

УДК 539.12+541.10+546.0+546.799

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ XX В.

Т.П. Кораблева, Д.В. Корольков

(Санкт-Петербургский государственный университет)

Обобщенная теория Периодической системы как Суперматрицы [1], отражающей упорядоченное множество химических элементов, прошла в своем развитии несколько исторических этапов. На первом и весьма продолжительном этапе (назовем его классическим), охватывающем более ста лет, прошедших со дня открытия Периодического закона, главное внимание было уделено вертикальному сходству химических элементов в Периодической системе.

На доквантовом уровне сходство в свойствах простых веществ и химических соединений в группах и подгруппах Системы описывали эмпирически на основе все возрастающей экспериментальной информации. Разумеется, и в эмпирическом подходе всегда подчеркивали, во-первых, большее сходство в главной или дополнительной подгруппе, нежели в группе в целом, и, во-вторых, постоянно прослеживаемые особенности физико-химического поведения элемента, открывающего главную или дополнительную подгруппу, т.е. особые характеристики ее родоначальника, иногда весьма значительно отличающиеся от характеристик всех его последователей в главной или дополнительной подгруппе.

На квантовом уровне вертикальное сходство химических элементов в Периодической системе сразу же получило свое простое и безупречное объяснение – одинаковое суммарное число валентных электронов в атомах элементов одной и той же менделеевской группы; еще большее сходство элементов подгруппы непринужденно интерпретировалось одинаковым набором орбитальных квантовых чисел (одними и теми же типами орбитальной симметрии) валентных электронов при одинаковом их числе.

Поэтому на классическом этапе очевиден тезис о главенстве вертикального сходства химических элементов и меньшего их сходства в рядах, поскольку здесь последовательно и существенно изменяется суммарное число валентных электронов в атомах.

Но во второй половине, скорее в последней трети XX века, многое изменилось в теоретической трактовке Периодической системы. Начиная с 70-х годов минувшего столетия теория Периодической системы основывается (во многих своих аспектах) на представлениях концепций кайносимметрии и гипервалентности.

По-видимому, К. Иоргенсен был первым, кто обратил внимание на то, что «электроны 2p и 3d имеют весьма малые радиусы и большие энергии связи с ядром; выглядит так, что этими свойствами обладают электронные конфигурации в тех случаях, когда впервые появляются n , для которых данное l уже возможно; такое представление определенным образом связано с отсутствием у этих ор-

биталей нодальных мод» [2]. Здесь под радиусом электрона К. Иоргенсен подразумевает расстояние от ядра атома до внешнего максимума его зарядовой плотности, а под отсутствием нодальных мод – отсутствием внутренних максимумов и узлов соответственной волновой функции.

Это было, безусловно, важным представлением об особых свойствах электронов, впервые в атоме характеризующихся новым значением орбитального квантового числа l . Но К. Иоргенсен не сформулировал никаких следствий и не обобщил эти свои представления в том смысле, что не распространил их на электроны 1s, 4f, 5g.

Такое обобщение сделал в своих работах С. Щукарев [3, 4]. Он даже назвал электроны в состояниях 1s, 2p, 3d, 4f, 5g, для каждого из которых соответственное орбитальное квантовое число (0, 1, 2, 3 или 4) впервые характеризует одноэлектронную атомную орбиталь, **каиносимметричными** электронами (от древнегреческого кайнос – новый). Характерной чертой, отличающей кайносимметричные электроны от **палинсимметричных** (от древнегреческого палин – повторный) электронов той же орбитальной симметрии, т.е. с тем же самым орбитальным квантовым числом l , является отсутствие внутренних (в околоядерной области пространства, в остове атома) максимумов радиального распределения зарядовой плотности у кайносимметричных электронов и наличие таких максимумов у палинсимметричных электронов, причем число таких максимумов последовательно возрастает по мере увеличения главного квантового числа n .

Представления об отсутствии или наличии (притом в строго определенном числе) внутренних максимумов распределения зарядовой плотности у электронов с заданными значениями главного n и орбитального l квантовых чисел непосредственно вытекают из известного канона квантовой механики атома, согласно которому число узлов атомной одноэлектронной волновой функции χ_{nl} равно $(n - l - 1)$. Это означает, что этому же выражению равно число сферических узловых поверхностей (математических, с нулевой толщиной), где зарядовая плотность электрона, описываемого указанной волновой функцией χ_{nl} , равна нулю. На схеме приведены числа таких узловых поверхностей для атомных орбиталей при последовательном увеличении значений главных и орбитальных квантовых чисел.

