

К вопросу о симметрии между заполнением электронных оболочек химических элементов как функции заряда ядра и спектром атома водорода

Юрий Магаршак

Independent researcher

yuri.magarshak@gmail.com

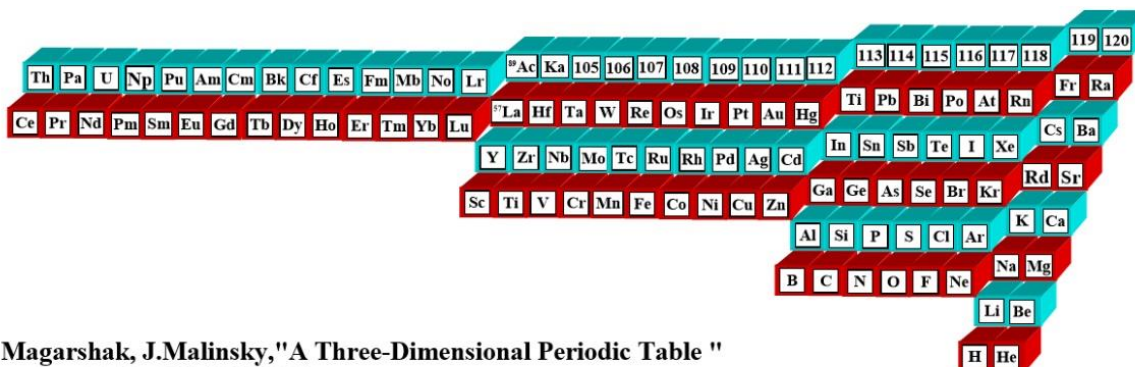
ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХМЕРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.

Д.И. Менделеев в ставшей классической революционной работе [1] открыл периодичность свойств химических свойств элементов. Согласно представлению Менделеева о периодически повторяющихся особенностях элементов (с точки зрения химии абсолютно логичного), каждый период начинается с щелочных металлов и заканчивается инертными газами (которые были открыты позднее). Менделеев искал – и нашёл – двумерное представление периодических свойств атомов (в химии называемых элементами), основанное на их химических свойствах, среди которых валентность являлась главной характеристикой. Это было гениальным и революционным открытием, сыгравшим колоссальную роль в науке.

Вопрос о существовании третьего измерения в периодических свойствах элементов дискуссировался начиная с 1992 года. Линус Полинг в качестве третьего измерения ввел индекс электроотрицательности химических элементов [Л-2] (Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press, 1939). Л. Аллен из Принстонского университета (Allen, L.C., J. Am. Chem. Soc., 114, 1, 1992) десятилетиями позднее в качестве третьего измерения ввел конфигурационную энергию [Л-3,4]. Говоря отвлеченно, в любую физическую систему можно ввести дополнительные измерения, ее характеризующие. Вопрос состоит не в том, чтобы сделать представление объектов, обладающих многими характеристиками, трехмерным, четырехмерным или десятимерным, а в том, насколько эти дополнительные характеристики являются важными для описания и понимания особенностей этой системы. Маддокс (главный редактор Nature в девяностые годы) обратил внимание на то, что ни Полинг, ни Аллен не обсуждали идею трехмерных инвариантов и симметрий в периодической системе (Maddox, J. Nature 356, 13 (1992)) [Л-5]. Они также не изменяют структуры периодической системы, остававшейся неизменной со времен Менделеева. В то время как периодизация элементов, сделанная Менделеевым, основана именно на наличии структуры и симметрий в совокупности химических элементов, известных в его время. Элементы, открытые вплоть до настоящего времени, не опровергли систематизацию Менделеева, а только пополняли её.

Впервые трехмерная периодическая структура которая отражала трехмерные симметрии в периодической системе была представлена в 1992 году [Л-5] (Y. Magarshak, J. Malinsky **A THREE-DIMENSIONAL PERIODIC TABLE**, Nature, vol.360, 114-115 (1992)). В её основе было обнаружение того, что, **в то время, как электронные оболочки атома водорода (согласно уравнению Шредингера) заполняются в координатах (n,l) где n главное, а l орбитальное квантовое число, заполнение электронных оболочек атомов как функции заряда ядра происходит в координатах $(n+1,n-1)$** . Таким образом, периодически повторяющиеся свойства элементов описываются в двух системах координат, повернутых

друг друг относительно друга на плоскости главного и орбитального квантовых чисел на $\pi/4$. Что и было отражено в трехмерном представлении периодических свойств элементов (elementsstadium) – рисунок 1.



Yu. Magarshak, J.Malinsky, "A Three-Dimensional Periodic Table " Nature, vol.360: 114-115 (1992)

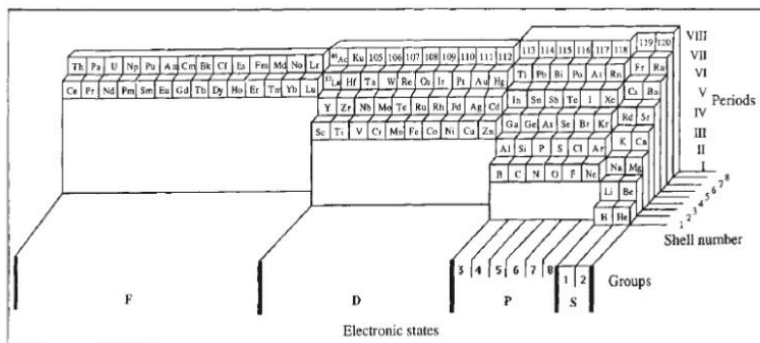


Рисунок 1

Позднее было показано, что наилучшим представлением периодических свойств элементов, включающим симметрии электронных конфигураций, является пирамида элементов (Yu.Magarshak, *The third and the fourth dimensions of the chemical elements periodicity*, Biophysics, vol. 50 number 4 (2005) [Л-6] Y.Magarshak, "Four-Dimensional Pyramidal Structure of the Periodic Properties of Atoms and Chemical Elements", Scientific Israel - Technological Advantages vol. 7, No.1,2 , pp. 134-150 (2006) [Л-7]). В которой помимо трехмерной структуры, имеются как вертикальные, так и диагональные симметрии. Таким образом, пирамида (рисунок 2) является трехмерным представлением объекта с четырьмя измерениями.

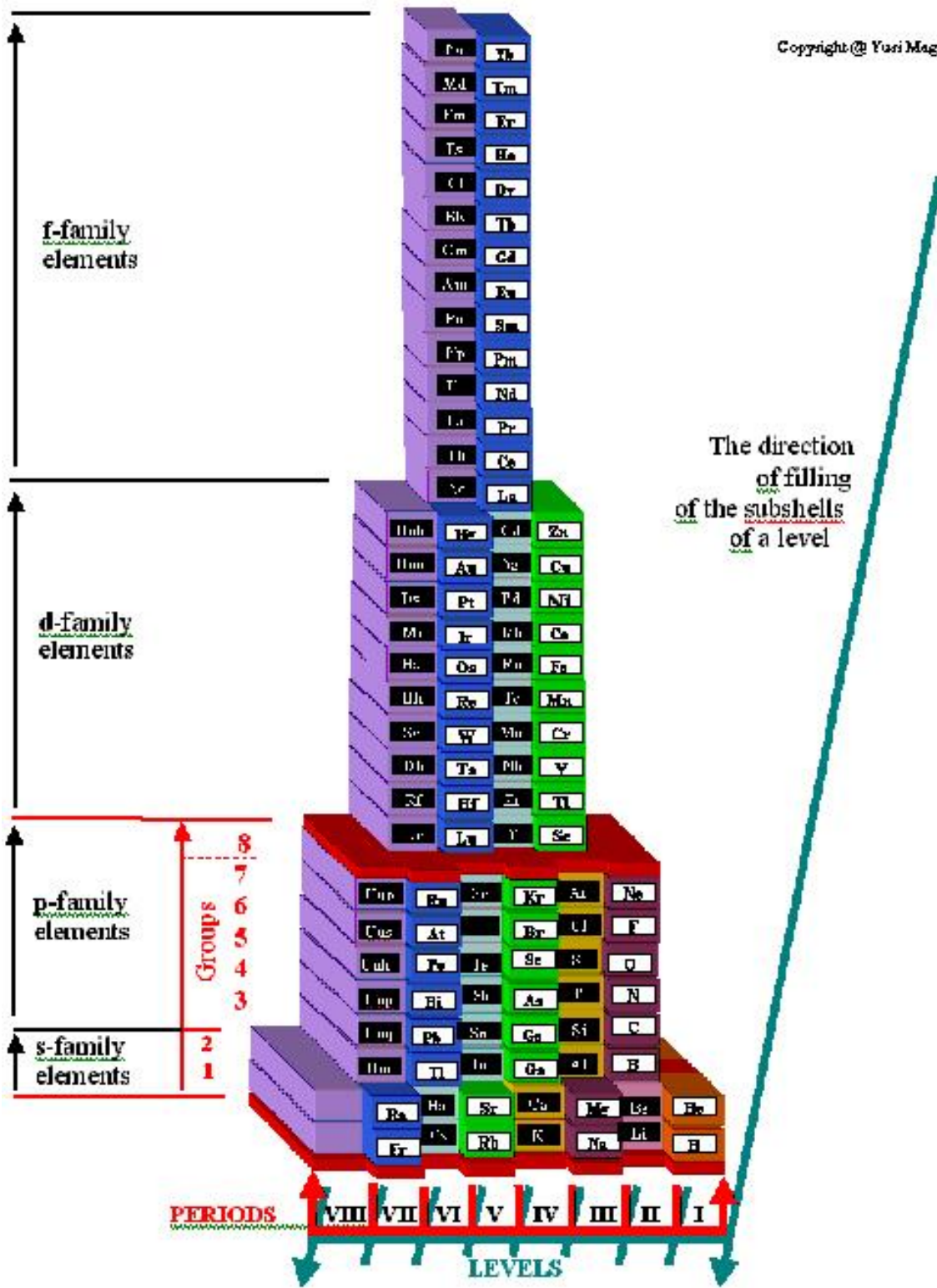


Рисунок 2

В настоящее время оба представления 1 и 2 , а также их модификации, получили широкое распространение, с ссылками на работы [Л-6 и Л-7]– или без них. Исследования показали, что трехмерное представление (elements stadium –рисунок 1) и четырехмерное представление (step pyramid of chemical elements – рисунок 2) имеет глубокие экспериментальные физические основания.

УПОРЯДОЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ПО ЦИКЛАМ И УРОВНЯМ

На рисунке 3 представлено заполнение электронных конфигураций первых 104 химических элементов, упорядоченных, как это принято в физике (оболочки с увеличением целочисленного главного квантового числа n начиная с 1, подоболочки с увеличением квантового числа l от 0 до $n-1$ [Л-8]).

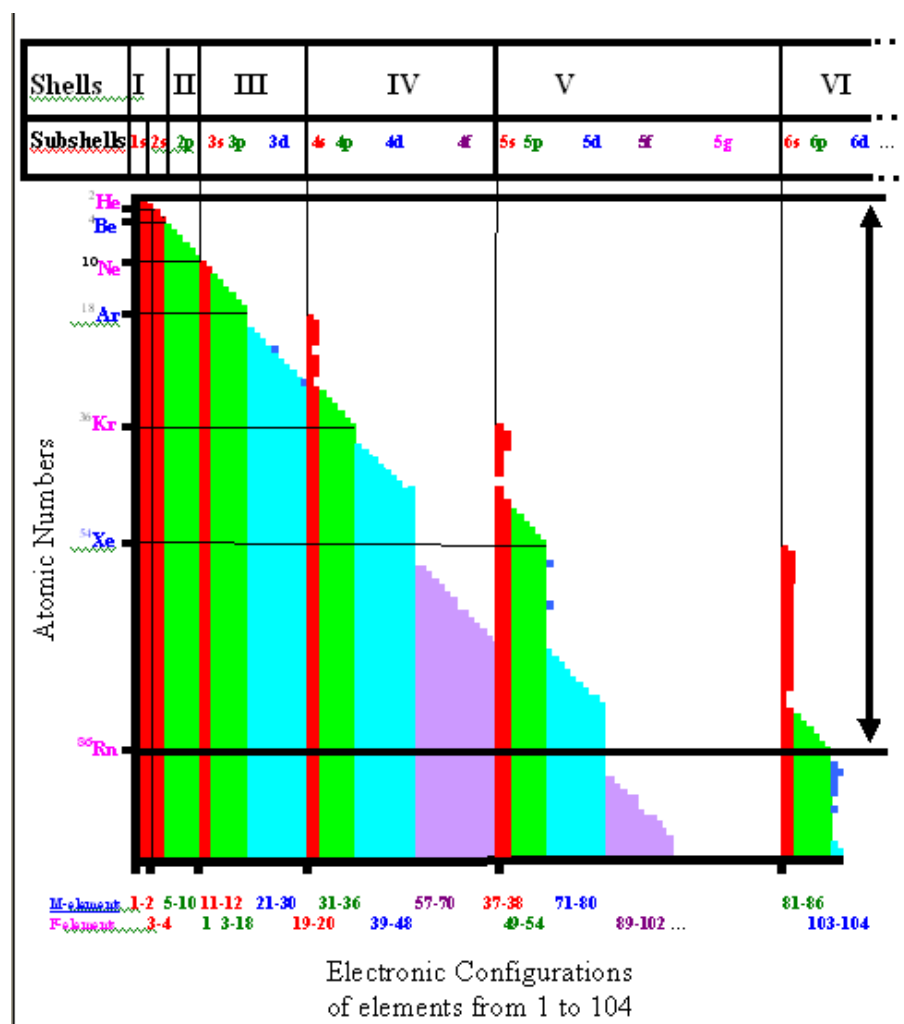


Рисунок 3

Как видим, в таком представлении регулярность нарушена. Однако если вместо оболочек и подоболочек упорядочение производить так, как это проделано на рисунке 4 (циклы и суперциклы), упорядочение становится почти полным [Л-8]. Исключения (помеченные синим цветом) относительно заполнения всех оболочек всех атомов составляют ничтожный процент.

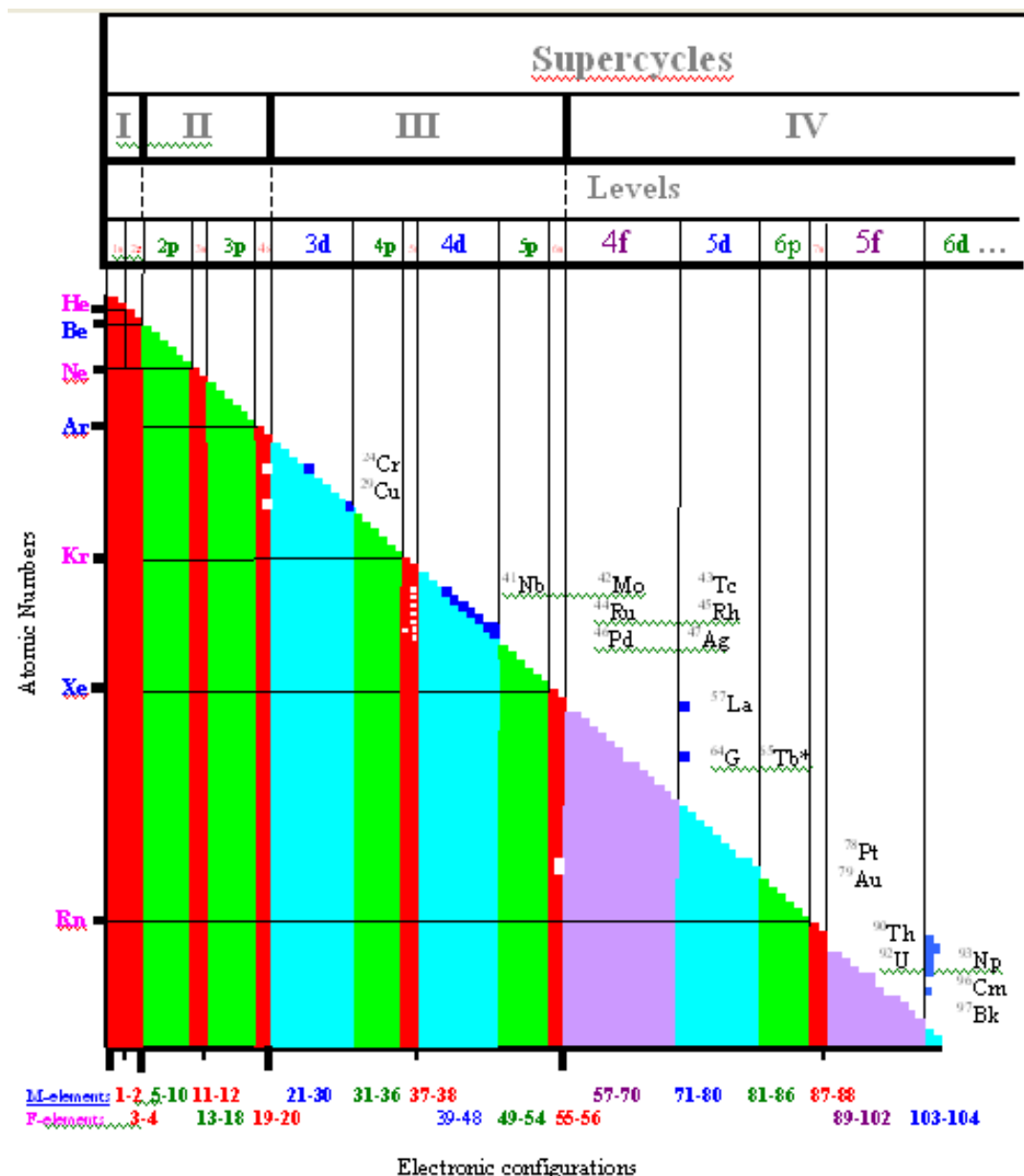


Рисунок 4

Анализ принципов этого упорядочения приводит к модели, которая таблице Менделеева не противоречит, но существенно отличается от нее. Отличие состоит, в частности, в том, что периоды не начинаются щелочными металлами, а заканчиваются ими. С точки зрения химии, в которой валентность в химических соединениях играет главную роль, такое разбиение химических элементов представляется алогичным. Однако с точки зрения физики перестановка элементов первой и второй группы из начала периода в конец циклов является необходимым. Противоречие между порядком заполнения электронных оболочек атомов и периодичностью химических свойств элементов, имеющее глубокие физические основания, которое будет обсуждено ниже.

