

Есть ли граница у таблицы Менделеева?

здесь будет размещен
текст аннотации
к данной
статье

Введение

Периодический закон, открытый Дмитрием Ивановичем в 1869 году, – наверное, самый загадочный из всех фундаментальных законов природы. С одной стороны, его несложная формулировка *«свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер»* кажется вполне однозначной. Однако, с другой стороны, понятие «периодическая зависимость» можно трактовать в очень широких пределах. Колебания гитарной струны тоже периодичны, но сколько разных звуков можно извлечь из гитары!

История развития Периодического закона (пожалуй, он достоин написания с большой буквы) насчитывает множество загадок и открытий, а количество его интерпретаций поистине рекордное: известно несколько сотен вариантов изображения периодической системы химических элементов. А многие ли законы природы могут вообще похвастаться богатой историей своего развития? Большинство из них выражаются набором формул и используются, по сути, в том же виде, в котором были открыты. Навскидку, лишь законы небесной механики могут составить здесь конкуренцию Периодическому закону.

Об истории развития Периодического закона

Еще в 1829 году немецкий химик И. В. Дёберейнер подметил закономерности в значениях атомных масс сходных по свойствам элементов. Он выделил пять «триад» (Li – Na – K; Ca – Sr – Ba; P – As – Sb; S – Se – Te; Cl – Br – I) и сформулировал закон, заключающийся в том, что атомная масса среднего элемента триады близка к среднему арифметическому атомных масс крайних элементов. Последующие попытки систематизации элементов (Л. Гмелин, А. де Шанкуртуа, Дж. Ньюлендс) также основывались на значениях их атомных масс, и в 1864 году У. Олдинг и Л. Мейер опубликовали первые таблицы химических элементов, в которых уже просматривались прототипы периодов и групп.

Однако исторический шаг от эмпирических закономерностей к фундаментальному закону природы первым сделал Д. И. Менделеев. В своей статье «Периодическая законность химических элементов», опубликованной в 1871 году, он указал на то, что атомная масса предопределяет свойства элемента, и в соответствии с этим внес правки в общепринятые на то время значения атомных масс, а также предсказал свойства еще не открытых элементов. В той же статье Менделеев дал следующую формулировку открытого им закона: *«формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса»*^[1].

Дальнейшее развитие Периодического закона было связано, главным образом, с появлением новых научных данных, открытием ранее неизвестных элементов, а также с развитием представлений о строении атома. Классический «короткопериодный» вариант, опубликованный Менделеевым в 1871 г. в той же статье (см. рис. 1), дополнился «нулевой

группой», в которую вошли благородные газы; затем выделилось семейство редкоземельных элементов, впоследствии трансформировавшееся в семейство лантаноидов. Открытие изотопов в 1909 г. серьезно пошатнуло представления об определяющем значении величины атомной массы, однако четырьмя годами позже Г. Мозли установил взаимосвязь рентгеновского спектра атомов с величиной атомного номера Z химического элемента, что в конечном итоге привело к раскрытию в 1920 г. физического смысла Z как величины заряда атомного ядра. В результате Периодический закон приобрел современную формулировку.

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

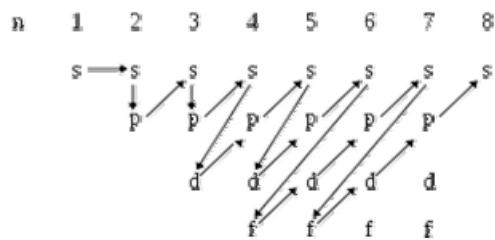
Рис. 1. Оригинальный вариант периодической системы элементов 1871 г.

Важнейшим толчком к пониманию причин периодической зависимости свойств элементов от Z стало развитие квантовой механики. Представления о дискретном наборе состояний электрона в атоме и описание этих состояний с помощью квантовых чисел позволили создать четкую и практическую орбитальную модель атома, в которой электронная оболочка имеет слоистую структуру. Таким образом, при последовательном увеличении числа электронов Z в оболочке структура ее внешних слоев, которые непосредственно принимают участие в химических взаимодействиях, изменяется периодически.

Главное квантовое число n определяет номер электронного слоя и принимает значения $n = 1, 2, 3, 4, 5$ и так далее. Слой с большим номером является внешним по отношению к слою с меньшим номером, т.к. электроны на нем располагаются в среднем дальше от ядра при том же значении Z . Каждый слой разбивается на подслои типа s, p, d, f, g, h и т. д. в соответствии со значениями *побочного* квантового числа l , лежащими в пределах от 0 до $n - 1$. Таким образом, первый слой содержит один подслой $1s$; второй – два подслоя $2s$ и $2p$; третий разбивается на $3s, 3p$ и $3d$; четвертый – на $4s, 4p, 4d$ и $4f$; и так далее. Каждый подслой, в свою очередь, разбивается на $2l + 1$ орбиталей соответственно набору значений *магнитного* квантового числа m_l , лежащему в пределах от $-l$ до $+l$, а на каждой орбитали может находиться по два электрона со значениями *спинового* квантового числа $m_s = \pm 1/2$.

В результате каждому электрону в атоме приписывается своеобразный «адрес» – уникальный набор значений четырех квантовых чисел (n, l, m_l, m_s). Распределение электронов по подслоям в данном атоме называется его *электронной конфигурацией* и позволяет предсказывать его химические свойства. Например, электронная конфигурация атома хлора записывается как $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Порядок заполнения подслоев с ростом атомного номера оказался вполне закономерным: в первую очередь заполняются подслои с меньшим значением суммы $n + l$, а подслои с одинаковым значением этой суммы заполняются в порядке возрастания n . Это правило было впервые сформулировано Э. Маделунгом в 1936 г. и обосновано В. М. Клечковским в 1951 г.



