



HAL
open science

**Orbitaliã atomicã Bungenianã ac Kogaensiã angulõ
Frobenianõ cum orbitalibus
Moscoviae-Aquisgranae-Parisiorum Lutetiae (MAP)
dictis investigatã**

Andrei Tchougréeff, Peter Reinhardt

► **To cite this version:**

Andrei Tchougréeff, Peter Reinhardt. Orbitaliã atomicã Bungenianã ac Kogaensiã angulõ Frobenianõ cum orbitalibus Moscoviae-Aquisgranae-Parisiorum Lutetiae (MAP) dictis investigatã. , inPress. hal-03607142

HAL Id: hal-03607142

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-03607142>

Submitted on 12 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Orbitaliā atomicā Bungenianā ac Kogaensiā angulō Frobenianō cum orbitalibus Moscoviae-Aquisgranae-Parisiorum Lutetiae (MAP) dictis investigatā

Dedicatum Viro Clarissimo ac Doctissimo Professore Doctori W.H. Eugenio Schwarzi occasione ejus diēi natali octagintesima quinta.*

Andrei L. Tchougréeff

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia[†]

Peter Reinhardt

Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université et CNRS UMR7616, Paris, France

Summarium

Minimizatio angulōrum Frobenianōrum inter subspatiā functionaliā prognatā copiis differentibus functionum atomicārum est adhibita ad valores exponentium orbitalium ξ determinandos pro basibus minimalium atomicōrum parametrōrum (Moscovia-Aquisgrana-Lutetia Parisiōrum – MAP) quae praebent optimam repraesentationem duābus copiis functionum atomicārum: alterae Bungenianae existenti ad elementa H–Xe, alterae Kogaensi porrectae ab H ad Lr ($Z = 103$). Valores exponentium ita inventi repraesentati ut functiones oneris nuclearis Z regulas lineares sequuntur in segminibus respectivis, praescriptiones regulis Slateri constitutas ergā exponentes Slaterianos simulantes. Exacte tamen regulas Slateri non sequuntur quia valores numeri quantici efficientis n^* atque abstectionis incrementa σ ab illis praescriptis differunt. Nihilominus ramos lineares dependentiarum ξ ā Z juste structuram Tabulae Periodicae Elementōrum sequuntur et proprii sunt ad segminā respondentīā p -, d - (transitionā) et f - (Lanthanoidā ac Actinoidā) elementis.

Abstract

The minimization of Frobenius angles between functional subspaces spanned by different sets of atomic functions is employed to determine the values of orbital exponents ξ characterizing minimum atomic parameters/Moscow-Aachen-Paris (MAP) basis sets providing the best representation of two Hartree-Fock based atomic basis sets: that of Bunge et al. available for elements H–Xe and that of Koga and Thakkar spanning H to Lr ($Z = 103$). So-extracted values of exponents follow piecewise linear laws as functions of the nuclear charge Z resembling the prescriptions set by Slater's rules for the orbital exponents. In details, however, the rules proposed by Slater are not precisely followed, neither for effective principal quantum numbers n^* nor screening increments σ . Nevertheless, the linear pieces of the ξ vs Z follow the structure of the Periodic Table being specific for the segments corresponding to p -, d - (transition) and f - (Lanthanides and Actinides) elements, respectively.

Резюме

С помощью минимизации фробениусовских углов между функциональными подпространствами, растянутыми различными наборами атомных функций, получены значения орбитальных экспонент ξ , характерных для функций типа МАП (минимально атомно параметризованных / московско-ахенско-парижских), дающие наилучшее приближение последних к двум наборам атомных функций: Бунге, известных для элементов H–Xe, и Кога, покрывающих интервал элементов от H до Lr ($Z = 103$). Полученные таким образом значения экспонент, как функции Z , подчиняются кусочно-линейным законам, напоминающим предписанные правилами Слэтера для его орбитальных экспонент. В деталях, однако, правила Слэтера для МАП-экспонент не выполняются, так как значения эффективного главного квантового числа n^* так и инкременты экранирования σ отличаются от предложенных Слэтером значений. Тем не менее, отрезки линейных зависимостей ξ от Z хорошо согласуются со структурой Периодической Системы Элементов и специфичны для отрезков значений Z , отвечающих, соответственно, p -, d - (переходные) и f - (лантаноиды и актиноиды) элементов.

I. INTRODUCTIO AC THEORIA

*Эта статья публикуется на латыни в ознаменование службы профессора Ойгена Шварца в качестве редактора статей, публиковавшихся на этом языке в *Theoretica Chemica Acta* в 60-ые годы прошлого века.

[†]Electronic address: tchougreff@phyche.ac.ru

Hodie multae variae copiae orbitalium atomicōrumⁱ circumsunt quibus ad computationes perducendas valde utuntur [1, 2]. Efficientiae numericae causā istae copiae ex functionibus Gaussianis exstructentur. Eārum parametri: Gaussianārum exponentes ac contractionis coëfficientes separatim nullam physicam significationem habent. Vir clarissimus Carolus Bunge cum collaborato-

ribus jam A.D. 1993 methodō Hartree-Fockis orbitaliā atomicā obtinuit [3] in formā combinationum linearium monomium Slateri:

$$r^{(k-1)} e^{-\xi r} \quad (1)$$

differentibus gradibus $(k-1)$ ac exponentibus orbitalibus ξ . Illā orbitaliā atomicā, ab hōc infrā Bungenianā nuncupatā, aliā orbitaliā, numerice cognotā [4, 5], magna cum subtilitate reproducunt, et per hoc pro accuratissimis formae simplicissimae, id est evolutionem brevissimam per orbitaliā Slateri possidentibus, haberi possunt. At, quamquam orbitaliā Bungenianā breve monomialibus Slateri repraesentantur, nullum parametrum hōrum orbitalium – vel exponentes orbitales vel coëfficientes expansionum – significationem physicam habent. In disertatiunculis nostris [6, 7] formā orbitalium magis simplicatā, primō ā V.Cl. V.A. Focke propositā [8], utebamur ad systematā orbitalium atomicōrum orthonormalium extruendā solum unō parametrō per corticulam atomicam numeris quanticis $n\ell$, demum exponenti orbitali $\xi_{n\ell}$, descriptā. Huic parametro significatio physica jam adscribi potest secundum v. gr. Adn. [9, 10] ope:

$$\xi_{n\ell} \approx \sqrt{2PI_{n\ell}}, \quad (2)$$

ubi $PI_{n\ell}$ est potential ionizationis ex corticulā $n\ell$ isimā.

Ad perveniendum illi metae posuimus functiones radiales atomicas $R_{n\ell}(r)$ polynomiā gradūs $(n-1)$ r^{ae} functionibus $\exp(-\xi_{n\ell} r)$ multiplicatā esse. Pro quōvis valore numeri quanticis azimutalis ℓ numerus quanticus principalis n solum magis quam ℓ esse potest. Polynomium in functione $R_{n\ell}(r)$ multiplicatorem r^ℓ continet et igitur solum $(n-\ell)$ membrā habet. Consequenter, pōnimus orbital atomicum formae

$$R_{n\ell}(r) \propto (2\xi_{n\ell} r)^\ell P_{n\ell}(2\xi_{n\ell} r) \exp(-\xi_{n\ell} r) \quad (3)$$

esse, quod normalizatum sit, et ubi $P_{n\ell}(x)$ sunt polynomiā in Adn. [6] descriptā. Pro $n = \ell + 1$ solum unum membrum existat cujus coëfficiens numericus unitatem esse pōnimus: $P_{\ell+1\ell}(x) \equiv 1$; itaque functio $R_{\ell+1,\ell}(r)$ sola functio Slateri est. In aliis polynomiis $P_{n\ell}(r)$ pro datō ℓ , coëfficiente apud r^0 pro unitate positō, hujus polynomii alios coëfficientes ex conditione orthogonalitatis functionum $R_{n\ell}(r)$ pro valoribus $n > \ell + 1$ determinare possumus. Haec orbitalium forma MAP ā nobis nuncupata est dedicationis oppidibus nostris causā et ad eārum formam ut illam numeri Minimali Atomicōrum Parametrōrum significandam.

In methodō Hartree-Fockis exponentes orbitales $\xi_{n\ell}$ conditione energiae totalis minimalis determinantur [11]. In Adn. [7] potuimus pro elementis onerum nuclearium $Z = 1 \div 54$ i.e. H–Xe, omnes exponentes ex minimi energiae conditione determinare, et eos monstrare regulas lineares respectu Z :

$$\xi_{n\ell} = a_{n\ell} Z + b_{n\ell} \quad (4)$$

sequi. Flexūs $a_{n\ell}$ intersectionesque $b_{n\ell}$ (cum ordinatā)ⁱⁱⁱ proprii sunt segminibus Tablulae Periodicae Elementōrum, ubi corticula numeris quanticis $n\ell$ dum implenda est (i.e. aperta) aut ubi eādem corticula jam est completa et consequenter corculae inest.