В ОТЛИЧИЕ ОТ ПЕРИОДОВ МЕНДЕЛЕЕВА. КОТОРЫЕ НАЧИНАЮТСЯ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ЦИКЛЫ ИМИ ЗАКАНЧИВАЮТСЯ

С точки зрения химии, построение периодической системы Менделеевым совершенно логично. Она выстроена начиная с групп минимальной валентности (щелочные металлы) и далее при движении по таблице вправо с возрастанием максимальной валентности соответствующих элементов. Однако если основываться на экспериментах, определивших заполнение электронных оболочек атомов как функции заряда ядра (рисунок 4), упорядочение должно быть совершенно иным. С точки зрения заполнения электронных оболочек, основой структуризации должны являться не по периоды (как требует химия), а горизонтальные уровни диаграммы 1 [Л-6,7]. Которые фундаментально отличаются от периодов периодической системы.

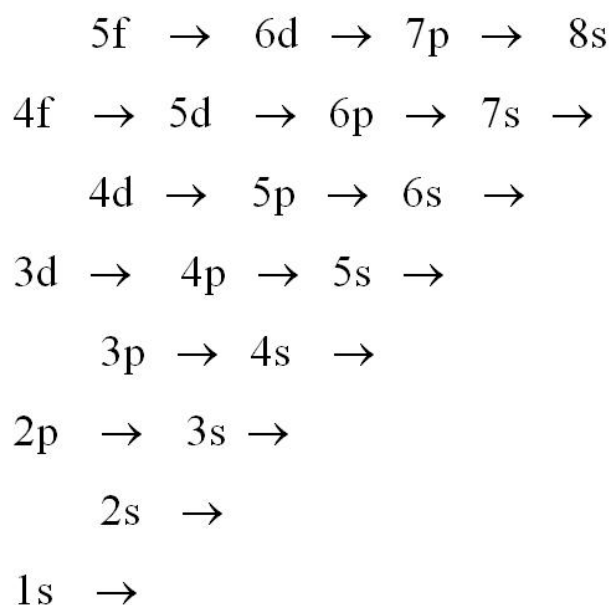


Рисунок 5

Упорядочение атомов на рисунке 5 то же, что в периодической системе Менделеева. Однако разбиение по уровням (горизонталям) существенно отличается от традиционного, восходящего к Менделееву. И с точки зрения химии абсолютно логичного. Главным отличием является то, что

- 1) Каждый уровень (цикл) заканчивается щелочными металлами, а не начинается ими.
- 2) Направление заполнения оболочек противоположно тому, как это следует из периодичности химических свойств атомов (называемых в химии элементами) в Периодической Системе.

Заметим также, что представление диаграммы 1 не противоречит так называемому эмпирическому правилу Хунда [Л-8-11] (которое несколько пренебрежительно начиная с 30ых годов прошлого века названо эмпирическим, а не законом природы, поскольку вывести его из уравнения Шредингера [Л-16] не удавалось):

$$1s \Rightarrow 2s \Rightarrow 3s \Rightarrow 3p \Rightarrow 4s \Rightarrow 3d \Rightarrow 4p \Rightarrow 5s \Rightarrow 4d \Rightarrow 5p \Rightarrow 6s \Rightarrow 4f \Rightarrow 5d \Rightarrow 6p \Rightarrow 7s \Rightarrow 5f \Rightarrow 6d \Rightarrow 7p \Rightarrow 8s \dots \quad (1)$$

Не противоречит оно и правилу Маделунга [Л-12], которое в России называют правилом Клечковского [13-15] несмотря на то, что последнее было опубликовано на 26 лет позднее.

В представлении рисунка 5 все элементы разбиваются на циклы, состоящие из следующего числа элементов: 2,2; 8,8; 18,18; 32,32... Пары циклов, обладающие одинаковым числом элементов и аналогичной структурой, могут быть объединены в суперциклы. Открытые на сегодняшний день элементы могут быть разделены на входящие в четыре гиперцикла с числом элементов в каждом 4, 16, 36 и 64. Таким образом, число атомов (они же химические элементы) в гиперциклах равно $(2n)^2$ где $n = 1,2,3,4$.

Обратим внимание на то, что в рисунке 5, так же, как в пирамиде элементов (рисунок 2) симметрии имеются по вертикали, горизонтали и обеим диагоналям. А именно:

- Элементы по диагоналям рисунка 5, параллельным главной диагонали, соответствуют заполнению подоболочек при фиксированном главном квантовом числе n . Элементы параллельные побочной диагонали (ортогональной главной) соответствуют заполнению подоболочек как функции главного квантового числа n .
- Элементы в горизонталях определяются соотношениями $n+l = \text{const}$
- Элементы в вертикалях определяются соотношениями $n - l = \text{const}$ где n главное квантовое число, а l орбитальное квантовое число.

Таким образом, симметрии по вертикали и горизонтали определяют порядок заполнения электронных оболочек как функции заряда атомного ядра (он же – порядковый номер химического элемента), в то время как симметрии по диагоналям – порядок заполнения электронных оболочек атома водорода согласно уравнению Шредингера [Л-9].

Объяснение наличия поворота на плоскости главного и орбитального квантового числа при заполнении электронных оболочек атомов и заполнения уровней в спектре атома водорода представляется фундаментальной проблемой. Тем более поразительно, что, несмотря на наличие поворота, симметрия между заполнением электронных оболочек атомов как функции заряда ядра (многоэлектронная задача с переменным числом электронов) и спектром атома водорода (одноэлектронная задача), имеет место вообще.

СИММЕТРИЯ МЕЖДУ СПЕКТРОМ ВОДОРОДА И ЗАПОЛНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ КАК ФУНКЦИИ ЗАРЯДА ЯДРА.

Впервые симметрия между заполнением электронных оболочек атомов как функции заряда ядра с спектром атома водорода с точностью до поворота на плоскости главного и орбитального квантовых чисел была показана в 2006 году в работе [Л-6, fig4], который воспроизводится на рисунке 6:

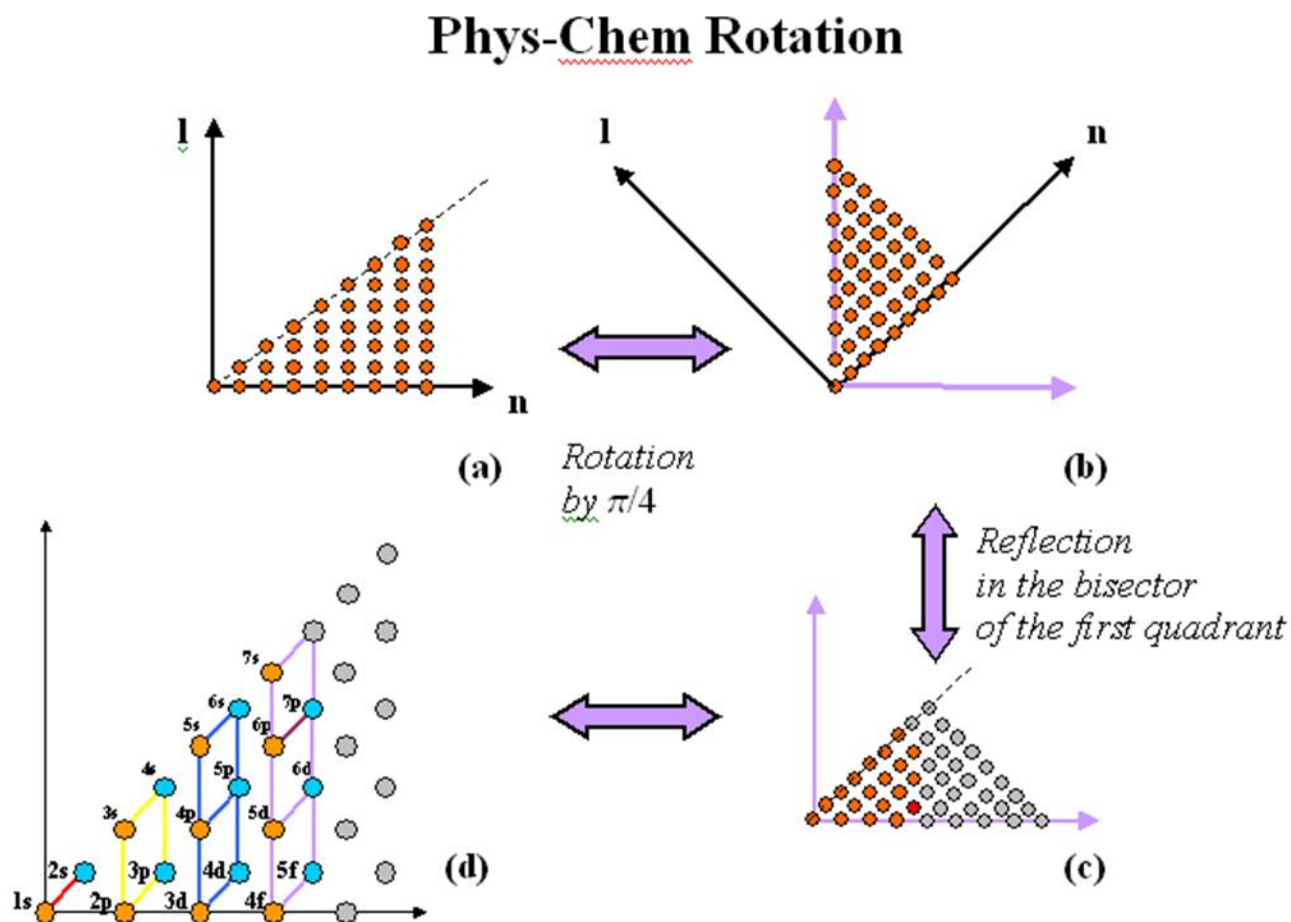


Рисунок 6

Симметрия тем более неожиданная, что заполнение уровней спектра водорода – одноэлектронная задача, а заполнение оболочек атомов – многоэлектронная, в которой параметром является число электронов.

