

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ ИЗ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА

Ю. В. Тарбеев, Н. Н. Трунов, А. А. Лобашев, В. В. Кухарь

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева
198005, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 12 марта 1997 г.

На основе уточненного ВКБ-метода исследуется обратная задача о восстановлении эффективного атомного потенциала, универсального для всех элементов периодической системы. Показано, что порядок заполнения оболочек определяется линейной комбинацией главного и орбитального квантовых чисел с коэффициентом, зависящим лишь от асимптотики потенциала. Найдена связь между номерами элементов, открывающих оболочки, и некоторым функционалом от потенциала (мощностью). Сравнением с данными реальной периодической системы определяются узкие интервалы показателя асимптотики и мощности потенциала. Самосогласованность подхода демонстрируется хорошим соответствием между вычисленными и реальными номерами элементов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Периодическая система элементов (ПСЭ), открытая Д. И. Менделеевым в 1869 году, до настоящего времени является объектом исследования физиков, химиков и ученых других специальностей в ее фундаментальных и прикладных аспектах. При этом, несмотря на разнообразие подходов, фактически используются два метода. Либо выполняется феноменологическая и/или полуэмпирическая систематизация, например, подбирается комбинация квантовых чисел, описывающая порядок заполнения уровней в большинстве элементов [1]. Либо решается прямая задача, например, для заранее найденной формы самосогласованного атомного потенциала определяются электронные уровни элементов. При этом неизбежны два источника затруднений. Во-первых, сам потенциал вычисляют на основе приближенных методов квантовой механики, например различных модификаций методов Томаса–Ферми или Хартри–Фока. Вносимые этим погрешности приводят к «исключениям из правил», например, к отклонениям от эмпирического правила заполнения оболочек [1]. Во-вторых, изучение сквозных закономерностей, т. е. квантовых чисел и энергий уровней и т. д. в зависимости от атомного номера, практически требует наличия точных решений уравнения Шредингера с данным потенциалом, что является редким исключением для реалистичных потенциалов.

Между тем, представляет несомненный интерес решение обратной задачи: исходя из информации, заключенной в современной ПСЭ, найти эффективный потенциал многоэлектронных атомов, с максимально возможной точностью соответствующий реальным взаимодействиям, и другие характеристики взаимодействий. Ясно, что при этом всю информацию ПСЭ надо считать «закономерной» и исходя из этого корректировать приближенные методы.

Как всякая сколько-нибудь сложная обратная задача, она становится корректной и конструктивной лишь при наложении дополнительных ограничений (на допустимые потенциальные функции и т. д.).

Целью настоящей работы является извлечение информации типа ограничений на вид эффективного одноэлектронного потенциала из порядка заполнения оболочек и строения ПСЭ как целого. А именно, решается следующая обратная задача: самосогласованным образом определяются линейная комбинация квантовых чисел, управляющая появлением и заполнением новых уровней внешних электронов всех элементов по мере роста атомного номера, и сам эффективный потенциал в классе автомодельных решений типа часто используемого приближения Тайца [2], но с дополнительным параметром.

Простота и конструктивность подхода обусловлены следующими особенностями: 1) не требуется наличия точных решений уравнения Шредингера; 2) задача расщепляется на две части: класс квантовых чисел и порядок заполнения уровней однозначно определяются асимптотикой потенциала, в то время как открытие новых оболочек контролируется интегральным параметром — мощностью потенциала.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 на основе ВКБ-анализа появления уровней в потенциале с заданной асимптотикой вводится новое эффективное квантовое число T , зависящее от асимптотического поведения потенциала и определяющее порядок появления уровней с заданными квантовыми числами. В разд. 3 на основе анализа появления оболочек при заполнении периодической системы элементов получены ограничения на асимптотическое поведение эффективного атомного потенциала. В разд. 4 установлены параметры, полностью характеризующие потенциал в данной задаче, описываются классы эквивалентных потенциалов, имеющие одинаковый порядок заполнения оболочек и совпадающие номера элементов, в которых начинает заполняться оболочка с заданными квантовыми числами n, l . Разд. 5 посвящен определению порядковых номеров элементов, при которых впервые появляются электроны с заданным орбитальным моментом в конкретном модельном атомном потенциале. Это является тестом на самосогласованность развиваемого подхода. В Заключение проводится обсуждение полученных результатов и намечаются направления дальнейших исследований.

Во всей работе используется атомная система единиц.

2. ВКБ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ЧИСЛА, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕГО ПОРЯДОК ЗАПОЛНЕНИЯ УРОВНЕЙ

Для решения поставленной обратной задачи используем метод ВКБ для уровней с нулевой энергией связи в эффективном (одноэлектронном) атомном потенциале. В данном разделе достаточно только знания асимптотик эффективного потенциала $U(r, Q)$, где Q — заряд ядра, реально равный одному из целых чисел Z , совпадающих с порядковым номером элемента в ПСЭ (в промежуточных вычислениях удобно считать U непрерывной функцией Q).