Таким образом, уже к середине XX века устоялись четкие представления о строении электронной оболочки атома. Они позволили объяснить львиную долю закономерностей в свойствах химических элементов: приобрели физический смысл номера периодов и групп в таблице Менделеева, появились семейства s -, p -, d - и f -элементов, были уточнены понятия «валентность» и «степень окисления». Получили свое объяснение явления вторичной периодичности в группах и внутренней периодичности в семействах d - и f -элементов. Возможность обосновать наблюдаемые закономерности существенно повысила качество преподавания химии в школах и университетах.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер

| I A | | II A | | | | | | | | | | III A | | | | | IV A | | | | | V A | | | | | VI A | | | | | VII A | | | | | VIII A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------------------------------|--|--|--|--|---------------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|----------------------------|--|--|--|--|------------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|------------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|------------------------------|--|--|--|--|-------------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|-------------------------------|--|--|--|--|------------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|--|--|--|--|-------------------------|--|--|--|--|-------------------------|--|
| 1 | | 2 | | | | | | | | | | 13 | | | | | 14 | | | | | 15 | | | | | 16 | | | | | 17 | | | | | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1,00794 1 H ВОДОРОД | | | | | | | | | | | 10,811 5 B БОР | | | | | 12,0107 6 C УГЛЕРОД | | | | | 14,0067 7 N АЗОТ | | | | | 15,9994 8 O КИСЛОРОД | | | | | 18,9984 9 F ФТОР | | | | | 20,1797 10 Ne НЕОН | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 6,941 3 Li ЛИТИЙ | 22,9898 4 Be БЕРИЛЛИЙ | | | | | | | | | | 26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ | | | | | 28,0855 14 Si КРЕМНИЙ | | | | | 30,9738 15 P ФОСФОР | | | | | 32,065 16 S СЕРА | | | | | 35,453 17 Cl ХЛОР | | | | | 39,948 18 Ar АРГОН | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 22,9898 11 Na НАТРИЙ | 24,3050 12 Mg МАГНИЙ | | | | | | | | | | 44,9559 21 Sc СКАНДИЙ | | | | | 47,867 22 Ti ТИТАН | | | | | 50,9415 23 V ВАНАДИЙ | | | | | 51,9961 24 Cr ХРОМ | | | | | 54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ | | | | | 55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО | | | | | 58,9332 27 Co КОБАЛЬТ | | | | | 58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ | | | | | 63,546 29 Cu МЕДЬ | | | | | 65,38 30 Zn ЦИНК | | | | | 69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ | | | | | 72,64 32 Ge ГЕРМАНИЙ | | | | | 74,9216 33 As МЫШЬЯК | | | | | 78,96 34 Se СЕЛЕН | | | | | 79,904 35 Br БРОМ | | | | | 83,798 36 Kr КРИПТОН | | | | | | | | | | | |
| 4 | 39,0983 19 K КАЛИЙ | 40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ | | | | | | | | | | 88,9058 39 Y ИТРИЙ | | | | | 91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ | | | | | 92,9064 41 Nb НИОБИЙ | | | | | 95,96 42 Mo МОЛИБДЕН | | | | | [98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ | | | | | 101,07 44 Ru РУТЕНИЙ | | | | | 102,905 45 Rh РОДИЙ | | | | | 106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ | | | | | 107,868 47 Ag СЕРЕБРО | | | | | 112,411 48 Cd КАДМИЙ | | | | | 114,818 49 In ИНДИЙ | | | | | 118,710 50 Sn ОПОВО | | | | | 121,760 51 Sb СУРЬМА | | | | | 127,60 52 Te ТЕЛЛУР | | | | | 126,904 53 I ИОД | | | | | 131,293 54 Xe КСЕНОН | | | | | | | | | | | |
| 5 | 85,4678 37 Rb РУБИДИЙ | 87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ | | | | | | | | | | 132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ | | | | | 137,327 56 Ba БАРИЙ | | | | | 174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ | | | | | 178,49 72 Hf ГАФНИЙ | | | | | 180,948 73 Ta ТАНТАЛ | | | | | 183,84 74 W ВОЛЬФРАМ | | | | | 186,207 75 Re РЕНИЙ | | | | | 190,23 76 Os ОСМИЙ | | | | | 192,217 77 Ir ИРИДИЙ | | | | | 195,084 78 Pt ПЛАТИНА | | | | | 196,967 79 Au ЗОЛОТО | | | | | 200,59 80 Hg РУТЬ | | | | | 204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ | | | | | 207,2 82 Pb СВИНЕЦ | | | | | 208,980 83 Bi ВИСМУТ | | | | | [209] 84 Po ПОЛОНИЙ | | | | | [210] 85 At АСТАТ | | | | | [222] 86 Rn РАДОН | |
| 6 | [223] 87 Fr ФРАНЦИЙ | [226] 88 Ra РАДИЙ | | | | | | | | | | [227] 103 Lr ЛОУРЕНЦИЙ | | | | | [262] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ | | | | | [270] 105 Db ДУБНИЙ | | | | | [271] 106 Sg СБОРГИЙ | | | | | [274] 107 Bh БОРЖИЙ | | | | | [277] 108 Hs ХАССИЙ | | | | | [278] 109 Mt МЕНТЕНИЙ | | | | | [281] 110 Ds ДАМСЕДИЙ | | | | | [281] 111 Rg РЕНТЕНИЙ | | | | | [285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ | | | | | [286] 113 Uut УТТЕНИЙ | | | | | [289] 114 Uuq УУКЕНИЙ | | | | | [289] 115 Uup УУПЕНИЙ | | | | | [293] 116 Uuh УУХЕНИЙ | | | | | [294] 117 Uus УУСЕНИЙ | | | | | [294] 118 Uuo УУОЕНИЙ | | | | | | | | | | | |
| * ЛАНТАНОИДЫ | | 138,905 57 La ЛАНТАН | | | | | | | | | | 140,116 58 Ce ЦЕРИЙ | | | | | 140,908 59 Pr ПРАСЕОДИМ | | | | | 144,242 60 Nd НЕОДИМ | | | | | [145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ | | | | | 150,36 62 Sm САМАРИЙ | | | | | 151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ | | | | | 157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ | | | | | 158,925 65 Tb ТЕРБИЙ | | | | | 162,500 66 Dy ДИСТРОИЙ | | | | | 164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ | | | | | 167,259 68 Er ЭРБИЙ | | | | | 168,934 69 Tm ТУЛЬИЙ | | | | | 173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ** АКТИНОИДЫ | | [227] 89 Ac АКТИНИЙ | | | | | | | | | | 232,038 90 Th ТОРИЙ | | | | | 231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ | | | | | 238,029 92 U УРАН | | | | | [237] 93 Np НЕПТУНИЙ | | | | | [244] 94 Pu ПУТОНИЙ | | | | | [243] 95 Am АМЕРИЦИЙ | | | | | [247] 96 Cm КУРИЙ | | | | | [247] 97 Bk БЕРКЛИЙ | | | | | [251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ | | | | | [252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ | | | | | [257] 100 Fm ФЕРМИЙ | | | | | [258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ | | | | | [259] 102 No НОБЕЛИЙ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Рис. 2. Современный вариант периодической системы элементов

