

УДК [541.1+539.2]

ГРУППА $SO(4,2)$ И СИММЕТРИЙНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

А.Л. ГУРСКИЙ, Л.И. ГУРСКИЙ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 1 апреля 2016

Рассматривается групповой метод классификации элементов для определения их расположения в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Сравниваются расположение энергетических элементов по периодам в диаграмме экспериментально установленных электронных оболочек элементов с энергетическими уровнями электронных оболочек элементов, определенных по правилам лексикографического упорядочения Маделунга-Клечковского. Показано, что для адекватного описания свойств совокупности элементов в рамках подходов, основанных на использовании групповых методов, требуется изменение особенностей вырождения собственных значений одноэлектронного гамильтониана водородоподобной системы, для чего достаточно включить в гамильтониан член, содержащий оператор квадрата орбитального момента.

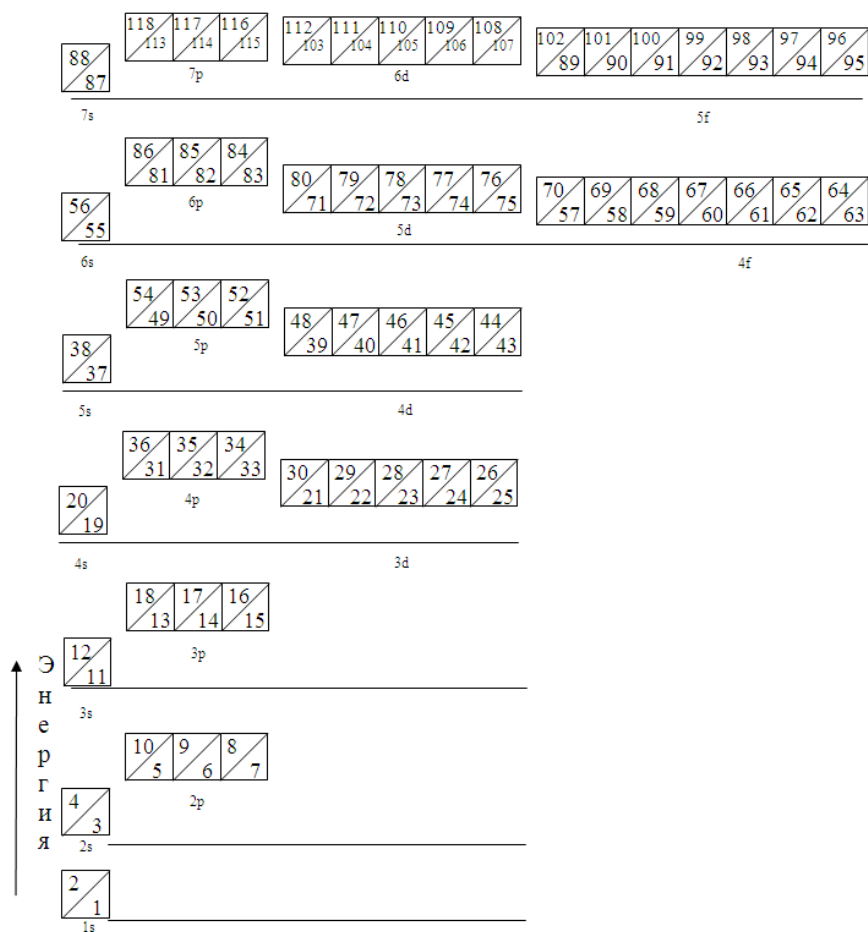
Ключевые слова: периодический закон, группа $SO(4,2)$, подгруппы $O(4)$, уравнение Шредингера, правило Маделунга–Клечковского.

Введение

В работе [1] приводятся современная формулировка периодической зависимости свойств химических элементов, примеры использования групп симметрии в науке и способы представления состояний атомов и электронов в квантовой механике, основанные на закономерностях, определяющих строение и свойства материи. Эти данные позволяют утверждать, что теория групп симметрии и закономерности строения материи имеют связи.