Для того, чтобы проанализировать указанную симметрию, отразим диаграмму рисунка 5 в побочной диагонали. В результате приходим к рисунку 7

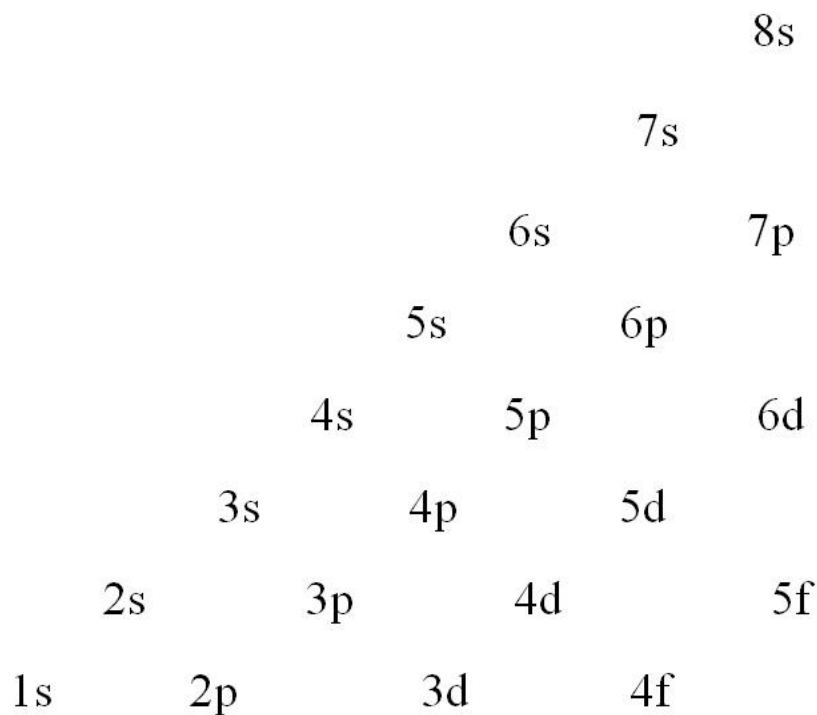


Рисунок 7

Наличие симметрии между одноэлектронной задачей (спектр водорода) и многоэлектронной задачей (заполнение электронных оболочек атомов как функции их порядкового номера) с точностью до поворота на $\pi/4$, и сосуществование этих структур в атомах, делает периодический закон, рассматриваемый одновременно и “глядя из физики” (электронные оболочки), и “глядя из химии” (способность атомов образовывать химические соединения) нетривиальным и интригующим.

Начнём анализ структурного сходства между заполнение оболочек атомов и спектром водорода с точностью до поворота на плоскости (n,l) на $\pi/4$, продемонстрированного в работе [Л-6], с разбиения подоболочек на циклы, суперциклы и кластеры (рисунок 8):

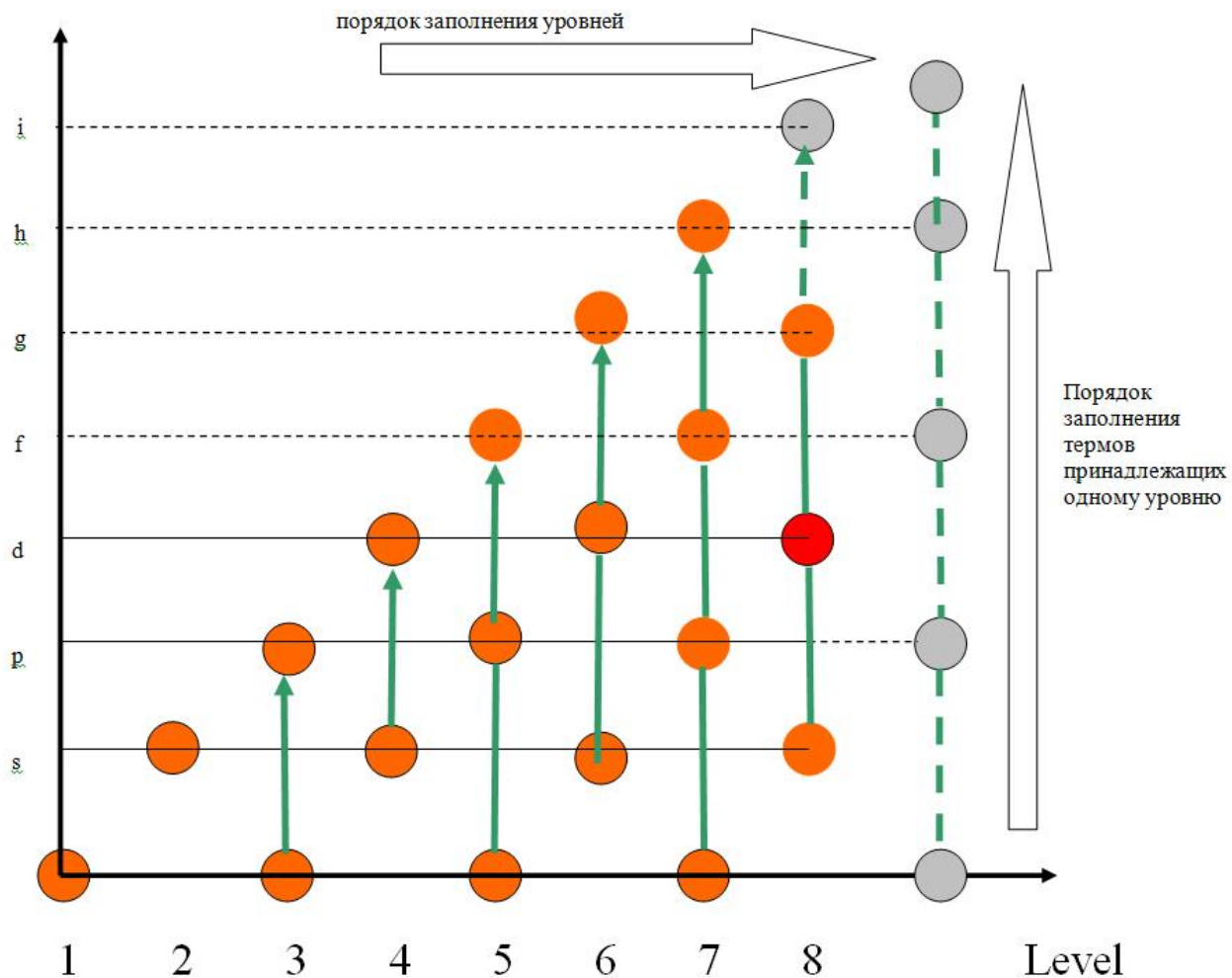


Рисунок 8

Как видим, структура каждого цикла с увеличением уровня (вертикали рисунка 8) повторяется дважды. При этом уровни с номерами $2k-1$ $2k$, $k=1,2,3,4$ имеют одинаковую структуру.

Рисунок 9 воспроизводит изображение на рис.8 с выделением желтыми стрелками групп периодической системы. При этом все элементы разбиты на два кластера, обозначенными голубым и розовым цветами.