В то же самое время корректировалась и таблица химических элементов. Нулевая группа благородных газов стала впоследствии VIIIA группой; актиноиды были вынесены в самостоятельное семейство, аналогичное лантаноидам; неоднократно изменялось положение водорода (например, в течение длительного времени его помещали в одну группу с галогенами). Постепенно приобретал популярность «полудлинный» вариант таблицы, в котором достаточно сложная система из восьми пар главных и побочных подгрупп преобразилась в восемнадцать самостоятельных групп элементов (рис. 2). В настоящее время этот вариант стал общепринятым и окончательно вытеснил классическую «короткопериодную» таблицу, т.к. позволяет проследить практически все закономерности в химических свойствах элементов, провести границу между металлами и неметаллами, а также разместить все известные химические элементы вплоть до 118-го.

Расширение таблицы Менделеева

Открытие новых химических элементов позволило в свое время Д. И. Менделееву защитить право на открытие Периодического закона, поскольку этими открытиями подтвердились его предсказания. Со временем все пробелы в таблице были устранены, и, казалось, система элементов приобрела законченный вид. Однако прогресс в области ядерной физики открыл новые горизонты: искусственно синтезируемые химические элементы начали отодвигать границу периодической системы в область все больших значений атомных номеров.

Как далеко может зайти этот процесс? Такой вопрос встал перед учеными еще в 1940 году, когда из продуктов бомбардировки урана нейтронами впервые был выделен элемент №93, названный нептунием. Хотя в последующие 25 лет были синтезированы элементы вплоть до лоуренсия ($Z = 103$), было уже ясно, что бесконечно такой процесс продолжаться не может. Действительно, при неограниченном увеличении заряда ядра Z энергия взаимодействия электрона с ядром повышается настолько, что становится возможным их слияние, сопровождающееся излучением гамма-кванта и уменьшением атомного номера на единицу. Классическая орбитальная модель давала ограничение $Z = 137$ (в соответствии со значением постоянной тонкой структуры $\alpha \approx 1/137$), однако учет ненулевых размеров ядра и его экранирования электронной оболочкой позволил отодвинуть теоретический предел до значения $Z = 173$ [2].

Но достичь этой границы на практике не представлялось возможным. Долгое время экспериментальные данные указывали на то, что стабильность сверхтяжелых ядер при увеличении атомного номера падает в геометрической прогрессии. Получаемые атомы элементов с $Z > 104$ имели время жизни порядка микросекунд, и ни о каком изучении их химических свойств не могло быть и речи. При этом, однако, для тех элементов, которые удавалось подвергнуть химическим экспериментам, подтверждалось их положение в системе элементов в соответствии с Периодическим законом: например, элементы от ${}_{97}\text{Bk}$ до ${}_{104}\text{Rf}$ являлись аналогами элементов от ${}_{65}\text{Tb}$ до ${}_{72}\text{Hf}$, соответственно. Казалось, периодическая система должна была завершиться в районе $Z = 110$ по причине неустойчивости атомных ядер, и для последних элементов предсказывались свойства по аналогии с элементами шестого периода. Но ядерная физика преподнесла новые сюрпризы.