Следует отметить, что основные постулаты квантовой механики имеют фундаментальное значение при использовании в различных разделах теоретической физики. В нерелятивистской квантовой механике эволюция любой физической системы во времени определяется уравнением Шредингера $\partial\psi/\partial t = i\Gamma\psi$, где Γ – оператор энергии (гамильтониан, массовый оператор). Здесь ψ – элемент гильбертова пространства или пространства состояний H . Вся информация о физической системе содержится в векторе состояния (волновой функции) ψ . При теоретическом рассмотрении обычно используются квадратичные формы вида $A\psi$, ψ , где A – линейный оператор в H . В дальнейшем рассматриваются только эрмитовы операторы, соотносящиеся с разными физическими величинами: импульсом, координатой, моментом импульса, энергией, зарядом. В этой связи необходимо отметить, что точное описание электронного строения из первых принципов с использованием уравнения Шредингера, несмотря на огромные возможности современной вычислительной техники даже для сравнительно простых атомных систем, является практически неразрешимой задачей. Заметим, что даже в тех случаях, когда численное решение уравнения Шредингера с достаточно высокой точностью может быть найдено, это решение будет являться принципиально ограниченным в приложении к анализу реальных физических систем. Это обусловлено следующими причинами: во-первых, численные решения не позволяют исследовать свойства физических систем в широком диапазоне параметров, во-вторых, численные решения не позволяют выявлять в различных внешних

условиях качественные закономерности поведения реальных физических систем. В связи с этим разработка и применение новых эффективных методов, которые делали бы возможным аналитический анализ качественных особенностей поведения атомно-молекулярных систем, являются важной и актуальной задачей, решению которой и посвящены исследования настоящей работы. К таким методам относятся и методы, основанные на использовании групп С. Ли, естественно возникающих при рассмотрении непрерывных симметрий. С любой группой С. Ли можно связать некоторую алгебру Ли, которая полностью отражает локальную структуру группы, во всяком случае, если группа Ли связна. Таким образом, существует теоретическое обоснование уникального соответствия между группами С. Ли и более простыми объектами, известными как алгебры Ли. Группы С. Ли часто выступают как симметрии какой-либо структуры на некотором многообразии (в данной статье – Периодической системы элементов).



Группа $SO(4,2)$ и симметричные свойства Периодической системы элементов

Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней экспериментально установленных электронных оболочек элементов (в настоящее время известны 123 элемента)

Известно, что вся совокупность явлений в атомной и молекулярной физике определяется с использованием законов квантовой механики, учитывающих особенности электромагнитных взаимодействий, а теоретическое определение электронного строения вещества базируется на соответствующих решениях уравнения Шредингера с полностью определенным гамильтонианом.

После открытия периодического закона Д.И. Менделеевым и до настоящего времени задача по установлению закономерностей заполнения электронных оболочек элементов является объектом исследований химиков, физиков и ученых других специальностей в ее фундаментальных и прикладных аспектах. Однако, несмотря на достаточно точное описание свойств атомов на основе численного решения уравнений Хартри-Фока, проблема систематизации одноэлектронных состояний остается открытой. В настоящей статье и работах [1–5] решается задача – показать, что использование группы $SO(4,2)$ позволяет

приблизиться к определению порядка заполнения электронных оболочек элементов в соответствии с экспериментальными данными, позволившими представить современную форму Периодической системы элементов. Эти результаты не исчерпывают всю проблему в целом, так как включают феноменологический параметр и оставляют открытым вопрос о характере атомного потенциала, соответствующего обнаруженной симметрии, но являются важным этапом в решении данной задачи.

Теоретический анализ базируется на рассмотрении диаграммы энергетических уровней электронных оболочек элементов, обобщающей результаты экспериментального изучения строения атомов (Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (рис. 1). Общепринятым при обсуждении строения атомов является использование представлений модели независимых частиц [6, 7]. Именно поэтому в соответствии с правилом Паули [8] клетки на рис. 1 снабжены символами, указывающими значения главного n и орбитального l квантовых чисел. Здесь $2l + 1$ – число проекций орбитального момента на заданное направление, удвоение $2(2l + 1)$ обусловлено числом возможных ориентаций спина электрона. При сферической симметрии самосогласованного поля энергии этих электронов будут одинаковыми, вследствие чего $2l + 1$ клеток расположены на одном уровне. Цифры внутри клеток указывают атомный номер элемента Z и равное ему количество электронов в нейтральном атоме. Их расположение в определенной клетке указывает на занятость электронами последнего и всех предшествующих состояний. Нижней части клетки соответствует ориентация спина «вниз \downarrow », а верхней – ориентация спина «вверх \uparrow ». Последовательность заполнения клеток при увеличении атомного номера и числа электронов определяется правилом Хунда [6]. Электронные оболочки разделены на схеме горизонтальными линиями, а расположение на разной высоте клеток, изображающих электронные состояния, схематически отражает различие в энергиях этих состояний.

