

PERIODNA PREGLEDNICA IN ZGRADBA ATOMOV

JANEZ STRNAD

Fakulteta za matematiko in fiziko

Univerza v Ljubljani

PACS: 31.15.bt

Mednarodno leto kemije 2011 „bo proslavilo dosežke kemije in njene prispevke k blaginji človeštva“. Ob tej priliki je vredno pregledati kvantne korenine periodne preglednice elementov. To je stičišče fizike in kemije, pomembno za poučevanje obeh. V kemiji razpravo pogosto začnejo s statističnim modelom atoma. Ta model okvirno pojasni vrstni red, v katerem elektroni v atomih polnijo podlupine (n, l) , ki jih označujeta glavno kvantno število n in obhodno kvantno število l . Vrstni red izraža Madelungovo pravilo: elektroni polnijo podlupine z naraščajočo vsoto $n + l$, pri enaki vsoti pa z naraščajočim n .

THE PERIODIC TABLE AND THE STRUCTURE OF ATOMS

The International year of chemistry 2011 „will celebrate the achievements of chemistry and its contributions to the well-being of mankind“. On this occasion it appears worthwhile to review the quantum roots of the periodic table of elements. This is a point of contact of physics and chemistry, important for the teaching of both. In chemistry the discussion is often begun with the statistical model of the atom. In this model the order in which electrons are filling the subshells (n, l) , characterized by the principal quantum number n and the orbital quantum number l , can be understood. The order is expressed by the Madelung rule: the subshells fill up in the order of the increasing sum $n + l$ and for equal sums in the order of increasing n .

Thomas-Fermijev model

Satyendranath Bose, profesor fizike v Daki, je leta 1923 članek, ki mu ga je zavrnila angleška revija, poslal Albertu Einsteinu, s katerim sta prej izmenjala nekaj pisem. Einstein je članek prevedel in ga leta 1924 dal objaviti s pohvalno pripombo. Bose je ugotovil, da v faznem prostoru vsakemu stanju ustreza celica s prostornino h^3 s Planckovo konstanto h . Vsaka točka faznega prostora enega delca s šestimi dimenzijami – tri opišejo lego delca in tri njegovo gibalno količino – podaja stanje delca. V letih 1924 in 1925 je Einstein na Bosejev način obdelal plin in napovedal *Bose-Einsteinovo kondenzacijo*. Privzel je, da dano stanje lahko zasede poljubno število delcev.

Enrico Fermi je leta 1926 raziskal množico delcev, za katere velja Paulijeva prepoved, da danega stanja ne more zasedi več delcev kot eden. S tem je postavil osnove Fermi-Diracove statistike. Raziskovanje je nadaljeval

in leto zatem razvil statistični model atoma [1]. Enaka misel je vodila Llewellyna Thomasa, tako da model imenujemo po obeh [2]. Okoli atomskega jedra se giblje veliko elektronov, vezanih na jedro. Naboj elektronov, porazdeljenih okoli jedra, določa električno polje, to pa določa energijo elektronov. Povezava obojega napove porazdelitev elektronov po razdalji. Rezultat velja okvirno za vse atome, ki imajo dovolj elektronov, da jih smemo obravnavati statistično. S tem izgubimo značilnosti atomov posameznih elementov, a pridobimo teoretično utemeljen pregled nad atomi vseh elementov.

Izhodišče koordinatnega sistema postavimo v jedro in množico elektronov obravnavamo, kot da bi bili neodvisni drug od drugega. Glede lege in glede hitrosti so vse smeri enakovredne. Zanimamo se za delce v tanki krogelni lupini med polmeroma od r do $r + dr$ s prostornino $4\pi r^2 dr$. Po gibalni količini pa zajamemo delce v notranjosti *Fermijeve krogle* s polmerom največje gibalne količine p_F in prostornino $4\pi p_F^3/3$. Lego obravnavamo drugače kot gibalno količino, ker nam gre za porazdelitev elektronov po oddaljenosti od jedra. Tako dobimo število stanj v krogelni lupini:

$$dN = 2 \cdot 4\pi r^2 dr \cdot 4\pi p_F^3 / (3h^3).$$

Z dvojko upoštevamo spin elektrona z dvema mogočima usmeritvama, s h^3 v imenovalcu pa prostornino fazne celice.