Используем новое, весьма эффективное условие квазиклассического квантования для уровней с нулевой энергией [3, 4]

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dr \sqrt{-2U(r, Q)} = N_l + \left(l + \frac{1}{2} \right) (\phi_0 + \phi_{\infty}) - \frac{1}{2}, \quad (1)$$

где фазы ϕ_0 и ϕ_{∞} определяются асимптотическим поведением потенциала $U(r, Q)$ в нуле и на бесконечности

$$r \rightarrow 0: U \sim -\frac{1}{r^{1+\sigma}}, \quad \sigma < 1; \quad \phi_0 = \frac{1}{1-\sigma}; \quad (2)$$

$$r \rightarrow \infty: U \sim -\frac{1}{r^{1+\nu}}, \quad \nu > 1; \quad \phi_\infty = \frac{1}{\nu-1},$$

причем из асимптотики явно выделена кулоновская часть. В дальнейшем на протяжении всей работы под асимптотикой имеется в виду именно это значение ν .

Предполагаем, что электроны движутся в самосогласованном эффективном потенциале $U(r, Q)$ с кулоновской асимптотикой при $r \rightarrow 0$ ($\sigma = 0$) и степенной асимптотикой с определяемым ниже показателем ν при $r \rightarrow \infty$.

Применительно к нашей задаче условие квазиклассического квантования (1) позволяет определить моменты появления по мере роста Q новых уровней в зависимости от мощности потенциала

$$\Phi(Q) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \sqrt{-2U(r, Q)} dr \quad (3)$$

и его асимптотик (2). Отметим, что $\Phi(Q)$ имеет смысл числа полуволн ВКБ-волновой функции без учета центробежного потенциала $W_l = l(l+1)/r^2$, а дополнительные фазы ϕ_0 и ϕ_∞ учитывают совместно как W_l , так и точный вид волновых функций в областях очень малых и очень больших значений r (где не выполняется условие квазиклассичности). Очевидно, N_l -тый по счету уровень с орбитальным моментом l и энергией связи $E = 0$ возникает при таком значении Z , что

$$\Phi(Z) = N_l + l \frac{\nu}{\nu-1}. \quad (4)$$

При дальнейшем увеличении Z , а с ним и $\Phi(Z)$, энергия связи уровня монотонно возрастает (на протяжении всей работы мы полагаем, что мощность потенциала $\Phi(Z)$ является монотонно возрастающей функцией атомного номера Z).

Учтем, что первый уровень с моментом l возникает при главном квантовом числе $n = l + 1$, следовательно $N_l = n - l$. Введем n в (4):

$$\Phi(Z) = T(n, l, \nu) + \frac{t(\nu)}{2}, \quad t(\nu) = \frac{1}{\nu-1}. \quad (5)$$

Здесь введен класс квантовых чисел T , линейных по n и l и зависящих от ν как от параметра:

$$T = n + lt(\nu). \quad (6)$$

Таким образом, систематика заполнения уровней в ПСЭ полностью определяется соотношениями (3), (5), (6). Чрезвычайно удобным преимуществом данного подхода является разделение задачи на два этапа. Сам порядок появления уровней, определяемый возрастанием значения T , однозначно фиксирован параметром ν или $t(\nu)$ и не зависит от конкретного вида $U(r, Z)$ при условии сохранения асимптотик (2).

Включим в рассмотрение (только в данном абзаце) потенциалы с некулоновской асимптотикой в нуле ($\sigma \neq 0$) (2). Обобщая условие (1) на этот случай, найдем, что порядок заполнения уровней определяется только классом эквивалентности потенциалов

с разным конкретным видом и разными парами (σ, ν) , но одинаковым

$$t(\sigma, \nu) = \frac{1}{\nu - 1} + \frac{\sigma}{1 - \sigma}.$$

Разумеется, в нашей задаче $\sigma = 0$ и $t(\nu) = t(0, \nu)$. Полезно отметить, однако, что схемы появления уровней будут тождественны, если $t(\nu) = t(\sigma_1, \nu_1)$. Например, они совпадают для потенциала, кулоновского в центре и экспоненциально убывающего на бесконечности ($\sigma = 0, \nu = \infty$) и для потенциала, ограниченного в нуле ($\sigma = -1$) и имеющего асимптотику $\nu = 3$. Этой эквивалентностью можно воспользоваться для некоторых оценок, подбирая точно решаемый потенциал; более сложные классы эквивалентности потенциалов рассмотрены в разд. 4.