Haec methodus haud plane ad valores certos ac stabiles ducit: exponentes orbitales MAP-iani ex conditione minimi energiae tarde et taediose sunt inventu. Praeterea, perduntur ca. 3% energiae totalis cum orbitalibus Bungenianis conferendo. Alio modo, habentes orbitaliā atomicā Bungenianā pro datis, possumus exponentes $\xi_{n\ell}$ invenire nunc ex conditione maximi superpositionis inter orbitaliā MAP-ianā et Bungenianā (vel aliquas alias datas copias). Instrumentum numericum ad hōc utile productum Frobenianum ex matricibus operatorum in spatīo Hilbertianō L^2 agentium est. Id copias vectorum, quibus haec subspatiā progignuntur, comparare permittit.

Actu, sint $\{|\beta\rangle\}$ et $\{|\mu\rangle\}$ ¹ copiae vectorum, quōrum numeri respective b et m sint, ambo finiti. Tunc licet nobis operatores in L^2 (aequaliter matrices)

$$\mathbf{M} = \sum_{\mu=1}^m |\mu\rangle\langle\mu|; \mathbf{B} = \sum_{\beta=1}^b |\beta\rangle\langle\beta| \quad (5)$$

definire. Quivis operatores lineares quoque spatium vectorem formant, quia summa duōrum talium operatorum et productum ex operatore et numerō (complexō) ipsi sunt operatores. Producti ex duōbus operatoribus \mathbf{C} et \mathbf{D} tractus – $\text{tr}(\mathbf{C}^\dagger\mathbf{D})$ – definit productum scalarem ex operatoribus, faciens ex iīs spatium vectorem Euclideanum. Illud omnia qualitates producti scalaris habet – est sesquilinearis, positiveque definitus pro $\mathbf{C} = \mathbf{D}$, praeter $\mathbf{C} (= \mathbf{D})$ zero operator sit.

Definitione producti Frobeniani ad operatores cum matricibus $\mathbf{M}_{\lambda\kappa} = \langle\lambda|\mathbf{M}|\kappa\rangle$ et similiter \mathbf{B} adhibitā, obtinēmus:

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{M}^\dagger\mathbf{B}) &= \sum_{\kappa\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\beta} \langle\kappa|\mu\rangle\langle\mu|\lambda\rangle \langle\lambda|\beta\rangle\langle\beta|\kappa\rangle \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\beta} \underbrace{\langle\beta|\sum_{\kappa} |\kappa\rangle\langle\kappa|\mu\rangle}_{=\mathbf{I}} \underbrace{\langle\mu|\sum_{\lambda} |\lambda\rangle\langle\lambda|\beta\rangle}_{=\mathbf{I}} \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\beta} |\langle\beta|\mu\rangle|^2, \end{aligned}$$

ubi copiae $\{|\lambda\rangle\}$ et $\{|\kappa\rangle\}$ sunt separatim completas orthonormales bases in L^2 . Itaque operatorem identitatis \mathbf{I} ut

$$\mathbf{I} = \sum_{\kappa} |\kappa\rangle\langle\kappa| = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle\langle\lambda|$$

¹ Hinc notatione Diraciana “un-cas” utemur.

evolvere possumus.

Operatoris norma deducitur sollemniter ut radix interni Frobeniani producti ex operatore et eō ipsō: $|\mathbf{C}| = \sqrt{\text{tr}(\mathbf{C}^\dagger \mathbf{C})}$; quae nota est ut Frobeniana norma. Ergo angulus Frobenianus $\varphi_{\mathbf{MB}}$ inter duo subspatiā definiri potest ope:

$$\cos \varphi_{\mathbf{MB}} = \frac{\text{tr}(\mathbf{M}^\dagger \mathbf{B})}{|\mathbf{M}| |\mathbf{B}|} = \frac{\sum_{\mu\beta} |\langle \beta | \mu \rangle|^2}{\sqrt{\sum_{\mu\mu'} |\langle \mu | \mu' \rangle|^2} \sqrt{\sum_{\beta\beta'} |\langle \beta | \beta' \rangle|^2}}, \quad (7)$$

quae definitio ā definitione dissertatiunculae [12] illō differt quod vectores copiae $\{|\mu\rangle\}$ inter se orthogonales vel normalizatos esse non debent et similiter vectores copiae $\{|\beta\rangle\}$. Dehinc operatores \mathbf{M} vel \mathbf{B} haud necessare operatores projectivi sunt, quod solum in casu, si vectores copiae $\{|\mu\rangle\}$ (atque $\{|\beta\rangle\}$) orthonormales sunt, evenit.²

Cosinus anguli supra definiti demonstrari potest nihil aliud esse [12] quam probabilitas electronem in quōvis statū subspatii progeniti copiā $\{|\mu\rangle\}$ inveniendi, dummodo id in quolibet statū subspatii progeniti copiā $\{|\beta\rangle\}$ sit. Definitio aeq. (7) positivitatem cosini spondet, quod eum ut quamdam probabilitatem interpretari sinit.

Si vectores copiae $\{|\mu\rangle\}$ ā quibusquid parametris pendent, angulum $\varphi_{\mathbf{MB}}$ minimizando vel $\cos \varphi_{\mathbf{MB}}$ maximizando respectu hōrum parametrōrum, possumus subspatium prognatum copiā $\{|\mu\rangle\}$ invenire proximum ad subspatium prognatum datā copiā $\{|\beta\rangle\}$. Ut suprā et in Adn. [6, 7, 12] explicatum est, orbitaliā MAP-ianā suis exponentibus omnino determinantur, qui, igitur, variabilibus optimizationis angulō Frobenianō vel ejus cosinō servire possunt.

Cum omni supradictō exponentes pro atomis $Z = 1 \div 54$ i.e. H–Xe in Adn. [12] ā nobis ex conditione minimi anguli (maximi cosini) inter subspatiā orbitalium Bungenianōrum et MAP-ianōrum determinati sunt. Pro omnibus valoribus Z^{ae} cosinus anguli Frobeniani valorem 0.96 superabat (vide infrā). In hāc dissertatiunculā nos eundem accessum extendēmus ad atomos $Z = 55 \div 103$ i.e. Cs–Lr, orbitaliā Kogaensīā [13] habentes pro datis, et angulum Frobenianum inter illā et orbitaliā MAP-ianā minimizantes respectu hōrum exponentium. Atque, investigamus regulas, quas exponentes MAP-iani, determinati ex orbitalibus Bungenianis ac Kogaensibus, sequuntur ut functiones ā Z .

Tabula I: Parametrā accommodationis dependentiārum exponentium MAP-ianōrum $\xi_{n\ell}$ ā Z ad variā intervallā Z inventā ex conditione minimi anguli Frobeniani cum orbitalibus Bungenianis secundum aeq. (7) cum ipsōrum erroribus δ ac R^2 criterii valoribus et parametris Slaterianis $n_{n\ell}^*$, $\sigma_{n\ell}$.

| $n\ell$ | Z | | $a_{n\ell}$ | $b_{n\ell}$ | $\delta(a_{n\ell})$ | $\delta(b_{n\ell})$ | R^2 | $n_{n\ell}^*$ | $\sigma_{n\ell}$ |
|---------|-------|--------|-------------|-------------|---------------------|---------------------|----------|---------------|------------------|
| 1s | 2: | He–Xe | 1.0143 | -0.45 | 0.0010 | 0.03 | 0.999951 | 0.986 | |
| | 3:10 | Li–Ne | 0.3674 | -0.36 | 0.0009 | 0.01 | 0.999967 | 1.973 | 0.275 |
| 2s | 10: | Ne–Xe | 0.5069 | -1.64 | 0.0008 | 0.03 | 0.999909 | | |
| | 11:18 | Na–Ar | 0.3034 | -2.34 | 0.0048 | 0.07 | 0.998491 | | |
| 3s | 19: | K–Xe | 0.3243 | -2.81 | 0.0023 | 0.09 | 0.998235 | 3.083 | 0.064 |
| | 20:30 | Ca–Zn | 0.05414 | 0.24 | 0.0013 | 0.03 | 0.994975 | | |
| 4s | 30: | Zn–Xe* | 0.2679 | -6.03 | 0.0032 | 0.14 | 0.996895 | 3.733 | 0.798 |
| | 38:48 | Sr–Cd* | 0.0591 | -0.76 | 0.0032 | 0.14 | 0.976638 | 4.038 | 0.761 |
| 5s | 48: | Cd–Xe | 0.2477 | -9.78 | 0.0078 | 0.40 | 0.995013 | | |
| | 5:10 | B–Ne | 0.2943 | -0.31 | 0.0053 | 0.04 | 0.998712 | 1.960 | 0.423 |
| 2p | 10: | Ne–Xe | 0.5102 | -2.30 | 0.0006 | 0.02 | 0.999938 | | |
| | 13:18 | Al–Ar | 0.2622 | -2.22 | 0.0064 | 0.10 | 0.997603 | 3.022 | 0.208 |
| 3p | 19: | K–Xe | 0.3309 | -3.70 | 0.0027 | 0.10 | 0.99766 | | |
| | 31:36 | Ga–Kr | 0.2550 | -6.35 | 0.0102 | 0.34 | 0.993685 | 3.814 | 0.027 |
| 4p | 37: | Rb–Xe | 0.2622 | -6.51 | 0.0049 | 0.22 | 0.994449 | | |
| | 49: | In–Xe | 0.2390 | -9.95 | 0.0107 | 0.55 | 0.992118 | 4.185 | |
| 5p | 21:30 | Sc–Zn | 0.2171 | -2.32 | 0.0058 | 0.15 | 0.994392 | | |
| | 30: | Zn–Xe | 0.3787 | -7.13 | 0.0029 | 0.12 | 0.998638 | 2.641 | 0.427 |
| 3d | 39:45 | Y–Rh | 0.2535 | -7.70 | 0.0108 | 0.46 | 0.990943 | 3.247 | 0.177 |
| | 46: | Pd–Xe | 0.3080 | -10.47 | 0.0039 | 0.19 | 0.998893 | | |

* sine Palladio ($Z = 46$).