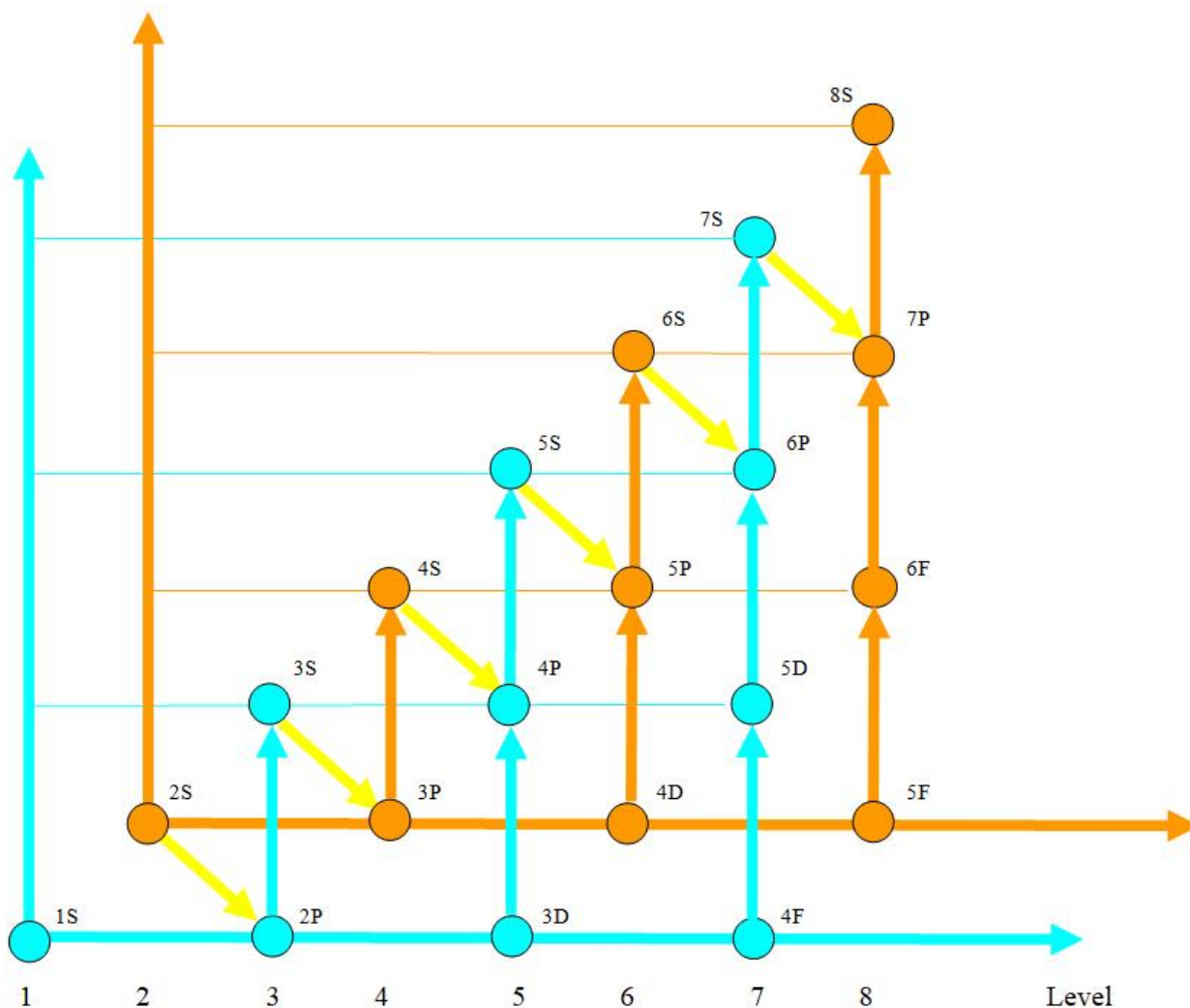


Рисунок 9

Группы периодической системы с первой по восьмую (изображенные желтыми стрелками) объединяют s-элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) F-кластера с эквивалентными им по структуре элементами M-кластера.

На рисунке 10 изображены подоболочки циклов, объединенных в суперциклы, которые по диагоналям соединяются элементами групп периодов периодической системы. Еще раз напомним, что разбиение элементов по периодам на рисунках 8, 9 и 10 не совпадает с традицией, восходящей к Менделееву, когда элементы периода располагаются в направлении возрастания валентности по горизонтали. Что естественно с точки зрения химии – но не порядка заполнения подоболочек и оболочек как функции заряда ядра

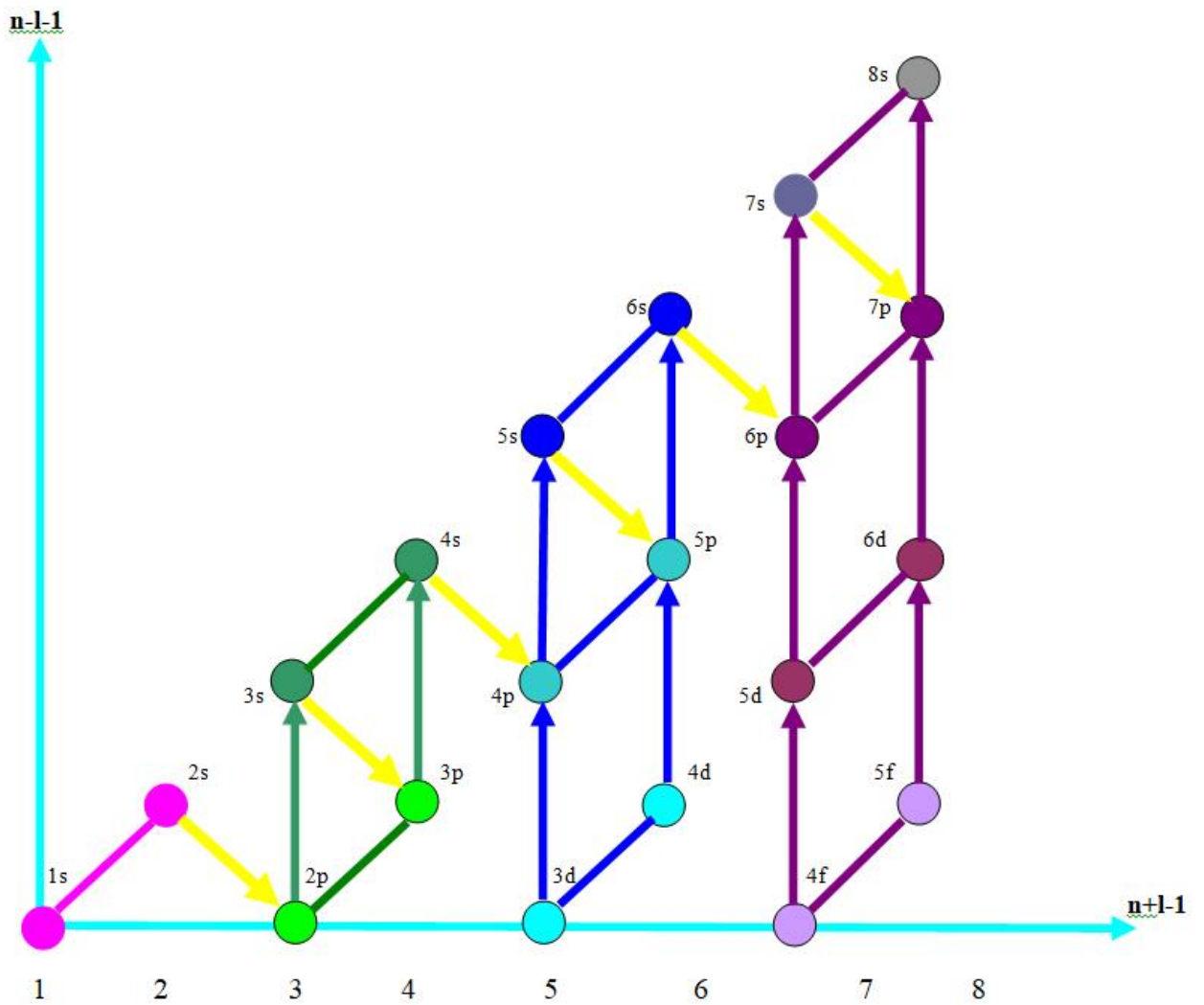


Рисунок 10

На рисунке 11 в координатах (n, l) изображено заполнение подоболочек как функции заряда ядра (диагональные линии) и заполнение групп периодической системы (вертикальные линии s и p орбиталей) так, как в периодических таблицах элементы изображаются с Менделеева и по сей день.