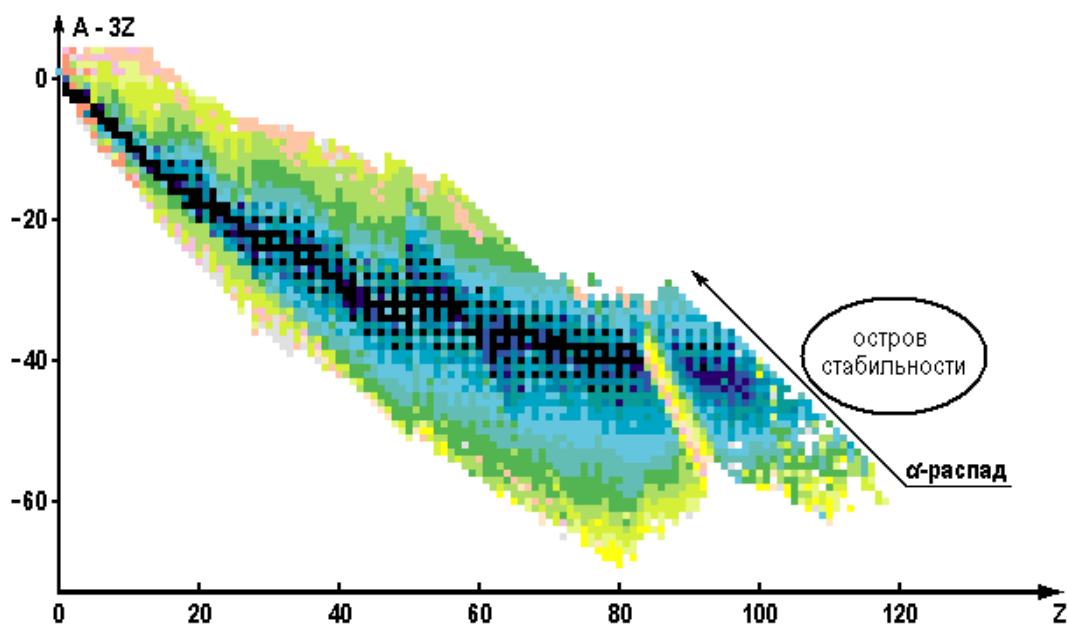


Рис. 3. Известные нуклиды в координатах (Z ; $A - 3Z$). Цветом отмечена стабильность ядер

Эксперименты по «горячему» слиянию атомных ядер позволили получить более богатые нейтронами изотопы трансактиноидов, и их устойчивость оказалась на порядки выше. Новый толчок в развитии представлений о строении атомного ядра привел к предсказанию так называемого «острова стабильности» для насыщенных нейтронами атомных ядер в области $Z = 114$; дальнейшие эксперименты и уточнения ядерной модели отодвинули «центр» этого острова в область $Z = 120$. На практике с помощью реакций «горячего» слияния ядер удалось достичь лишь «берега» этого острова, однако для получения наиболее стабильных ядер в этой области необходимо слишком большое количество нейтронов. На диаграмме нуклидов, построенной в координатах $(Z; A - 3Z)$, отчетливо виден достигнутый предел (см. рис. 3); чтобы перешагнуть его, предложено несколько новых путей синтеза сверхтяжелых ядер, экспериментальная проверка которых запланирована на ближайшие годы^[3].

Уточненные модели атомного ядра предсказывают также наличие второго «острова стабильности» в области $Z = 164$. И если пока не найдены способы получить такие ядра искусственно, не следует исключать возможность их образования в космосе в ходе так называемого r-процесса (от англ. rapid – быстрый), т.е. процесса быстрой «накачки» атомных ядер нейтронами. Например, при взрывах сверхновых звезд плотность нейтронного потока превышает 10^{22} нейтронов в секунду на квадратный сантиметр, в результате чего за короткое время из ядер железа в большом количестве синтезируются сверхтяжелые ядра. Если будут надежно предсказаны спектры пока еще не полученных сверхтяжелых элементов, а астрономам удастся добиться хорошего отношения сигнал/шум, то, возможно, первые атомы этих элементов будут обнаружены именно в космосе, а не в земных условиях. В любом случае, есть ненулевая вероятность того, что рассуждения о химии элементов в области $Z = 164$ не окажутся пустым звуком.

На сегодняшний же день получены атомы всех элементов вплоть до 118-го с массовыми числами, достигающими 294. В таблице Менделеева эти элементы должны завершить седьмой период и быть аналогами соответствующих элементов шестого периода. Однако свежие экспериментальные данные о химии элементов с $Z > 110$ опровергают эти предположения, а тщательные квантовохимические расчеты говорят о том, что Периодический закон, по-видимому, перестает здесь работать.^[4]

Крах Периодического закона?..

Трудно себе представить, что закон, столь аккуратно объединяющий более чем сотню химических элементов, внезапно дал серьезный сбой. Но, тем не менее, реальность такова, что элемент $_{111}\text{Rg}$ (рентгений) подобен скорее астату, нежели золоту, а элемент $_{112}\text{Cn}$ (коперниковий) похож на радон, причем даже в большей степени, чем 118-й элемент. Сам же 118-й, судя по всему, будет проявлять некоторое сходство с кремнием, хотя находится в группе благородных газов. Его сосед 117-й, оказавшийся в группе галогенов, будет напоминать галлий, а тройка 114–115–116 во многом окажется подобной тройке ртуть–таллий–свинец. При этом элемент номер 113 вообще окажется щелочным металлом. В чем же причина таких сильных искажений химических свойств?

Здесь, пожалуй, стоит раскрыть небольшую тайну. На самом деле эти отклонения в свойствах начинают проявляться намного раньше, еще в шестом периоде. Химическая стойкость платины и ее соседей, высокая электроотрицательность и характерный цвет простого вещества для золота, жидкое состояние ртути в нормальных условиях, аномальная окислительная активность соединений 6p-элементов в высших степенях окисления – все эти явления имеют одну и ту же причину: сказываются релятивистские поправки к энергии

электронов и ненулевые размеры атомного ядра. Обычно для шестого периода в учебниках химии вводят понятие «эффект инертной $6s$ -электронной пары», т.к. лантаноидное сжатие, приводящее к уменьшению атомных радиусов $5d$ - и $6p$ -элементов в связи с заполнением кайносимметричного $4f$ -подслоя (аналогично $3d$ -сжатию для $4p$ -элементов), недостаточно велико, чтобы привести к таким последствиям. «Инертность» этой электронной пары связана с релятивистским понижением ее энергии в сравнении с классической орбитальной моделью, из-за чего она участвует в химических взаимодействиях в меньшей степени, чем можно было бы ожидать. Строго говоря, это понижение испытывают все электронные подслои, но его величина убывает с ростом побочного квантового числа l , поэтому относительно других подслоев заметнее понижается энергия именно s -электронов. Вспоминая о том, что золото способно образовывать ионные ауриды, а также о необычно высокой летучести ртути, нетрудно догадаться, почему рентгений и коперниковый становятся аналогами астата и радона соответственно: у них энергия $7s$ -подслоя уже настолько низка, что конфигурация $6d^{10}7s^2$ становится «благородной».

