انرژی همبستگی اسپین

اضافه بر دافعه الکتروستاتیکی بین الکترونها باید به اثر دیگری اشاره کرد که ماهیت مغناطیسی دارد. این اثر مغناطیسی با توجه به تفسیر فیزیک کلاسیک، از آنجا ناشی می‌شود که رفتار الکترون، اضافه بر حرکت اوربیتالی، گویی طوری است که دور محور خود می‌چرخد. انرژی این حرکت چرخشی نیز باید به حساب آید.

همانطور که گفته شد، الکترون می‌تواند یکی از دو اسپین $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ را به خود بگیرد. به عبارت دیگر، محور اسپین ممکن است در امتداد یک جهت قراردادی یا مخالف آن باشد. به همین دلیل می‌توان طوری صحبت از اسپین الکترون کرد که مثلاً در امتداد یک میدان مغناطیسی مسلط یا در خلاف جهت آن قرار دارد. بدیهی است که بحث ما بیشتر روی اسپین نسبی دو الکترون است که از لحاظ موقعیت خیلی به یکدیگر نزدیک هستند.

باید به این نکته توجه کرد که نمی‌توان از اثر متقابل اسپینها صحبت کرد، مگر آنکه الکترونها به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند و یکدیگر را حس کنند. به بیان دیگر، اثر متقابل بر یکدیگر داشته باشند. در این شرایط می‌گویند که دو الکترون همبستگی اسپین دارند که این خود روی انرژی اتم اثر می‌نماید.

می‌توان نتایج اثر متقابل اسپین الکترون را به شیوه‌های مختلفی بیان کرد که همه آنها عبارتهایی از اصل پائولی معروف به «اصل طرد پائولی» به شمار می‌روند که مانند معادله شرودینگر، ارزش و اعتبار خود را در نتایج بدست آمده از آن پیدا می‌کند.

www.ShimiPedia.ir

اصل پائولی از نظر ریاضی، شامل اعمال شرایط و محدودیتهای خاصی روی تابع موج است. ولی نتایج حاصل از این محاسبات را می‌توان در چند عبارت ساده بیان کرد که در قالب دو نتیجه‌گیری ارائه می‌دهیم:

نتیجه‌گیری اول در چهارچوب همبستگی الکترونی است: «الکترونهایی که اسپین مشابه دارند، در صدد هستند از یکدیگر دور باشند و ناحیه مشترکی را از فضا اشغال نکنند، در صورتیکه الکترونهایی که اسپین مخالف دارند، آمادگی برای نزدیک شدن دارند.» این عبارت اهمیت زیادی دارد. زیرا می‌رساند که در سیستمهای چند الکترونی، اثر متقابل اسپین- اسپین الکترونها، نقش بسیار مهمی در توزیع فضایی آنها دارد.

نتیجه‌گیری دوم. این نتیجه‌گیری در حقیقت امتدادی برای نتیجه‌گیری اول می‌باشد. و متن آن چنین است: «نمی‌توان دو الکترون با اسپینهای مشابه را در یک اوربیتال قرار داد» و این خود متن معروف اصلی پائولی را منعکس می‌کند. این اصل اهمیت فراوانی در مشخص کردن روش پر کردن اوربیتالها در اتمهای گوناگون عناصر جدول تناوبی دارد. از آنجا که فقط دو نوع اسپین داریم، حداکثر الکترونهایی را که می‌توانیم در یک اوربیتال قرار دهیم، دو عدد خواهد بود.

اصل پائولی می‌رساند که هرگاه اوربیتالها از لحاظ انرژی هم‌ارز نباشند (مانند $1s$ و $2s$ یا $2s$ و $2p$)، پائین‌ترین سطح انرژی وقتی حاصل می‌شود که هر دو الکترون با اسپین مخالف در یک اوربیتال قرار بگیرند. که در این صورت آنها را الکترونهای زوج شده می‌نامند. دافعه الکترون- الکترون در این شرایط به وسیله جاذبه قویتر هسته - الکترون جبران می‌شود.

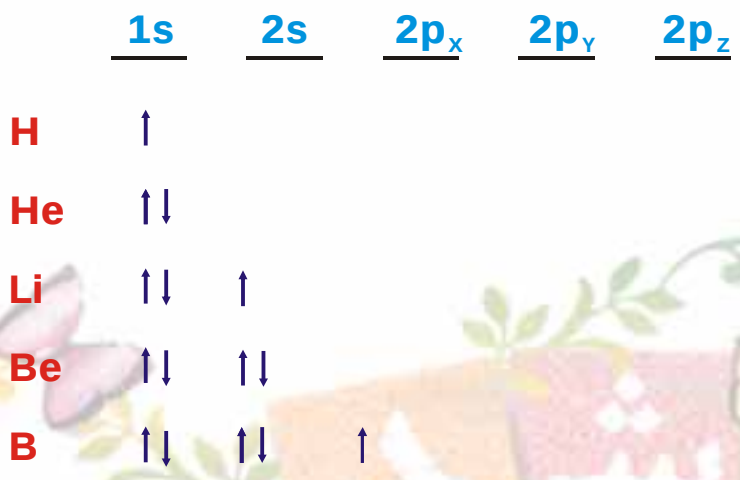
www.ShimiPedia.ir

بالاخره اصل پائولی می‌رساند، که الکترونهای زوج شده که اسپین مخالف دارند، اثر الکتروستاتیکی بیشتری روی یکدیگر دارند تا دو الکترونی که دارای اسپین مشابه بوده و در صدد هستند که از یکدیگر دور باشند. و این خود منشاء عامل اختلال دوم به شمار می‌رود که باید آن را به حساب آورد. این عامل منشاء پیدایش نوع دیگری از انرژی همبستگی اسپین معروف به انرژی تعویضی الکترونهاست. انرژی تعویضی، هنگامی که الکترونها دارای اسپین مخالف هستند، مثبت است (یعنی سطح انرژی بالا می‌رود) و هنگامی که اسپینها یکسان باشند منفی است (یعنی مقداری انرژی از سیستم از دست می‌رود و باعث افزایش پایداری می‌شود).