II. EFFECTŪS AC DELIBERATIO

Primō, exponentes, jam in Adn. [12] pro atomis $Z = 1 \div 54$ ex orbitalibus Bungenianis inventos, consideravimus. Eōrum dependentiā ā Z in Figura 1 monstratae sunt et parametrā accommodationum (flexus ac intersectiones aeq. (4)) in Tabulā I collocatā sunt. Vel oculis vel ex valoribus criterii R^2 videtur exponentes regulis linearibus perfecte parere. Exceptio unica atomus Palladii (Pd, $Z = 46$) est, cujus exponens spectans ad orbital 5s (et multo minus 4s) ā lineā rectā delabitur, quia hujus atomi configuratio electronica in ejus statū imō modō implendi (*Aufbauprinzip*), cui alteri atomi parent, non ōboedit. Has duas exponentes ex flexūum ac intersectionum accommodatione exclusimus.

Valores autem criterii R^2 in Tabula I validitatem regulae linearis perfecte confirmant. Istō modō inventos numeros $a_{n\ell}$ ac $b_{n\ell}$, quamquam simili sunt ipsorum valoribus in Adn. [7] ad exponentes methodō Hartree et Fockis determinatos, illō ab iis differunt, quod valores Adn. [7] in intervallis confidentialibus ($a_{n\ell} \pm 3\delta(a_{n\ell})$) et similiter pro $b_{n\ell}$) valorum Tabulae I^{ae} non jacent. Sunt enim functiones differentes, tamen propinquae. Hōc mirabile esse non videtur, quia methodi adhibitae ad eās determinandum quoque differunt.

Ut in Adn. [7], flexūs, sic inventi, secundum regulas Slateri [14] interpretari possunt; id est, ope:

$$a_{n\ell} = \frac{1}{n_{n\ell}^*} \times \begin{cases} 1 - \sigma_{n\ell} & \text{pro corticula aperta (implenda)} \\ 1 & \text{pro corticula clausa (completa)} \end{cases}$$

representantur, ubi $n_{n\ell}^*$ est, secundum Slaterum, *numerus quanticus principalis efficiens* pro corticulā $n\ell^{\text{isimā}}$, et $\sigma_{n\ell}$ quemdam decessum (si >0) interactionis electronum in eadem corticulā, comparatam ad interactiones cum electronibus in corticulis inferioribus, significat. Ut videtur ex Tabulā I, valores $n_{n\ell}^*$ pro orbitalibus MAP-ianis $n = 1 \div 3$ perfecto coincidunt cum ipsis n ut regulae

² In Adn. [12], interea, copiae $\{|\beta\rangle\}$ et $\{|\mu\rangle\}$ relative sunt functiones Bungenianae ac MAP-ianae, et sunt ergo separatim normalizatae et inter se orthogonales. Tunc, quōmodo in Adn. [12] dictum est, summae quadratorum elementorum utraeque matricum \mathbf{M} vel \mathbf{B} aequales sunt dimensionibus m vel b subspatiōrum copiis $\{|\mu\rangle\}$ (vel $\{|\beta\rangle\}$) prognatorum; eārum normae Frobenianae sunt radices quadratae m^{ae} ac b^{ae} . In casu generali in aeq. (7) summae quadratorum elementorum matricum Gramianarum copiārum $\{|\beta\rangle\}$ et $\{|\mu\rangle\}$ sub signis radicis stant.

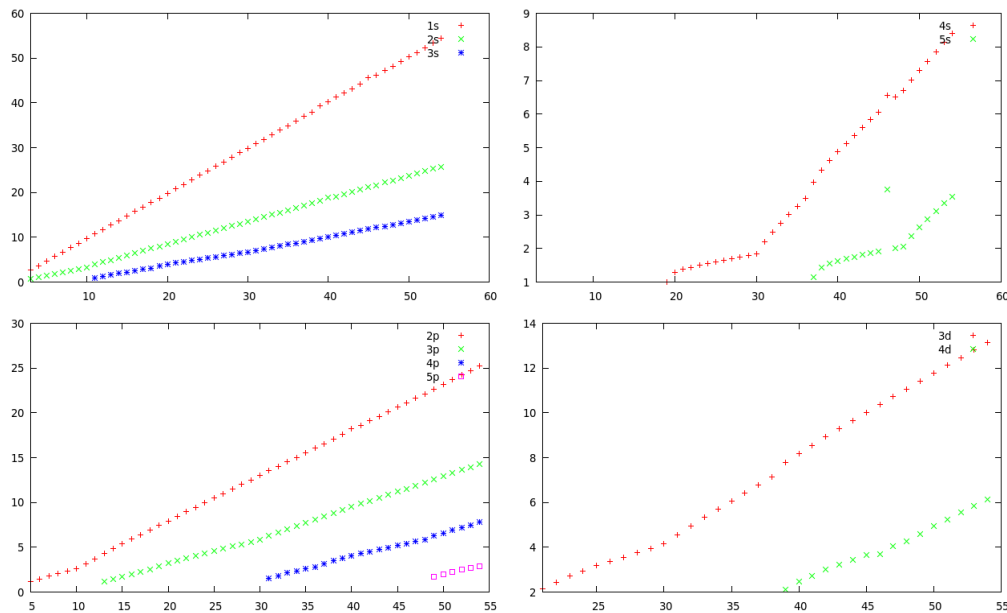


Figura 1: Dependētie exponentium ξ_{nl} ex orbitalibus Bungenianis determinatōrum ab onere nucleari Z (numerō atomicō) pro corticulis nl . Acies summa: 1s-3s - sinistrō; 4s-5s - rectō; acies ima: 2p-5p - sinistrō; 3d-4d - rectō.

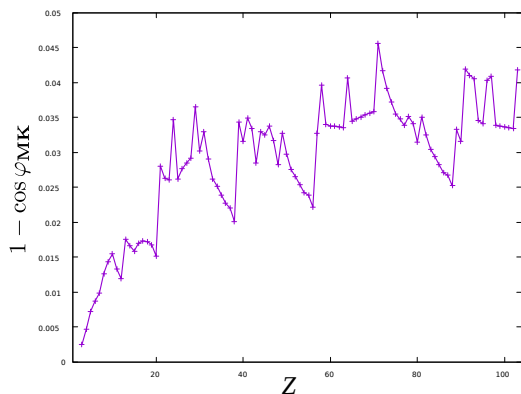


Figura 2: Defectus, id est quantitas $1 - \cos \varphi_{\mathbf{MK}}$, ut functio \bar{a} Z pro copiis orbitalium Kogaensium in intervallō $Z = 1 \div 103$.

Slateri praescribunt. Pro $n > 3$ numeri efficientes n_{nl}^* minus sunt quam n , eōrum valores pro corticulis 4s, 4p et 5s quoque praescriptionem Slateri sequuntur. Itaque, videmus exponentes orbitalium MAP-ianōrum ex orbitalibus Bungenianis deductos, sicut exponentes MAP-iani deductos methodō Hartree-Fockis, regulas Slateri (generalizatas) sēqui.