Однако это еще не все. При достаточно большом заряде ядра Z существенный вклад в энергию электронов начинает вносить их взаимодействие с магнитным полем ядра. В результате каждый из подслоев, начиная с $l = 1$, расщепляется на два «осколка», содержащих l и $l + 1$ орбиталей, которым присваивают спиновые индексы соответственно $l - \frac{1}{2}$ и $l + \frac{1}{2}$. Таким образом, каждый p -подслой расщепляется на $p_{1/2}$ (2 электрона более низкой энергии) и $p_{3/2}$ (4 электрона более высокой энергии); каждый d -подслой – на $d_{3/2}$ (4 электрона более низкой энергии) и $d_{5/2}$ (6 электронов более высокой энергии), и так далее. Этот эффект называется спин-орбитальным расщеплением; именно из-за него у лоуренсия наблюдается конфигурация $7s^27p^1$ с «проскоком» электрона на p -подслой. Соответствующая поправка к энергии пропорциональна четвертой степени заряда ядра (рис. 4), поэтому эффект практически незаметен вплоть до шестого периода, но оказывает сильнейшее влияние уже в конце седьмого периода.

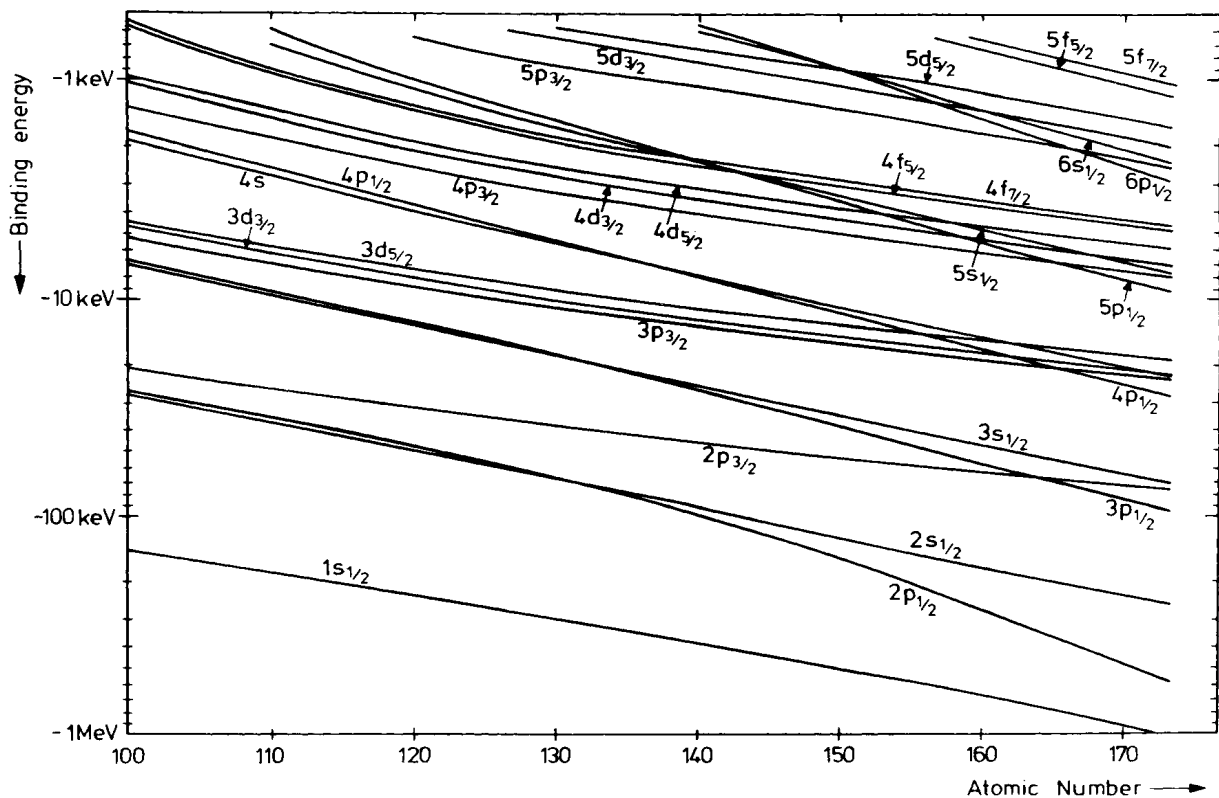


Рис. 4. Зависимость энергии электронных подслоев от Z и спин-орбитальное расщепление, по данным [5]

Теперь становится объяснимым столь необычное поведение $7p$ -элементов. После достижения «благородной» конфигурации у коперникия элемент №113 с очевидностью приобретает свойства щелочного металла, а у следующего за ним 114-го уже заполняется $7p_{1/2}$, что приводит к некоторой инертности. Последующая же четверка накапливает электроны на $7p_{3/2}$, причем достигнутая у 118-го конфигурация $7s^2 7p_{1/2}^2 7p_{3/2}^4$ куда менее «благородна», чем конфигурация радона, из-за сильного сближения по энергии $7p_{3/2}$ с последующим $8s$ -подслоем. Чего же тогда следует ожидать в восьмом периоде?

Результаты квантовохимических расчетов для $Z > 118$ убеждают в том, что в структурах электронных оболочек происходит дальнейшая потеря упорядоченности. Спин-орбитальные «осколки» $8p$ -, $7d$ -, $6f$ - и $5g$ -подслоев перекрываются по энергии и заполняются вразнобой (см. рис. 5). Красивые экстраполяции, сделанные в предположении справедливости правила Клечковского для элементов восьмого периода, не оправдываются: нельзя выделить ни семейство $5g$ -элементов, ни семейство, аналогичное актиноидам. Более того: сама орбитальная модель атома перестает достаточно адекватно работать. Понятие восьмого периода, судя по всему, теряет смысл.