Выясним точность предлагаемого ВКБ-метода на модельном потенциале, который использовался для решения этой же задачи о порядке появления уровней. В [5, 6] предъявлены точные решения при нулевой энергии для одного конкретного вида потенциала

$$U = -\frac{v}{r(1+r)^2} \quad (7)$$

(наиболее простой вид решения имеют при $n - l = 1$ [4, с. 464]). Появление уровней контролируется числом $K = n + l$ (n — главное, l — орбитальное квантовые числа), предложенным эмпирически в [1], причем

$$\sqrt{2v} = \sqrt{\left(K + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}}. \quad (8)$$

Легко получить в квазиклассическом приближении для потенциала (7) из наших условий (3), (4) с $\nu = 2$

$$\sqrt{2v} = K + 1/2. \quad (9)$$

Как видим, даже для $K \sim 1$ относительная разница невелика и быстро уменьшается с ростом K как $1/8(K + 1/2)^2$. Это является оценкой точности развиваемого подхода; практически она оказывается более высокой.

Потенциал вида (7) совпадает с точностью до коэффициентов с приближением Тайца [2] для самосогласованного атомного потенциала метода Томаса–Ферми, что позволило авторам [5, 6] трактовать, с некоторыми оговорками, классификацию по числу K как следствие статистической модели атома. При этом расщепление уровней по l предполагалось объяснить отличием энергии связи от нулевой. Ввиду отсутствия точных решений для любых, немного видоизмененных потенциалов оценить точность и устойчивость этих результатов [5, 6] ранее было невозможно. Классификация по числу K имеет ряд недостатков — в частности, одно и то же значение K соответствует концу одного периода и началу следующего, при фиксированном K все уровни с разными l , вопреки действительности, оказываются вырожденными. В развиваемой в следующем разделе классификации по числу T эти недостатки устраняются.

3. АНАЛИЗ ЗАПОЛНЕНИЯ ОБОЛОЧЕК В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПО ЧИСЛУ T И АСИМПТОТИКА ПОТЕНЦИАЛА

Применим соотношения (5), (6) для анализа информации, содержащейся в реальной ПСЭ. Начнем с таких следствий, которые требуют минимальных сведений о по-

тенциале; по мере конкретизации его будут увеличиваться как объем следствий, так и точность содержащихся в них оценок.

Минимальными требованиями к потенциалу, которые предполагаем выполненными всюду ниже, являются следующие.

1) С ростом Z строго монотонно увеличивается $\Phi(Z)$. При этом оболочечные или иные эффекты могут, вообще говоря, нарушать монотонность роста $U(r, Z)$ в отдельных областях атома.

2) Потенциал имеет степенные асимптотики (2), причем $\sigma = 0$.

3) По мере роста Z , уровни заполняются в той же последовательности, в которой появляются; иными словами вновь появившийся уровень остается самым мелким до момента заполнения по мере роста Z . Такое предположение естественно в силу малости E в реальных атомах, а потому и малого отличия Z от той вершины Z , при которой появляется ($E = 0$) и заполняется уровень. Возможная конкуренция уровней в заполненных оболочках с ростом Z нас не интересует.

На данном этапе большей конкретизации потенциала не требуется.

Как отмечалось выше, порядок появления, а в силу условия 3 и заполнения уровней полностью определяется параметром ν , т. е. числом $T(n, l, \nu)$. Очевидно, значения Q (округленные до ближайших целых Z), являющиеся решением (5) при заданных $T(n, l, \nu)$, определяют моменты открытия, а затем и заполнения оболочек (n, l) по мере роста $T(n, l, \nu)$, так что соответствие (n, l) и $T(n, l)$ взаимно однозначно. Анализируя реальный порядок заполнения оболочек ПСЭ по мере роста Z , можно найти интервал значений ν , обеспечивающий должное упорядочение, т. е. строго монотонный рост T по мере заполнения новых оболочек.

Условия роста T при переходе от одной оболочки к другой (см. табл. 1) требуют выполнения неравенств

$$\Delta = \frac{\nu - 2}{\nu - 1} > 0, \quad 1 - k\Delta > 0, \quad k = 1, 2, 3. \tag{10}$$

Отсюда следует ограничение на Δ и ν

$$0 < \Delta < 1/3, \quad 2 < \nu < 5/2. \tag{11}$$

Таблица 1

Изменение $T' - T$ квантового числа $T(n, l, \nu)$ при переходе от оболочки (n, l) к следующей оболочке (n', l')