Elektroni se gibljejo v vseh mogočih smereh z velikostjo gibalne količine od 0 do p_F . Največja gibalna količina ustreza največji kinetični energiji $W_{k0} = \frac{1}{2}p_F^2/m$, če je m masa elektrona. Polna energija vezanega elektrona, ki jo sestavljata kinetična in potencialna energija $W = W_k + W_p$, je negativna. Elektroni s pozitivno polno energijo bi zapustili atom. V skrajnem primeru velja potem $\frac{1}{2}p_F^2/m = -W_p$. Krogelne lupine smo izbrali, da znotraj vsake lupine potencialno energijo lahko obravnavamo kot konstantno.

V osnovnem stanju atoma so vsa stanja pod energijo $\frac{1}{2}p_F^2/m$ zasedena, nad njo pa nezasedena. Število zasedenih stanj določa število elektronov:

$$dN = 32\pi^2 r^2 (-2mW_p(r))^{3/2} dr / (3h^3). \quad (1)$$

Do porazdelitve elektronov v atomu po razdalji od jedra nas pripelje Gaussov zakon o električnem pretoku. Električni pretok skozi krogelno ploskev s polmerom r je enak naboju v notranjosti ploskve: $DS = \varepsilon_0 E \cdot 4\pi r^2 = -e_0 \int dN$. Pri tem je $-e_0$ naboj elektrona in $E = (dW_p/dr)/e_0$ jakost električnega polja. Električni pretok je:

$$\varepsilon_0 E \cdot 4\pi r^2 = \varepsilon_0 \frac{1}{e_0} \frac{dW_p}{dr} \cdot 4\pi r^2 = e_0 Z - e_0 \int_0^r \frac{dN}{dr} dr.$$

Enačbo odvajamo po r in z (1) dobimo:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dW_p}{dr} \right) = -\frac{8e_0^2\pi}{3\varepsilon_0\hbar^3} r^2 (-2mW_p)^{3/2}.$$

Potencialno energijo elektrona v atomu nastavimo kot

$$W_p(r) = -e_0^2 Z \chi(r) / (4\pi r).$$

Pri tem je Z vrstno število elementa, ki je enako številu pozitivnih osnovnih nabojev jedra in številu elektronov v nemotenem atomu. Funkcija $\chi(r)$ meri odstopanje od potencialne energije elektrona v polju golega jedra, v katerem bi veljalo $\chi(r) = 1$. To zares velja zelo blizu jedra: $\chi(0) = 1$. V zelo veliki razdalji pa ni polja, ker naboj elektronskega oblaka izravna naboj jedra: $\chi(\infty) = 0$. Razdaljo r izrazimo z novo spremenljivko $r = \alpha x$ z $\alpha = \frac{1}{2}(3\pi/4)^{2/3} r_B / Z^{1/3}$. Bohrov polmer je $r_B = \varepsilon_0 \hbar^2 / (\pi m e_0^2) = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / (e_0^2 m) = 0,0528$ nm. Pri tem je $\hbar = h/(2\pi)$. Naposled dobimo diferencialno enačbo:

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi(x)^{3/2}}{x^{1/2}}, \quad \chi(0) = 1, \quad \chi(\infty) = 0, \quad (2)$$

ki so jo velikokrat rešili numerično [2]. Thomas-Fermijev model je uporabno orodje za raziskovanje pozitivnih in celo negativnih ionov ter sipanja. Tu se zanimamo samo za nevtralne atome v osnovnem stanju in model izkoristimo le v poučevalske namene.

Vrtilna količina

Energija elektronov v atomu je odvisna še od obhodne vrtilne količine. Tudi v tem koraku sledimo Fermiju [1]. V Fermijevi krogli, v kateri so vse smeri enakovredne, si zamislimo os skozi izhodišče in krajevni vektor $\vec{r}$ v smeri te osi. Vektorju gibalne količine $\vec{p}$, ki ustreza točki v krogli, priredimo komponento $p_\perp$ v ravnini, pravokotni na os. Vektor obhodne vrtilne količine elektrona $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ima tedaj velikost $L = r p_\perp$. Pri računanju porazdelitve elektronov po komponenti gibalne količine $p_\perp$ se zgledujemo po prejšnjem računu. Elektronom s komponento gibalne količine med $p_\perp$ in $p_\perp + dp_\perp$ ustreza tanka valjasta plast z obsegom osnovne ploskve $2\pi p_\perp$, višino $2\sqrt{p_F^2 - p_\perp^2}$ in debelino $dp_\perp$, torej s prostornino $4\pi p_\perp \sqrt{p_F^2 - p_\perp^2} dp_\perp$. Velikost vrtilne količine $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ razvijemo v vrsto za velik l : $L = (l + \frac{1}{2})\hbar$. Zapisani