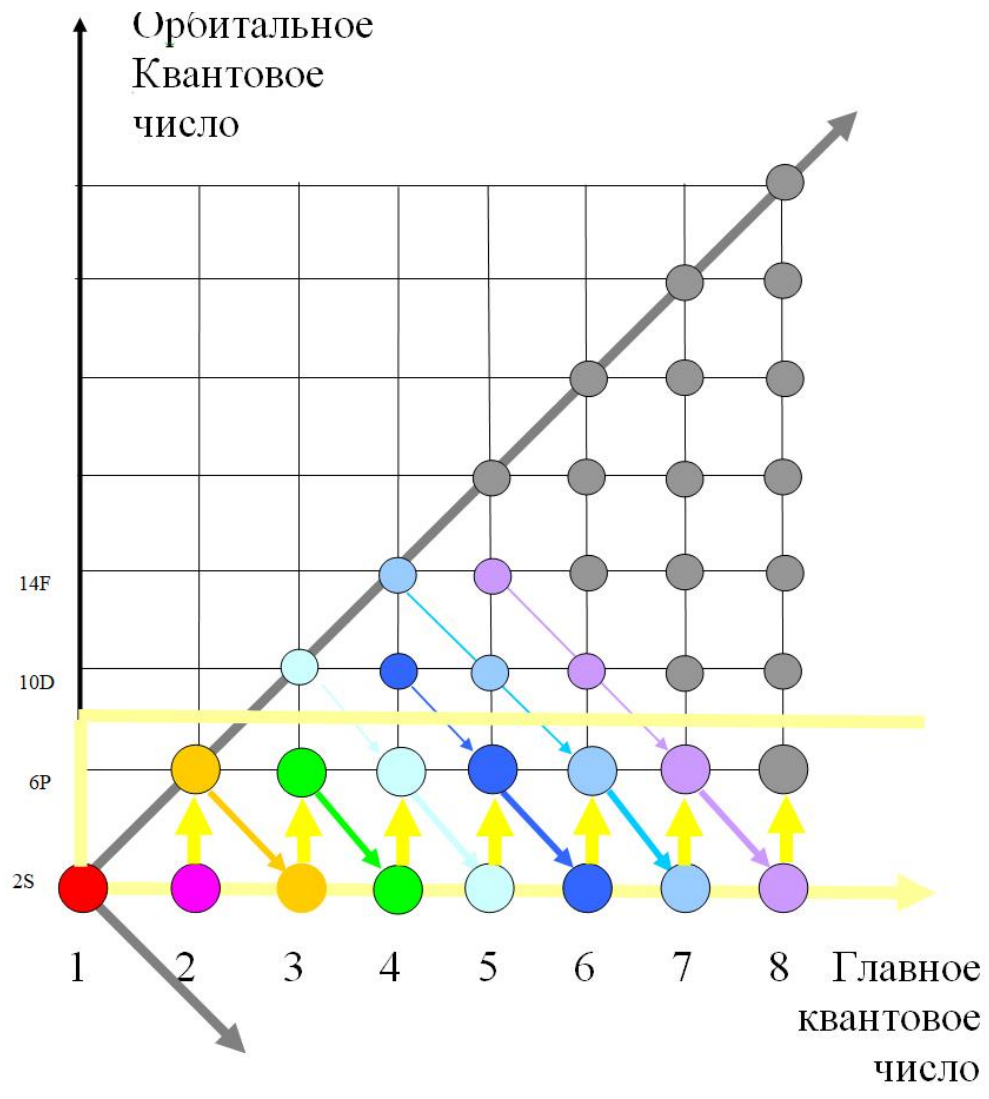


Рисунок 11

Изображение всех элементов каждой подболочки приводит к трехмерной структуре, изображенной на рисунке 12.

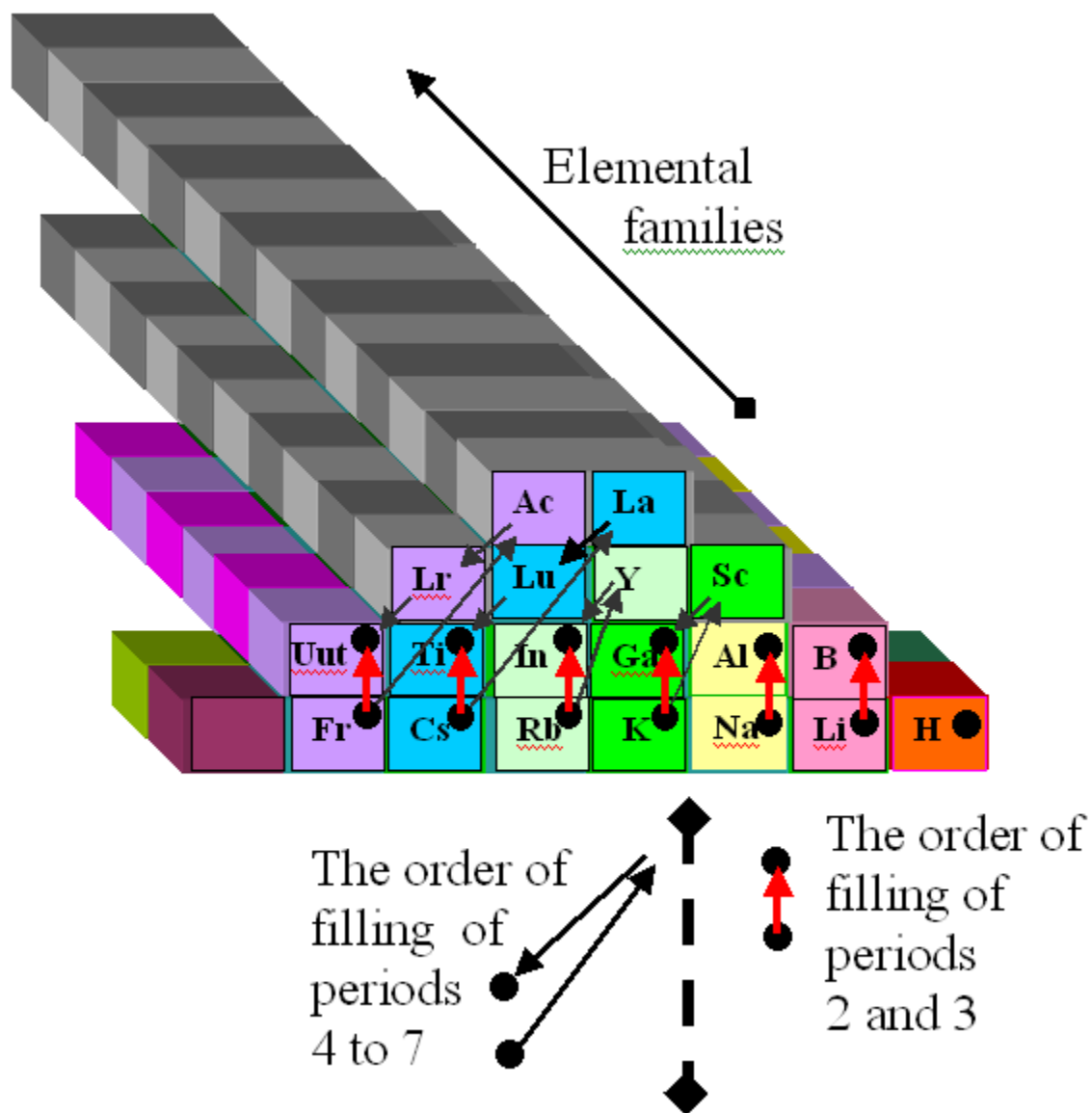


Рисунок 12

Симметрия между спектром атома водорода с одной стороны, и порядком заполнения электронных оболочек химических элементов с другой, представляется существенным результатом. Однако многолетние усилия математиков и физиков-теоретиков написать одно или несколько уравнений Шредингера [16,17], которые объясняли бы это структурное сходство, успехом не увенчались. Главная трудность состоит в повороте на $\pi/4$ на плоскости главного и орбитального квантовых чисел, после которого возникает указанная симметрия. В настоящей работе предлагаются новые представления симметрии между спектром водорода и заполнением электронных оболочек атомов (химических элементов), которые, возможно, помогут решению этой проблемы.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СИММЕТРИИ МЕЖДУ СПЕКТРОМ ВОДОРОДА И ЗАПОЛНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ, ПРИВОДЯЩЕЕ К УДВОЕНИЮ ЦИКЛОВ ОДНОЙ СТРУКТУРЫ.

Диаграмму, изображенную на рисунке 7, после изменения направления осей можно представить в виде (Рисунок 13):

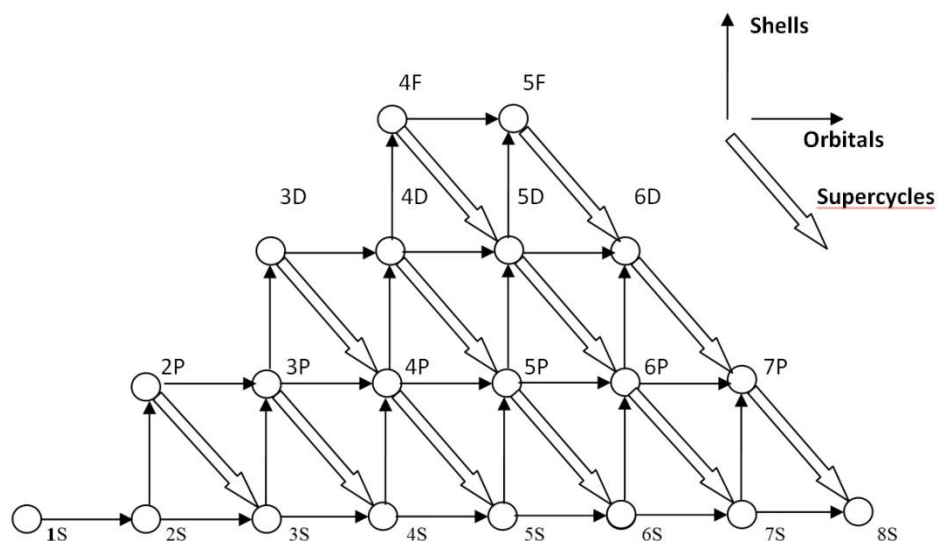


Рисунок 13

Поворот вертикальной оси рисунка 13 на 45 градусов генерирует представление периодических свойств атомов, представленное на рисунке 14.

