

УДК [541.1+539.2]

ГРУППОВАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

А.Л. ГУРСКИЙ, Л.И. ГУРСКИЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 4 июня 2015

Приводятся результаты открытия Д.И. Менделеевым периодического закона и современная формулировка периодической зависимости свойств элементов. Отмечается, что в математике к периодическим функциям относятся функции, значения которых не изменяются при добавлении к аргументу определенного, но не равного нулю, числа. Приводятся примеры использования групп симметрии в науке, а также способы представления состояний атомов и электронов в квантовой механике, основанные на закономерностях, определяющих строение и свойства материи.

Ключевые слова: периодический закон, Периодическая система элементов, уровни, подуровни, орбитали.

Введение

В математике и теоретической физике широко используются группы и алгебры Софуса Ли, основы теории которых заложены в 1840–1910 гг. работами С. Ли, В. Киллинга и Э. Картана [1]. В физике использование групп и алгебр Ли получило развитие, благодаря, в первую очередь, работам Гелл-Манна и Неймана [2–4].

В начале 1869 г. Д.И. Менделеевым была предложена система классификации химических элементов, известная сегодня как Периодическая система элементов Д.И. Менделеева (далее Периодическая система). Трудно переоценить значение для множества различных приложений, которое имело бы решение одной из фундаментальных проблем математической физики и естествознания в целом, а именно, проблемы строгой математической формулировки скрытых закономерностей, которые позволили бы ученым предложить теоретическое обоснование Периодической системы. Систематические исследования в этой области с использованием группового описания элементов были начаты российскими учеными Румером Ю.Б., Фетом А.И., Конопельченко Б.Г. в 70-х гг. XX века [5–9], ряд работ в этом направлении опубликован белорусскими учеными Гурским Л.И., Комаровым Л.И., Солодухиным А.М. [10–13]. Исследования по теории симметрии, а именно, теории представлений для описания свойств Периодической системы, продолжаются и в XXI веке.

Использование теории групп в атомной физике основано на закономерностях, при которых группа симметрии переводит друг в друга возбужденные состояния одного и того же атома. Применительно к Периодической системе используются и развиваются для групповой классификации элементов другие подходы. Элементы рассматриваются как состояния определенной квантовой системы, и их атомы задаются векторами пространства, в котором действует неприводимое унитарное представление группы симметрии, которую необходимо установить, при этом операторы таких групп должны последовательно генерировать весь спектр элементов и расположить их по соответствующим мультиплетам (периодам) Периодической системы [14].

Периодический закон Д.И. Менделеева

На заседании Русского химического общества 18 (6) марта 1869 г. от имени Д.И. Менделеева выступил Н.А. Меншуткин с докладом «Соотношение свойств с атомным весом элементов» [15]. Д.И. Менделеев формулировал свойства элементов следующим образом: «...если все элементы расположить в порядке по величине их атомного веса, то получится периодическое повторение свойств. Это выражается законом периодичности: «свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости (или, выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию) от величины атомных весов элементов» [16]. В этом же году Д.И. Менделеевым была предложена система классификации элементов в виде короткой формы, в которой известные в то время элементы располагались по 9-ти группам (0, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII) и 12 рядам. Эти результаты являются выдающимся событием в науке о свойствах веществ. На основе результатов исследований многих ученых, особенно Н. Бора и А. Зоммерфельда [17, 18], сегодня периодический закон формулируется следующим образом: «...периодическая зависимость свойств элементов определяется числом положительных зарядов ядра атома или же числом электронов в свободном атоме». Первая попытка классификации химических элементов с помощью музыкального «закона октав» (кратность 7) была предпринята в 1863–1865 гг. английским ученым Ньюлэндсом Д.А. В 1869 г., как уже отмечалось выше, опубликован доклад «Соотношение свойств с атомным весом элементов» и предложена система классификации химических элементов в виде Периодической системы короткой формы российским ученым Менделеевым Д.И. В 1870 г. опубликована работа немецкого ученого Мейера Ю.Л., содержащая результаты, близкие к результатам Д.И. Менделеева. В 1913 г. английский ученый Мозли открыл следующий закон:

$$(v = (3/4)R_0(Z - a)^2 = R_0(Z - a)^2(1/1^2 - 1/2^2)),$$

где v – частота, R_0 – постоянная Ридберга, a – константа экранирования, ($a \approx 1$ для всех элементов).