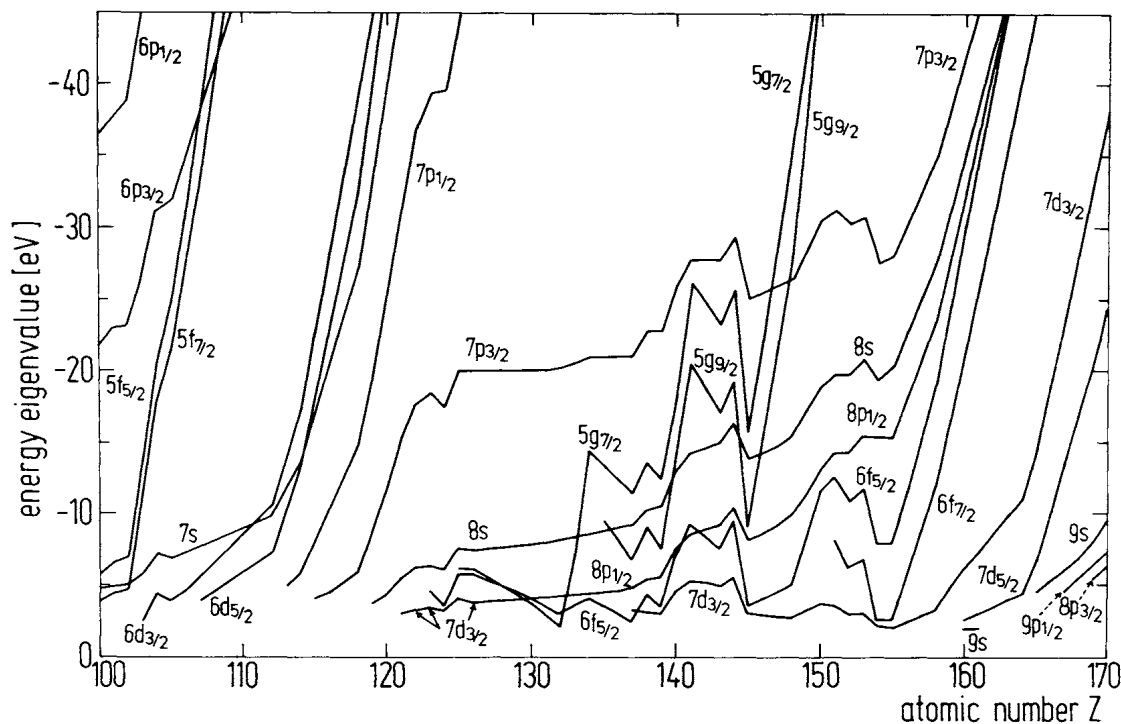


Рис. 5. Рассчитанные значения энергии заполняющихся подслоев для $Z > 100$, по данным [5]

Изящный финал

Несмотря на вышесказанное, опубликовано достаточно много вариантов продолжения периодической системы после седьмого периода. Большая часть из них, однако, основана на простом следовании правилу Клечковского, согласно которому восьмой период состоит из последовательных блоков $8s$, $5g$, $6f$, $7d$ и $8p$ -элементов. Некоторые авторы поясняют, что этот порядок условен, и что в действительности он может нарушаться. И лишь в редких случаях проводится масштабное квантовохимическое исследование элементов, приводящее к той или иной их систематизации [6, 7].

Анализ опубликованных результатов показывает, что в области $120 < Z < 155$ однозначно определить структуру электронного облака пока что невозможно, и лишь некоторые общие

тенденции могут быть предсказаны с достаточной уверенностью. Однако для $Z > 155$ обнаруживается весьма интересное стечение обстоятельств: сближаются по энергии $7d$ - и $9s$ -подслои, а затем $8p_{3/2}$ и $9p_{1/2}$, после которых образуется большой энергетический зазор. Если соблюдать формальное соответствие номера периода номеру внешнего электронного слоя, а также учитывать вклад различных подслоев в образование химических связей, то получится примерно следующий вариант таблицы:

| Period | Periodic Table 1-172 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 Orbitals | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|----------------------|----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-------------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|
| 1 | 1 H | 2 He | | | | | | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | 1s |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | | | | | | | | | | 2s2p | | | | | | | | |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | | | | | | | | | | 3s3p | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | | | | | | | | | | | 4s3d4p | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | | | | | | | | | | | 5s4d5p | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57-71 La-Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | | | | | | | | | | 6s5d6p | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89-103 Ac-Lr | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 Cn | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | | | | | | | | | | | 7s6d7p | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 119 | 120 | 121-138 121-138 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 139 | 140 | 169 | 170 | 171 | 172 | | | | | | | | | | | 8s7d8p | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 165 | 166 | | | | | | | | | | | | | | | | 167 | 168 | | | | | | | | | | | 9s9p | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | | | | | | | | | | 4f | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | | | | | | | | | | 5f | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | | | | | | | | | | | 6f | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | | | | | | | | | | | 5g | | | | | | | | | | | | | |

Рис. 6. Вариант периодической системы, предложенный Р. Руйккё [7]

Здесь (рис. 6) формально выделены семейства $6f$ - и $5g$ -элементов и принесен в жертву порядок следования элементов. Однако стоит вспомнить о том, что орбитальная модель атома теряет свою строгость для столь больших значений Z , а также о том, что главным критерием для расположения элементов служит все-таки сходство химических свойств, – иначе гелий пришлось бы, как s -элемент, размещать над бериллием. Что же можно сказать о сверхтяжелых элементах именно в контексте ожидаемых химических свойств?

Подробный анализ результатов расчетов состояний как нейтральных, так и ионизированных атомов, а также некоторых многоатомных частиц, позволяет заключить следующее. Элементы 119 и 120 с некоторой натяжкой могут считаться аналогами щелочных и щелочноземельных металлов, хотя их активность не столь высока. У последующих элементов на внешнем $8p_{1/2}$ -подслое появляется два электрона, в то время как внутренние подслои претерпевают значительные изменения.