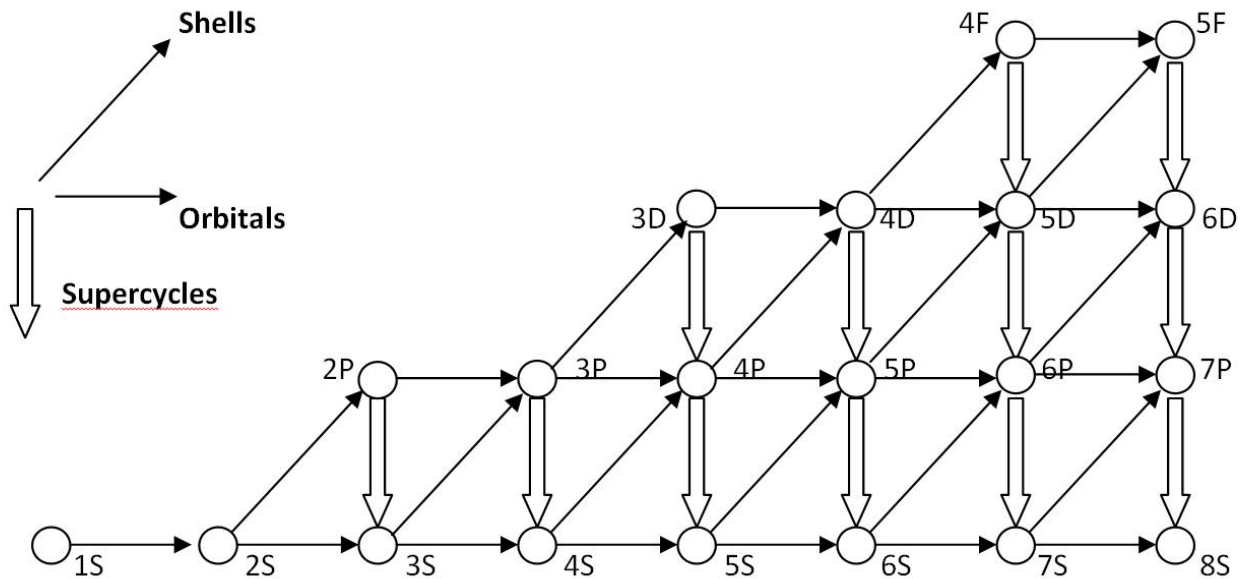


Рисунок 14

На этом рисунке последовательность заполнения электронных оболочек всех атомов как функции заряда ядра происходит сверху вниз, в то время, как заполнение электронных подоболочек электронной оболочки за номером k происходит диагонально снизу вверх и слева направо.

На рисунке 15 изображен только порядок заполнения циклов в рисунке 14. Напомним, что координаты на этом рисунке $(n+1, n-1)$ повернуты относительно порядка заполнения оболочек и подоболочек в атоме водорода на $\pi/4$.

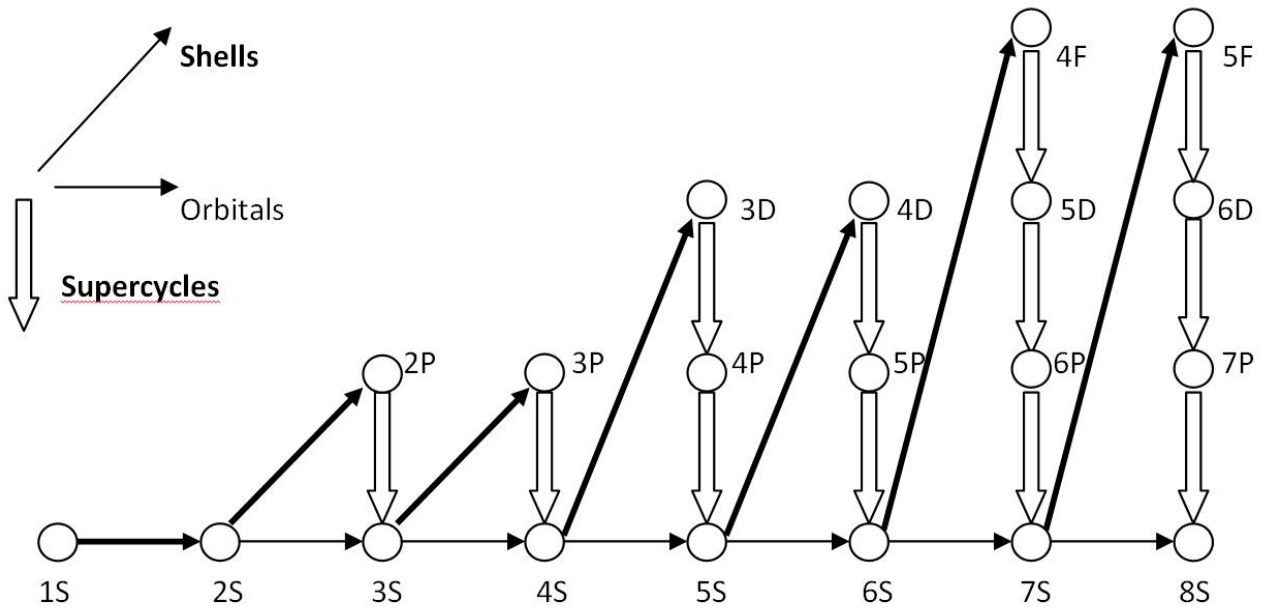


Рисунок 15

Если объединить циклы, имеющие одинаковую структуру (состоящие из одинакового числа подболочек) в суперциклы, получаем рисунок 16.

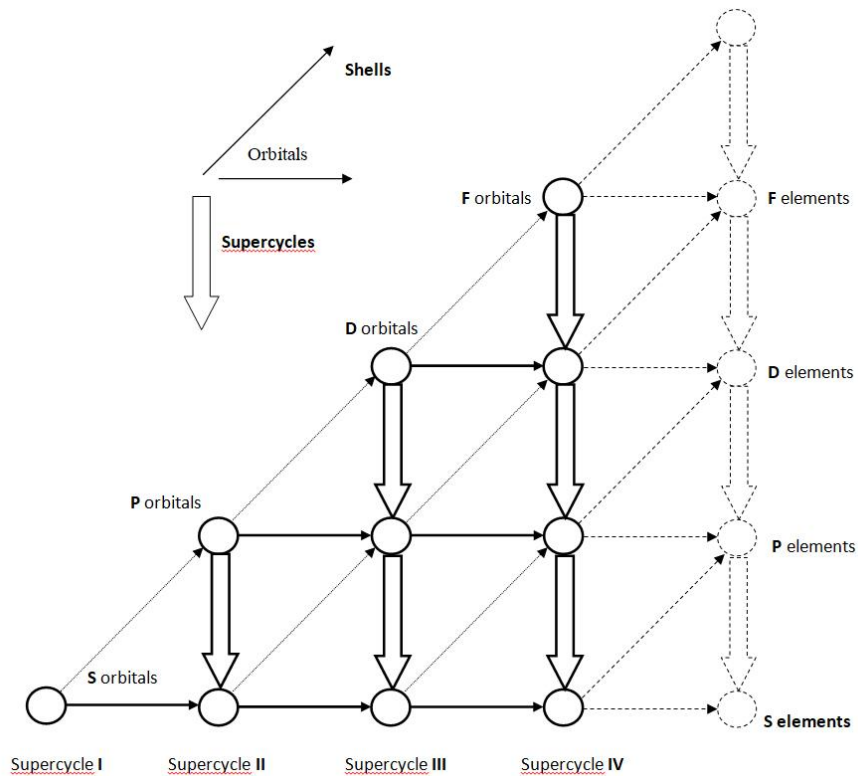


Рис16

Или, если ограничиться изображением порядка заполнения циклов в суперциклах, получаем рисунок 17:

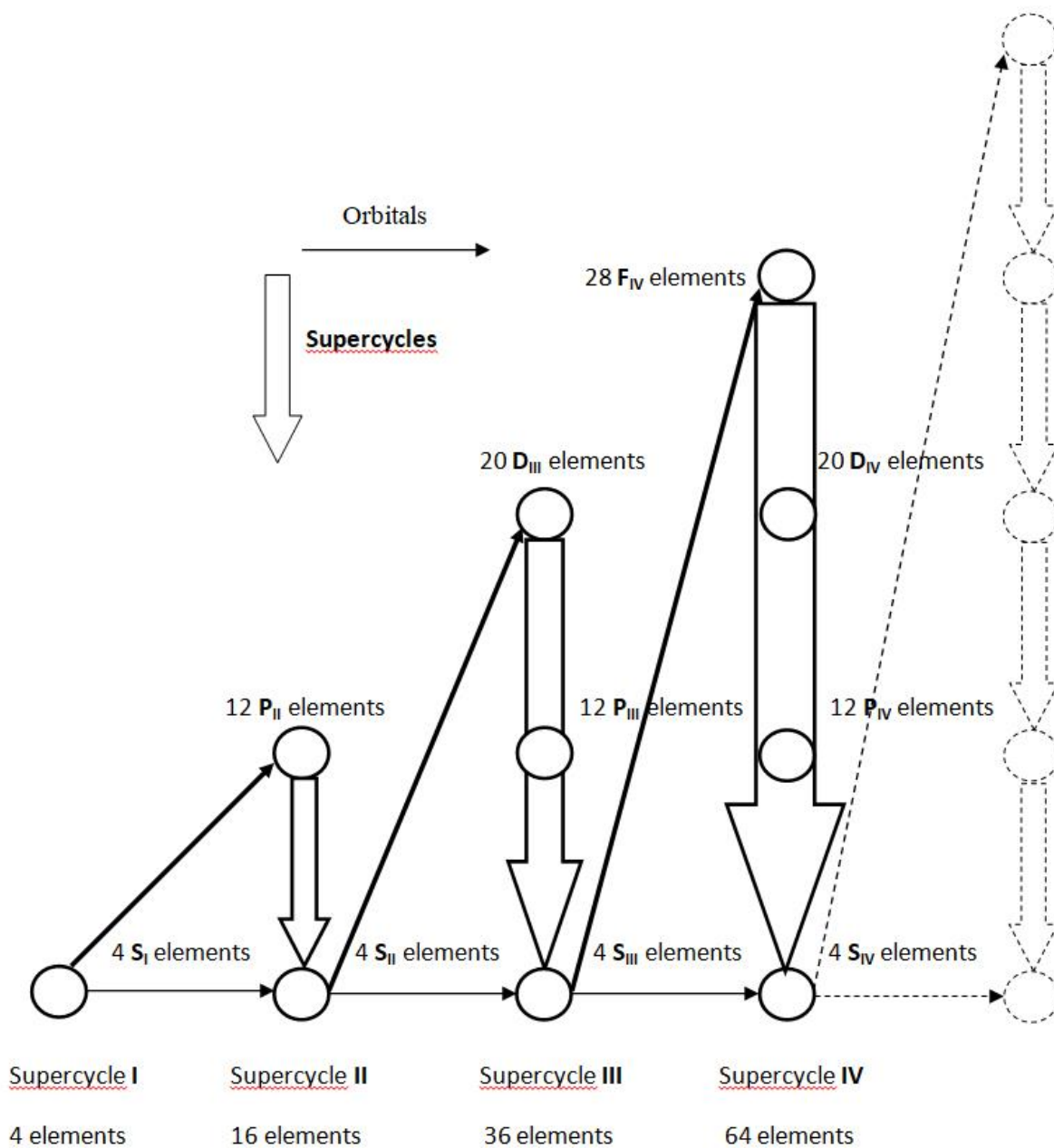


Рисунок 17

После чего тождественность структуры заполнения суперцикловструктурой спектра атома водорода очевидна.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