Вполне очевидно, что число узловых поверхностей для кайносимметричных электронов 1s, 2p, 3d, 4f, 5g равно нулю. Но раз нет узловых поверхностей, то нет и внутренних максимумов распределения зарядовой плотности этих электронов. Для всех остальных (палинсимметричных) электронов, начиная с 2s, 3p, 4d, 5f, 6g, число узловых поверхностей «больше нуля», они существу-

1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s	8s	
	0	1	2	3	4	5	6	7
2p	3p	4p	5p	6p	7p	8p		
	0	1	2	3	4	5	6	
3d	4d	5d	6d	7d				
	0	1	2	3	4			
4f	5f	6f						
	0	1	2					
5g	6g							
	0	1						

Схема

ют и, следовательно, существуют (точно в таком же количестве) внутренние максимумы распределения электронной плотности.

Вторым свойством кайносимметричных электронов оказывается равенство нулю псевдопотенциала [5], действующего на электрон подобно силе, отталкивающей его от ядра в сторону периферии электронной оболочки атома. В случае же палинсимметричных электронов псевдопотенциал всегда больше нуля. Из-за нулевого псевдопотенциала кайносимметричные электроны 1s, 2p, 3d, 4f, 5g «проваливаются» глубоко в близкую к ядру область атомного пространства – имеют меньший радиус и большую энергию связи с ядром, чем для всех остальных электронов данного главного квантового числа.

Атомы элементов-кайносимметриков, содержащие в своих валентных слоях кайносимметричные 1s-, 2p-, 3d-, 4f-, 5g-электроны, имеют ярко выраженные специфические особенности. Классический пример – биогенность атомов Н, С, N, O, содержащих в своей валентной оболочке кайносимметричные 1s-, 2p-электроны. В атомах элементов-палинсимметриков ни один из их валентных электронов не относится к новой симметрии, отсюда их большее сходство и отличие от кайносимметриков – родоначальников главных или дополнительных подгрупп.

Концепция кайносимметрии (вместе с примыкающей к ней концепцией гипервалентности) в теории Периодической системы изложена в [6–8]. На этом этапе наряду с вертикальным сходством свойств химических элементов в группах находит свою аргументированную интерпретацию и горизонтальное сходство – в рядах и периодах Системы. Но кайносимметрия и гипервалентность далеко не исчерпывают множественность и многообразие закономерностей изменения свойств химических элементов в рамках принципа периодичности.

В своем докладе «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона», прочитанном в Королевском институте Великобритании (Лондон, 1889), Д.И. Менделеев говорил [9]: «В атомах одновременно открывается и своеобразие индивидуальности, и беспредельная повторяемость, и подчиненность кажущегося произвола индивидуумов общему гармоническому порядку природы». В этих словах предчувствие великого ученого, его размышления о том, что периодичность, по крайней мере в простой, традицион-

ной, классической форме, недостаточна для полного выражения основного содержания и смысла всего упорядоченного множества химических элементов. Видимо, идея гармонии казалась Менделееву более общей, чем входящие в гармонию важные, но все же более частные понятия симметрии и периодичности, и в перспективе более действенной для истинного и полного понимания Системы химических элементов как упорядоченного множества.

Универсальная гармония (заложенная в нашем духовном сознании) столь естественна и существенна для понимания окружающего нас мира, что ее отражение в Системе химических элементов не только не удивительно, но, напротив, может считаться нормальным приспособлением нашего логического разума и творческой интуиции к пониманию и интерпретации химических явлений.

Первым шагом перехода к гармонии должно быть обобщение периодичности до ритмики с допускаемыми ритмичкой свободными вариациями свойств [3, 4]. Ритмика – единство целого, состоящего из внутренне согласованных между собой, соразмерных по своему объему и стройных по форме частей, имеющих строго определенное содержание. Ритмика в построении Системы химических элементов проявляется прежде всего в структуре больших (начиная с четвертого) периодов, содержащих 2 s-элемента, 6 p-элементов и ритмично меняющееся число d-, f-, g-элементов. Наличие в каждом большом периоде d-, f-, g-элементов в изменяющемся количестве правильно считать проявлением не просто периодичности, но ритма как более общего понятия, допускающего не простые повторения, но и вариации. Существенно также ритмичное появление нового типа элементов только в четных периодах Системы: 2p во II периоде, 3d в 4 периоде, 4f в VI периоде, 5g в VIII периоде. Ритмика в построении периодов Системы весьма наглядно проявляется при объединении периодов (начиная со II, четного) в диады [3, 4].