Периодичность свойств элементов обусловлена фундаментальными закономерностями строения электронных оболочек атомов, при этом распределение электронов внешней оболочки определяется, прежде всего, значениями орбитального квантового числа l . Эта периодичность ясно видна на диаграмме, рис. 1, – атомы, размещенные в одном вертикальном столбце, обладают подобными химическими свойствами. Например, атомы элементов: $_{10}\text{Ne}$, $_{18}\text{Ar}$, $_{36}\text{Kr}$, $_{54}\text{Xe}$, $_{86}\text{Rn}$ – инертные газы; атомы элементов: $_{3}\text{Li}$, $_{11}\text{Na}$, $_{19}\text{K}$, $_{37}\text{Rb}$, $_{55}\text{Cs}$, $_{87}\text{Fr}$ – щелочные металлы; атомы элементов: $_{29}\text{Cu}$, $_{47}\text{Ag}$, $_{79}\text{Au}$ – благородные металлы; и т.д. Приведенная на рис. 1 диаграмма без детализации содержания, приводимого в клетках Периодической системы, отражает экспериментальные данные о строении электронных оболочек атомов, и она является основой для дальнейшего анализа.

Главная цель исследователей, искавших математическое отображение для схемы заполнения электронных оболочек атомов, заключается в поиске такой группы симметрии, представление которой расщеплялось бы на мультиплеты, подобные периодам Периодической системы, приведенным в горизонтальных рядах диаграммы (рис. 1). Содержание этих мультиплетов соответствует составу экспериментально определенных электронных оболочек, а порядок заполнения этих мультиплетов – порядку атомных номеров элементов. В исследованиях [9–14] было показано, что использование классификации состояний, основанной на модели независимых частиц и восходящей к классификации состояний водородоподобной системы, не соответствует действительности, и поэтому не следует связывать введенные в этих исследованиях квантовые числа с квантовыми числами диаграммы (рис. 1). Наборы состояний водородоподобной системы, т.е. представление группы $SO(4,2)$, и наборы состояний в электронных оболочках атомов, приведенные на диаграмме, рис. 1, – это наборы, между которыми можно установить некоторое соответствие. Для этого «реорганизация» осуществляется с помощью правил лексикографического упорядочения Маделунга-Клечковского [15, 16]: при заданных значениях 1) суммы главного квантового числа n и орбитального квантового числа l , т.е. числа $n+l$, 2) главного квантового числа n и 3) числа s , определяющего ориентацию спина, заполняются состояния с разными значениями проекций орбитального момента M_{l_z} ; затем заполняются состояния с различными значениями проекций орбитального момента M_{l_z} для противоположной ориентации спина. После чего наступает очередь такого же заполнения состояний со значением числа n , большим на единицу, при той же величине суммы чисел $n+l$. После исчерпания всех возможных значений главного квантового

числа n при неизменном значении суммы чисел $n+l$, наступает очередь заполнения состояний со значением суммы чисел $n+l$, на единицу большим.