Можно говорить о том, что сначала преобладает заполнение глубоко лежащего $5g$ -подслоя, и соответствующие элементы (область $120 < Z < 140$) весьма похожи друг на друга по свойствам (аналогично тому, как близки между собой лантаноиды), напоминая при этом уран и его соседей. Затем начинает преобладать заполнение $6f$ -подслоя с «проскоками» на $7d$ -подслои (подобно тому, как это происходит в семействе актиноидов) с развитием беспрецедентно высоких степеней окисления в области $140 < Z < 150$. При этом, однако, $8p_{1/2}$ -электроны понижают свою энергию и для $Z > 150$ перестают активно участвовать в

образовании связей, а у элемента 156 под лабильными $7d^2$ -электронами, определяющими предпочтительную степень окисления +2, формируется весьма стабильная в дальнейшем 36 -электронная конфигурация $5g^{18}6f^{14}8s^28p_{1/2}^2$. Эта ситуация очень напоминает элемент нобелий, у которого под парой подвижных $7s$ -электронов завершается $5f$ -подслой.

Для элементов же с номерами 157 – 166 происходит постепенное завершение $7d$ - и $9s$ -подслоев, определяющее их четкое сходство с d -элементами пятого периода (от иттрия до кадмия соответственно). После этого одновременное заполнение $9p_{1/2}$ - и $8p_{3/2}$ -подслоев, по сути, приводит к шестерке типичных p -элементов с номерами от 167 до 172, аналогичных элементам от индия до ксенона.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер

101,07 ← Атомная масса

44 Ru ← Атомный номер и химический символ

РУТЕНИЙ ← Название элемента

s-элемент

p-элемент

d-элемент

f-элемент

| I A | | | | | | | | | | | | VIII A | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|---|--|--|--|--|---|--|---|--|---|---|--------------------------------------|---|------------|------------|
| 1 | | | | | | | | | | | | 18 | | | | | | | |
| 1 1,00794 1 H ВОДОРОД | 2 6,941 9,01218 3 Li ЛИТИЙ | | | | | | | | | | | 13 10,811 5 B БОР | 14 12,0107 6 C УГЛЕРОД | 15 14,0067 7 N АЗОТ | 16 15,9994 8 O КИСЛОРОД | 17 18,9984 9 F ФТОР | 18 20,1797 10 Ne НЕОН | | |
| 3 22,9898 11 Na НАТРИЙ | 4 24,3050 12 Mg МАГНИЙ | | | | | | | | | | | 19 26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ | 20 28,0855 14 Si КРЕМНИЙ | 21 30,9738 15 P ФОСФОР | 22 32,065 16 S СЕРА | 23 35,453 17 Cl ХЛОР | 24 39,948 18 Ar АРГОН | | |
| 4 39,0983 19 K КАЛИЙ | 5 40,078 20 Ca КАЛЬЦИЙ | 3 44,9559 21 Sc СКАНДИЙ | 4 47,867 22 Ti ТИТАН | 5 50,9415 23 V ВАНАДИЙ | 6 51,9961 24 Cr ХРОМ | 7 54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ | 8 55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО | 9 58,9332 27 Co КОБАЛЬТ | 10 58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ | 11 63,546 29 Cu МЕДЬ | 12 65,38 30 Zn ЦИНК | 25 69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ | 26 72,64 32 Ge ГЕРМАНИЙ | 27 74,9216 33 As МЫШЬЯК | 28 78,96 34 Se СЕЛЕН | 29 79,904 35 Br БРОМ | 30 83,798 36 Kr КРИПТОН | | |
| 5 85,4678 37 Rb РУБИДИЙ | 6 87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ | 4 88,9058 39 Y ИТРИЙ | 5 91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ | 6 92,9064 41 Nb НИОБИЙ | 7 95,96 42 Mo МОЛИБДЕН | 8 [98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ | 9 101,07 44 Ru РУТЕНИЙ | 10 102,905 45 Rh РОДИЙ | 11 106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ | 12 107,868 47 Ag СЕРЕБРО | 13 112,411 48 Cd КАДМИЙ | 31 114,818 49 In ИНДИЙ | 32 118,710 50 Sn ОЛОВО | 33 121,760 51 Sb СУРЬМА | 34 127,60 52 Te ТЕЛЛУР | 35 126,904 53 I ИОД | 36 131,293 54 Xe КСЕНОН | | |
| 6 132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ | 7 137,327 56 Ba БАРИЙ | 5 174,967 71 Lu ЛУТЕЦИЙ | 6 178,49 72 Hf ГАФНИЙ | 7 180,948 73 Ta ТАНТАЛ | 8 183,84 74 W ВОЛЬФРАМ | 9 186,207 75 Re РЕНИЙ | 10 190,23 76 Os ОСМИЙ | 11 192,217 77 Ir ИРИДИЙ | 12 195,084 78 Pt ПЛАТИНА | 13 196,967 79 Au ЗОЛОТО | 14 200,59 80 Hg РУТУТЬ | 37 204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ | 38 207,2 82 Pb СВИНЕЦ | 39 208,980 83 Bi ВИСМУТ | 40 [209] 84 Po ПОЛОНИЙ | 41 [210] 85 At АСТАТ | 42 [222] 86 Rn РАДОН | | |
| 7 [223] 87 Fr ФРАНЦИЙ | 8 [226] 88 Ra РАДИЙ | 6 [262] 103 Lr ЛОУРЕНЦИЙ | 7 [267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ | 8 [270] 105 Db ДУБНИЙ | 9 [271] 106 Sg СЮБЕРГИЙ | 10 [274] 107 Bh БОРИЙ | 11 [277] 108 Hs ХАССИЙ | 12 [278] 109 Mt МЕЙТЕРИЙ | 13 [281] 110 Ds ДАРИШТАДИЙ | 14 [281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ | 15 [285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ | 43 [286] 113 Uut | 44 [289] 114 Uuq | 45 [289] 115 Uup | 46 [293] 116 Uuh | 47 [294] 117 Uus | 48 [294] 118 Uuo | | |
| | | 8 119 | 120 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---|--|-------------------------------------|---|--|
| * ЛАНТАНОИДЫ | 57 138,905 La ЛАНТАН | 58 140,116 Ce ЦЕРИЙ | 59 140,908 Pr ПРАЗОДИМ | 60 144,242 Nd НЕОДИМ | 61 [145] Pm ПРОМЕТИЙ | 62 150,36 Sm САМАРИЙ | 63 151,964 Eu ЕВРОПИЙ | 64 157,25 Gd ГАДОЛИНИЙ | 65 158,925 Tb ТЕРБИЙ | 66 162,500 Dy ДИСПРОЗИЙ | 67 164,930 Ho ГОЛЬМИЙ | 68 167,259 Er ЭРБИЙ | 69 168,934 Tm ТУЛИЙ | 70 173,054 Yb ИТТЕРБИЙ |
| ** АКТИНОИДЫ | 89 [227] Ac АКТИНИЙ | 90 232,038 Th ТОРИЙ | 91 231,036 Pa ПРОТАКТИНИЙ | 92 238,029 U УРАН | 93 [237] Np НЕПТУНИЙ | 94 [244] Pu ПУТОНИЙ | 95 [243] Am АМЕРИЦИЙ | 96 [247] Cm КЮРИЙ | 97 [247] Bk БЕРКЛИЙ | 98 [251] Cf КАЛИФОРНИЙ | 99 [252] Es ЭЙНШТЕЙНИЙ | 100 [257] Fm ФЕРМИЙ | 101 [258] Md МЕНДЕЛЕВИЙ | 102 [259] No НОБЕЛИЙ |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 |
| 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 |