Этим законом была установлена однозначная связь между значениями квадратного корня из частоты v K_α -спектральных линий и номерами элементов Z в Периодической системе.

Термин «периодическая зависимость» с математической точки зрения (или по Д.И. Менделееву – «...выражаясь алгебраически, образуют периодическую функцию...») требует пояснений. В математике к периодическим функциям относятся функции $f(x)$, значения которых не изменяются при добавлении к аргументу определенного, но не равного нулю, числа – периода функции T . При любом $x \in X \subset \mathbb{R}$ (или $X \subset \mathbb{C}$) числа $x \pm T$ также принадлежат множеству X и выполняется равенство $f(x \pm T) = f(x)$. Числа $\pm nT$, где n – натуральное число, также являются периодом функции $f(x)$. Периодическую функцию можно представить в виде

ряда Фурье: $\sum_{k=0}^{\infty} (a_k \cos \frac{2k\pi}{T} x + b_k \sin \frac{2k\pi}{T} x)$. Для тригонометрических рядов коэффициенты

определяются по формулам Эйлера–Фурье через $f(x)$. С этих позиций математические условия, определяющие периодические функции, применительно к расположению элементов в Периодической системе не выполняются, и попытки описать свойства элементов с использованием периодических функций не имели успеха. Не удалось это сделать и с использованием так называемых почти периодических функций, например, функции $\cos x + \cos x\sqrt{2}$, для которой периоды являются несоизмеримыми, и которым можно сопоставить ряд Фурье: $f(x) \sim \sum_n e^{i\lambda_n x}$, где $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – любая последовательность

действительных чисел \mathbb{R}_n , $\mathbb{R}_n = M\{f(x)e^{-i\lambda_n x}\}$, при этом M определяется равенством

Парьеваля: $M\{|f(x)|^2\} = \sum_{n=1}^{\infty} |\mathbb{R}_n|^2$, или теоремой единства: $M\{|f(x)e^{-i\lambda_n x}\} = 0$ [19].

Группы симметрии и используемая терминология

В разное время и при решении различных задач в науке успешно применялись широко известные сегодня группы симметрии, а именно, группа вращений, группа Галилея, группа Лоренца и группа Пуанкаре. С использованием этих групп получили объяснения фундаментальные законы природы.

Непрерывная группа преобразований пространства с фиксированным центром вращений, которая оставляет без изменений расстояния между двумя произвольными точками и углы между произвольными векторами, известна как группа вращений. Ее обозначают как $O(n)$, где n – размерность пространства. Инвариантность относительно группы вращений привела к установлению закона сохранения углового момента J [20]. Перспективными для описания свойств различных объектов являются группы вращений с $n > 3$, например, группа $O(4)$ позволяет определять состояния атома водорода [21].

Группой Галилея называют группу неоднородных преобразований, которая образуется из группы преобразований добавлением в трехмерном пространстве смещений начала координат и начала отсчета времени. На этих подходах в XVII веке сформулирован основной принцип классической механики – инвариантность законов механического движения относительно замены инерционных систем отсчетов (принцип относительности Галилея, который выполняется при скоростях $v \ll c$, c – скорость света [20]).

Обобщения на электромагнитные явления при скоростях, близких к скорости света c , являются основой специальной теории относительности. В этом случае системы отсчета связаны между собой преобразованиями Лоренца. Относительно преобразований Лоренца инвариантны релятивистские уравнения механики и уравнения электродинамики. Группа Лоренца – это группа вещественных линейных однородных преобразований 4 векторов $\{x = x^\mu = (x^0, x^1, x^2, x^3)\}$ пространства Минковского M_4 . Она описывает симметрию пространства–времени без учета гравитации. Относительно преобразований Лоренца инвариантны все физические законы, кроме законов гравитации (принцип относительности Эйнштейна). Инвариантность действия относительно преобразований группы Лоренца отражает изотропность пространства–времени и обуславливает сохранение 4-тензора момента. Группа Лоренца является подгруппой группы Пуанкаре [22].

Группа Пуанкаре – это группа всех вещественных преобразований 4-векторов пространства Минковского вида $x^\mu = \Lambda^\mu_\nu x^\nu + a^\mu$, где Λ – преобразование из группы Лоренца, a^μ – 4-вектор трансляции. Эта группа и ее компоненты позволяют с использованием неприводимого унитарного представления описывать свойства частиц, а именно, значения массы m , спина s и знака энергии при $m^2 > 0$. Представления об однородности и изотропии пространства–времени приводят к тому, что для любой замкнутой системы действие должно быть инвариантно относительно преобразований группы Пуанкаре. Это с учетом теоремы Нётер приводит к существованию 10 фундаментальных сохраняющихся величин: энергии, 3-х компонент импульса и 6-ти компонент 4-момента [23].