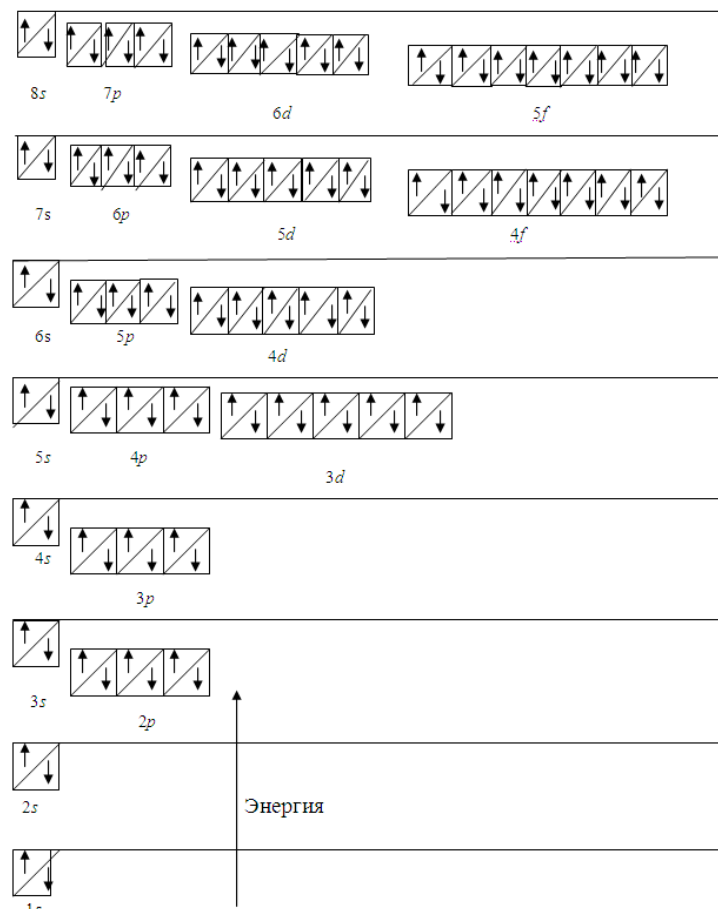


Рис. 2. Лексикографическое упорядочение энергетических уровней электронных оболочек элементов по правилам Маделунга-Клечковского

Описанное правило при выполнении упомянутой выше «реорганизации» мультиплетов представления группы $SO(4,2)$ фактически дает определение электронной оболочки значениями суммы чисел $n+l$ и относит к мультиpletу состояний, составляющих оболочку, состояния с одинаковыми значениями суммы чисел $n+l$. Результат, полученный с использованием правил лексикографического упорядочения Маделунга-Клечковского, представлен диаграммой (рис. 2).

Сопоставление диаграмм рис. 1 и 2 показывает, что, оставаясь в рамках представления группы $SO(4,2)$, возможно существенно приблизить теоретическое истолкование для представлений групп классификации состояний электронов в многоэлектронном атоме к экспериментальным результатам (рис. 1). Необходимо отметить, что полного совпадения количества и состава мультиплетов, образующих электронную оболочку, с экспериментальными результатами не получилось. В Периодической системе отсутствуют два периода, содержащие по два элемента в каждом. С эмпирической точки зрения энергетически близки к находящимся в одном ряду d -состояниям s -состояния для главного квантового числа n , на единицу большего. Отказ от использования при классификации состояний квантовых чисел, относящихся к одному электрону, и переход на формальную точку зрения с оставлением проблемы интерпретации квантовых чисел будущему, не устранил уже упоминавшегося удвоения первого периода [11].

Полного успеха в решении обсуждаемой проблемы с помощью использования правил лексикографического упорядочения Маделунга-Клечковского достичь не удалось. Одна из главных причин заключается в том, что у этих эмпирических правил, с помощью которых «деформировалось» представление группы $SO(4,2)$, нет теоретического обоснования и, более того, и не может быть. Это обусловлено тем, что главное квантовое число n является собственным значением одного из генераторов группы $SO(4,2)$, в то время как ни квантовое число l , ни сумма чисел $n+l$ не могут быть собственными значениями каких-либо эрмитовых

операторов. Это объясняется следующим: число l возникает только при определении собственных значений оператора квадрата орбитального момента. Собственные значения оператора квадрата орбитального момента, как известно, равны $l(l+1)$. Таким образом, на основании изложенного нельзя однозначно сделать выводы о невозможности осуществить необходимую для приведения к эмпирически наблюдаемому составу электронных оболочек «реорганизацию» представлений группы $SO(4,2)$ и определить «правильный» порядок заполнения электронных оболочек. Можно предположить, что динамическое правило определения состава электронных оболочек многоэлектронных атомов позволит выполнить необходимую для приведения к эмпирически наблюдаемому составу электронных оболочек «реорганизацию» представлений группы $SO(4,2)$ и определить «правильный» порядок заполнения электронных оболочек атомов элементов.