Successū confortatos, nos, ut suprā descriptum est, $\cos \varphi_{\mathbf{MK}}$ inter copias orbitalium Kogaensium et MAP-ianōrum maximizavimus pro atomis $Z = 1 \div 103$ respectu exponentium MAP-ianōrum. In Figura 2 defectum i.e. quantitatem $1 - \cos \varphi_{\mathbf{MK}}$ ut functionem \bar{a} Z monstramus. Manifeste, defectus valorem 0.05 non superat et plurimum apud ca. 0.03 vel inter 0.025 et 0.035 jacet. In Adn. [12] similiter, defectus inter copias orbita-

lium Bungenianōrum et MAP-ianōrum minimizatus valores similes acquirunt in intervallō numerōrum atomicōrum $Z = 1 \div 54$. Sic uniformitas approximationis orbitalium Bungenianōrum vel Kogaensium per orbitalia MAP-iana exprobat est.³

Dependētie exponentium MAP-ianōrum ξ_{nl} ab onere nucleare Z , in hāc disseratatiunculā obtentae ex orbitalibus Kogaensibus, in Figurā 3 depictae sunt. Earum coëfficientes – aeq. (4) – aestimationesque eōrum errorum in Tabulā II confērīmus. Ad quantitates a_{nl} et b_{nl} determinandas, punctā, quae ex ramis linearibus delabuntur, segregavimus, ne praecisionem flexūum ac intersectionum noceant. Sic tractatae sunt primae atomi cuiusque periodi cum corticulis ns implendis, quia pro iīs solum duo punctā adhiberi possunt ad dependentiam \bar{a} Z statuendam. Similiter, atomi cum $Z = 46$ (Pd) sicut $Z = 57, 58, 64$ (La, Ce, Gd), quae fortuite (vide infra) electronā in corticulis d accipiunt, ex accommodatione exclusae sunt.

In Figura 3 clare videmus exponentes regulas Slateri generalizatas sequi: id est flexus in segminibus ad corticulas apertas spectantibus minor sunt quam in segminibus corculaneis (completis). Atque, elementā transitivā ac Lanthanoidā/Actinoidā dependentiam exponentium ns ($n = 4 \div 7$) \bar{a} Z valde debilem (lineae 6^a, 8^a, 10^a, 13^a, 14^a, 16^a, 17^a, 25^a Tabulae II) monstrant. Hoc quoque regulis Slateri generalizatis concordat, quia elec-

³ Corticulae variae (s , p , etc.), etsi haud eosdem, sed propinquos valores defectūum dant, ideo has differentias singillatim non consideramus.

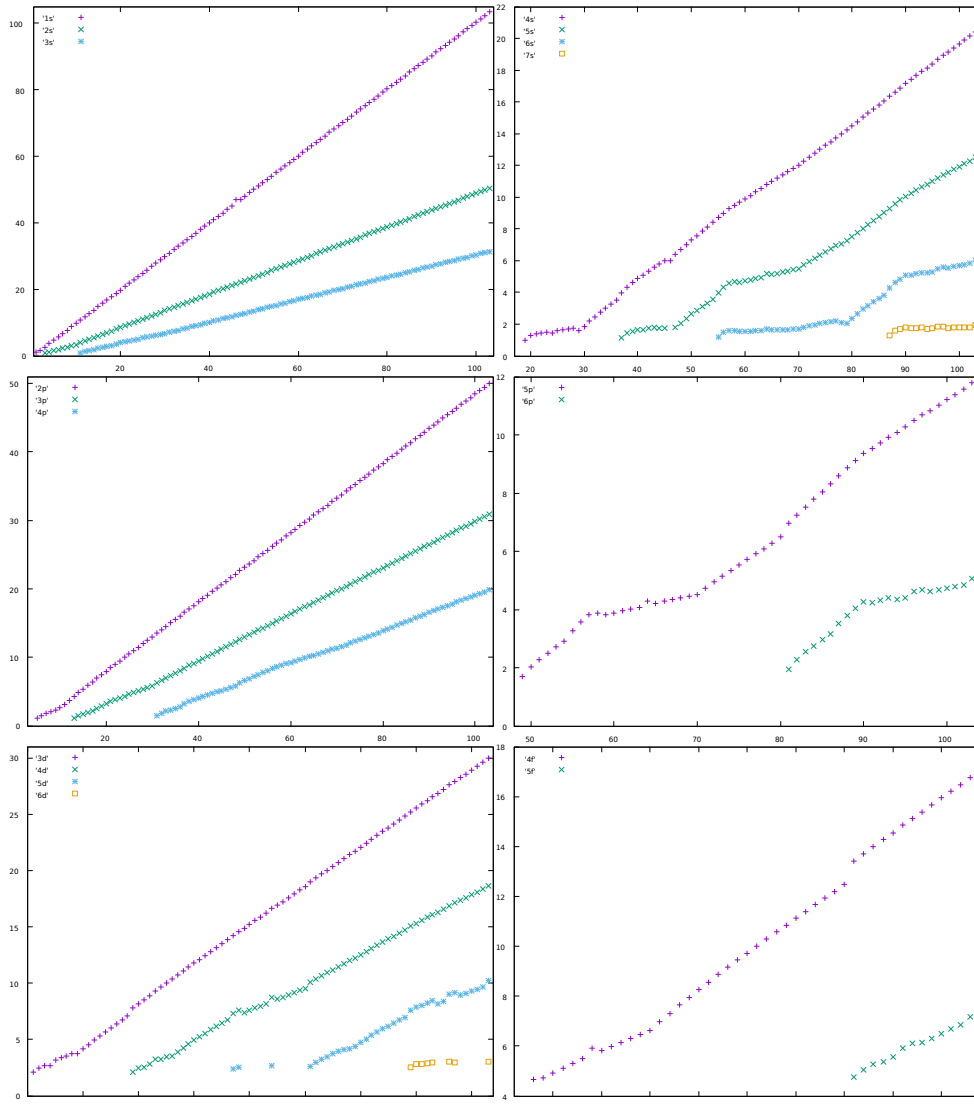


Figura 3: Dependētia exponentium ξ_{nl} ex orbitalibus Kogaensibus extractōrum ab onere nucleari Z (numerō atomicō) pro corticulis nl . Acies summa: $1s-3s$ – sinistrō; $4s-7s$ – rectō; acies media: $2p-4p$ – sinistrō; $5p-6p$ – rectō; acies ima: $3d-6d$ – sinistrō; $4f-5f$ – rectō.

trones in his corticulis in respectivis segminibus corticulis inferioribus d vel f forte ab nucleis absteguntur.

Generalim notandum est quod plerumque corticulae structuras simplices dependentiarum earum exponentium $\bar{\alpha}$ Z monstrant: demum, eae duos ramos continent alterum ad segmen, ubi corticula implenda alterum ubi corticula completa est spectantes, perinde ad corticulam apertam vel clausam. Duo sunt genera exceptionum: alterae sunt corticulae nsp ($n = 5, 6$) quarum dependentiae ξ_{nl} $\bar{\alpha}$ Z non duo sed plurima segminā habent, certe ad elementā transitivā ac Lantanoidā Actinoindāque. Altera est corticula $4p$ quae unō solum ramō lineari gaudet (Fig. 3 – acies media sinistrō). Hōc notitiis numericis (lineae 22^a, 23^a Tab. II) monstrantibus intersectionem intervallōrum confidentialium respectivōrum confirmatur.

Parametros n_{nl}^* regulārum Slateri ex notitiis Tabulae II determinatos pro valoribus numeri quantici principali $n \leq 4$ videmus ipsis n proximis esse (in omnibus casibus differentiae minus quam 0.05 sunt). Ita stābilitur praescriptio Slateri, ut pro $n = 4$ n_{nl}^* sit 3.7, notitiis ex orbitalibus Kogaensibus extractis, non confirmata esse. Contrarie, notitiae extractae ex orbitalibus Bungenianis praescriptiones Slateri sustinent (notabile, differentiae observantur ad lineas in Tabula II “–” designatas); signum “–” tantum in lineis ad corticulas corculaneas appāret quid explanare possimus numerō multō majōre punctōrum notitiarum adhibitorum ad flexiūm ac intersectionum accommodandos in casu orbitalium Kogaensium quam in case orbitalium Bengenianorum.

Pro numeris quanticis $n \geq 5$ forma linearis dependentiarum ξ_{nl} $\bar{\alpha}$ Z in segminibus respectivis conservatur, sed

Tabula II: Parametrā accommodationis dependentiārum exponentium MAP-ianōrum ξ_{nl} ā Z pro differentibus intervallis Z extractā ex conditione minimi anguli Frobeniani cum orbitalibus Kogaensibus secundum aeq. (7) cum ipsōrum erroribus δ ac R^2 criterii valoribus et parametris Slaterianis n_{nl}^* et σ_{nl} . Columna “sup” continet “+” si intervalli confidentiales pro a_{nl}, b_{nl} ex copiis orbitalium Bungenianōrum (Tabula I) ac Kogaensium (haec Tabula) deducti intersecuntur et “-” si non. Ista cellula manet vida si notitiae necessariae desunt in Tabula I.

