

УДК 541.9

**«НАДСТРОЙКИ» И «РАЗВИТИЕ»
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Д. Н. Трифионов

В своем дневнике Д. И. Менделеев записал 10 июля 1905 г.: «Будущее не грозит периодическому закону разрушением, а только надстройки и развитие обещает». Эти слова великого ученого впоследствии многократно оправдывались. В настоящей статье мы хотели бы подробно рассмотреть следующие вопросы: какие пути упрочнения периодической законности видел сам Менделеев? как они реализовывались в действительности? в каком направлении могут развиваться представления о периодичности в будущем?

На протяжении длительного времени внимание ученых привлекала проблема редкоземельных элементов (РЗЭ). Не находило объяснения их исключительное химическое подобие, что существенно затрудняло их рациональное размещение в периодической системе. Было неясно, сколько РЗЭ действительно существует в природе. Знаменательно, что в период с 1880 по 1910 г. провозглашалось открытие по меньшей мере 100 (!) «новых» представителей редкоземельного семейства, но лишь 10 открытий оказались истинными — остальные были результатом экспериментальных ошибок. Д. И. Менделеев крайне настороженно относился к сообщениям об открытиях якобы новых РЗЭ. Даже в периодической системе элементов, помещенной в 8-м (последнем прижизненном) издании «Основ химии» (1905 г.), содержались символы лишь лантана, церия и иттербия. В примечании к таблице ученый указывал: «Между $Se=140$ и $Ta=183$ недостает целого большого периода, и ряд редких элементов (изучение их не полно), например $Pr=141$, $Nd=144$, $Sm=150$, $Eu=152$, $Gd=157$, $Tb=160$, $Ho=165$, $Er=166$, $Tu=171$ и $Yb=173$, представляет, по современным сведениям, вес атома, как раз восполняющий этот промежуток, а потому в указанном месте периодическая система элементов представляет своего рода разрыв, требующий новых изысканий» [1, с. 367].

Характерно, что Д. И. Менделеев всегда придерживался принципа: каждому РЗЭ должно соответствовать одно, определенное место в системе. Поэтому он осторожно отнесся к предложению Б. Браунера «поместить все редкие металлы около Se , считая их атомный вес от 140—183, в особую добавочную группу» [1, с. 336]. Между тем, идея Б. Браунера [2] содержала зародыш современного приема размещения РЗЭ в системе. Не принял Д. И. Менделеев и других предложений о распределении РЗЭ (см. [3]). Подытоживая свою заключительную точку зрения, он констатировал: «Тут мое личное мнение еще ни на чем не остановилось и тут я вижу одну из труднейших задач, представляемых периодической законностью...» [1, с. 336].

Таким образом, в решении проблемы РЗЭ Менделеев видел одно из главных направлений развития периодического закона. Контуры этого решения стали вырисовываться уже после смерти ученого. В 1908 г. Б. Браунер показал наличие «внутренней периодичности» в ряду РЗЭ [4], установив, что по характеру изменения определенных свойств по мере увеличения атомного веса эти элементы могут быть подразделены на две подгруппы (цериевую и иттриевую, по современным представлениям). В 1914 г. Р. Мейер поместил «элементы редких

земель как целое в третью группу системы» [5], то есть по существу обосновал вариант размещения всех РЗЭ в клетке лантана — вариант, являющийся в настоящее время общепринятым (если иметь ввиду короткую форму системы). Благодаря работам, основанным на планетарной (ядерной) модели атома Э. Резерфорда (Г. Мозли, Н. Бор), было установлено точное число редкоземельных элементов (вместе с лантаном их оказалось 15) и объяснена причина их большого химического сходства. Элемент с $Z=61$, который не удавалось обнаружить в природе, был искусственно синтезирован в 1945 г.