Рис. 7. Перспективный вариант системы элементов для $Z < 173$

Таким образом, если исходить из аналогий в химических свойствах, в главном ряду восьмого периода следует поместить элементы 119, 120 и 157 – 172 как аналоги элементов пятого периода. Элементы же 121 – 156 можно назвать «ультрапереходными» и вынести в дополнительную вставку из двух рядов по 18 элементов, изящно совпадающих по длине с основной таблицей и расположенных аналогично семействам лантаноидов и актиноидов (см. рис. 7). Такое расположение обосновано еще и тем, что эволюция предсказанных свойств ультрапереходных элементов напоминает картину, сложившуюся в семействах f -элементов. Действительно: элементы первого ряда схожи и проявляют в основном степени окисления от +4 до +6, а во втором ряду происходит возрастание характерных степеней окисления и затем их понижение. При этом переход от одного ряда к другому сопровождается скачком как раз на величину емкости $5g$ -подслоя (18 электронов), что приводит к корреляциям вдоль рядов. Что интересно, «провал» между островами стабильности атомных ядер приходится как раз на эту дополнительную вставку.

Элемент номер 172 в итоге возвращает последней группе статус «благородства» после его неудачной утраты элементом №118, а сам при этом с большой вероятностью является в принципе последним из элементов: ведь почти достигнуто предельное значение $Z = 173$. По всей вероятности, туннельные эффекты не позволят существовать атомам элемента №173 продолжительное по химическим масштабам время, даже если будут получены его относительно стабильные по отношению к ядерному распаду изотопы (что само по себе крайне маловероятно). Расчеты при этом указывают на то, что единственный валентный электрон этого элемента будет находиться на $6g$ -подслое и иметь столь высокую энергию, что цезий по сравнению со 173-м можно будет считать металлом невысокой активности.

Заключение

Итак, Периодический закон вновь восторжествовал. Те отклонения от строгой периодичности, которые угрожающие усиливались к концу седьмого периода, претерпели удачный качественный скачок. В вопросе систематизации всех химических элементов вплоть до последнего, с номером 172, по-видимому, намечено изящное окончательное решение.

Предсказанные же «островки стабильности» наводят на мысль о новой загадке Периодического закона: его строгость заметно коррелирует с устойчивостью атомных ядер. Кто знает, быть может, это загадочное совпадение будет когда-нибудь объяснено новыми поколениями химиков и физиков.

Литература

- [1] Менделеев Д. И. *Периодический закон. Основные статьи* / Редакция, статьи и примечания Б. М. Кедрова. – М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- [2] W. Greiner, S. Schramm. *Resource Letter QEDV-1: The QED vacuum* // *Am. J. Phys.*, 2008, **76** (6), 509 – 518
- [3] В. Грайнер, В. И. Загребяев. *Расширение Периодической системы элементов: сверхтяжелые – супернейтронные* // *Успехи химии*, 2009, **78** (12), 1177 – 1199
- [4] Heinz W. Gäggeler. *Gas Phase Chemistry of Superheavy Elements*.
<http://lch.web.psi.ch/files/lectures/TexasA&M/TexasA&M.pdf>
- [5] B. Fricke and G. Soff. *Dirac-Fock-Slater calculations for the elements $Z = 100$, fermium, to $Z = 173$* // *At. Data Nucl. Data Tables*, 1977, **19**, 83 – 95
- [6] В. И. Нефёдов, М. Б. Тржасковская, В. Г. Яржемский. *Электронные конфигурации и Периодическая таблица Д. И. Менделеева для сверхтяжелых элементов* // *Доклады АН: физ. хим.*, 2006, **408** (4), 488 – 490
- [7] Pekka Pyykkö. *A suggested periodic table up to $Z \leq 172$, based on Dirac-Fock calculations on atoms and ions* // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13** (1), 161 – 168