

اثرات متقابل الکترونها بر یکدیگر و اصل پائولی

مهمترین عامل وجودی اتم نیروهای جاذبه میان هسته و الکترونهاست. به عبارت دیگر هسته و الکترونها طوری بر یکدیگر اثر می‌گذارند که طرح ساختمان اتم به یک آرایش الکترونی پایدار در پائین‌ترین سطح انرژی ممکن برسد.

می‌توان این انرژیها را به دقت برای اتم ئیدروژن محاسبه کرد. زیرا فقط یک نوع اثر متقابل وجود دارد که میان هسته و تنها الکترون آن است. با رسیدن به هلیم که این یکی نیز یک اتم نسبتاً ساده به شمار می‌رود، می‌بینیم که اضافه بر اثرات متقابل بین هر یک از دو الکترون و هسته، تابع انرژی پتانسیل باید اثرات متقابل موجود میان دو الکترون را نیز شامل گردد. در نتیجه سه عامل (3 جمله یا *term*) به حساب می‌آیند. تا اینجا می‌توان معادله شرودینگر را روی این دستگاه پیاده کرد و حل نمود ولی وجود عامل اثر متقابل الکترونی، حل معادله را مختل و دشوار می‌سازد به طوریکه مانع از حل دقیق آن می‌شود. با افزایش عدد اتمی، تابع پتانسیل بینهایت پیچیده می‌شود بطوریکه در بریلیم Be_4 جمعاً ده نوع اثر متقابل مطرح می‌شود. در این شرایط به روشهای ریاضی بسیار پیچیده و محاسبات کامپیوتری نیاز داریم که طی آن از اجرای برخی شیوه‌های تقریب متوالی استفاده می‌شود و به نتایج رضایت بخشی می‌انجامد. روشهای کامپیوتری پیچیده سال 1965 موفق به حل معادله اتمهای شش الکترونی گردید.

با به کار بردن روشهای تقریب متوالی برای اتمهای چند الکترونی به «حالتهای تصحیح شده برای این اختلالات» می‌رسیم که تا حدود زیادی قابل قبول هستند.

معمولاً اثرات متقابل الکترونها را روی یکدیگر، «عامل اختلالی» در محاسبه انرژی حاصل از اثرات جاذبه بین هسته و الکترونها در نظر می‌گیرند.

روش تصحیح با تقریب به کار رفته معمولاً تحت عنوان *Perturbation Theory* مطرح می‌شود.

ترجمه فارسی *Perturbation* «اختلال» است. برای درک مفهوم نظریه اختلال و تصحیحات ضروری

برای جبران آن، بجاست که از یک مثال فیزیکی در نجوم استفاده کنیم. یک سیاره ممکن است به طور

دقیق روی مدار محاسبه شده و ترسیم شده برای آن حرکت نکند. زیرا تحت تأثیر جاذبه سیاره دیگری

قرار می‌گیرد که از نزدیکیهای آن عبور می‌نماید. در اینجا، برای در نظر گرفتن «اختلال» در محاسبات و

پیش‌بینی‌ها، باید به عوامل فرعی مؤثر توجه کرد و تصحیحات و تقریبهای لازم را بعمل آورد.

نظریه «اختلال» در مکانیک کوانتوم برای حل مسائلی که نمی‌توان راه حل دقیقی برای آنها پیدا

کرد، به کار می‌رود. مطابق این نظریه، تابع انرژی پتانسیل سیستم را معمولاً به دو بخش تقسیم می‌کنند.

بخش اول را طوری برای تابع موج انتخاب می‌کنند که معادله شرودینگر را می‌توان به دقت درباره آن

حل کرد. این را «حل غیرمختل شده» گویند. و انرژی مربوط را «انرژی غیراختلالی» می‌نامند. بخش دوم

که برای تابع موجی بکار می‌برند «بخش اختلالی» است، در اینجا عوامل جنبی و پارامترهای دیگر مربوط

به اثرات متقابل الکترونها را در نظر می‌گیرند که آنها را روی معادله بخش اول پیاده می‌کنند و هدف از

آن ایجاد تصحیح یا تقریب است. با جمع‌بندی نتایج دو بخش، به مقدار کلی انرژی سیستم می‌رسند که

البته نتیجه تقریبی به شمار می‌رود ولی بسیار قابل استفاده است و با خواص فیزیکی - شیمیایی عناصر

مطابقت می‌کند.

برای آسانی بررسی، انرژی کلی مربوط به اثرات متقابل میان الکترونها را، شامل دو عامل می‌دانیم:

1. انرژی مثبت دافعه کولمبی

2. انرژی همبستگی اسپین

عامل اول بزرگترین سهم را در اختلال دارد و نتیجه ایست از دافعه الکتروستاتیک میان بارهای الکتریکی مشابه. بدیهی است که این انرژی همیشه مثبت است زیرا در صدد است که سطح انرژی اتم را بالا ببرد. از لحاظ کیفی می توان آن را بدین صورت تفسیر کرد که هر یک از الکترونها اثر پوششی داشته و نقش حائل را میان هسته و الکترون دوم ایفا می نماید. برای مثال، الکترون اوربیتالهای خارجی یک اتم را در نظر بگیرید که به علت اثر پوششی الکترونهای زیرین، به نسبت کمتری از بار هسته برخوردار می شود. به عبارت دیگر، گرچه بار هسته به علت افزایش عدد اتمی، روند صعودی منظمی دارد، دیده می شود که روند برخورداری الکترونهای خارجی از اثر بار هسته کندتر است. در نتیجه روند کاهش سطح انرژی آنها نیز کند است.

عامل دوم معروف به انرژی همبستگی اسپین نیز سهمی در اختلال دارد.

