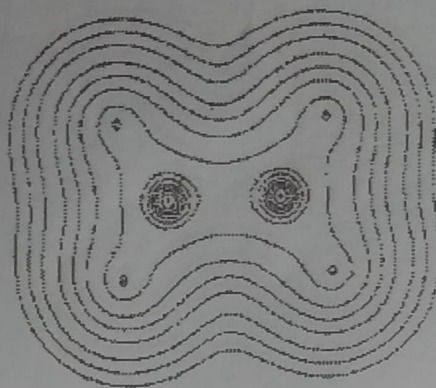
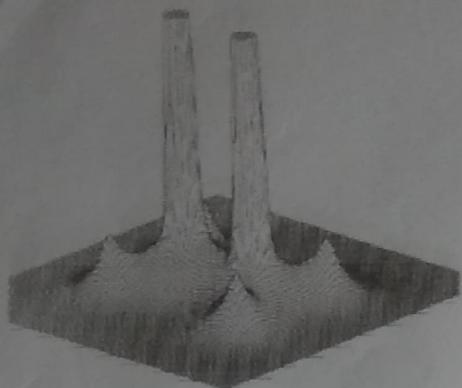


Densidade eletrônica no plano da molécula de eteno:



- 1) A densidade é máxima na posição dos núcleos (a probabilidade de encontrar um elétron qualquer na posição dos núcleos é máxima);
- 2) A densidade eletrônica cai a zero em posições afastadas dos núcleos;
- 3) Existe um ponto de sela entre átomos ligados entre si.

Referência:

http://www.chemistry.mcmaster.ca/faculty/bader/aim/aim_1.html

A DENSIDADE ELETRÔNICA É O BURACO DE (3)

TROCA-CORRELAÇÃO
1) DENSIDADE ELETRÔNICA (Ψ PODE SER A FUNÇÃO EXATA):

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

PARA O ESTADO REPRESENTADO POR Ψ

COORDENADA DE SPIN DO ELÉTRON 1

REPRESENTA A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR QUALQUER ELÉTRON (INDEP. DO SPIN) NO ELEMENTO DE VOLUME INFINITESIMAL $d\vec{r}_1$ INDEPENDENTEMENTE DAS COORDENADAS DOS DEMAIS ELÉTRONS (N-1) (USAMOS $d\vec{r}_1$ POIS OS ELÉTRONS SÃO INDISTINGUIVEIS)

• PROPRIEDADES:

1) $\rho(\vec{r}^0)$ É UMA QUANTIDADE REAL POSITIVA (DEPENDENTE SOMENTE DE x, y E z);

2) $\rho(\vec{r}^0)$ CAI A ZERO QUANDO O PONTO \vec{r}^0 SE ENCONTRA INFINITAMENTE AFASTADO DOS NÚCLEOS;

$$3) \int \rho(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 = N ;$$

4) É UM OBSERVÁVEL (PODE SER DETERMINADA EXPERIMENTALMENTE)

2) A DENSIDADE DE PARES: ("PAIR DENSITY")

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N$$

REPRESENTA A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR DOIS ELÉTRONS COM SPINS σ_1 E σ_2 SIMULTANEAMENTE NOS ELEMENTOS DE VOLUME $d\vec{r}_1$ E $d\vec{r}_2$ INDEPENDENTEMENTE DAS COORDENADAS DOS DEMAIS ELÉTRONS (N-2). CONTÉM TODA A INFORMAÇÃO SOBRE A CORRELAÇÃO (1)

• PROPRIEDADES :

$$\int \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = N(N-1)$$

NÚMERO DE PARES NÃO-DISTINTOS

- $N=3$ $N(N-1) = 6$
 $(1,2); (1,3); (2,1); (2,3); (3,1); (3,2)$
- $N=4$ $N(N-1) = 12$
 $(1,2); (1,3); (1,4); (2,1); (2,3); (2,4); (3,1); (3,2); (3,4); (4,1); (4,2); (4,3)$