Атомы и электроны, описание их состояний в квантовой механике

Наименьшими структурными единицами веществ являются их атомы. В квантовой механике при определении состояний атома используются дискретные значения 4-х физических величин: энергии E , орбитального момента M_l , проекции M_{l_z} орбитального момента M_l на произвольное направление Z , проекции M_{s_z} спинного момента M_s на произвольное направление Z . Электроны в атоме расположены на уровнях, подуровнях и орбиталях. Уровень – это пространство атома, в котором находятся электроны с одинаковыми квантовыми числами n . Внутри уровня электроны располагаются на подуровнях (подслоях) и имеют определенные значения n и l . Атомная орбиталь – это пространство внутри подуровня, занятое электронами с определенными значениями квантовых чисел n , l и m_l . Атомная орбиталь описывается одноэлектронной волновой функцией, которую определяют при решении уравнения Шрёдингера. Расположение электронов в атоме носит сложный характер и описывается с использованием квантовых чисел определенными правилами

(закономерностями). Именно эти закономерности позволили объяснить свойства элементов и представить их в виде различных таблиц [16–18, 24].

Основные закономерности, определяющие строение и свойства материи

Луи де Бройлю принадлежит гипотеза о волновых свойствах материальных частиц (волны де Бройля или волны материи). Положения о корпускулярно-волновом дуализме материи сформулированы Луи де Бройлем в виде: $\lambda = h/mv$ (λ – длина волны тела с массой m и скоростью v). Волновые свойства могут наблюдаться лишь у микрообъектов, имеющих массы порядка массы атома и электрона [18, 24, 25].

В. Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности в виде: $\Delta(mv_x) \times \Delta x > \hbar/2\pi$ или $\Delta(mv_x) \times \Delta x > \hbar/(2\pi m)$ (v_x – скорость частицы с массой m и координатой x вдоль оси X , Δ – погрешность определения, т.е. неопределенность). Согласно принципу неопределенности, нельзя одновременно сколь угодно точно указать положение, например, x и скорость (v_x) частицы по координате X [26].

Согласно правилу Паули, два электрона в атоме не могут иметь четыре одинаковых квантовых числа. Электроны должны отличаться один от другого по меньшей мере одним квантовым числом, т.е. на орбитали может содержаться не более двух электронов, на подуровне – не более $2(2l+1)$ электронов, на уровне – не более $2n^2$ электронов, при этом волновая функция электрона является двухкомпонентной: $\Psi = (r, t) = \begin{pmatrix} f_1(r, t) \\ f_2(r, t) \end{pmatrix}$ и называется

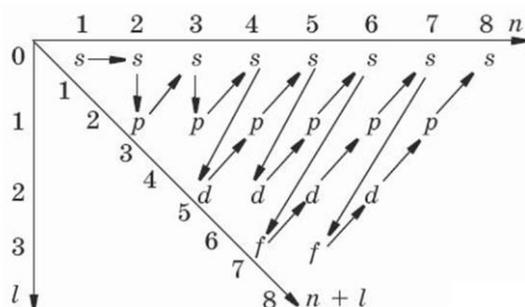
спинором. Согласно правилу Паули при значениях квантовых чисел $n = 1, l = 0, m_l = 0, s = \pm 1/2$ известно, что в K -оболочке могут разместиться только 1 – 2 электрона, в L -оболочке – 3–10 электронов (два электрона с $l = 0$ и различными значениями спина и 6 электронов с $l = 1, m_l = -1, 0, 1$ и различными значениями спина). В M -оболочке могут разместиться 11–18 электронов (2 электрона с $l = 0, m_l = 0, S = \pm 1/2$, 6 электронов с $l = 1, m_l = -1, 0, 1, S = \pm 1/2$, 10 электронов с $l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2, s = \pm 1/2$), в N -оболочке – 19–36, в O -оболочке – 37–54, в P -оболочке – 55–86, в G -оболочке 87–104 электрона. Во втором коротком периоде M -оболочку имеют элементы от Na до Ag. Для следующих 10 элементов порядок заполнения M -оболочки нарушается и электроны в K и Ca начинают заполнять N -оболочку, затем от Sc до Zn продолжает заполняться M -оболочка. После чего продолжается до Kr ($Z = 36$) заполнение N -оболочки. В N -оболочке и других оболочках также нарушается порядок заполнения их электронами [17, 18, 27–30].