izraz predelamo in za spremembo komponente gibalne količine $dp_{\perp} = dL/r$ vstavimo $\hbar/r$, ker se obhodno kvantno število l spreminja v skokih po 1:

$$4\pi \frac{L}{r} \frac{\hbar}{r} \sqrt{p_F^2 - \frac{L^2}{r^2}} = \frac{h^2}{\pi r^2} (l + \frac{1}{2}) \sqrt{p_F^2 - \frac{L^2}{r^2}}.$$

Tako smo poskrbeli za porazdelitev elektronov po komponenti vrtilne količine. Upoštevati moramo še krajevno porazdelitev. To naredimo tako, da dobljeni izraz pomnožimo s prostornino tanke krogelne lupine $4\pi r^2 dr$:

$$dN_l = \frac{2}{h^3} \frac{h^2}{\pi r^2} (l + \frac{1}{2}) \sqrt{p_F^2 - \frac{L^2}{r^2}} \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4(2l+1)}{h} \sqrt{p_F^2 - \frac{L^2}{r^2}} dr.$$

Prva dvojka zopet upošteva dve usmeritvi spina in h^3 v imenovalcu prostornino fazne celice. Pod korenem vstavimo $p_F^2 = -2mW_p = 2m(Ze_0^2/4\pi\epsilon_0 r)\chi(r)$ in $L^2 = (l + \frac{1}{2})^2 \hbar^2$. S spremenljivko $x = r/\alpha$ sledi:

$$dN_l = \frac{2(2l+1)}{\pi} \sqrt{\frac{a\chi(x)}{x} - \frac{b}{x^2}} dx \quad (3)$$

z $a = (3\pi Z/4)^{2/3}$ in $b = (l + \frac{1}{2})^2$. Porazdelitev elektronov po obhodnem kvantnem številu l dobimo, ko v enačbi (3) integriramo po območju, na katerem je izraz pod korenem pozitiven. Fermi je vse zapleteno računanje opravil numerično.

Za utemeljitev periodne preglednice potrebujemo splošen račun, zato uporabimo približek za funkcijo $\chi(x)$. Dokaj natančen preprost približek $\chi_T(x) = 1/(1+cx)^2$ s $c = (\pi/8)^{2/3}$ je leta 1954 predložil T. Tietz [3]. Približek v bližini izhodišča odstopa od funkcije $\chi(x)$ in v izhodišču ne zraste čez vse meje. Vendar približek izpolnjuje zahtevo $\int_0^\infty \sqrt{x}\chi^{3/2}(x) dx = 1$, ki sledi iz zveze $N = Z \int_0^x \sqrt{x}\chi^{3/2}(x) dx$ in ki nadomesti robni pogoj $\chi(\infty) = 0$ [4].

$$N_l = \frac{2(2l+1)}{\pi} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{a}{x(1+cx)^2} - \frac{b}{x^2}} dx$$

integriramo med ničlami, med katerima je izraz pod korenem pozitiven. Ta izraz predelamo v:

$$\frac{-bc^2(x^2 + (2/c - a/(bc^2))x + 1/c^2)}{x^2(1+cx)^2}$$

in izračunamo ničli:

$$x_1 = \frac{a}{2bc^2} - \frac{1}{c} - \sqrt{\frac{a^2}{4b^2c^4} - \frac{a}{bc^3}} \quad \text{in} \quad x_2 = \frac{a}{2bc^2} - \frac{1}{c} + \sqrt{\frac{a^2}{4b^2c^4} - \frac{a}{bc^3}}.$$

Račun integralov ob pomoči tablic ni zapleten, a je zamuden. Rezultat pa je preprost [5], [4], [6]:

$$N_l = \frac{2(2l+1)}{\pi} \cdot \pi \left(\sqrt{\frac{a}{c}} - 2\sqrt{b} \right) = 2(2l+1)((6Z)^{1/3} - (2l+1)). \quad (4)$$