| nl | linea | Z | | a_{nl} | b_{nl} | $\delta(a_{nl})$ | $\delta(b_{nl})$ | R^2 | sup | n_{nl}^* | σ_{nl} |
|------|-------|--------|--------|----------|----------|------------------|------------------|----------|--------|---------------------|---------------|
| 1s | 1 | 2: | He-Lr | 1.0070 | -0.32 | 0.0002 | 0.01 | 0.999995 | - | 0.9931 | |
| 2s | 2 | 3:10 | Li-Ne | 0.3674 | -0.36 | 0.0009 | 0.01 | 0.999967 | + | 1.9821 | 0.2718 |
| | 3 | 10: | Ne-Lr | 0.5045 | -1.60 | 0.0003 | 0.02 | 0.999975 | + | | 0 |
| 3s | 4 | 11:18 | Na-Ar | 0.3034 | -2.34 | 0.0048 | 0.07 | 0.998491 | + | 2.9833 | 0.0948 |
| | 5 | 19: | K-Lr | 0.3352 | -3.19 | 0.0006 | 0.04 | 0.999782 | - | | 0 |
| 4s | 6 | 20:28 | Ca-Ni | 0.0562 | 0.18 | 0.0040 | 0.10 | 0.965494 | + | 4.0297 | 0.7734 |
| | 7 | 31: | Ga-Lr | 0.2481 | -5.20 | 0.0008 | 0.06 | 0.999222 | - | | 0 |
| | 8 | 39:48 | Y-Cd | 0.0372 | 0.15 | 0.0100 | 0.44 | 0.696613 | + | | 0.8245 |
| 5s | 9 | 49:57 | In-La | 0.2766 | -11.25 | 0.0164 | 0.87 | 0.982779 | | 3.8993 | -0.3038 |
| | 10 | 59:68 | Pr-Er | 0.0812 | -0.16 | 0.0004 | 0.03 | 0.999832 | | | 0.6173 |
| | 11 | 72:80 | Hf-Hg | 0.1889 | -7.64 | 0.0038 | 0.29 | 0.997136 | | | 0.1096 |
| | 12 | 81: | Tl-Lr | 0.2121 | -9.21 | 0.0036 | 0.33 | 0.993951 | | | 0 |
| 6s | 13 | 56:70 | Ba-Yb | 0.0143 | 0.69 | 0.0003 | 0.02 | 0.996536 | | | 0.9474 |
| | 14 | 72:77 | Hf-Ir | 0.0614 | -2.51 | 0.0013 | 0.10 | 0.998132 | | 3.6659 | 0.7748 |
| | 15 | 80:90 | Hg-Th | 0.2728 | -19.47 | 0.0069 | 0.59 | 0.99426 | | | 0 |
| 16 | 91: | Pa-Lr | 0.0731 | -1.58 | 0.0044 | 0.42 | 0.962348 | | 0.7320 | | |
| 7s | 17 | 89:102 | Ac-No | 0.0062 | 1.18 | 0.0024 | 0.23 | 0.385791 | | - | - |
| 2p | 18 | 5:10 | B-Ne | 0.2943 | -0.31 | 0.0053 | 0.04 | 0.998712 | + | 1.9728 | 0.4193 |
| | 19 | 11: | Na-Lr | 0.5069 | -2.21 | 0.0001 | 0.0 | 0.999994 | - | | 0 |
| 3p | 20 | 13:18 | Al-Ar | 0.2622 | -2.22 | 0.0064 | 0.10 | 0.997603 | + | 2.9574 | 0.2246 |
| | 21 | 19: | K-Lr | 0.3381 | -3.96 | 0.0005 | 0.04 | 0.999788 | + | | 0 |
| 4p | 22 | 31:36 | Ga-Kr | 0.2550 | -6.35 | 0.0102 | 0.34 | 0.993701 | | 4.0152 | 0.0233 |
| | 23 | 37: | Rb-Lr | 0.2491 | -5.91 | 0.0009 | 0.07 | 0.999065 | + | | 0 |
| 5p | 24 | 49:57 | In-La | 0.2578 | -10.91 | 0.0065 | 0.34 | 0.995587 | + | | 0.0412 |
| | 25 | 59:70 | Pr-Yb | 0.0642 | 0.04 | 0.0005 | 0.03 | 0.999503 | | 3.7190 | 0.7614 |
| | 26 | 71:80 | Lu-Hg | 0.1914 | -8.83 | 0.0021 | 0.16 | 0.999009 | | | 0.2882 |
| | 27 | 81:89 | Tl-Ac | 0.2689 | -14.81 | 0.0012 | 0.11 | 0.99985 | | | 0 |
| 28 | 89: | Ac-Lr | 0.1870 | -7.48 | 0.0014 | 0.13 | 0.999316 | | 0.3045 | | |
| 6p | 29 | 81:89 | Tl-Ac | 0.2565 | -18.81 | 0.0063 | 0.53 | 0.995854 | | 3.6659 [†] | 0.0596 |
| | 30 | 89: | Ac-Lr | 0.0597 | -1.20 | 0.0039 | 0.37 | 0.94795 | | | 0.7811 |
| 3d | 31 | 21:28 | Sc-Ni | 0.2291 | -2.64 | 0.0147 | 0.36 | 0.975764 | + | 2.8579 | 0.3452 |
| | 32 | 29: | Cu-Lr | 0.3499 | -5.92 | 0.0009 | 0.06 | 0.999523 | - | | 0 |
| 4d | 33 | 39:45 | Y-Rh | 0.2296 | -6.81 | 0.0194 | 0.82 | 0.965571 | + | | 0.1426 |
| | 34 | 46:56 | Pd-Ba | 0.3175 | -11.00 | 0.0048 | 0.25 | 0.997912 | | 3.7350 | -0.1860 |
| | 35 | 57:71 | La-Lu | 0.2080 | -4.93 | 0.0068 | 0.45 | 0.989369 | | | 0.2229 |
| | 36 | 71: | Lu-Lr | 0.2677 | -8.87 | 0.0009 | 0.09 | 0.999621 | | | 0 |
| 37 | 71:77 | Lu-Ir | 0.2528 | -15.27 | 0.0128 | 0.94 | 0.987415 | | 0.1197 | | |
| 5d | 38 | 78:88 | Pt-Ra | 0.2872 | -18.24 | 0.0039 | 0.32 | 0.998335 | | 3.4821 | 0 |
| | 39 | 89: | Ac-Lr | 0.1582 | -6.41 | 0.0113 | 1.09 | 0.937314 | | | 0.4490 |
| 6d | 40 | 89: | Ac-Lr | 0.0153 | 1.46 | 0.0154 | 0.42 | 0.705118 | | - | - |
| | 41 | 58:70 | Ce-Yb | 0.1760 | -5.63 | 0.0038 | 0.25 | 0.995303 | | | 0.4328 |
| 4f | 42 | 71:90 | Lu-Th | 0.2868 | -13.27 | 0.0020 | 0.17 | 0.999131 | | 3.2224 | 0.0757 |
| | 43 | 91: | Pa-Lr | 0.2785 | -11.91 | 0.0010 | 0.10 | 0.999852 | | | 0.1025 |
| | 44 | 71: | Lu-Lr | 0.3103 | -15.09 | 0.0030 | 0.26 | 0.997181 | | | 0 |
| 5f | 45 | 91: | Pa-Lr | 0.1885 | -12.31 | 0.0057 | 0.55 | 0.990095 | | - | - |

valores numerici non ita simpliciter explicantur ut pro $n \leq 4$. Corticula v. gr. 5s involutissimam formam dependentiae ξ_{5s} a Z habet. Tametsi formaliter ab $Z = 55$ (Cs – primum elementum periodi 6ⁱ) ea omnino ad corculum spectat, ejus dependentia ab Z structuram habet complexam. Enimvero apud $Z \geq 55$ segminā spectantiā ad Lanthanoidā, elementā transitivā 5d, elementā 6p et finaliter Actinoidā perspicue videntur. Ex hāc multitudine segmen pro corculaneō tenendum non simplice est sane selectu. Corticulis cum minoribus $n (\leq 4)$ semper segmen corculaneum est illud cum flexū a_{nl} maximō. Pro corticulā 5s duo segminā cum flexibus propinquis: pro elementis 5p (linea 9^a Tab. II) et elementis 6p (linea 12^a Tab. II), quod respective praebent valores $n_{5s}^* i$ 3.6163 et 3.8993. Prima option non omnino bona est quia e.g. segminā p-elementōrum pro $n \leq 4$ corculaneā esse non habebantur. Seligentes ultimum segmen pro probō segmine corculaneō, obtinemus dilectum valorum σ_{5s} datum in Tab. II (lineae 8^a–12^a). Illōrum valorum solum pro elementis 5p negativus est. Pure theoretice haud impossibile est σ_{nl}^{as} negativas habitu: hoc simpliciter indicat interactionem electronis cum aliis intra corticulā (implendā) fortiori esse illā cum aliis in corticulis inferioribus (completis).

Quoad corticulam 5p, ad illam unica facultas segminis, ubi haec corticula ad corculum spectat, seligendi, est segmen elementōrum 6p (linea 27^a Tab. II) pro illō accipere. Sub hāc hypothesi valorem n_{5p}^* proximum ad n_{5s}^* obtinemus et omniam copiam valorum σ_{5p} positivōrum tametsi cum valore perpauco pro ipsis elementis 5p (linea 24^a Tab. II).