• PARA PARTICULAS IDÊNTICAS QUE NÃO INTERAGEM ENTRE SI (NÃO É O CASO DOS ELÉTRONS):

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2)$$

PROBABILIDADE DE ACHAR UMA PARTICULA EM $d\vec{x}_1 = \rho(\vec{x}_1)$
 PROBABILIDADE DE ACHAR UMA SEGUNDA PARTICULA EM $d\vec{x}_2 = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{x}_2)$

PRODUTO SIMPLES DE PROBABILIDADES (QUANDO ISTO NÃO INTERFERE NA PROBABILIDADE DE ENCONTRAR OUTRA PARTICULA EM \vec{x}_2)

ELÉTRONS (DOIS TIPOS DE CORRELAÇÃO):

• PARA ELÉTRONS (PARTICULAS CARREGADAS COM FUNÇÃO DE ONDA ANTISIMÉTRICA):

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = -\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$$

PROBABILIDADE NULA

← PRINCÍPIO DE PAULI: "DOIS ELÉTRONS NÃO PODEM OCUPAR AS MESMAS COORDENADAS (ESPACIAIS E DE SPIN) AO MESMO TEMPO"

CORRELAÇÃO DE FERMII

OU CORRELAÇÃO DE TROCA

(ANTISIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA)

CORRELAÇÃO DE COULOMB É ORIGINADA DA INTERAÇÃO ENTRE CARGAS VIA O TERMO $1/r_{ij}$

• APROXIMAÇÃO HARTREE - FOCK (SISTEMA COM 2 ELÉTRONS):

$$\Psi_{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} f_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1) & f_2(\vec{r}_1)\sigma_2(s_1) \\ f_1(\vec{r}_2)\sigma_1(s_2) & f_2(\vec{r}_2)\sigma_2(s_2) \end{vmatrix}$$

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) |\Psi_{HF}|^2 = N(N-1) (\Psi_{HF})^* \Psi_{HF}$$

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{2} \left| \det \begin{pmatrix} f_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1) & f_2(\vec{r}_2)\sigma_2(s_2) \\ f_1(\vec{r}_2)\sigma_1(s_2) & f_2(\vec{r}_1)\sigma_2(s_1) \end{pmatrix} \right|^2 = [f_1(\vec{r}_1)\sigma_1(s_1) f_2(\vec{r}_2)\sigma_2(s_2) - f_1(\vec{r}_2)\sigma_1(s_2) f_2(\vec{r}_1)\sigma_2(s_1)]^2$$

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \underbrace{(|f_1(\vec{r}_1)|^2 |f_2(\vec{r}_2)|^2)}_{\text{I}} +$$

$$\underbrace{(|f_1(\vec{r}_2)|^2 |f_2(\vec{r}_1)|^2)}_{\text{II}}$$

$$- \underbrace{(f_1(\vec{r}_1)^* f_2(\vec{r}_2)^* f_1(\vec{r}_2) f_2(\vec{r}_1))}_{\text{III}}$$

$$- \underbrace{(f_1(\vec{r}_2)^* f_2(\vec{r}_1)^* f_1(\vec{r}_1) f_2(\vec{r}_2))}_{\text{IV}}$$

1º CASO:

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_2 \text{ E } s_1 = s_2:$$

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$$

(CORRELAÇÃO DE FERMI)
TERMOS I E II SE CANCELAM COM OS TERMOS III E IV

2º CASO:

$$\sigma_1 \neq \sigma_2$$

• INTEGRANDO SOBRE SPIN:

$$\rho_2^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \iint \rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) ds_1 ds_2 = \left[|f_1(\vec{r}_1)|^2 |f_2(\vec{r}_2)|^2 + |f_1(\vec{r}_2)|^2 |f_2(\vec{r}_1)|^2 \right]$$

$$\text{SE } f_1 = f_2:$$

$$\rho_2^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2 |f_1(\vec{r}_1)|^2 |f_1(\vec{r}_2)|^2$$