Динамическое правило для состава электронных оболочек многоэлектронных атомов

До сих пор, обсуждая симметричные свойства Периодической системы, классификацию электронных состояний и их отношение к представлениям группы динамической симметрии водородоподобного атома, не рассматривался вопрос о том какими волновыми функциями в рамках модели независимых частиц описываются электроны в атомах. Ответ на этот вопрос может быть следующим. В многоэлектронном атоме движение электрона происходит не только в кулоновском поле ядра, но и в поле остальных электронов. В результате энергия многоэлектронного атома определяется не только главным квантовым числом n , но и орбитальным числом l , что и объясняет структуру диаграммы на рис. 1, при этом для определения явного вида «наилучшей» волновой функции в модели независимых частиц необходимо решить уравнение Хартри-Фока для рассматриваемого атома. Приведенное рассуждение ведет к заключению, что волновые функции электрона в многоэлектронном атоме будут значительно отличаться от водородоподобных волновых функций, а отсюда, в свою очередь, к тому, что состояния, принадлежащие представлению группы $SO(4,2)$, могут и не иметь отношения к состояниям электронов в атомах, отличных от атома водорода. В этой важной проблеме такое заключение оказывается не соответствующим действительности. В работах [17, 18] показано, что «водородоподобные» волновые функции с должным образом определенным эффективным зарядом являются удивительно хорошим приближением к волновым функциям метода Хартри-Фока. Этот вывод основан на вычислении эффективных зарядов для поля, действующего на электрон, из значений моментов волновых функций Хартри-Фока. Хорошо известно [6,7], что моменты

$$\langle r^k \rangle = \int_0^{\infty} dr r^{k+2} |R_{nl}(r)|^2 \quad (1)$$

водородоподобных радиальных волновых функций однозначно определяются эффективным зарядом данного состояния и, наоборот, эффективный заряд однозначно определяется любым из моментов, приведенных в формулах (2):

$$Z_{\text{эфф}} = n \sqrt{\frac{5n^2 + 1 - 3l(l+1)}{2\langle r^2 \rangle}}; \quad Z_{\text{эфф}} = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2\langle r \rangle}; \quad Z_{\text{эфф}} = n^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle; \quad Z_{\text{эфф}} = n \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right) \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle}. \quad (2)$$

Если волновые функции Хартри-Фока действительно хорошо представляются водородоподобными волновыми функциями, то эффективные заряды, вычисленные по формулам (2) через моменты одной и той же волновой функции Хартри-Фока, не должны сильно отличаться. Это подтверждается для различных s -, p - и d - состояний атомов Cs результатами работ [17, 18].

Изложенное позволяет утверждать, что состояния водородоподобной системы имеют непосредственное отношение к состояниям диаграммы рис. 1 для электронов в многоэлектронных атомах, если удастся изменить характер вырождения собственных значений одноэлектронного гамильтониана водородоподобной системы, не изменяя принадлежащих этому гамильтониану собственных функций. Речь должна идти именно о характере вырождения собственных значений, так как и близость величин эффективных зарядов состояний, принадлежащих данной электронной оболочке [6], и порядок заполнения электронами

состояний в оболочке [6, 7] явно свидетельствуют об энергетической близости этих «соревнующихся» [7] состояний.

Эффективные заряды электронных состояний в 55Cs^+ [17]

$Z_{\text{эфф}}$	(r^{-2})	(r)	(r^{-1})	(r^{-2})	Среднее значение $Z_{\text{эфф}}$
Z_{1s}	54,2	54,30	54,47	54,55	$54,38 \pm 0,10$
Z_{2s}	50,4	50,60	50,22	50,58	$50,56 \pm 0,10$
Z_{2p}	49,1	49,49	50,15	50,51	$49,83 \pm 0,40$
Z_{3s}	43,2	43,42	41,70	42,13	$42,62 \pm 0,75$
Z_{3p}	41,2	41,36	40,97	42,02	$41,05 \pm 0,16$
Z_{3d7}	37,8	38,44	39,73	40,45	$39,12 \pm 0,60$
Z_{4s9}	33,1	33,20	30,45	30,31	$31,79 \pm 1,3$
Z_{4p2}	30,6	30,62	28,87	29,91	$30,00 \pm 0,06$
Z_{4d8}	25,0	25,26	25,25	26,74	$25,33 \pm 0,20$
Z_{5s5}	20,3	20,39	17,48	16,13	$18,58 \pm 1,8$
Z_{5p1}	17,3	17,37	15,21	15,12	$16,25 \pm 1,0$