Madelungovo pravilo

Erich Madelung je postavil pravilo: „Urejevalno načelo [...] je leksikografska urejenost po številih $n+l$, n “ in pristavil: „Teoretične utemeljitve prav tega vrstnega reda še ni.“ [7] Po tem pravilu elektroni zasedajo podlupine (n, l) po naraščajoči vsoti glavnega in obhodnega kvantnega števila $n+l$. Če je vsota enaka, pa se vrstni red ravna po naraščajočem glavnem kvantnem številu.¹ Madelung je načelo spoznal leta 1926 [4], objavil pa v tretji izdaji svoje knjige [7]. Prvi del načela o vsoti $n+l$ je objavil Charles Janet že leta 1927.

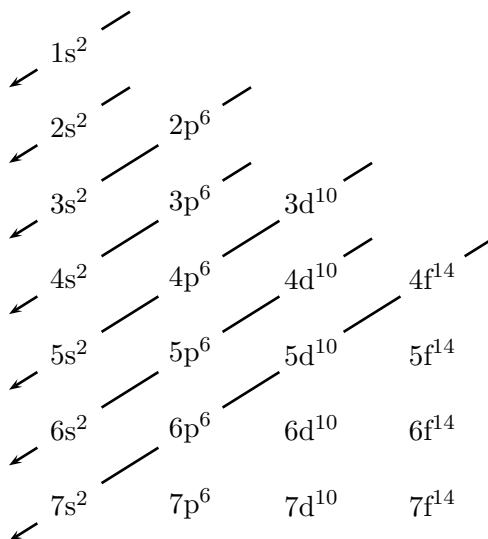
Vrednosti obhodnega kvantnega števila zaznamujemo s simboli: $l = 0$ s s, $l = 1$ s p, $l = 2$ z d, $l = 3$ s f, $l = 4$ z g. Podlupina (n, l) ima $2(2l+1)$ stanj (magnetno obhodno kvantno število m_l teče od $-l$ do l , magnetno spinsko kvantno število pa je $m_s = -\frac{1}{2}$ ali $m_s = \frac{1}{2}$). Število stanj v podlupini zapišemo kot eksponent. Po Madelungovem pravilu si ustvarimo preglednico podlupin:

$$\begin{aligned} &(6s)^2, (4f)^{14}, (5d)^{10}, (6p)^6. \\ &(5s)^2, (4d)^{10}, (5p)^6, \\ &(4s)^2, (3d)^{10}, (4p)^6, \\ &(3s)^2, (3p)^6, \\ &(2s)^2, (2p)^6, \\ &(1s)^2. \end{aligned}$$

Razpored podlupin, s katerim je povezana *elektronska konfiguracija* atomov, si zapomnimo z risbo (slika 1). Pri tem se pustimo voditi navzdol poševnim puščicam in pri podlupini s, v kateri so elektroni močno vezani na jedro, preskočimo v nižjo vrstico. Števila stanj v vrsticah so 2, 8, 8, 18,

¹Pravilo velja za nemotene atome. V atomih, ki so izgubili veliko elektronov, se polnijo podlupine z naraščajočim n , pri enakem n pa z naraščajočim l . To sta ugotovila S. A. Goudsmit in P. I. Richards [4].

18, 32. Zaporedne vsote teh števil dajo vrstna števila žlahtnih plinov helija (2), neona (10), argona (18), kriptona (36), ksenona (54) in radona (86), ki ustrezajo dolžinam period v preglednici.



Slika 1. Z risbo si zapomnimo, kako si po Madelungovem pravilu sledijo podlupine.