Pro corticulā 6s nullum segmen certe seligeri potest, ubi eā ad corculum spectet. Notantes, quod pro corticulā 5s flexus in segminibus Z elementōrum 5p et 6p simili sunt, ponamus corticulam 6s in segmine elementōrum 6p ad corculum spectare. Sub hāc hypothesi atque valorem n_{6s}^* multo minorem quam 6 obtinemus, sed omniam copiam valorum σ_{6s} positivōrum (in segminibus Lanthanoidōrum, elementōrum transitivōrum 5d ac Actinoidōrum).

Quoad corticulam 6p, sufficiendae notitiae absunt ad valorem n_{6p}^* certe determinandum. Quoniam jam vidimus n_{5p}^{*am} proximum ad n_{5s}^{*am} esse ponamus et n_{6p}^{*am} par n_{6s}^{*a} esse et ita valores σ_{6p} pro ipsis elementis 6p et egaliter pro Actinoidis (linea 29^a, 30^a Tab. II) invenimus.

Quoad corticulas nd ($n = 3 \div 5$), eārum exponentium dependentias omnino regulares videntur (Fig. 3 acies ima, sinistro). Notandum est, numeri quantici efficientes n_{nd}^* semper minus quam respectivi n sunt et notabilissime pro $n = 5$, qui etiam multo minus quam 4 est. Causa istius effectus non est interim praeclara.

Flexus a_{4f} in segminibus Lu–Th et Ac–Lr proximi sunt. Etiam eōrum intervalli confidentiae marginaliter intersecunt. Ergō flexum communitarem pro duōbus intervallis invenimus et eō usi sumus ad numerum efficientem n_{4f}^* determinandum (linea 44^a Tab. II).

Observatio autem generalis deducta ex notitiis Tabularum I, II respectu corticularum 5s, 5p, 6s, (et for-

tasse 6p) est quod numeri quantici principali efficientes repente non tantum minor, sed multo minor sunt quam ipsis numeri quantici principali n , enim vero n_{nl}^* minori sunt quam 4. Id postulat explanationem, sed eam ad alias dissertationes remittimus.

Suprā consideravimus dependentias ξ_{nl} a Z generatim. Istis dependentiis structura Tabulae Periodicae refulget. Nempe notanda est similitas inter dependentias ξ_{nl} a Z in Fig. 3 hujus disseratiunculae et Figurae 9 Adn. [15] monstrantis dependentias valorum $\sqrt{PI_{nl}}$ a Z . Periodicitas autem ipsā chemice intellectā aliter se manifestat (vide e.g. Adn. [15, 16]). Ad illam investigandum reordinēmus dependentias lineares ξ_{nl} a Z ita ut structura periodica corticularum apertarum manifesta sit. Actu, in quōque segmine respondententi implendae cuique corticulae numeris quanticis nl , haec $Z - Z_{nl}$ ⁴ electrones continet ubi Z_{nl} est numerus atomicus subinvincem praecedens initiō implendi corticulae nl , (apud $Z = Z_{nl}$ corticula nl dum nullum electronum continet.⁵) In Tabulā Periodicā formae longissimae 32^{abus} columnis (vide e.g. Adn. [15, 16]) elementā aequalibus valoribus $Z - Z_{nl}$ ad easdem gregem spectant: formaliter in easdem columnam stant. Definitio numerōrum Z_{nl} per numerum columnae in Tabulā Periodicā nimis formalis videtur. Eā autem talis non est. Curiose, ceterum licet pro Z_{nl} accipere numeros, subinvincem praecedentes numeros Z_{n+l} , apud quos electron valore datō $n + l$ primum apparet secundum regulam $(n + l, n)$ [18] i.e. $Z_{nl} = Z_{n+l} - 1$. Quamquam in Adn. [15] iterum iterumque subnotatum est quod regula $(n + l, n)$ [18] solum apud libros studiosōrum gratiā scriptos vera est, et etiam quod aliquibus viris chemicis placet, ipsa regula ex legibus physicae derivata non esse, ambae sententiae haud omnino verae sunt. Quoad $(n + l)$ -partem istae regulae, V.Cl. Kletchkowskij stricte ostendit [19], numerum statūm ad valorem datum $(n + l)$ ^{is} spectantium computens, numerum Z_{n+l} simplicissimā functione (Kletchkowskiis) exprimi posse:

$$K(y) = \frac{y^3}{6} \begin{cases} -\frac{y}{6} & \text{pro } y \text{ impari} \\ +\frac{y}{3} & \text{pro } y \text{ pari} \end{cases} \quad (8)$$

nempe $Z_{n+l} = K(n + l) + 1$ et enim numerus quaesitus Z_{nl} simpliciter valori $K(n + l)$ aequat; combinationem autem congruam n et l seligere oportet. Porro, functio K atque valores $Z_n = K(n + 1) - 1$, apud quos electron numerō quantico n (et enim $l = 0$) primum apparet, recte in omnibus casibus reproducit, ita limites periodōrum Tabulae Elementōrum indicans. Itaque, Tabula III monstrat atomos neutrales $(n + l)$ -regulam perfecte sequi.

⁴ Olim, dependentia ab $Z - Z_{nl}$ adhibita erat in Adn. [17] analyzi proprietarum Lanthanoidum Actinoidumque.

⁵ Exemplum est segmen elementōrum transitivōrum: pro eōrum corticulā 3d $Z_{3d} = 20$ quia Ca est ultimum elementum istud segmen praecedens.

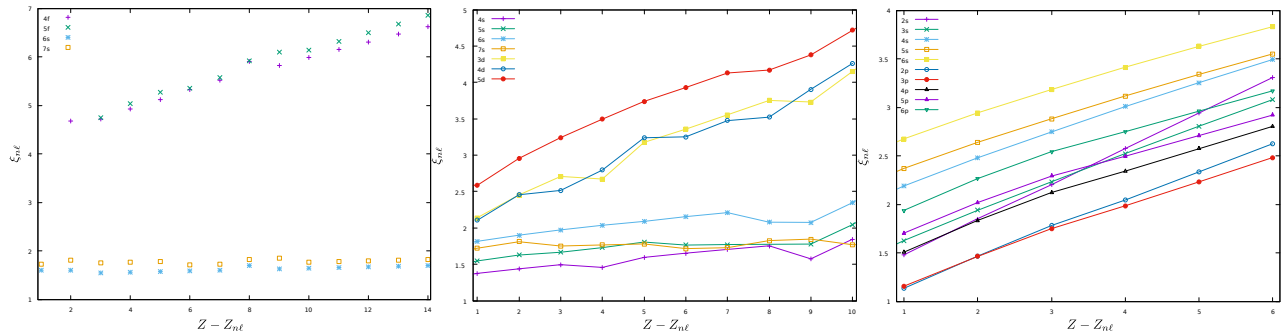


Figura 4: Dependētia selectōrum exponentium orbitalium MAP-ianōrum in segminibus f - (sinistrō), d - (mediō) et p -elementōrum (rectō) ab onere corculaneō efficienti $Z - Z_{n\ell}$.

Tabula III: Valores characteristicis numerōrum atomicōrum $Z_{n+\ell}$; Z_n primarii adventi electronum datis valoribus $(n + \ell)$ vel n auxiliō functionis Klechkowskiis calculati atque symbolā elementōrum et configurationes electronicae respectivae.

| $n + \ell; n$ | $\frac{Z_{n+\ell}}{Z_n}$ | | |
|---------------|--------------------------|----|-------------------|
| 1 | 1 | H | $1s^1$ |
| 2 | 3 | Li | $[\text{He}]2s^1$ |
| 3 | 5 | B | $[\text{Be}]2p^1$ |
| | 11 | Na | $[\text{Ne}]3s^1$ |
| 4 | 13 | Al | $[\text{Mg}]3p^1$ |
| | 19 | K | $[\text{Ar}]4s^1$ |
| 5 | 21 | Sc | $[\text{Ca}]3d^1$ |
| | 37 | Rb | $[\text{Kr}]5s^1$ |
| 6 | 39 | Y | $[\text{Cd}]4d^1$ |
| | 55 | Cs | $[\text{Xe}]6s^1$ |
| 7 | 57 | La | $[\text{Ba}]5d^1$ |
| | 87 | Fr | $[\text{Rn}]7s^1$ |
| 8 | 89 | Ac | $[\text{Ra}]6d^1$ |

Exceptiones autem ex $(n + \ell, n)$ -regulā tantum ejus n -pars attingunt. Illas in lineis $(n + \ell) = 7, 8$ occurrentes pertinent solum ordinem in quo orbitalia $4f$ et $5d$ ($5f$ et $6d$) impleantur, non ipsum valorem $Z_{n+\ell}$ ubi electrones cum $(n + \ell) = 7, 8$ primum appareant. Istaes exceptiones minus ad rem pertinent. Enimvero, deviatio ab n -sub)regulā generalis regulae $(n + \ell, n)$, quam in experimentis observamus, posset ab interactionibus (correlationibus) electronum pendere vel manifestatio motūum relativisticōrum esse. Neutra possunt numeros statūum alterūtris numeris quanticis computandō (ut Kletchkowski fecerat) reproductā esse. In altera parte, orbitaliā Kogaensīā pro Lanthanoidis Actinoidisque determinata aliquam informationem respectu correlationum vel motūum relativisticōrum implicite continent. Hoc evenit quia status imos istārum atomōrum pro quibus orbitaliā determinatā sunt manū propriā auctorum [13] selectos erant in concordīā cum experimentibus. Ergo in Fig. 4 praesentāmus dependentias $\xi_{n\ell}$ a $Z - Z_{n\ell}$ in segminibus respondentibus f -, d - ac p -elementis (ubi f -, d - ac p -corticulae apertae sunt). Effectus perfecte illud quod quisque expectare possit monstrant.