VEJA ANEXO 1

$$\rho_2^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)$$

ESTA SITUAÇÃO CORRESPONDE A PARTÍCULAS NÃO-CORRELACIONADAS

EXERCÍCIO

≠ NÃO-NULO MESMO QUANDO $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$

• CONCLUSÃO

HARTREE-FOCK INCLUI CORRELAÇÃO ENTRE ELÉTRONS DE MESMO SPIN MAS NÃO INCLUI CORRELAÇÃO ENTRE ELÉTRONS DE SPINS DISTINTOS.

• VAMOS ESTABELECEER COMO REFERÊNCIA O SISTEMA DE PARTÍCULAS NÃO-CORRELAIONADAS:

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2) [1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2)]$$

• $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = 0$ (CASO NÃO-CORRELAIONADO, NC)
 $\int \rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = N^2 \neq N(N-1)$

AUTO-INTERAÇÃO ESTÁ INCLuíDA AQUI

$$N^2 \cdot \frac{(N-1)}{N} = N(N-1)$$

FATOR DE CORREÇÃO

FATOR DE CORRELAÇÃO: INCLUI AS CORREÇÕES QUE SURGEM POR CONTA DE CORRELAÇÃO ENTRE AS PARTÍCULAS

~~BURACO DE TROCA CORRELAÇÃO (Axc)~~
 (TEMOS NÃO-CLÁSSICOS)

$f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) \Rightarrow$ TIPO DE PROBABILIDADE CONDICIONAL

• PARA PARTÍCULAS IDÊNTICAS NÃO-INTERAGENTES

$$1 + f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \frac{N-1}{N}$$

• OU SEJA, SE $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = 0$ ENTÃO

• PROPRIEDADE $\rho_2(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ APRESENTA ERRO DE

1) $\rho_2(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ AUTO-INTERAÇÃO NEGATIVO 1
 ELÉTRON QUE A $f(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = 0$ SISTEMA NÃO-CORRELAIONADO

2) $\rho_2(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = -1$ (4)

PROBABILIDADE CONDICIONAL:

$$\Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)}$$

REFERÊNCIA $\rho(\vec{x}_1)$

← PROBABILIDADE DE ACUAR UM ELÉTRON NA POSIÇÃO \vec{x}_2 SENDO QUE JÁ HA' UM ELÉTRON NA POSIÇÃO \vec{x}_1

• PROPRIEDADES:

$$\int \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) d\vec{x}_2 = N-1$$

PROB. NÃO CORRELACIONADA DE ENCONTRAR UM ELÉTRON EM \vec{x}_2

AUTO-INTERAÇÃO, TROCA & CORRELAÇÃO

$$h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \Omega(\vec{x}_2; \vec{x}_1) - \frac{\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)}$$

• BURACO DE TROCA-CORRELAÇÃO (DEFINIÇÃO):

DE TROCA-CORRELAÇÃO (h_{xc}):

$$\Omega^{nc}(\vec{x}_2; \vec{x}_1)$$

$$h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)$$

← DIFERENÇA ENTRE PROBABILIDADES CORRELACIONADAS E NÃO-CORRELACIONADAS

$$h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_2) \rho(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$$

REFERÊNCIA $\rho(\vec{x}_1)$

BURACO DE TROCA CORRELAÇÃO EM RELAÇÃO AO ELÉTRON EM \vec{x}_1 (DESCREVE O QUE ACONTECE COM A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR UM ELÉTRON EM \vec{x}_2 APÓS FIXAR UM ELÉTRON EM \vec{x}_1 , EM RELAÇÃO AO CASO NÃO-CORRELACIONADO).