N	1		2			3		
(n, l)	1s	2s		2p	3s		3p	
$T' - T$	1	1 - Δ		Δ	1 - Δ		Δ	

N	4				5			
(n, l)	4s		3d	4p	5s		4d	5p
$T' - T$	1 - 2 Δ		Δ	Δ	1 - 2 Δ		Δ	Δ

N	6				7				
(n, l)	6s		4f	5d	6p	7s		5f	6d
$T' - T$	1 - 3 Δ		Δ	Δ	Δ	1 - 3 Δ		Δ	Δ

Интервал (11) может быть сужен с привлечением конкретной дополнительной информации ПСЭ (см. разд. 5). Естественно ожидать также, что наиболее сильное различие свойств инертных газов и щелочных металлов, начинающих новый период, должно найти отражение в величине зазора между периодами, составляющей Δ . Требование, чтобы Δ превышало иные зазоры из (10), $\Delta > 1 - k\Delta$, может быть выполнено при $k = 3$, что дает в итоге

$$\frac{1}{4} < \Delta < \frac{1}{3}, \quad \frac{7}{3} < \nu < \frac{5}{2}. \quad (12)$$

Более жесткие ограничения на ν (12) вполне согласуются с результатом разд. 5, вытекающим из анализа заполнения ПСЭ (требуя того же неравенства при $k = 2$, получаем единственное значение $\Delta = 1/3$, что, вероятно, превышает точность метода; при $k = 1$ это требование несовместимо с $\Delta < 1/3$).

Из (6), (11) и реальной ПСЭ легко видеть, что целая часть T задает номер периода ПСЭ: $N = [T]$ (см. также табл. 2, где приведены величины $T(n, l, \nu)$ для случая конкретного модельного атомного потенциала).

Кроме взаимного порядка оболочки характеризуются емкостью $2(2l + 1)$, т. е. максимальным числом электронов, размещающихся на ней, а также суммарной емкостью

$$V(T) = 2 \sum_{n>l} \sum_l (2l + 1), \quad n + t(\nu)l \leq T. \quad (13)$$

Здесь суммирование идет по всем n и l , удовлетворяющим указанному неравенству (величина T , вообще говоря, нецелочисленна). Очевидно, между номером элемента $Z(T)$, при котором впервые появляется электрон с данными (n, l) , т. е. начинает заполняться оболочка (n, l) , и емкостью $V(T)$ должно выполняться соотношение

$$Z(T) \leq V(T), \quad (14)$$

обеспечивающее достаточное количество мест для электронов.

4. СВЯЗЬ МОЩНОСТИ ПОТЕНЦИАЛА И НОМЕРОВ ЭЛЕМЕНТОВ, ОТКРЫВАЮЩИХ НОВЫЕ ОБОЛОЧКИ

Извлечение дальнейшей информации требует уже рассмотрения некоторых общих свойств потенциала, кроме асимптотики. При этом оказывается существенным тот факт, что в соотношения (5) и им подобные потенциал входит лишь посредством конечного числа значений мощности $\Phi(Q)$, т. е. ВКБ-фазы, вычисленной для $Q = 1, 2, \dots, Z_{max}$ (Z_{max} — максимальный номер элемента в ПСЭ); кратко пишем $Q \in \{Z\}$.

Общий анализ предварим изучением частного класса автомодельных потенциалов, в которые зависимость от координат входит лишь в комбинации $x = Z^\gamma r$. Общий вид таких потенциалов

$$-U(r, Z) = \frac{Z^{1+\gamma}}{x} \varphi(x), \quad (15)$$

причем экранирующая функция $\varphi(x)$ должна удовлетворять условию $\varphi(0) = 1$.

Таблица 2

Квантовое число $T(n, l, \nu)$ и номер элемента $Z(n, l, \nu)$ в зависимости от $\nu_k = \{2.30, 2.35, 2.40, 2.45\}$, вычисленные для потенциала (22), а также суммарные емкости оболочек V и соответствующие элементы ПСЭ с порядковыми номерами

N	l											
	s			f			d			p		
	T	Z	V	T	Z	V	T	Z	V	T	Z	V
1	1.00	0.5	0									
	1.00	0.5	2									
	1.00	0.5	H ¹									
	1.00	0.5										
2	2.00	2.7	2							2.77	6.2	4
	2.00	2.7	4							2.74	6.2	10
	2.00	2.7	Li ³							2.71	6.1	B ⁵
	2.00	2.8								2.69	6.0	
3	3.00	7.4	10							3.77	14.3	12
	3.00	7.8	12							3.74	14.2	18
	3.00	7.9	Na ¹¹							3.71	14.1	Al ¹³
	3.00	8.0								3.69	14.0	
4	4.00	16.8	18				4.54	23.8	20	4.77	27.3	30
	4.00	17.0	20				4.48	23.3	30	4.74	27.3	36
	4.00	17.3	K ¹⁹				4.43	22.9	Sc ²¹	4.71	27.2	Ga ³¹
	4.00	17.5					4.38	22.5	Cr ^{24*}	4.69	27.2	
5	5.00	31.2	36				5.54	41.5	38	5.77	46.5	48
	5.00	31.6	38				5.48	40.9	48	5.74	46.6	54
	5.00	32.1	Rb ³⁷				5.43	40.4	Y ³⁹	5.71	46.7	In ⁴⁹
	5.00	32.6					5.38	40.0	Nb ^{41*}	5.69	46.8	
6	6.00	51.9	54	6.31	59.8	56	6.54	66.2	70	6.77	73.0	80
	6.00	52.8	56	6.22	58.5	70	6.48	65.7	80	6.74	73.4	86
	6.00	53.6	Cs ⁵⁵	6.14	57.3	Ce ^{58*}	6.43	65.2	La ^{57*}	6.71	73.8	Tl ⁸¹
	6.00	54.4		6.07	56.2		6.38	64.8	Gd ^{64*}	6.69	74.1	
7	7.00	80.3	86	7.31	90.8	88	7.54	99.2	102			
	7.00	81.8	88	7.22	89.4	102	7.48	98.8	112			
	7.00	83.1	Fr ⁸⁷	7.14	88.0	Pa ^{91*}	7.43	98.5	Cm ^{96*}			
	7.00	84.4		7.07	86.8		7.38	98.2	Bk ^{97*}			