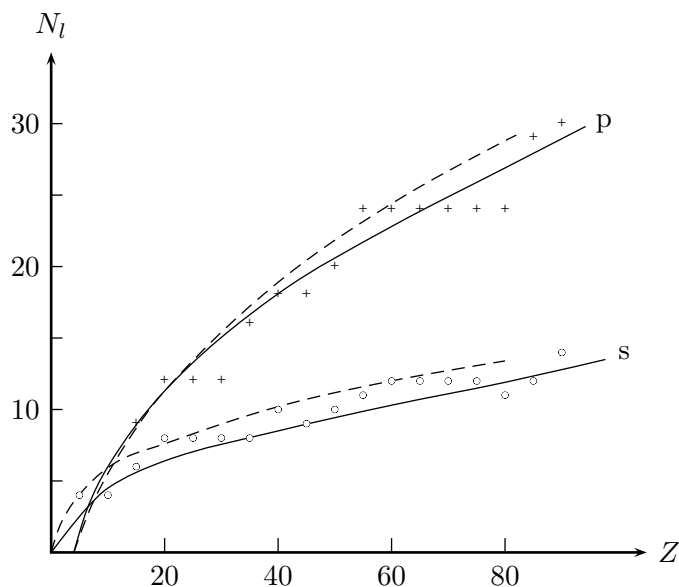
Madelungovo pravilo ne velja strogo, poznamo dvajset izjem. Več jih pojasnimo „z velikim številom multipletnih stanj v zapletenih elektronskih konfiguracijah, medtem ko težišče stanj morda ustreza pravilu. Energija enega od teh stanj se lahko zniža zaradi velike zamenjalne interakcije.“ [4] Tako sta na primer zadnji podlupini atoma kroma z $Z = 24$ $(4s)^1, (3d)^5$, ne $(4s)^2, (3d)^4$ in atoma bakra z $Z = 29$ $(4s)^1, (3d)^{10}$, ne $(4s)^2, (3d)^9$.

Utemeljitev

Prvi del Madelungovega pravila je prvi utemeljil V. M. Klečkovski [5]. Kratek članek, v katerem je izhajal iz enačbe (4), je zbudil precej pozornosti. V francosko govorečih deželah pravilo pogosto imenujejo po Klečkovskem, ne po Madelungu.

Sledimo D. Pan Wongu, ki je utemeljil tudi drugi del pravila in rezultate Fermijevih numeričnih računov primerjal z rezultati Tietzevega približka (slika 2) [5]. Enačba (4) v okviru Thomas-Fermijevega modela povezuje tri spremenljivke: število elektronov v atomu N_l v podlupinah z določenim obhodnim kvantnim številom l , število l in vrstno število Z . Z njo lahko za

element z danim vrstnim številom Z izračunamo število elektronov z danim obhodnim kvantnim številom l . Ugotovimo lahko, pri katerem vrstnem številu se začne polniti kaka podlupina. Tako na primer za element z vrstnim številom $Z = 10$, neon, za $l = 3$ dobimo negativno število N_l , kar kaže, da atom neona ne vsebuje elektronov v podlupini f. Napovemo lahko, pri katerem vrstnem številu se začnejo prehodni elementi. Za $l = 2$ in $N_l = 0$ sledi $(6Z)^{1/3} = 7$ in $Z = 21$, skandij. Podobno lahko napovemo, pri katerem vrstnem številu se začnejo lantanidi. Za $l = 3$ sledi $Z = 57$, lantan.



Slika 2. Število elektronov N_l z danim obhodnim kvantnim številom $l = 0$ (s) in $l = 1$ (p) v odvisnosti od vrstnega števila Z . Gladko krivuljo je Fermi dobil z numerično integracijo, črtkano krivuljo da Tietzev približek, krožci in križci pa kažejo eksperimentalne vrednosti [6].

Podlupina (n, l) sprejme največ $2(2l+1)$ elektronov. Razmerje $N_l/(2(2l+1))$ povežemo z največjim kvantnim številom n podlupine, ki jo v atomu zasedajo elektroni. To je podlupina z najšibkeje vezanimi, valenčnimi elektroni. Pri danem glavnem kvantnem številu n obhodno kvantno število zavzame vrednosti $l = 0, 1, \dots, n-1$. Glavno kvantno število je $n = 1, 2, \dots, l+1$. Največje glavno kvantno število, ki zadeva valenčne elek-

trone, je $n = l + 1$. Tako postavimo:

$$\frac{N_l}{2(2l+1)} = n - (l+1). \quad (5)$$

Zvezo preizkusimo. Vzemimo atom z $N_l = 20$ elektroni p, to je $l = 1$. Enačba $n = 3, 3 + 1 + 1$ napove $n = 5$. Pogled na preglednico podlupin pokaže, da je zares treba v peto vrstico do zadnje podlupine 5p, če naj bo v tej in v vseh nižjih podlupinah v atomu 18 do 24 elektronov p.