Заключение

Таким образом, показано, что сущность развития групповых методов при классификации элементов для определения их расположения в Периодической системе элементов заключается в необходимости изменения характера вырождения собственных значений одноэлектронного гамильтониана водородоподобной системы, при этом 1) с сохранением группы $SO(4,2)$ в качестве группы динамической симметрии, но 2) без изменения собственных функций гамильтониана и 3) с сохранением близости эффективных зарядов почти вырожденных состояний. Решить эту проблему можно, вводя в гамильтониан член, выражающийся через операторы алгебры Ли группы $SO(4,2)$ и нарушающий симметрию относительно преобразований из подгруппы $O(4)$ этой группы. Для этого вполне достаточно включить в гамильтониан член, содержащий оператор квадрата орбитального момента, т.е. сделать допущение, что состояние электрона в многоэлектронном атоме моделируется уравнением

$$(\omega/2)(2 + N + 2f(\hat{I}^2)) |\psi\rangle = Z_{\text{эфф}} |\psi\rangle, \quad (3)$$

где $f(\hat{I}^2)$ – функция, которая задается таким образом, чтобы максимально приблизиться к эмпирическому характеру вырождения одноэлектронных состояний в многоэлектронных атомах. Эти подходы требуют детального анализа и будут рассмотрены в следующей статье.

GROUP $SO(4,2)$ AND SYMMETRY PROPERTIES OF D.I. MENDELEEV'S PERIODIC SYSTEM ELEMENTS

A.L. GURSKII, L.I. HURSKI

Abstract

The group-based method of classification of chemical elements for definition of their place in the Mendeleev's periodic system of elements is considered. The arrangement of energetic elements in periods according to the diagram of experimentally defined atomic electron shells is compared to energy levels of elements estimated from the Madelung-Klechkovsky lexicographic ordering rules. It is shown that for adequate description of the set of elements in the framework of approach based on the use of the group method, the changing the peculiarities of the eigenvalues degeneration of the electron hamiltonian describing a hydrogen-like system is necessary. For this, it is sufficient to include into the hamiltonian a term containing operator of squared orbital momentum.

Keywords: periodic law, the group $SO(4,2)$, subgroups of $O(4)$, equation Schrodinger, the rule of Madelung-Kleczkowska.

Список литературы

1. Гурский А.Л., Гурский Л.И. // Докл. БГУИР. 2015. № 8 (94). С. 38–43.
2. Гурский Л.И., Комаров Л.И. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41, № 4. С. 49–52.
3. Гурский Л.И., Комаров Л.И., Солодухин А.М. // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. № 2. 1998. С. 58–65.
4. Gurskii L.I., Komarov L.I., Solodukhin A.M. // International Journal of Quantum Chemistry. 1999. Vol. 72. P. 499–508.
5. Гурский Л.И. // Вестн. Фонда фундаментальных исследований. 2004. № 3 (29). С. 61–79.
6. Полинг Л., Полинг П. Химия. М., 1978.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1989.
8. Паули В. Волновая механика. М., 1947.
9. Румер Ю.Б., Фет А.И. // Теоретическая и математическая физика. 1971. Т. 9, № 2. С. 203–210.
10. Конопельченко Б.Г. Группа $SO(4,2) + R$ и таблица Менделеева. Новосибирск, 1972.
11. Novaro O.A., Barrondo M. // Journal Phys., B. 1972. Vol. 5, № 6. P. 1104–1110.
12. Фет А.И. Математическое моделирование в биологии и химии: новые подходы. Новосибирск, 1992. С. 118–203.
13. Zhuvikin G.V., Hefferlin R. Symmetry principles for periodic systems of molecules. JR-PHYS-SC/SPBU 1. Joint Report #1 of the Physics Departments Southern College, Collegedate, USA, St.Petersburg University, St. Petersburg, Russia, 1994.
14. Фет А.И. Группа симметрии химических элементов. Новосибирск, 2010.
15. Маделунг Э. Математический аппарат физики. М., 1960.
16. Клечковский В.М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. М., 1968.
17. Kregar M. // Physica Scripta. 1984. Vol. 29. P. 438–437.
18. Kregar M. // Physica Scripta. 1985. Vol. 29. P. 246–254.