Актуальность этого класса U обусловлена, в конечном счете, следующим. При больших T , заменяя в (13) суммирование интегрированием, получим ведущий член зависимости суммарной емкости оболочек от T :

$$V(T) \sim T^3 \left[1 + O\left(\frac{1}{T}\right) \right]. \quad (16)$$

Поскольку энергии последних заполняющихся уровней остаются малыми при всех T , отклонение (14) от равенства должно быть малым при всех T , что требует асимптотики

$$Z(T) \sim T^3 \left[1 + O\left(\frac{1}{T}\right) \right]$$

или, согласно (5), при больших Z

$$\Phi \sim Z^{1/3}. \quad (17)$$

Подставляя (15) в (3), получим

$$\Phi(Z) = Z^{(1-\gamma)/2} G[\varphi], \quad G[\varphi] = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^\infty dx \sqrt{\frac{\varphi(x)}{x}}, \quad (18)$$

так что именно автомодельный потенциал удовлетворяет условию (17) при $\gamma = 1/3$, причем при всех Z , что налагает, однако, слишком жесткие ограничения на вид U при малых Z . Ясно, что реальный потенциал асимптотически близок к автомодельному, но несколько отличается от него в области умеренных и малых значений Z . Фиксируя $\gamma = 1/3$, найдем из (5), (18) номера элементов $Z(n, l)$ — функционалы от φ , при которых впервые появляются электронные уровни с заданными (n, l) :

$$Z(n, l) = \frac{1}{G[\varphi]^3} \left(T(n, l, \nu) + \frac{t(\nu)}{2} \right)^3. \quad (19)$$

Из (18), (19) видно, что набор значений $\{\Phi(Q)\}$, $Q \in \{Z\}$ для автомодельных потенциалов определяется одним параметром — безразмерной мощностью потенциала $G[\varphi]$: $G[\varphi] = \Phi(Z = 1)$. Разные $\varphi(x)$ могут приводить к одинаковым значениям G ; такие потенциалы назовем эквивалентными.

Таким образом, автомодельный потенциал полностью характеризуется парой чисел (G, ν) , где ν — показатель асимптотики. Все потенциалы естественно разделяются на классы эквивалентности, определяемые точками на плоскости (G, ν) .

Потенциалы общего вида полностью характеризуются набором $2Z_{max}$ чисел $\{\Phi(Q), \nu(Q)\}$, $Q \in \{Z\}$ и разбиваются на классы эквивалентности, в каждый из которых попадают все потенциалы с совпадающими $\{\Phi(Q), \nu(Q)\}$, $Q \in \{Z\}$. Формула (19) обобщается как

$$Z(n, l) = \Phi^{-1} \left(T(n, l, \nu) + \frac{t(\nu)}{2} \right), \quad (20)$$

причем обратная к Φ функция Φ^{-1} существует в силу строгой монотонности Φ .

Сведем воедино налагаемые на функцию Φ условия:

1. $\Phi(Z)$ — монотонно возрастающая функция, так что сохраняется естественное отношение порядка между множеством $\{Z\}$ и множеством оболочек $\{(n, l)\}$.
2. Выполняются граничные условия: $Z = 1$ отображается в оболочку $(1, 0)$; $Z = Z_{max}$ — в оболочку $(6, 2)$.
3. Функция Φ согласована с емкостями оболочек и суммарной емкостью посредством (14).

Функцию $\Phi(Z)$ можно рассматривать как отображение из множества $\{Z\}$ элементов в множество оболочек $\{(n, l)\}$, состоящее из 18 элементов в реальной ПСЭ. Поскольку решения (19) или (20) округляются до целых чисел, то общее число существенно различных функций $\Phi(Z)$ совпадает с числом различных наборов возрастающих целых чисел $\{Z(1, 0), Z(2, 0), Z(2, 1), \dots, Z(6, 2)\}$, причем $Z(6, 2) < Z_{max}$. Однако фактическое количество допустимых функций значительно меньше вследствие указанных выше условий, налагаемых на Φ реальной конструкцией ПСЭ и физическими соображениями. Эти вопросы будут исследованы в отдельной работе.