بجاست که این مفاهیم را در چند مثال بررسی کنیم:

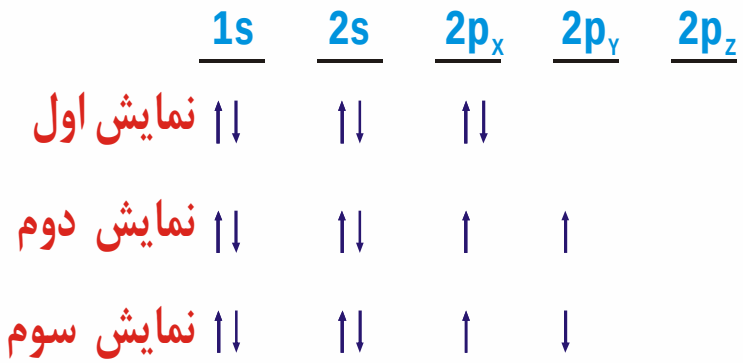
مثال اول. بررسی آرایش الکترونی اتم کربن C:

با توجه به اصل پائولی، چگونگی پر شدن اوربیتال s از اتم H تا اتم $_5B$ بدون اشکال مشخص می‌شود و مطابق ترتیب زیر است:



شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

اما برای نوشتن آرایش الکترونی کربن در حالت پایه، ظاهراً سه نمایش الکترونی متفاوت به شـرح زیر قابل پیش بینی می‌باشد:



حال این سؤال مطرح است که کدامیک از سه آرایش الکترونی نوشته شده مطابق اصـل پـائولی واقعاً جواب مسئله محسوب می‌شود.

قاعده زیر که به نام «قاعده هوند» موسوم است، پایدارترین نمایش اوربیتالی سه آرایش الکترونی نوشته شده را معین می‌کند:

«یک اوربیتال از چند اوربیتال همتراز از نظر انرژی (مانند مجموعه اوربیتالهای p یـا d)، وقتـی دارای دو الکترون با اسپینهای مخالف می‌شود (اوربیتال زوج می‌شود)، کـه تمـام اوربیتالهـای همتـراز، حداقل شامل یک الکترون باشند و کلیه الکترونهای منفرد در اوربیتالهای همتراز دارای اسپینهای موازی می‌باشند.»

صحت قاعده فوق با توجه به محاسبه انرژی حالات مختلف الکترونـی اتـم کـربن و سـایر اتمهـا مشخص گردیده است. زیرا نمایش الکترونی انتخابی مطابق قاعده هوند، دارای انرژی کمتری نـسبت بـه سایر نمایشات می‌باشد.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

به طور کلی اگر دو الکترون در فضاهای اوربیتالی متفاوتی قرار گیرند، همواره در صدد هستند که حرکت خود را هماهنگ کنند. به طوری که نیروی دافعه میان آنها به کمترین مقدار ممکن برسد. بـدیهی است که در هر حال، نیروی دافعه قوی میان آنها حکمفرما می‌باشد. کمترین حالت ممکن از لحاظ انـرژی وقتی فراهم می‌گردد، که دو الکترون از یکسو، تا آنجا که ممکن است از یکدیگر دور باشند. (در فضاهای اوربیتالی مختلف قرار بگیرند)، و از سوی دیگر دارای اسپین موازی باشند. اثبات نظـری و ریاضـی ایـن نکته مشکل و در حد بررسیهای ما که اغلب کیفی است، نمی‌باشد. فقط می‌توان گفت که این حالت خود مثالی برای آزاد شدن انرژی تعویضی است که هرگاه وضـعیت الکترونهـا را «عـوض» کنـیم، بطوریکـه اسپینها جهت مخالف پیدا کنند، این انرژی مطرح نخواهد داشت.

داده‌های تجربی حاصل از مطالعات طیفی تأیید کننده این مطلب است.

مثال دوم. بررسی آرایش الکترونی در اتم کروم:

آرایش الکترونی در اتم کروم فلزی به صورت

$$_{24}Cr : 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^5\,4s^1$$

در نظر گرفته می‌شود. میزان پایداری دو احتمال زیر را برای آرایش ترازهای خارجی مقایسه کنید:

پایداری بیشتر به علت افزایش انرژی تعویضی:

(حالت پایه در اتم فلزی).

پایداری کمتر به علت کاهش انرژی تعویضی:

www.ShimiPedia.ir

در پایان جمع‌بندی می‌کنیم و به این نتیجه می‌رسیم که همواره باید به عامل درجه یک که شامل نیروهای مؤثر جاذبه بین الکترونها و هسته است، توجه کرد و در درجه دوم به حالات مختلف اثرات متقابل الکترونها بر یکدیگر نظری افکند. این دو عامل نقش خود را در تعیین مقدار تجربی انرژی اوربیتالها ایفا می‌کنند و در مجموع در رسم نمودار تغییرات انرژی اوربیتالها منظور شده‌اند. بدیهی است که درجه‌بندی محورهای مختصات و اندازه نمودارها امکان در نظر گرفتن ریزه‌کاریها و انحرافهای کوچک را نمی‌دهد و فقط روند کمّی تغییرات انرژی را به دقت قابل قبول می‌رساند. انحرافات مربوط به آرایشهای خاص برخی اتمها را باید جداگانه و به تفصیل بررسی کرد.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir