Interações de Troca

O que é?

- A interação de troca reflete:
  - a repulsão de Coulomb entre dois elétrons próximos, geralmente em átomos vizinhos

+

  - o princípio de Pauli, que proíbe os dois elétrons de estar no mesmo estado quântico com spins paralelos.

- **Elétrons são partículas indistinguíveis**
- **Algumas propriedades devem ser lembradas**

  - A troca da posição de dois elétrons deve dar a mesma densidade de elétrons

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$$

  - Elétrons são férmions, a única solução é que a função de onda total dos dois elétrons seja antissimétrica

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1).$$

Funções de onda

- A função de onda total Ψ é o produto de funções:
- do espaço
  - **ϕ (r1, r2)**
- do spin
  - **χ (s1, s2).**

Parte Espacial

- As funções de onda de ligações químicas que envolvem funções de onda hibridizadas **de elétrons de átomos vizinhos (r1 e r2)** são geralmente classificadas desta maneira:

$$\boxed{\phi_{sim} = (1/\sqrt{2})(\psi_a + \psi_b) \qquad \phi_{ant} = (1/\sqrt{2})(\psi_a - \psi_b)}$$

Simetria com relação à posição do elétron

simétrica

$$\phi_s^{ab} = \phi_s^{ba}$$

antissimétrica

$$\phi_a^{ab} = -\phi_a^{ba}$$

$\psi_a(r_1)$ e $\psi_b(r_2)$ são as componentes espaciais das funções de onda de cada um dos elétrons, obtidas da resolução da equação de Schrödinger.

Parte do Spin

- Também há as funções simétricas e antissimétricas

Simétrica (**Triplet**) $\rightarrow$ S = 1

$$\chi_{sim} = |\uparrow_a, \uparrow_b\rangle$$ **M_S = 1**

$$\chi_{sim} = (1/\sqrt{2})[|\uparrow_a, \downarrow_b\rangle + |\downarrow_a, \uparrow_b\rangle]$$ **M_S = 0**

Simetria quanto à inversão do spin

$$\chi_{sim} = |\downarrow_a, \downarrow_b\rangle$$ **M_S = - 1**

Antissimétrica **(Singlet) $\rightarrow$ S = 0**

$$\chi_{ant} = (1/\sqrt{2})[\uparrow_a, \downarrow_b\rangle - |\downarrow_a, \uparrow_b\rangle]$$ **M_S = 0**

Mas para elétrons ...

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1).$$

- Combinações possíveis:
  - Função simétrica x função antissimétrica $\rightarrow$ antissimétrica

$$\boxed{\Psi_I = \phi_{sim}(a,b)\,.\,\chi_{ant}(a,b)}$$

Se os elétrons estão no estado de spin singlet de spins (antiparalelos):

- **Existe alguma probabilidade de encontrá-los no mesmo local do espaço. A parte espacial da função de onda é simétrica sob a troca dos elétrons.**

$$\boxed{\Psi_{II} = \phi_{ant}(a,b)\,.\,\chi_{sim}(a,b)}$$

Se os elétrons estão no estado triplet de spin (paralelos):

- **Não há chance de encontrá-los no mesmo ponto do espaço.**

Energias dos estados possíveis

$$E_S = \int \Psi_I^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_I \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$$E_T = \int \Psi_{II}^* \hat{\mathcal{H}} \Psi_{II} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

$$\boxed{\Psi_I = \phi_{sim}(a,b) \, . \, \chi_{ant}(a,b)}$$

$$\boxed{\Psi_{II} = \phi_{ant}(a,b) \, . \, \chi_{sim}(a,b)}$$

$$\phi_{sim} = (1/\sqrt{2})(\psi_a + \psi_b) \qquad \phi_{ant} = (1/\sqrt{2})(\psi_a - \psi_b)$$

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2$$

- χ_a e χ_s são normalizadas e H atua sobre r1 e r2

Pode ser mostrado que:

- A separação de energia entre o estado Singlet e o estado Triplet é 2J.
- J é a integral de troca

$$J = \int \psi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_b^*(\boldsymbol{r}_2)\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\psi_a(\boldsymbol{r}_1)\psi_b(\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}r_1^3\,\mathrm{d}^3 r_2$$

$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ contém essencialmente a repulsão entre elétrons

- *J é a integral de Troca*
- *C é a integral de Coulomb*

$$J = \int \psi_a^*(r_1)\,\psi_b^*(r_2)\left[\frac{e^2}{r_{12}}\right]\psi_a(r_2)\psi_b(r_1)\,dV$$

$$C = \int \psi_a^*(r_1)\,\psi_b^*(r_2)\left[\frac{e^2}{r_{12}}\right]\psi_a(r_1)\psi_b(r_2)\,dV$$

Troca Direta de Heisenberg

- **Heisenberg 1929**
- $\xi_{ij} = -\mu_0 n_{ij} m_i m_j$ i e j são dois átomos vizinhos
- $J_{ij} > 0$ – alinhamento paralelo
- $J_{ij} < 0$ – alinhamento antiparalelo

$$n_{ij} = J_{ij}$$

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2$$

$$E_{ex} = -\frac{\mu_0}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} J_{ij} m_i m_j$$

Existe de fato esse mecanismo de troca direta?

Interação de troca em:

- Óxidos
- Metais