В настоящее время химия РЗЭ представляет одну из интереснейших областей неорганической химии. Их химическое поведение оказалось более разнообразным, чем представлялось прежде. Для церия, празеодима, тербия известны достаточно устойчивые степени окисления $4+$, а для самария, европия и иттербия — $2+$; почти все РЗЭ могут существовать в двухвалентном состоянии, причем для самария и европия можно предполагать нестабильную степень окисления $1+$. Эти особенности лантана и лантаноидов объясняются спецификой электронных конфигураций их атомов. Исследования спектров РЗЭ показали, что построение $4f$ -подоболочки не происходит монотонно (от 1 до 14) в атомах элементов от церия до лютеция; картина здесь оказывается более сложной. Так, в конфигурации атома церия наряду с $4f$ -электроном содержится $5d$ -электрон; половинное заполнение $4f$ -подоболочки наблюдается у европия (конфигурация $6s^2 4f^7$), тогда как у гадолиния снова появляется $5d$ -электрон. Завершается построение $4f$ -подоболочки у иттербия, а у следующего за ним лютеция начинается систематическое заполнение $5d$ -подоболочки. Таким образом, в интервале $Z=57-71$ наблюдается своеобразное явление «размывания периодичности» [6, 7], связанное с нарушением четких границ в заполнении $4f$ - и $5d$ -подоболочек. В связи с этим ряд элементов лантан — лютеций называется целостной в химическом отношении совокупностью элементов, чем, собственно, и оправдывается прием размещения их в одной клетке периодической системы; при этом лютеций является типичным d -элементом, а отнюдь не f -элементом, как это нередко ошибочно полагают. Тем не менее проблема рационального размещения РЗЭ в периодической системе и поныне вызывает дискуссии, хотя, на наш взгляд, вряд ли может быть предложено что-либо более совершенное, чем принятый в настоящее время вариант. Существующее возражение, что включение лантана и лантаноидов в одну клетку и вынесение ряда лантаноидов в низ системы как бы отрывает их от других элементов, представляется несостоятельным. В то же время принцип размещения лантаноидов в длинной форме системы скорее затушевывает действительную специфику химического поведения 15 химических элементов от лантана до лютеция.

Другая проблема заключалась в существовании так называемых аномалий в последовательном увеличении атомных весов. В парах элементов кобальт — никель, аргон — калий, теллур — иод атомный вес предыдущего элемента больше, чем у последующего. Эти несоответствия Д. И. Менделеев пытался объяснить тем, что величины атомных весов кобальта, аргона и теллура были определены неточно, и дальнейшие эксперименты все должны поставить на свои места. Некоторые ученые в наличии указанных аномалий видели нарушение основного принципа периодического закона. Однако Д. И. Менделеев, глубоко убежденный в фундаментальности открытого им закона, считал возможным полагать, что даже если эти аномалии и сохранятся, то «придется усовершенствовать лишь одну частность периодического закона, и его судьба не связана с этою переменою» [1, с. 269]. Убежденность Менделеева подтвердилась после физического обоснования периодического закона и открытия изотопов у многих стабильных элементов. По современным воззрениям, аномалии объясняются большим содержанием тяжелых изотопов предшествующих элементов в парах. Здесь уместно отметить обстоятельство, существенное для глубокой оценки пе-

риодического закона. Оно заключается в том, что наблюдается четкая симбатность в последовательностях изменения (увеличения) величин атомных весов элементов и зарядов ядер их атомов (порядковых номеров элементов). В подобной симбатности в конечном счете и заключается глубинная «подоплека» периодического закона. В самом деле, если бы числа стабильных изотопов элементов и величины их распространенностей изначально были бы иными, то аномалий могло быть значительно больше. В таком случае оказалось бы иным расположение элементов соответственно возрастающим значениям их атомных весов, и открыть закон периодичности было бы гораздо труднее. Однако процессы нуклеосинтеза в звездах, подчинявшиеся определенным ядерным закономерностям, протекали таким образом, что нуклидный состав материи, из которой сформировалась Солнечная система, является именно таким, как нам известно, а не иным. В интерпретации данного обстоятельства можно видеть одно из важнейших направлений предполагавшихся Д. И. Менделеевым «развития» и «надстроек» периодического закона, что имело место уже на «ядерном» уровне представлений о феномене периодичности (см. далее).