Отметим, что число $T(n, l)$ вводит на множестве оболочек отношение порядка: $(n, l) < (n', l')$ тогда и только тогда, когда $T(n, l) < T(n', l')$.

5. САМОСОГЛАСОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРИОДА В ПСЭ И НОМЕРА ЭЛЕМЕНТА С ЗАДАНЫМИ n, l

Дальнейший анализ параметров потенциала и его соответствия реальной ПСЭ выполним, усилив условие 3) разд. 3. А именно, отождествим номера элементов, при которых появляются и заполняются новые уровни. Прежде всего найдем ограничения на возможные значения G , используя факт, следующий из ПСЭ: элемент Z_{max} при расчете по (19) с этим значением G должен попасть в оболочку $(6, 2)$. Учитывая интервал возможных значений ν (12), следующий из порядка заполнения оболочек, получим интервал возможных значений правой части (5) при $n = 6, l = 2$. Положим $Z_{max} = 104$ (элемент курчатовий Ku^{104} с электронной конфигурацией $6d^27s^2$). Тогда из (5), (18), (19), (12) найдем интервал возможных значений G :

$$1.630 < G < 1.685.$$

Таким образом, параметры (G, ν) эффективного самосогласованного автомодельного потенциала

$$G = 1.658 \pm 0.028, \quad \nu = 2.42 \pm 0.08, \quad (21)$$

т. е. G определяется с относительной точностью $\pm 1.7\%$, ν — с точностью $\pm 3.5\%$ (в интервале (11) $G = 1.719 \pm 0.089$).

Теперь приступим к определению значений $Z(n, l)$ по (19), соответствующих заданному $T(n, l, \nu)$ для автомодельных потенциалов (15) с $\gamma = 1/3$. Данная задача, как увидим, обобщает и уточняет старую хорошо известную задачу об определении номера элемента Z , при котором впервые появляется электрон с данным орбитальным моментом l (см. [2], а также [8] и цитированную там литературу).

В качестве экранирующей функции возьмем

$$\varphi_\nu(x) = \frac{1}{(1+ax)^\nu} \quad (22)$$

с двумя параметрами a , ν . Напомним, что стандартный метод Томаса–Ферми [7, 9] приводит к конкретному также автомодельному (с $\gamma = 1/3$) потенциалу, причем функция вида (22) с $\nu = 2$ — приближение Тайца [7] — неплохо аппроксимирует потенциал при малых и умеренных значениях r (при $r \rightarrow \infty$ потенциал Томаса–Ферми ведет себя степенным образом с $\nu = 3$; наш интервал допустимых значений ν (12) лежит между $\nu = 2$ и $\nu = 3$, характерными для потенциала Томаса–Ферми в разных диапазонах изменения координаты). Применение (22) при всех $0 \leq r < \infty$, притом с $\nu \neq 2$, означает косвенный учет поправок к стандартному методу Томаса–Ферми.

До настоящего момента не были использованы какие-либо конкретные соображения статистической модели атома, так что рассмотрение носило вполне общий характер. Теперь же мы применим условие нормировки φ на полное число электронов, вытекающее из уравнения Пуассона с плотностью электронов, вычисленной в простом квазиклассическом приближении [7, 9]. В наших переменных (не включающих традиционный множитель $b = 0.885$) это условие примет вид

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \varphi^{3/2}(x) = 1. \quad (23)$$

Нормировочное условие (23) позволяет исключить параметр a , выразив его явным образом через ν . Для функций $\varphi_\nu(x)$ вида (22) функционал $G[\varphi]$ легко вычисляется:

$$G[\varphi_\nu] = G(\nu) = \left(\frac{3}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}^\nu - \frac{1}{2}\right)}{\left[B\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}^\nu - \frac{3}{2}\right) \right]^{1/3}}, \quad (24)$$

где $B(u, v)$ — бета-функция.

Вычислим номера элементов $Z(n, l)$ для нескольких значений ν в случае рассматриваемого класса автомодельных потенциалов (22). Положим $\nu = \{2.30, 2.35, 2.40, 2.45\}$. Соответствующие значения $G(\nu)$, вычисленные по (24), равны $G = \{1.711, 1.698, 1.686, 1.674\}$. Видно, что пары (G_k, ν_k) лежат на плоскости (G, ν) внутри прямоугольника, ограниченного условием (11) и соответствующим условием для G ; для $k = 3, 4$ пары (G_k, ν_k) практически удовлетворяют более сильному условию (21). Для каждой пары (ν_k, G_k) по формуле (19) вычисляются номера элементов $Z(n, l)$, при которых впервые появляется электрон с данными n, l для всех оболочек (n, l) . Отметим, что в соответствии с результатами предыдущего раздела, мы реально вычисляем $Z(n, l)$ не только для модельного потенциала (22), но для всех потенциалов из классов эквивалентных автомодельных потенциалов, нумеруемых данными парами (G_k, ν_k) . Результаты вычислений представлены в табл. 2 (округление до ближайшего целого Z не проводилось). Таблица устроена следующим образом: в строках отложен номер периода N в ПСЭ; в столбцах — квантовое число l . Каждая клетка содержит величины $T(n, l, \nu_k)$, $Z(n, l, \nu_k)$ с определенными выше ν_k (изменяется сверху вниз от $\nu_k = 2.3$ до $\nu_k = 2.45$), суммарные емкости оболочек V и символы элементов с порядковыми номерами, у которых реально (т. е. в ПСЭ) впервые появляются электроны с данными n ,

1. Приводятся и элементы, являющиеся исключениями из эмпирического правила [1] (отмечены звездочкой).

Перейдем к обсуждению вычисленных $Z(n, l)$. Как видно из табл. 2, имеется хорошее совпадение между вычисленными и реальными значениями Z . Достаточно точно определяются Z , при которых первый раз появляются электроны с заданным l . Но, более того, достаточно точно определяются и порядковые номера элементов, в которых данное l появляется в дальнейшем.

Рассмотрим более подробно номера элементов, в которых появляются d - и f -электроны. Вычисленные $Z(3, 2)$ лежат между 21 (Sc^{21}) и 24 (Cr^{24*}). Электронная конфигурация хрома $\text{Cr } 4s^1 3d^5$, и, таким образом, он является исключением из идеального эмпирического правила заполнения оболочек. Аналогичная картина имеет место и в 5 периоде: там имеется целый ряд исключений, начинающийся с ниобия Nb^{41} , $5s^1 3d^4$. Для f -элементов вычисленные $Z(5, 3)$ близки к 58, являющемся порядковым номером церия Ce^{58} , $6s^2 5d^1 4f^1$, а $Z(6, 3)$ — к 91 (протактиний Pa^{91} , $5f^2 6d^1 7s^2$). В 6 и 7 периодах особенно много сбоев (исключений) в порядке заполнения f - и d -оболочек. Вычисленные $Z(5, 2)$ лежат между 64 и 66. Но именно гадолиний Gd^{64} , $4f^7 5d^1 6s^2$, имея d -электрон, является исключением в ряду лантаноидов — элементы до и после гадолиния не имеют d -электронов (заметим, что впервые в 6 периоде d -электрон появляется у La^{57} , также являющегося исключением). Аналогичная картина имеет место и в 7 периоде: $Z(6, 2)$ близки к 98, 99, а в ряду актиноидов присутствуют исключения — кюрий Cm^{96} , $5f^7 6d^1 7s^2$ и берклий Bk^{97} , $5f^8 6d^1 7s^2$, содержащие d -электроны. Это говорит о том, что потенциал таков, что имеется тенденция увеличения числа d -электронов в тех элементах, номера которых близки к вычисленным. Таким образом, удается объяснить и исключения из эмпирического правила заполнения.

Вычисления $Z(n, l, \nu)$ при $\nu < 2.3$ дают большее расхождение с эмпирическими величинами Z . Проведенные расчеты полностью согласуются с выводом предыдущего раздела о том, что показатель асимптотики потенциала ν должен быть достаточно близок к 2.5 (12), а параметр мощности атомодельного потенциала лежит в интервале (21).

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать вывод, что развиваемый подход является самосогласованным и дает хорошие результаты для номеров элементов с заданными n, l . При этом описываются и исключения из эмпирического правила заполнения оболочек. Проведенный анализ накладывает довольно жесткие ограничения на величину асимптотического показателя ν и параметр мощности $G[\varphi]$ эффективного атомодельного потенциала.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами рассмотренной выше обратной задачи являются следующие. Определено квантовое число $T(t)$ — линейная комбинация квантовых чисел центрально-симметричной задачи с коэффициентом t , лежащим в весьма узком интервале, — такое, что оно однозначно (без вырождения) определяет появление и заполнение новых уровней практически во всех элементах ПСЭ, обеспечивая значительный зазор между периодами. При выходе из этого интервала, например, при возврате к феноменологическому числу $K = n + l$, количество выпадающих из классификации элементов — «исключений» — быстро возрастает. Установлена однозначная связь значений t и асимптотики эффективного потенциала для электронов. Перечисленные

выше результаты зависят лишь от асимптотики потенциала, но не от его конкретного вида и не требуют привлечения точных решений.