В целом Периодическая система, представляемая в бесконечномерном функциональном пространстве как Суперматрица, члены которой сами являются матрицами, отражающими множества состояний атомов, множества образуемых ими соединений, множества функциональных зависимостей свойств атомов и свойств соединений от различных параметров [1], дает в отдаленной перспективе возможность перехода при ее посредстве от набора функций, характеризующих выбранный элемент, к набору функций, свойственных любому другому элементу.

Формулировка того или иного закона природы совершенна лишь тогда, когда она выражена в строгой математической форме, количественно описывающей и предсказывающей подвластные этому закону явления. Менделеев предложил очень строгую, весьма лаконичную, элегантную и вместе с тем наиболее действенную и выразительную форму математического выражения принципа периодичности – Систему химических элементов. Именно к идее о Системе химических элементов как к единственному реальному средству строгого математического описания принципа периодичности обратился Менделеев сразу же после своего открытия Периодического закона. Именно Систему предложил Менделеев как основу глубокого по смыслу и строгого по форме математического отражения Периодического закона. Система – это строгая

математическая категория, означающая упорядоченное множество. Вместе с тем Менделеев неоднократно обращался к проблеме аналитического выражения Периодического закона и при этом выражал надежду на то, что это способствовало бы выяснению сущности явления периодичности. Но до сих пор Периодический закон не получил какого-либо аналитического выражения несмотря на то, что попытки чисто математического вывода Периодической системы предпринимались неоднократно и при том с использованием даже таких фундаментальных теорий, как теория групп, теория чисел, теория множеств. Внимание исследователей к математическому описанию структуры Периодической системы не ослабевает и в настоящее время. Среди новейших исследований выделяется изящная работа [10], в которой с использованием теоретико-групповых методов и методов алгебры Ли на основе обобщенного правила Маделунга для D -размерности и принципа исключения Паули создана модель для построения D -размерной Периодической системы (в частности, двумерной, на плоскости) и для репродуцирования порядка атомных оболочек.

Структуру Периодической системы химических элементов не следует считать совершенно неизменной от первого до последнего (из известных) элемента. Сам Менделеев считал, что периодическая правильность нарушается изменениями в физической и химической природе элементов. Теория Периодической системы в конце минувшего столетия включает впервые разрабатываемые представления о возможном нарушении традиционной периодичности в изменении атомных свойств, о возможном исчезновении менделеевских групп и подгрупп в области сверхтяжелых химических элементов. Сложность электронной структуры атомов сверхтяжелых элементов может привести к существенному изменению классических представлений о менделеевских группах в области химических элементов с большими атомными номерами (в конце VII периода, особенно в VIII периоде и далее) вплоть до исчезновения, «смещения» этих групп.

По-видимому, традиционные представления о периодичности в изменении свойств химических элементов, основанные на понятии группы и подгруппы в системе, охватывают всего лишь около 100 элементов и могут оказаться неадекватными в области сверхтяжелых элементов, атомы которых включают очень много электронов. Традиционная периодичность, свойственная элементам первых пяти-шести периодов системы, может претерпеть в этой области сильное изменение и приобрести сложный облик. Не случайно уже в VI и VII периодах системы наблюдаются отклонения от эмпирического правила $n + 1$. Возможно, что эти отклонения являются предвестниками более глубоких и серьезных изменений в характере зависимости структуры и свойств атомов при все большем возрастании числа электронов в них.