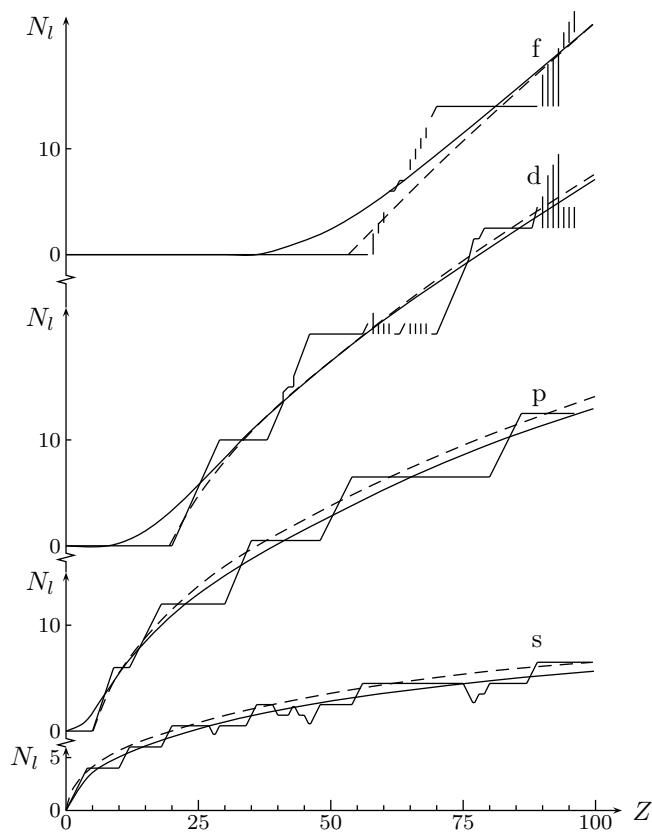
Enačbi (4) in (5) dasta:

$$n + l = (6Z)^{1/3}. \quad (6)$$

Zvezo preizkusimo za atom z $Z = 60$ elektroni, neodim, za katerega je $(6Z)^{1/3} = 7,11$. Po enačbi (4) je v tem atomu po 12, 25, 21 in 2 elektronov, ki imajo po vrsti obhodno kvantno število 0, 1, 2 in 3 in glavno kvantno število 7, 6, 5 in 4. Elektronov g z $l = 4$ v atomu neodima ni. Pogled na preglednico podlupin pokaže, da je v atomu s 60 elektroni z elektronsko konfiguracijo $(1s)^2 | (2s)^2, (2p)^6 | (3s)^2, (3p)^6 | (4s)^2, (3d)^{10}, (4p)^6 | (5s)^2, (4d)^{10}, (5p)^6 | (6s)^2, (4f)^4$ 12 elektronov s, 24 elektronov p, 20 elektronov d in 4 elektroni f. Valenčna podlupina je 4f. Odstopanja opozorijo na to, koliko smemo zaupati modelu.² Da Thomas-Fermijev model opiše povprečne lastnosti atomov, se zavemo, če zvezne krivulje modela primerjamo s stopničastimi eksperimentalnimi rezultati (slika 3).

Enačba (6) pove, da vsota $n + l$ narašča z naraščajočim vrstnim številom in utemelji prvi del Madelungovega pravila. Odvod $dl/(-dn) = 1$ spominja na sliko 1. Podlupinam z enako vsoto $n + l$ ustreza približno enaka energija. Če je $N_l/(2(2l+1))$ celo število, so z elektroni zasedene vse podlupine z danim obhodnim kvantnim številom l in različnimi glavnimi kvantnimi števili n . Ker je $2l + 1$ celo število, neceli del izvira od člena z $(6Z)^{1/3}$. Ta člen da tem več valenčnih elektronov, čim večje je obhodno kvantno število l . Od dveh podlupin z enako vsoto $n + l$ s približno enako energijo ima podlupina z večjim l več valenčnih elektronov in ji ustreza manjša energija. Podlupini z manjšim l ustreza torej večja energija. Po enačbi (6) se pri danem Z vsota $n + l$ ne spreminja, zato večja energija ustreza podlupini z večjim n . To utemelji drugi del Madelungovega pravila.

²Neodim kot lantanid sodi med izjeme Madelungovega pravila. Skoraj pri vseh lantanidih se polni notranja podlupina (4f) in ostaja valenčna podlupina (6s)².