Электронные оболочки атомов представлены как множество, на котором введено отношение порядка. Из рассмотрения соотношения между мощностью эффективного потенциала $\Phi(Z)$ и квантовым числом T получены сильные ограничения на параметры автомодельных потенциалов.

Принимая в качестве эффективного потенциала простое обобщение весьма хорошего и популярного в приложениях приближения Тайца, обеспечивающего нужную и известную уже асимптотику, получаем практически точное соответствие вычисленных номеров атомных чисел (элементов), при которых возникают новые уровни, номерам реальной ПСЭ. При этом естественно описываются и такие тонкие моменты, как исключения из эмпирического правила заполнения. Заметим, что точные решения уравнения Шредингера не требуются и на этом этапе. Проведенный анализ показывает, что реальный атомный потенциал близок к автомодельному.

Укажем некоторые из возможных путей развития задачи. Используя функционал Томаса–Ферми–Дирака с учетом обменных, корреляционных, градиентных и других поправок, можно искать эффективный потенциал вариационным путем в классе многопараметрических функций. При этом сохраняются как дополнительные условия заданная асимптотика, тесно связанная с порядком заполнения уровней, т. е. с реальной ПСЭ, и мощность потенциала, связанная с номерами элементов, при которых начинают заполняться определенные электронные оболочки. Эти условия, разумеется, повлияют на вид решения. При вариационном поиске в классе автомодельных потенциалов наложение ограничений на мощность потенциала G приводит к соответствующей изопараметрической задаче. Для потенциалов произвольного вида необходимо вначале провести анализ ограничений на функцию $\Phi(Z)$, аналогично проделанному в данной работе для случая автомодельных потенциалов. Представляется вероятным, что допустимые $\Phi(Z)$ будут близки к функции (18) для автомодельных потенциалов.

Следует иметь в виду, что все поправки в методе Томаса–Ферми–Дирака (см. [9, 10, 11] и цитированную там литературу) являются заведомыми приближениями, в то время как требования на асимптотику потенциала практически точны. Подчеркнем еще раз, что подход, развитый в данной работе, справедлив в той же мере, как и используемые в работе приближения: одноэлектронное приближение для эффективного атомного потенциала, ВКБ-приближение и приближение нулевой энергии для последнего заполняющегося уровня.

Информация, содержащаяся в самосогласованном потенциале, редуцируется к конечной совокупности параметров. Это есть косвенное свидетельство высокой симметрии задачи о построении реальной ПСЭ. Сведение всех характеристик ПСЭ к некоторой алгебраической структуре позволяет начать конструктивный поиск явных операторов и параметров этой симметрии. При этом могут приобрести смысл ныне весьма формальные соображения о применении для ПСЭ методов теории групп [6, 12, 13].

Такое изучение целесообразно начать с автомодельных потенциалов, обладающих чрезвычайно высокой симметрией; число параметров всего два вместо $2 \cdot 10^2$ в общем случае. Отклонение от таких потенциалов нужно трактовать как некоторое нарушение симметрии.

Наиболее симметричную задачу, на которой базируются уточнения, можно выбрать и иначе: например, идеализированный вариант ПСЭ с нулевыми энергиями заполняющихся уровней, связывая $E \neq 0$ и расщепление номеров элементов, при которых по-

являются уровни, и номеров, при которых они заполняются, как следствие нарушения симметрии.

Вообще, включение в схему ВКБ-квантования (5) уровней с $E \neq 0$ позволяет привлечь в качестве дополнительной информации энергии основного и возбужденных состояний.

Литература

1. В. М. Клеchkовский *Распределение атомных электронов и правило заполнения $(n + l)$ -групп*, Атомиздат, Москва (1968).
2. T. Tietz, J. Chem. Phys. **22**, 2094 (1954); Nuovo Cim. **1**, 955 (1955).
3. М. С. Маринов, В. С. Попов, ЖЭТФ **67**, 1250 (1974).
4. В. М. Галицкий, Б. М. Карнаков, В. И. Коган, *Задачи по квантовой механике*, Наука, Москва (1992), с. 463.
5. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, ЖЭТФ **62**, 125 (1972).
6. V. N. Ostrovsky, J. Phys. B **14**, 4425 (1981).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989), §§ 70, 73.
8. A. A. Abrahamson, Phys. Rev. A **4**, 454 (1971).
9. П. Гамбош, *Статистическая теория атома и ее применения*, ИЛ, Москва (1951).
10. Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, Г. В. Шпатаковская, УФН **117**, 3 (1975).
11. Д. А. Киржниц, Г. В. Шпатаковская, ЖЭТФ **108**, 1238 (1995).
12. O. Novaro and M. Berrondo, J. Phys. B **5**, 1104 (1972).
13. T. Negadi and M. Kibler, J. Phys. A **25**, L157 (1992).