Nempe, notitiae ad f -elementā (Lanthanoidā ac Actinoidā – Fig. 4 sinistrō) spectatnes sunt simplicissime interpretatu. Ut ex Figurā 4 videtur, valores exponentium ξ_{4f} ac ξ_{5f} et similiter ad ξ_{6s} ac ξ_{7s} respective fere coincidunt pro Lanthanoidis ac Actinoidis. Etiam magis, exponentes ξ_{ns} , $n = 6, 7$ a $Z - Z_{n\ell}$ paene non pendunt. Contrarie, quamquam exponentes ξ_{4f} ac ξ_{5f} aequalibus $Z - Z_{n\ell}$ inter se paene coincidunt, eōrum valores illō efficienti onere corculi notabiliter quasi lineariter crescunt. Corollarium simplicissimum ex hōc, ad physicam vel chemiam spectans, sonat: radii *atomici* Lanthanoidōrum ac Actinoidōrum (id est, veri atomōrum radii qui statim corticulis exterrimis determinantur) inter sē coincidunt (secundum notitias, in bases Kogaensibus hārum atomōrum, condensatas) et, preaterea, a $Z - Z_{n\ell}$ non pendunt. Contrarie, radii *ionici* hōrum elementōrum ionum onere $3+$, cujus corticulae exterrimae nf sunt, efficiente onere corculi $Z - Z_{n\ell}$ crescente, decrescunt, quia crescentibus ξ_{nf} inverse proportionales sunt sic *contractionem Lanthanoidicam* (et fortasse *Actinoidicam*) manifestantes. Addendi gratiā notemus, exponentibus numeris quanticis $n = 6, 7$ ad orbitalia s ac illi numeris quanticis $n = 4, 5$ ad orbitalia f respective coincidentibus, unica possibilitas aliquam differentiam inter Lanthanoidā et Actinoidā reproducendi manet in differentiā numerōrum nodōrum eā respective habent. Haec conclusio atque ex notitiis in basibus Kogaensibus condensatis derivata est.

Pictura omnino mūtabitur si corticulas nsp (Fig. 4 recto) spectaverimus. Ibi exponentes ns vel np fere lineariter cum $Z - Z_{n\ell}$ crescunt. Notabilissime flexus pro s - et p -orbitalibus quasi congruunt cum tantum duābus exceptionibus. Altera est intersectio dependentiarum a $Z - Z_{n\ell}$ exponentium pro corticulis $2p$ et $3p$ (duae lineae imae in Fig. 4 recto), quae nimis propinquae sunt ad aliquam intersectioni interpretationem dandam. Alteraque est dependentia relative fortis exponentium ξ_{2s} (!) qui citius quam alii cum $Z - Z_{n\ell}$ crescunt et respectivas lineas, dependentias exponentium corticulārum $5p$, $4p$ et $3s$ depingentes, intersectat. Extra exceptiones annotatas exponentes orbitalium ξ_{ns} et ξ_{np} , $Z - Z_{n\ell}$ crescente, parallele crescunt autem monstrantes dependentiam notabilem ab n quae abest in segminibus Lanthanoidōrum ac Actinoidōrum.

Elementā transitivā, ut Fig. 4 (medio) monstrat, positionem medialem inter nf et nsp tēnent. In respectivis segminibus exponentes orbitalium ns teniter crescunt manentibus in fauce angustā autem cum incremento visibili inter $n = 4$ et $n = 6$ quamvis illi pro $n = 5, 7$ fere haud differunt inter se. Exponentes orbitalium nd ($n = 3 \div 5$) crescunt plusminusve lineariter, sed dispersio cirtiter hypotheticam lineam rectam manet aspectabilis. Notanda est atque differentia minimalis inter valoribus exponentium $3d$ et $4d$ adversus notabilem incrementum ad illos pro $5d$.

Generaliter dependentiae $\xi_{n\ell}$ ā $Z - Z_{n\ell}$ notitiis in copiis basalibus Kogaensibus condensatis confirmant observationes Adn. [15, 16] contraponentes orbitaliā sp et df . Atque clare videtur modus variandi exponentium MAP-ianōrum cum dependentiis quasi-linearibus electroneganivitatis Pearsonis monstratis in Fig. 22 Adn. [15] congrüere. Notitiae ex orbitalibus Kogaensibus extractae porrigunt ad numerum quanticum principalem $n = 7$ quod est autem numerus periodi Tabulae Periodicae scansus copiā orbitalium Kogaensium. Expectari licet periodicitatem in sensu chemicō se manifestare in notitiis ita abundantibus. Id videtur ita esse in notitiis Fig. 4. Secundum eās, periodicitas in casu f -elementōrum perfecta est, quia exponentes pro atomis cum aequalibus valoribus $Z - Z_{n\ell}$ simpliciter coincidunt: omnino formalis characteristicā functionem periodicārum. Similiter ns exponentes pro atomis elementōrum transitivōrum cum aequalibus valoribus $Z - Z_{n\ell}$ proximi sunt et ita atque nd exponentes.

Pro p -elementis periodicitas chemica in copiis basalibus condensata aliter manifestari videtur. Exponentes orbitalium $2p$, et $3p$ fere coincidunt et similiner $4p$, et $5p$, qui paucem incrementum respectu illōrum cum $n = 2, 3$ acquirunt. Atque exponentes pro orbitalibus $6p$ per quedam constantem incrementum ab illis pro $5p$ differunt.

Quoad rimam energeticam in Adn. [15, 16] observatam inter corticulas np et $(n + 1)s$, eām in notitiis extractis ex copiis basalibus Kogaensibus non videmus. Nempe $\xi_{2p}(Z - Z_{2p} = 6)$ (finis periodi 2^1) magis nequaquam minus est quam $\xi_{3s}(Z - Z_{3p} = 1)$ qui vicissim magis debeat esse quam $\xi_{3s}(Z - Z_{3s} = 1)$ (initium periodi 3^1). Sub hypothese aeq. (2) id significet rimam $2p-3s$ negativam esse. Simile occurrit atque pro pari corculae $3p-4s$. Solum pro paribus $4p-5s$ et $5p-6s$ possumus rimam positivam exspectare si notitiis in copiis Kogaensibus condensatas innitēbamur.

Aliquis expectare poterit in ita expansā notitiārum copiā quaedam signā perioditatis duplicis [20] invenire. Haec spes, tamen, justificata esse non videtur. Secundum descriptionem superiorem exponentes pro orbitalibus np in dyadis cum sequentibus valoribus $n, n + 1 = 2k, 2k + 1$ aggregantur ita, sui generis, periodicitatem duplam simulantes. Notandum est interdum quod aggregatio in Adn. [20] proposita non ad sequentes (pares *cum* imparibus) sed ad alternantes (pares *contra* impares) periodos attinet. Itaque, quamquam quaedam aggregatio elemen-

torum respectu n , suppletiva ergā communem, oritur ex dependentiis exponentium $\xi_{n\ell}$ ā $Z - Z_{n\ell}$, ea cum hypothese originali Adn. [20] non conformat. Curiose, aggregatio in dyades sequentium periodorum (parium impariumque) atque functione Klechkowskiis explanatur quae se differenter habet pro paribus imparibusve argumentibus. Haec omnia profundiolem investigationem requirat, quam deferemus ad futurum.