1. Несмотря на структурное сходство между спектром атома водорода и заполнением электронных оболочек атомов (рис.16 и рис.17), между ними есть существенное различие. По мере увеличения заряда ядра, химические элементы заполняют сначала один цикл суперцикла, потом другой. Начало заполнения второго цикла каждого суперцикла происходит только после полного завершения заполнения первого. Напрашивающаяся аналогия с решением уравнения Шредингера с учетом электронного спина оказывается неполной. Что в свою очередь означает, что заполнение электронных оболочек атомов как заряда ядра не может быть формально скопирована с решения задачи о спектре атома водорода.
2. Тождественность структуры заполнения электронных оболочек (рис.16,17) с структурой спектра атома водорода возникает после поворота на $\pi/4$ на плоскости главного и орбитального квантовых чисел (рисунок 5). Из уравнения Шредингера [Л-9] для атомных оболочек аналитически такая симметрия с поворотом на плоскости главного и орбитального квантовых чисел пока не выведена. И сделать это строго математически, повидимому, невозможно.
3. Структурная симметрия между спектром атома водорода в координатах (n,l) и порядком заполнения электронных оболочек как функции заряда атомного ядра в координатах $(n+1,n-1)$ является симметрией между одноэлектронной и многоэлектронной системами с точностью до поворота на $\frac{\pi}{4}$. Что само по себе представляет физический и математический интерес.
4. В.Фок в работе 1935 года обнаружил скрытые четырехмерные симметрии в спектре атома водорода [15,16]. С другой стороны, как показано выше, между заполнением электронных оболочек всех атомов и спектром атома водорода имеется структурная связь. В этой ретроспективе обнаружение четырехмерных симметрий при заполнении оболочек всех атомов является интригующим, но ожидаемым результатом.
5. Трудность в написании одного уравнения, решение которого определяло бы и электронные состояния, и порядок заполнения электронных оболочек как функцию заряда ядра, состоит, в частности, в том, что после поворота на $\frac{\pi}{4}$ специальные функции (включая сферические, используемые при решении уравнения Шредингера для атомов [Л-19]) регулярности заполнения электронных оболочек атомов (рис.16 и рис.17), следующих из экспериментов, не объясняют.
6. Объяснений регулярности заполнения электронных оболочек химических элементов как функции заряда ядра (рисунок 4) может быть два.

Первое объяснение: порядок заполнения электронных оболочек рис.4 может быть выведен из уравнения Шредингера с помощью приближенных компьютерных вычислений, а значит, полностью определяется им. Никакие дополнительные уравнения и физические процессы кроме уравнения Шредингера для атома с рассматриваемым как точечное ядром в образовании электронных оболочек и их заполнении не участвуют.

Такое объяснение является в настоящее время традиционным и общепринятым несмотря на то, что компьютерное моделирование до настоящего времени регулярности заполнения электронных оболочек в координатах $(n+l, n-l)$ (рис.4) не показало.

Второе объяснение: заполнение электронных оболочек атомов определяется не только уравнением Шредингера для электронов, но также другим процессом. Каким именно? Поскольку в атомах есть только ядро и окружающие его электроны, таким процессом могло бы быть квантово-полевое взаимодействие протонов и нейтронов ядра с электронами оболочки. Модели, соответствующие этой гипотезе, построены в работах [11-20].

7. Согласно принципу бритвы Оккама, являющемуся перефразировкой латинского изречения «*Entianonsuntmultiplicandapraeternecessitatem*» (не вводить новых сущностей если можно обойтись существующими) предположение о том, что заполнение электронных оболочек атомов определяется не только уравнением Шредингера для электронов атомной оболочки, но также другим процессом, должно иметь очень веские основания. Является ли таковым заполнение электронных оболочек атомов в координатах $(n+l, n-l)$ вместо обычных для решений уравнения Шредингера (n, l) ? Вопрос, представляющийся автору этой статьи очень важным. Положительный ответ на который не изменяет существующую теорию, однако существенно дополняет ее.

Литература.

1. D. Mendelejeff, On the Relationship of the Properties of the Elements to their Atomic Weights; Zeitschrift für Chemie 12, 405-406 (1869)
2. Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press (1939).
4. Allen L.C., J. Am. Chem. Soc., 114, 1(1992).
4. Allen L.C., Configuration energy and bond polarity J. Phys. Chem. 1993 97(21) pp.5787-57873.
5. Maddox, J. Nature 356, 13 (1992)
5. Y. Magarshak, J. Malinsky A three-dimensional periodic table, Nature, vol.360, 114-115 (1992)
6. Yu. Magarshak, *The third and the fourth dimensions of the chemical elements periodicity*, Biophysics, vol. 50 number 4 (2005)

7. Y.Magarshak, "*Four-Dimensional Pyramidal Structure of the Periodic Properties of Atoms and Chemical Elements*", Scientific Israel - Technological Advantages vol. 7, No.1,2 , pp. 134-150 (2006)
8. F.Bogomolov, Y.Magarshak, *On commuting operators related to asymptotic symmetries in the atomic theory*; Scientific Israel-Technological Advantages, vol 8, issues 1-2, pp. 161-165 (2006)
8. Hund F., *Linien spectren und Periodisches System for Elemente* (Berlin 1927)
9. F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36(1926), 657
10. F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36(1926), 45.
11. F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 42(1927), 93.
12. E. Madelung *Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, 3rd ed. Springer, Berlin, 3rd ed., 359, (1936).
13. Klechkowski, V. M., *Doklady*, , 80(1951), 603
14. Klechkowski, V. M., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 23(1952), 115.
15. Klechkowski, V. M., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 1962 , 41, 465 (Transl. Soviet Physics JETP, 14(1962), 334.
16. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung) // *Annalen der Physik*. — 1926. — Vol. 384 (79). — P. 361—376
17. V. Fock, *Zür Theorie des Wasserstoffatoms*; *Z. Phys.* 98, 145-154 (1935)
18. V. Fock, *Hydrogen atom and non Euclidean geometry*; *Proc. of the Academy of Sc. of the USSR*, , v.2, 169-179, (1935).
19. L.D.Landau and E.M.Lifshitz, *Quantum Mechanics, nonrelativistic theory*. Moscow, Nauka(1974)
20. Y.Magarshak, *Resonance Atom Model and the Formation of Valence Bonds*; Scientific Israel-Technological Advantages, vol 9 issue 1-2, pp.112-114 (2007)
21. Y. Magarshak *The Resonance Approach to the Formation and Structure of Atoms and Molecules*. Biophysics, vol. 52 no. 1 pp.95-108 (2007)
22. F.Bogomolov Y.Magarshak *Chemical Elements as the States of I-particle*. Scientific Israel-Technological Advantages, vol. 8, issue 3-4 (2007)
23. Y.Magarshak *To the problem of EPN-resonant mechanism of the stabilization of the structure of molecules* Proceedings of Russian Academy of Sciences volume 415 №5 pp. 600–605 (2007)
24. Y. Magarshak *On the issue of completeness of the modern conception of atomic and molecular structure* J. The old and new concepts of Physics v 3 (2008)
25. L. A. Gribov, Y.B. Magarshak, *To the Problem of Formulation of Basic Principles in the Theory of the Molecular Structure and Dynamics* Concepts of Physics vol.V Nr.2 p 191 (2008)

26. Y. Magarshak, "*Alpha-Particles And Pauli Principle In Bara Atom* "Scientific Israel – Technological Advantages (SITA) v.10, No. 4, pp. 171-176 (2008).
27. Y. Magarshak, "*Superresonant Atom Model as an element of the united theory of matter*". Scientific Israel – Technological Advantages (SITA) vol. 10 pp.145-150 (2008)
28. Y. Magarshak "*The Role of Empirical Relation in the Process of ab initio Modeling in Chemistry*". Eastern European Journal of Enterprise Technologies Vol. 34 # 4/1 69-75 (2008)
29. Y. Magarshak *Ellectron-Nucleons Resonance Atom Model of valence bonds*. J Nuclear Physics, v. 71 #5, pp 1-9 (2008)