Резко отличающиеся друг от друга при малых главных квантовых числах пространственные характеристики атомных орбиталей s , p и d , f при увеличении главных квантовых чисел начинают сближаться (например, радиус АО бр таллия и АО $6d$ актиния достаточно близки). Все это вносит относительность в классические формы Периодической системы, которые соблюдаются до VII периода, да и

то с известными отступлениями. Далее, при очень большом числе электронов в атоме заселяющиеся электронами (верхние) орбитали имеют близкие друг к другу энергии, последовательность которых подвержена влиянию тонких эффектов. И эта энергетическая последовательность верхних атомных орбиталей может подвергаться существенной перестройке под воздействием многих и разнообразных факторов, приводя тем самым к неконтролируемому многообразию электронных конфигураций и к соответствующему вырождению традиционной периодичности, связанной с понятиями групп и подгрупп сходных по своей химической природе элементов. Удивительно, но сам Менделеев вскоре после открытия Периодического закона начал понимать возможность исчезновения идеальных групп, объединяющих действительно близкие по своему поведению химические элементы, что, безусловно, лишь обогащает принцип периодичности, делает его более сложным и многогранным. Менделеев прекрасно понимал неизбежность развития более общего принципа, чем принцип периодичности, и писал о нем как о принципе природной гармонии, господствующем в материальном мире, т.е. он употребил еще более общее понятие, чем ритмика, являющая собой лишь составную часть гармонии.

Учитывая фермионную природу электронов и их квантовомеханическое поведение в поле ядер, можно полагать, что эволюция строения электронных оболочек атомов на фоне увеличения ядерных зарядов по мере движения к концу Периодической системы должна приводить к периодичности стратиграфии (как последовательности появления электронных слоев), налагающейся на монотонность изменения целого ряда характеристик атомов под влиянием растущих зарядов и масс атомных ядер. К таким характеристикам относятся прежде всего энергия электронной корреляции, спин-орбитальное сопряжение, эффект проникновения электронов в ядра, релятивистский эффект и некоторые другие. Постепенно нарастая, они не только влияют на основные закономерности в группах и периодах системы, но ломают саму ритмику последовательного удлинения периодов, что может привести к трансформированию традиционной периодичности вплоть до исчезновения традиционных групп Периодической системы [3, 4].

Таким образом, Периодический закон в своей классической форме описывает, возможно, свойства лишь ограниченного числа химических элементов. Это может означать, что существует еще более общий принцип, включающий в себя Периодический закон как составную часть.

В отличие от логики и математики резкость положений и законов не свойственна естественным наукам – подобные высказывания весьма характерны для Менделеева, всегда пытавшегося выявить «посредствующие», переходные формы [11]. Подчеркивая отсутствие в природе «резких границ», Менделеев вместе с тем обращал внимание на существование в ней некоторых предельных форм, объектов и ситуаций. Эти принципы «предела» и «постепенности» Менделеев широко использовал при разработке Периодической системы химических элементов. Открытие Менделеевым Периодического закона в 1869 г. стало не только одним из крупнейших событий в истории

химии XIX столетия, но и одним из самых выдающихся достижений человеческой мысли минувшего тысячелетия. И вместе с тем Периодический закон и Периодическая система химических элементов все еще остаются для нас загадкой. До сих пор не ясны до конца первопричины периодичности, в частности периодической повторяемости

сходных электронных конфигураций атомов, хотя ясно, что феномен этот связан с непосредственной динамической симметрией атомных систем. До сих пор ясно не очерчены границы применимости Периодического закона, и главная причина этого заключается в специфике ядерных и электронных свойств атомов сверхтяжелых элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Щукарев С.А.* Неорганическая химия. М., 1970.
2. *Jorgensen C.K.* Oxidation Numbers and Oxidation States. Springer Verlag. 1969. P. 49.
3. *Щукарев С.А.* // Журнал общей химии. 1977. **47**. С. 246.
4. *Щукарев С.А.* // Журнал общей химии. 1977. **47**. С. 489.
5. *Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В.* Начала квантовой химии. М., 1989.
6. *Корольков Д.В.* Принцип периодичности в химии непереходных элементов. СПб., 1992.
7. *Корольков Д.В.* Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб., 1992.
8. *Korolkov D.V.* Electronic Structure and Properties of Non-Transition Element Compounds. N.Y., 1996.
9. *Менделеев Д.И.* Сочинения в 25 томах. Т. 8. Л.; М., 1947. С. 637.
10. *Negadi T., Kibler M.* // Intern. J. Quant. Chem. 1996. **57**. P. 53.
11. *Дмитриев И.С.* // ВИЕТ. 2001. № 1. С. 31.

Поступила в редакцию 30.12.01