III. COROLLARIA

1. Productum Frobenianum aeq. (6) matricum formae aeq. (5) ex vectoribus differentiārum copiārum $\{|\beta\rangle\}$ et $\{|\mu\rangle\}$ exstructārum vel angulum Frobenianum aeq. (7) inter subspatiā his copiis prognatis instrumentā non inutilia collationi variārum vectorum copiārum esse monstravimus.
2. Forma MAP-iana aeq. (3) est ceterum orbitalium forma vere numerum minimum parametrōrum habens et simul numerum nodōrum correctum.
3. Producti Frobeniani auxiliō valores exponentium orbitalium MAP-ianōrum optime orbitaliā Bungenianā ad elementā H–Xe vel Kogaensiā ad elementā H–Lr representantes obtinuumus.
4. Hōc modō qualitates omnium dilectūum orbitalium basalium investigari possunt. Vere, ad dilectus basales Bungenianos ac Kogaenses angulus Frobenianus inter eōs et dilectus basales MAP-ianos exponentium orbitalium optimalium est ca. 15° quod respondet 3–5%-ōrum densitatis electronicae amissioni apud projectionem in bases MAP-ianas statūum repraesentatōrum in basibus Bungenianis ac Kogaensibus.
5. Generaliter, ambae copiae orbitalium i.e. Bugniana ac Kogaensis, dependentiam regularem a Z exponentium MAP-ianōrum ex illis extractōrum monstrant. Per hanc ostendimus rationem orbitaliā atomicā in formā MAP-ianā presentandi inutilem non esse, quia itaque (in)congruentia variarum orbitalium copiārum investigari potest.
6. Valores exponentium orbitalium MAP-ianōrum minimizatione anguli Frobeniani extracti ut functiones Z^{ae} oboediunt regulas lineares magna cum praecisione, sicut generaliter regulae Slateri praescribunt, structuram generalem Tabulae Periodicae reproducentes. Notabillimae differentiae sunt (i) pro $n \leq 4$ n^* sunt proximi ad ipsos n (Slater praescribit e.g. $n^* = 3.7$ pro $n = 4$); (ii) pro $n \geq 5$ n^* sunt multo minus quam n etenim minus quam 4.
7. Consideratio dependentiārum exponentium MAP-ianōrum $\xi_{n\ell}$ ex basisbus Kogaensibus extractōrum ab onere corculaneō efficiēti $Z - Z_{n\ell}$, ubi valores characteristicos $Z_{n\ell}$ reductā regulā $(n + \ell, n)$

vel Kletschkowskiis functione determinantur, perfectam illorum periodicitatem probant.

Gratiae

Hic opus perfectus est secundum pensum rei publicae Russiae №122011300053-8 «Phenomena superficialia in systematibus dispersis ac colloidalibus; mechanica physico-chemica; processus adsorptionales ac chromatographici». Calculationes praecipue in Lutetia Parisiorum sunt performatae cum foederationis IP2CT adjuto, cui P.R. multas gratias agit.

Notae

- i Quoad terminologiam generalem chemiae quanticae Adn. [21] sequimur.
 - ii Quoad terminos hodiernos ad chemiam theoreticam spectantes Adn. [22] sequimur.
 - iii Quoad terminologiam mathematicam Adn. [23, 24], quantum fieri posset, sequimur.
 - iv Ut manuale generale stylisticum Adn. [25–27], quantum fieri posset, sequimur, cum exceptionibus:
- Signa vocalium correptarum ac productarum adhibimus ut e.g. Abl. Sing. ab Nom. Sing. vel

Nom. et Acc. Plur. Neut. vel formae verba etc scriptae distinguantur. Tronskij [28] (§ 103) scribit (fontem haud indicans) Quintilianum suadere in omnibus casibus, ubi indiscretio correptatis productatisve in scribendo ad confusionem ducere possit, signa respectiva inserere.

- Utemur i/j et u/v ut in scripturis scientificis saeculorum AD XVII – XIX.
- Saepius quam Classici ([29] §1113) utemur Gerundio in Gerundivum non converso. Ut in Adn. [27] nōtētur, hodie nemo scit, *cur* Caesar et Cicero Gerundium in Gerundivum conversārent. Quis est illorum, qui hodie scripturas Caesari Ciceronisque imitare cōnantur, eorum morte mortuōros esse velit?
- Declināmus nomina vernacularia: masculina in -er, -or secundum Decl. II (vid. [24] “series Taylori”), alia secundum Decl. III.
- Ut in Adn. [30] notum est, in aeonibus praeclassicis in quaestionibus obliquis Conjunctivus obligatorius non erat, sed secundum sensus ādhībebātur. Id magna calamitas non est si scriptura scientifica aliquantulum archaice videtur. Ergo nonnumquam Indicativo in quaestionibus obliquis utemur si de factis et non de opinionibus agit.

-
- [1] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, “Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals”, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2657
 - [2] B. Nagy, F. Jensen, “Basis sets in quantum chemistry”, in *Reviews in Computational Chemistry*, A.L. Parrill, K.B. Lipkowitz Eds **30** (2017) 93–149
 - [3] C.F. Bunge, J.A. Barrientos, A.V. Bunge, “Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for $Z = 2 - 54$ ”, *At. Data Nucl. Data Tables* **53** (1993) 113 – 162
 - [4] C. Froese-Fischer, “The Hartree-Fock Method for Atoms: A Numerical Approach”, Wiley Intersciences, New York (1977)
 - [5] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, M. Scheffler, “Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals”, *Comp. Phys. Comm.* **180** (2009) 2175– 2196
 - [6] I.V. Popov, A.L. Tchougréeff, “Atomic orbitals revisited: generalized Hydrogen-like basis sets for 2nd row elements”, *Theor. Chem. Acc.* **138** (2019) 9
 - [7] P. Reinhardt, I.V. Popov, A.L. Tchougréeff, “Minimum Atomic Parameter basis sets for elements 1 to 54 in a Hartree-Fock setting”, *Int. J. Quant. Chem.* **121** (2021) e26687
 - [8] В.А. Фок, М.И. Петрашень, “О численном решении обобщённых уравнений самосогласованного поля”, *ЖЭТФ* **4** (1934) 295 – 325 (engl. version: *Phys. Zs. Sowj.* **6** (1934) 368)
 - [9] M. Hoffman-Ostenhoff, *Th. Hoffmann-Ostenhoff*, ““Schrödinger inequalities” and asymptotic behaviour of the electron density of atoms and molecules”, *Phys. Rev. A* **16** (1977) 1782
 - [10] R. Ahlrichs, “Asymptotic behaviour of molecular bound state wavefunctions”, *Chem. Phys. Lett.* **18** (1973) 521
 - [11] J.C. Slater, “Quantum Theory of Atomic Structure”, **Vol 1** (McGraw Hill) 1960
 - [12] P. Reinhardt, I.V. Popov, A.L. Tchougréeff, “Spatial distribution of atomic electronic density for elements 1 to 54 as coming from a Hartree-Fock treatment within the minimum atomic parameters (MAP) paradigm”, *Int. J. Quant. Chem.* **121** (2021) e26690.
 - [13] T. Koga and A. J. Thakkar, “Moments and expansion coefficients of atomic electron momentum densities: numerical Hartree - Fock calculations for hydrogen to lawrencium”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** (1996) 2973
 - [14] J.C. Slater, “Atomic Shielding Constants”, *Phys. Rev.* **36** (1930) 57

- [15] C. Cao, H. Hu, J. Li, Schwarz, W.H.E. Schwarz, "Physical origin of chemical periodicities in the system of elements", Pure and Applied Chemistry **91** (2019) 1969-1999 <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0901>
- [16] C. Cao, R.E. Vernon, W.H.E. Schwarz, J. Li, "Understanding Periodic and Non-periodic Chemistry in Periodic Tables", Frontiers in Chemistry **8** (2021) 813 <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00813>
- [17] Г.В. Ионова, "Периодичность изменения свойств в сериях d - и f -элементов", Усп. хим., **59** (1990) 66-85 (engl. version: Russian Chem. Reviews, **59** (1990) 39-51); Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов, М.: Наука (1990)
- [18] E. Madelung, "Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers", 6. revidierte Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Goettingen, Heidelberg (1957)
- [19] V.M. Klechkovsky, "Justification of the Rule for Successive Filling of $(n + \ell)$ Groups", J. Exper. Theoret. Phys. USSR **41** (1962) 465
- [20] Е.В. Бирон, "Феномен вторичной периодичности", ЖРФХО, ч. хим. **47** (1915) 964-968.
- [21] M. Suard, G. Berthier, G. Del Re, "Nova methodus adhibendi approximationem molecularium orbitalium ad plures iuxtapositas unitates", Theor. Chem. Acta **7** (1967) 236-244
- [22] https://la.wikipedia.org/wiki/Chemia_theoretica
- [23] A. Caraffa, "Elementorum Matheseos Partes Prima et Secunda", Romae, Ioannes Ferretti (MDCCCXXXV)
- [24] A. Caraffa, "Principia Calculi Differentialis et Integralis itemque Calculi Differentiarum Finitarum", Romae, Ioannis Baptistae Marini et Socii (MDCCCXLV)
- [25] M. Minkova, "Introduction to Latin Prose Composition", Mundelein, IL, USA, Bolchazy-Carducci Publishers Inc. (2009)
- [26] A.H. Allcroft, A. J. F. Collins, "Higher Latin Composition", London, Drury Lane, W.C.: W. B. Clive University Tutorial Press Ltd. (1911)
- [27] A. Albanus, "Ars Grammatica", Москва, Греко-латинский кабинет Ю. А. Шичалина (2004)
- [28] И.М. Тронский, "Историческая грамматика латинского языка", Москва, URSS (2019)
- [29] С.И. Соболевский, "Грамматика латинского языка. Теоретическая часть: Морфология и синтаксис", Москва (1948)
- [30] М.А. Таривердиева, "От латинской грамматики к латинским текстам", Москва, Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС (1997)