Открытие благородных газов (гелия, неона, аргона, криптона и ксенона) и их размещение в периодической системе в качестве самостоятельной нулевой группы в значительной степени способствовали упорядочению множества химических элементов. Тем самым более стройной стала структура системы и четче обозначились пробелы в ней, соответствующие не открытым элементам. В заполнении этих пробелов Д. И. Менделеев видел еще одно усовершенствование периодического закона, что блестяще оправдалось уже при открытии предсказанных им галлия, скандия и германия. Эти пробелы отвечали аналогам марганца в VII группе (будущим технецию и рению), самому тяжелому галогену (будущий астат), аналогу циркония (гафний), а также недостающим элементам в начале седьмого периода. Указанным предвидениям суждено было сбыться частично еще при жизни ученого. Так, полоний, радий и актиний были открыты на рубеже столетий. Однако только символ радия Ra Д. И. Менделеев счел возможным поместить в периодическую систему, поскольку он с большой осторожностью подходил к оценке явления радиоактивности и многочисленных последствий его изучения. Открытие протактиния относится к 1918 г., а франция — к 1939 г. Астат был искусственно синтезирован лишь в 1940 г. Предсказывая, с большей или меньшей полнотой, их свойства, Д. И. Менделеев, однако, не мог предвидеть, что эти элементы являются неустойчивыми. Их открытие произошло благодаря не традиционным химико-аналитическим или спектральным методам, а в результате применения нового радиометрического метода. Гафний и рений — последние из стабильных элементов, остававшихся еще неизвестными, удалось обнаружить только в 20-е годы. Таким образом, к началу 40-х годов периодическая система не содержала более пробелов в границах между водородом и ураном (исключая, пожалуй, прометий, достоверное открытие которого относится к 1945 г.).

Проблемы границ периодической системы элементов всегда привлекали пристальное внимание Д. И. Менделеева. Он неоднократно высказывался относительно нижней границы в том плане, что водороду могут предшествовать элементы с атомным весом, меньше 1, и что периодическая система не должна начинаться именно с водорода (см. [8]). В 1902 г. Д. И. Менделеев написал весьма оригинальную по содержанию работу «Попытка химического понимания мирового эфира», в которой развил представление об эфире как о легчайшем инертном химическом элементе, предшествующем водороду. Эфир он обозначил символом X и предложил для него название ньютоний. Для размещения X в периодической системе ученый впервые ввел в структуру системы нулевой период. Хотя, как вскоре выяснилось, менделеевская концепция химизма мирового эфира оказалась ошибочной, идея нулевого периода впоследствии нередко использовалась авторами многих

модификаций графического изображения периодической системы. Окончательно положение нижней границы периодической системы определено после физического обоснования периодического закона, когда главным образом благодаря работам Г. Мозли было однозначно установлено, что ядро атома водорода имеет минимальный положительный заряд $Z=1$.

Гораздо сложнее обстоит дело с верхней границей периодической системы. Еще в 1871 г. в статье «Периодическая законность химических элементов» Д. И. Менделеев писал: «Судя по ограниченности и, так сказать, замкнутости системы известных поныне элементов, судя по тому, что в метеорных камнях, на Солнце и звездах существуют те же элементы, которые мы знаем, судя по тому, что при высоком атомном весе сглаживаются кислотные свойства элементов, и обращая внимание на окисляемые и тяжелые металлы, можно думать, что число доступных нам элементов очень ограничено и если существуют немногие новые тяжелые элементы внутри массы Земли, то их число и количество очень ограничено» [1, с. 157]. Впоследствии этот вопрос он нигде и никогда не обсуждал. Правда, во многих таблицах элементов, приложенных к разным изданиям «Основ химии» и работам Д. И. Менделеева по периодическому закону, после символа урана имеется то или иное количество прочерков, что, казалось бы, можно интерпретировать как предсказание существования трансурановых элементов. Однако, как было показано [8], Д. И. Менделеев отнюдь не вкладывал в эти прочерки какого-либо конкретного содержания и лишь пытался придать системе дополнительную симметрию, не желая резко обрывать ее на уране. Характерно, что после того, как ученый в 1902—1903 гг. попытался разобраться в природе радиоактивности, прочерки в таблицах после урана исчезли. Косвенно можно предполагать, что Менделеев интерпретировал отсутствие в природе элементов тяжелее урана их сильной радиоактивностью. Однако документальных подтверждений на сей счет нет.

В 8-м издании «Основ химии» Д. И. Менделеев обращает особое внимание на уран как на элемент, завершающий периодическую систему: «Между всеми известными химическими элементами уран выдается тем, что обладает наивысшим атомным весом ... и кругом него нет известных элементов ... Этим обстоятельствам ныне, когда периодическая система элементов оправдывается с разнообразнейших сторон, мне кажется, должно приписать немалое значение для того интереса, который очевидно возрастает по отношению к урану, особенно с тех пор, как с ним оказались связанными два из важнейших—во множестве отношений—открытия физики и химии нашего времени, а именно открытие аргоновых элементов (особенно гелия) и радиоактивных веществ. Те и другие представляют своего рода неожиданность и крайность, какими-то, еще глубоко сокрытыми способами связанные с крайностью в эволюции элементов самого урана. Наивысшая, из известных, концентрация массы весомого вещества в неделимую массу атома, существующая в уране, уже априори должна влечь за собою выдающиеся особенности ... Убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно заниматься урановыми соединениями...» [1, с. 522—523]. В этих словах содержится одно из самых выдающихся предвидений Д. И. Менделеева. Изучение урана действительно сыграло огромную роль в эволюции теоретических и экспериментальных достижений XX столетия. С ураном связано открытие явления деления ядер под действием нейтронов (1939 г.), явления спонтанного деления ядер (1940 г.) — нового вида радиоактивных превращений, синтез первых трансурановых элементов (нептуния и плутония) (1940 г.) и, наконец, решение проблемы практического использования ядерной энергии.

По существу, и поныне уран оказывается естественной верхней границей периодической системы элементов, хотя обнаружение в при-

роде следов нептуния и плутония дает некоторые основания передвинуть эту границу на два порядковых номера вправо. Однако в отношении искусственной верхней границы вопрос остается открытым. Синтез трансурановых элементов позволил продвинуться до значения $Z=107$, а их тщательное изучение показало, что явление периодичности в этой области периодической системы приобретает чрезвычайно сложный характер, что было совершенно невозможно предвидеть на основании лишь простой экстраполяции закономерностей периодической системы в ее гипотетические области. В этом заключаются неожиданные «надстройки» и «развитие» периодической системы элементов. Но вернемся к вопросу о том, где же располагается верхний предел числа элементов.

По мере синтеза все более тяжелых трансурановых элементов становилось ясным, что периоды полураспада даже самых долгоживущих их изотопов резко уменьшаются, достигая десятых и сотых долей секунды. Существовавшие в середине 60-х годов теоретические оценки приводили к выводу, что этот синтез будет ограничиваться значениями $Z=108-110$. Однако именно в это время появилась оригинальная гипотеза о том, что в области некоторых больших значений Z и N (число нейтронов) соответствующие им ядра будут обладать очень высокой продолжительностью жизни по отношению к спонтанному делению, то есть в гипотетических областях периодической системы как бы существуют «островки относительной стабильности» (ООС) элементов (см. [9—11]). Предполагавшиеся контуры «островков» соответствовали величинам 110, 114, 126 и 164 по Z и 184, 196 — по N . Столь оптимистичные прогнозы вызвали к жизни многочисленные попытки синтеза и обнаружения в природе подобных «островных» элементов. Однако каких-либо достоверных результатов за истекшее время достигнуто не было, и достоверность гипотезы ООС начинает все более подвергаться сомнению.