Slika 3. Število elektronov N_l z danim obhodnim kvantnim številom l v odvisnosti od vrstnega števila Z za različne vrednosti l . To je izpopolnjena odvisnost s slike 2. Gladke krivulje je navedel Fermi (1), črtkaste je dal izpopolnjeni račun, ki ga nismo omenili, stopničaste pa kažejo eksperimentalne vrednosti. Diagram opozori na pomanjkljivosti Thomas-Fermijevega modela [2].

Sklep

S sklepanjem smo utemeljili periodno preglednico elementov. Kako trdno se komu zdi sklepanje, je stvar osebne presoje. Vsi kemiki niso zadovoljni z njim. E. Scerri opozarja, da ne kaže pretiravati z izjavami, kako kvantna mehanika utemelji periodno preglednico [8]. Težave vidi v „zaključkih period“ 2, 10, 18, 36, 54, 86. Kaže, da se mu Madelungovo pravilo z dvajsetimi izjemami zdi preohlapno. Zavzema se za strožjo utemeljitev, ki naj bi vključila tudi popravke zaradi posebne teorije relativnosti.

Učbeniki fizike uberejo navadno drugačno pot, na kateri Madelungo-

vega pravila ne omenijo. Za vodikov atom rešijo Schrödingerjevo enačbo. Rešitev uporabijo za ion z enim elektronom in razvijejo približek golega jedra. Uvedejo približek *krogelno simetričnega povprečnega polja*, v katerem obravnavajo gibanje Z -tega elektrona v polju jedra in krogelno simetričnega oblaka preostalih $Z - 1$ elektronov. V tem približku podlupine ležijo med ustreznimi podlupinami v vodikovem atomu in v približku golega jedra. Ugotovijo, da oblak pri danem številu n z naraščajočim l sega vse dalje od jedra in se energija podlupine z naraščajočim l bliža ustrezni energiji pri vodiku. Tako se na primer podlupina (3d) vrine med podlupini (4s) in (4p). Rezultate je mogoče izboljšati z računom z notranje usklajenim poljem, pri katerem račun ponavljajo kot iteracijo. Postopek je razvil Douglas Rayner Hartree leta 1928. Še boljše rezultate dobijo, če v celoti vključijo Paulijevo prepoved na način, ki sta ga predlagala John C. Slater in Vladimir A. Fock okoli leta 1930.

Nekaterim kemikom se zdi prva pot posrečena. "Ni presenetljivo, da Tietzeva rešitev Thomas-Fermijevega modela ponudi za malenkost napačen odgovor. Preprosto osupljivo je, da s tako izrazito predpostavko o elektronskem plinu okoli jedra dobimo odgovor, ki je blizu pravega rezultata." [6] Na obeh poteh se je treba sprijazniti s približki in se zadovoljiti z okvirno utemeljitvijo periodne preglednice. Ob Mednarodnem letu kemije se zdi smiselno, da fiziki spoznajo pot, ki jim ni domača, čeprav so jo pripravili fiziki.

LITERATURA

- [1] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Zeitschrift für Physik **48** (1928), 73–79.
- [2] P. Gombas, *Statistische Behandlung des Atoms*, Handbuch der Physik (ur. S. Flügge) XXXVI, *Atome II*, Springer, Berlin 1956, str. 109.
- [3] T. Tietz, *Approximate analytic solution of the Thomas-Fermi equation for atoms*, Journal of Chemical Physics **22** (1954) 2094–2095; *Comparison of the approximate solution for free neutral atoms*, **23** (1955), 1167.
- [4] S. A. Goudsmit, P. I. Richards, *The order of electron shells in ionized atoms*, Phys. Rev. **51** (1964), 664–671.
- [5] V. M. Klečkovski, *K obosnovaniju pravila posledovatel'nogo zapolnenija (n+l)-grup*, Žurnal eksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki **41** (1961), 465–466.
- [6] D. Pan Wong, *Theoretical justification of Madelung's rule*, Journal of Chemical Education **56** (1979), 714–717.
- [7] E. Madelung, *Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, Springer, Berlin 1936, str. 359, 360.
- [8] E. R. Scerri, *How good is the quantum mechanical explanation of the periodic system*, Journal of Chemical Education **75** (1998), 1384–1385.