• PROPRIEDADES:

1) $h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2)$ É GERALMENTE NEGATIVO (UM ELÉTRON EM \vec{x}_1 COSTUMA FAZER COM QUE A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR UM ELÉTRON EM \vec{x}_2 SEJA MENOR QUE NA SITUAÇÃO NÃO-CORRELACIONADA;

$$2) \int h_{xc}(\vec{x}_1; \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1$$

← REGRA DA SOMA

ESTA INTEGRAL RESULTA EM UMA CARGA POSITIVA (+1) (NEGATIVO DA CARGA DO ELÉTRON)

ENTÃO, O BURACO DE TROCA - CORRELAÇÃO
 CONTEM EXATAMENTE A CARGA DE
 1 ELÉTRON (He) $\left[\begin{array}{l} \text{CARGA DO ELÉTRON} \\ \text{DE REFERÊNCIA} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{CARGA DO BURACO} \end{array} \right] = 0$

3) BURACO DE TROCA E BURACO
 DE VALOR MÉDIO DA CORRELAÇÃO DA REPULSÃO ELÉTRON-ELÉTRON

$$\langle E_{ee} \rangle = \langle \Psi | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \left[\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]$$

$\Psi =$ FUNÇÃO DE ONDA EXATA

VEJA ANEXO 2

$\frac{N(N-1)}{2} \Rightarrow$ Nº DE PARES DISTINTOS
 { $N(N-1)$ ESTA INCLUIDO EM $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ }

UTILIZANDO O CONCEITO DE BURACO DE TROCA - CORRELAÇÃO:

$$\langle E_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

ENERGIA ELETROSTÁTICA CLÁSSICA DE UMA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS. ESTE TERMO CONTEM A AUTO-INTERAÇÃO (EX: ÁTOMO MONOELETRÔNICO) $\rho(\vec{r}_1)$ E $\rho(\vec{r}_2)$

ESTE TERMO INCLUI TROCA, CORRELAÇÃO E CORRIGE A AUTO-INTERAÇÃO

É POSSÍVEL DEFINIR UM BURACO DE TROCA E UM BURACO DE CORRELAÇÃO DE FORMA QUE:

$$h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

SPIN IGUAIS . SPINS IGUAIS OU DISTINTOS

$$\langle \Psi | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$$

← NÚMERO DE PARES DISTINTOS ELÉTRONS SÃO INDISTINGUÍVEIS

$$\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 \cdot \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

↑
OPERADOR MULTIPLICATIVO

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N$$

$$\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

(APOS MULTIPLICAÇÃO E DIVISÃO POR N(N-1))

INTEGRANDO O SPIN:

$$\langle \Psi | \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$\frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N(N-1)} = \frac{1}{2}$$

3.1) BURACO DE TROCA (MAIS IMPORTANTE QUE O BURACO)
DE CORRELAÇÃO

• PROPRIEDADES:

1) $\int h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1$

CARGA POSITIVA
(NEGATIVO DA CARGA DO ELÉTRON)

2) CORRIGE TAMBÉM O PROBLEMA DE AUTO-INTERAÇÃO;

3) APRESENTA VALORES NEGATIVOS EM QUALQUER LUGAR: $h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2) < 0$;

4) SUA SIMETRIA NÃO DEVE SER ESFÉRICA;

5) PODE ESTAR DELOCALIZADO;

3.2) BURACO DE CORRELAÇÃO

• PROPRIEDADES:

1) $\int h_c(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0$

2) TENDE A SER NEGATIVO NA POSIÇÃO DO ELÉTRON DE REFERÊNCIA MAS, COMO A INTEGRAL É IGUAL A ZERO, DEVE SER POSITIVO EM OUTRAS POSIÇÕES.

• CONCLUSÃO: TODAS AS CORREÇÕES DA INTERAÇÃO ELÉTRON-ELÉTRON, COM RELAÇÃO AO TERMO DE INTERAÇÃO CLÁSSICO, ESTÃO INCLUIDAS NO BURACO DE TROCA - CORRELAÇÃO. (TROCA CORRELAÇÃO E AUTO-INTERAÇÃO)