Можно сказать, что ее появление для учения о периодичности имело и негативное и позитивное значение. Негативное заключается в том, что вопрос о верхней границе системы элементов ныне является более неопределенным, чем когда-либо. Когда система обрывалась на уране, этому можно было дать убеждающее объяснение, основываясь на исчезновении трансурановых элементов в ранние периоды эволюции Земли вследствие их высокой нестабильности. Когда порядковые номера синтезируемых трансуранов превысили 100, казалось, в связи с теоретическими представлениями, что искусственная верхняя граница системы скоро будет достигнута. Гипотеза же ООС вселяла радужные надежды на «прорыв» в области «сверхэлементов» с очень большими Z , но как мы уже отметили, пока она не подтвердилась... И поэтому до сих пор ничего нельзя сказать определенного относительно верхнего предела существования атомных структур материи, которые, возможно, удастся получить посредством ядерного синтеза. Фактически вопрос о верхней границе системы оказывается еще более неясным, чем до начала эпохи синтеза трансурановых элементов. Поэтому мы не можем составить четкого представления о характере феномена периодичности во всей его полноте, ибо не знаем конечного числа химических элементов, в той или иной степени способных к существованию.

Позитивное же состоит в следующем. Трансурановые элементы «второй сотни» удавалось синтезировать в количествах, измеряемых считанными атомами. Очевидно, на большее нельзя было бы рассчитывать в случае успешного синтеза «сверхэлементов», относящихся к ООС. Химическая и физическая идентификация их атомов только в том случае могла бы оказаться реалистичной, если бы заранее сложились определенные теоретические представления об их электронных конфигурациях и важнейших свойствах. Возникновение гипотезы ООС вызвало появление большого числа теоретических расчетов (осуществленных с помощью ЭВМ и потому метко окрещенных «компьютерной химией»), направленных на оценку свойств «сверхэлементов». Здесь

были получены весьма неожиданные результаты, но прежде, чем рассказать об их сущности, остановимся на краткой характеристике химического поведения элементов с $Z \geq 93$, известных в настоящее время [12—14].

Как известно, в 1944—1945 гг. Г. Сиборг сформулировал свою актиноидную концепцию, в соответствии с которой ряд элементов с $Z = 89—103$ (*5f*-элементы) уподоблялся ряду лантаноидов с $Z = 58—71$. Размещение актиноидов в периодической системе достигалось так же, как и в случае лантаноидов, что и принято ныне в подавляющем большинстве публикуемых вариантов системы. Однако сходство актиноидов с лантаноидами даже в конце 40-х годов носило уже довольно формальный характер. Дальнейшие исследования новых синтезируемых трансурановых элементов еще более усугубили подобный формализм. Диапазон окислительных состояний актиноидов оказался несравненно более широким, чем для лантаноидов. Сопоставление свойств элементов двух *f*-семейств привело к установлению неожиданных аналогий: в частности, было выявлено отчетливое сходство тяжелых актиноидов с легкими лантаноидами, а также отмечен известный параллелизм закономерностей в изменении свойств легких актиноидов и *d*-элементов предыдущих периодов. Иначе говоря, принятое размещение актиноидов под лантаноидами внизу таблицы Д. И. Менделеева выглядит ныне анахронизмом, и выбор иных «структурных мотивов» представляется целесообразным [15]. Необычная специфика химического поведения элементов с $Z > 89$ обуславливается проявлением фактора размывания периодичности, более резко выраженным, чем в начале шестого периода.

Учитывая сказанное, обратимся к теоретическим прогнозам, осуществленным в рамках «компьютерной химии». Расчеты проводились для весьма протяженного интервала Z : от 104 до 172 [11, 16, 17]. Полученные данные кое в чем противоречивы; в ряде случаев их парадоксальность вызывала сомнения. В целом же нарисованная компьютерами картина выглядит следующим образом.

Для неизвестной второй половины седьмого периода не предсказывается аномалий в построении электронных конфигураций атомов, хотя химия отдельных элементов в интервале $Z = 110—118$, по прогнозам, может быть необычной. В восьмом периоде первая неожиданность предполагается для элемента с $Z = 121$: появление в электронной конфигурации *8p*-электрона. Ранее это наблюдалось только у элементов второго и третьего периодов (отметим, что для актиния из седьмого периода электронная конфигурация $7s^2 7p^1$ не исключается из числа возможных). У элемента с $Z = 126$ должен появиться второй *8p*-электрон, и подобный дублет устойчиво сохраняется на протяжении большого интервала Z . Расчеты предсказывают завершение восьмого периода на элементе с $Z = 164$ (а не на элементе с $Z = 168$, как это следовало бы из простой экстраполяции). Совсем необычной выглядит структура гипотетического девятого периода: $9s^2 9p^2 8p^4$, ибо сюда относились бы *p*-элементы, отвечающие разным значениям главных квантовых чисел. Девятый период оказывается, таким образом, аналогичным по строению второму и третьему периодам. Если принять данный прогноз, то можно было бы допустить, что в области очень больших значений Z периодическая система как бы сжимается, и ее структура возвращается к ее началу: малым периодам, содержащим по восемь элементов каждый. В целом же на отмеченном интервале порядковых номеров явление размывания периодичности приобретает глобальный характер. Тем самым каноническая структура периодической системы должна была бы утратить свою стройность и симметрию, ибо отражение предсказываемых свойств «сверхэлементов» оказалось бы практически невыполнимой задачей. Вот, собственно, каковы «надстройки» и «развитие» периодического закона, предсказываемые теоретически. К ним можно относиться по-разному: можно верить в результаты «компьютерной химии», но и правомерно сомневаться в них. История показывает, что во многих случаях решающую роль играл эксперимент.

Даже единичный прорыв в область «сверхэлементов» позволил бы дать реалистическую оценку ситуации.

В последние десятилетия предлагались даже модификации графического изображения периодической системы, включающие гипотетические «сверхэлементы». По существу, они не несут сколь-нибудь полезной информации. Они являются лишь иллюстрацией высказывания Г. Сиборга, что «...положение таких элементов (то есть «сверхэлементов». — Д. Т.) в периодической системе будет скорее определяться их атомным номером, чем химическими свойствами» [9]. Подобная «надстройка» чужда духу периодической системы, — тому духу, который вкладывал в нее сам Д. И. Менделеев. В конечном счете несомненно одно, окажутся ли «компьютерные» прогнозы верными или нет, что по мере роста порядковых номеров феномен периодичности все более и более усложняется. Отсюда следует вывод, который может показаться парадоксальным: периодическая система была разработана для элементов, существующих в природе, и экстраполяция ее структуры в область «сверхэлементов» является несостоятельной. По-видимому, в области больших значений Z начинают играть роль факторы, сближающие закономерности проявления электронной и нуклонной (ядерной) периодичностей. Это — та «надстройка», которую, естественно, не мог предвидеть Д. И. Менделеев, опиравшийся на современный ему уровень знаний.

Подобная ситуация привлекает наше внимание к взглядам Д. И. Менделеева на глубинные причины периодичности. Ученый не раз подчеркивал, что эти причины пока неизвестны. По его мнению, они должны корениться во «внутренней механике атомов и частиц». По существу, на протяжении всего научного творчества Д. И. Менделеев стремился к решению двух задач: понять химизм элементов через их массу и выяснить саму природу массы. В 1889 г., выступая с фарадеевским чтением, он говорил: «...не мудрено, что не зная ничего ни о причинах тяготения и масс, ни о природе элементов, мы не понимаем причины периодического закона» [1, с. 225]. Познание сущности периодичности представлялось Д. И. Менделееву главным направлением развития периодического закона в будущем. Это познание пришло примерно полтора десятилетия спустя после смерти ученого, но произошло иными путями, чем мог предполагать Д. И. Менделеев. По началу оно основывалось на квантовой модели атома Резерфорда — Бора. В первую очередь получил физическую интерпретацию периодический закон, изменилась его формулировка: периодическое изменение свойств элементов оказывалось теперь в зависимости от увеличения зарядов ядер их атомов, а не от атомных весов, как это имело место на протяжении элементного (химического) этапа развития представлений о периодичности. Выявив закономерности изменения свойств элементов на основе реальной схемы формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z и введя представление о периодической повторяемости сходных типов внешних электронных оболочек атомов, Н. Бор разработал важнейшие положения теории периодической системы. Тем самым понимание феномена периодичности перешло на качественно новый уровень, — начался новый, электронный (физический) этап. Однако при всех своих достоинствах боровская теория периодической системы оказывалась в известной степени формальной, ибо последовательность формирования электронных конфигураций атомов по мере увеличения Z не вытекала из каких-либо фундаментальных теоретических концепций: строя эту последовательность, Н. Бор опирался главным образом на закономерности эмпирически сложившейся структуры системы, на известные свойства элементов и на характерные особенности их оптических и рентгеновских спектров. Характеризуя эвристическую ценность этой теории, А. Зоммерфельд считал, что мы можем полагаться на качественную справедливость ее, «хотя точный расчет и заставит себя ждать, вероятно, очень долго» [18, с. 396]. Подобный точный расчет удалось, однако, осуществить уже в

квантовой механики к проблеме строения атомов [16, 19].

Таким образом, Д. И. Менделеев чисто интуитивно был прав, ожидая объяснения явления периодичности на основе закономерностей «внутренней механики атомов и частиц»: эти закономерности были найдены в рамках квантовомеханических представлений.

В отличие от ряда других фундаментальных законов природы, периодический закон не имеет точного аналитического выражения в форме какого-либо уравнения или совокупности уравнений. Он находит наглядное отражение лишь в различных модификациях периодической системы. Между тем, Д. И. Менделеев неоднократно обращался к вопросу о необходимости отыскания такого аналитического выражения, видя в нем немаловажное значение для понимания причин периодичности. Отсутствие подобного выражения ученый усматривал в том, что периодический закон относится «к области еще очень новой для математической обработки», и «для периодического закона можно искать или геометрического выражения в точках пересечения двух «сплошных» кривых или аналитического выражения в теории чисел» [1, с. 273]. Ему казалось, что «важнее всех находение точного соответствия между числами, выражающими атомные веса элементов, местом их в системе и специальными (индивидуальными) свойствами элементов...» [1, с. 271—272]. В 8-м издании «Основ химии» Д. И. Менделеев привел внушительную сводку поисков отмеченных «соответствий», выделив геометрические и алгебраические способы [1, с. 319—321].

Фактически все эти попытки представляют лишь историческую ценность, да они и не могли привести к отысканию общего математического выражения закона. Последующие попытки (уже после создания теории периодической системы) сводились лишь к выводу различных уравнений для определения определенных граничных значений Z (начало и конец периодов, границы заполнения электронных оболочек и подоболочек и т. п.); здесь обширный цикл работ принадлежит В. М. Клечковскому [20], который вычислял такие значения, исходя из сформулированных им правил последовательного заполнения $(n+l)$ -групп электронов в атомах. В развитие этих работ нами выведено уравнение [16, с. 51], позволяющее определять порядковый номер элемента, в атоме которого появляется электрон с заданной, находящейся в соответствии с принципом Паули, комбинацией значений квантовых чисел n , l , m_l и m_s :

$$Z_{n,l,m_l,m_s} = n+lZ - 1/2(2l+1)^2 - m_s(2l+1) + m_l.$$

Хотя это уравнение носит формальный характер, оно, тем не менее, дает определенное количественное выражение некоторых закономерностей формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z .

Цель подобных исследований — найти количественную интерпретацию периодической системы на основе представлений о квантовых числах.

В последние 10—15 лет появилось большое число работ, в которых решаются проблемы математической интерпретации периодической системы элементов. С этой целью используются методы теории групп, теории чисел и теории множеств [19, 21].

Своеобразным направлением развития периодического закона оказалось открытие так называемой ядерной, или нуклонной периодичности [16], в основе которой лежит представление об оболочечной модели ядра. Ныне можно говорить о существовании еще одного уровня представлений о феномене периодичности: ядерного (нуклонного). Рассматривается возможность разработки периодической системы изотопов; было предложено немало ее модификаций, среди которых следует отметить принадлежащую И. П. Селинову [22]. Исключительный интерес представляет выяснение корреляции между электронным и ядер-

ным уровнями периодичности. Все эти аспекты относятся к компетенции теоретической физики.

Но как бы там ни было, периодический закон и периодическая система элементов в первую очередь составляют предмет интереса и компетенции химии. И практические достижения, полученные в рамках различных химических дисциплин, составили многочисленные «надстройки» и направления «развития» периодического закона, которые почти восемь десятилетий назад предвидел Д. И. Менделеев. Мы уже говорили об успехах химии редкоземельных и трансурановых элементов. В 1962 г. удалось осуществить синтез первого химического соединения благородного газа XePtF_6 . К настоящему времени число химических соединений ксенона, криптона и радона превышает 150 [23]. В результате нулевая группа периодической системы была упразднена, и все благородные газы стали помещать в VIIIA подгруппу (правда, с таким решением нельзя безоговорочно согласиться [15]). Существенные успехи были достигнуты и в химии многих других элементов периодической системы, получено немало необычных соединений с неожиданными свойствами. Периодический закон Д. И. Менделеева существенным образом способствует решению одной из кардинальнейших задач химической науки современности — получению различных веществ с разными комплексами заранее заданных свойств.

1. Менделеев Д. И. Периодический закон: Основные статьи. — М.: Изд-во АН СССР, Сер. «Классики науки», 1958.—830 с.
2. Браунер Б. О положении редкоземельных элементов в периодической системе. — Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 1902, т. 34, с. 142—175.
3. Трифонов Д. Н. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. — М.: Наука, 1966.—192 с.
4. Brauner B. Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System von Mendelejeff.— Z. Electrochem., 1908, Bd. 14, S. 525—528.
5. Meyer R. Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System.— Naturwiss., 1914, Bd. 2, S. 781—787.
6. Трифонов Д. Н. Периодичность четкая и размытая. — Природа, 1970, № 5, с. 84—91.
7. Трифонов Д. Н. Тяжелые элементы и периодическая система. — В кн.: Периодический закон и строение атома. — М.: Атомиздат, 1971.— с. 204—238.
8. Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. — М.: Атомиздат, 1969.—272 с.
9. Сиборг Г. Эволюция периодической системы элементов со времен Д. И. Менделеева до наших дней.— В кн.: 100 Лет периодического закона химических элементов.— М.: Наука, 1969.— с. 136—157.
10. Флеров Г. Н., Звара И. Химические элементы второй сотни: Препринт ОИЯИ, Д7-6013. — Дубна, 1971.—88 с.
11. Прогнозирование в учении о периодичности.— М.: Наука, 1976.—357 с.
12. Келлер К. Химия трансурановых элементов. — М.: Атомиздат, 1976.—432 с.
13. Михеев Н. Б. Новые проблемы в химии актиноидов. — В кн.: Учение о периодичности: История и современность. — М.: Наука, 1981.— с. 172—199.
14. Звара И. Химия тяжелых трансурановых элементов. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1983, № 6, с. 617—627.
15. Трифонов Д. Н. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева (по современным данным). — Там же, с. 695—697.
16. Трифонов Д. Н. О количественной интерпретации периодичности. — М.: Наука, 1971.—159 с.
17. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. О современных проблемах периодической системы. — М.: Атомиздат, 1974.—72 с.
18. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. — М.: ГИЗ, 1926.—428 с.
19. Трифонов Д. Н., Дмитриев И. С. О количественной интерпретации периодической системы. — В кн.: Учение о периодичности: История и современность. — М.: Наука, 1981.— с. 221—253.
20. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. — М.: Атомиздат, 1968.—432 с.
21. Трифонов Д. Н. Модели и моделирование в учении о периодичности. — В кн.: Моделирование в теоретической химии. — М.: Наука, 1975.— с. 64—138.
22. Селинов И. П. Периодическая система атомных ядер.— В кн.: О систематике частиц. Атомы, атомные ядра, элементарные частицы. — М.: Атомиздат, 1970.— с. 43—73.
23. Легасов В. А. Химия благородных газов. — Вестн. АН СССР, 1976, № 12, с. 3—22.