В соответствии с правилом Маделунга–Клечковского электронные подуровни заполняются в порядке увеличения суммы квантовых чисел ($n+l$). В случае одинаковой суммы ($n+l$) заполнение подуровней происходит в порядке увеличения главного квантового числа n , при этом порядок заполнения имеет вид: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, 8s, \dots$ [28, 29]. Например, для элементов меди, брома и циркония (атомные номера Z соответственно 29, 35 и 40) электронные формулы записывают либо в виде заполнения подуровней, либо приводится количество электронов на уровнях:

- Cu ($Z = 29$) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; либо – 2) 8) 18) 1;
- Br ($Z = 35$) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$; либо – 2) 8) 18) 7;
- Zr ($Z = 40$) – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^8 4d^2$; либо – 2) 8) 18) 10) 2.

Электронные конфигурации ряда атомов отличаются от определенных по правилу Маделунга–Клечковского. Так, по этому правилу для Cu должно быть: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6, 4p^1$, а фактически имеем: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$. Электронные конфигурации атомов можно записать по уровням, подуровням, орбиталиям. Например, электронная формула P ($Z = 15$) может быть записана:

- а) по уровням, как – 2) 8) 5);
- б) по подуровням, как – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$;
- в) по орбиталиям, как – 2 2 2 2 2 2 1.



Графическая форма, поясняющая правило Маделунга-Клечковского

Правило Хунда (Гунда) определяет порядок заполнения орбиталей определённого подслоя и формулируется следующим образом: суммарное значение спинового квантового числа электронов данного подслоя должно быть максимальным. Согласно правилу Хунда наименьшей энергией обладают состояния многоэлектронной системы заданной конфигурации с наибольшим возможным значением полного спина и наибольшим возможным при заданном полном спине значением полного орбитального момента [30].

Заключение

При всей своей научной значимости открытый Д.И. Менделеевым периодический закон в течение более 100 лет заставляет исследователей искать глубинную сущность, физическую и математическую интерпретацию фундаментальных закономерностей, определяющих свойства элементов и позволивших установить их классификацию в виде Периодической системы. Сегодня известно много разновидностей представления Периодической системы, среди которых наиболее употребляемыми являются короткие и длинные формы, а также Периодическая система по Бору и Томсену. Первым подтверждением неизвестных элементов, помещенных Д.И. Менделеевым в Периодическую систему, было открытие в 1875 г. П. Лекоком де Буободраном галлия, свойства которого и место в Периодической системе под названием экаалюминий предсказал Д.И. Менделеев.

Поиску групп симметрии, описывающих Периодическую систему, посвящен ряд работ, в их числе [5–14]. В монографии А.И. Фета [14] групповые методы с использованием различных групп симметрии вводятся по мере необходимости и на основе конкретного физического материала. При этом G_3 обозначена как $SO(3)_C$, индекс C указывает на химическое применение подгруппы G_3 . В результате построена с использованием средних значений атомных весов Периодическая система, для чего потребовалось ввести новые квантовые числа $(\nu, \delta, \lambda, \iota, \varkappa)$ и построить на их основе новое, отличающееся от правила Маделунга – Клечковского, лексикографическое правило формирования электронных конфигураций атомов химических элементов.

В работах [6–9] группа $SO(4,2)$ считается наиболее приемлемой группой симметрии для описания Периодической системы. Группа $SO(4,2)$ или конформная группа (группа конформных сохраняющих углы) преобразований пространства Минковского) – это 15-параметрическая группа непрерывных ортогональных преобразований с детерминантом, равным единице, оставляющих инвариантными «квадраты расстояния» в шестимерном пространстве: $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 - x_5^2 - x_6^2$. Необходимо отметить, что эта же группа $SO(4,2)$ является группой динамической симметрии изовалентных водороду квантовых систем [11–13]. В работе [14] отмечено, что эта группа введена в физику в 1937 г. Дираком, но для других целей. Определение динамической группы симметрии для конкретной задачи эквивалентно решению таких уравнений как уравнения Шредингера, Дирака, Клейна–Гордона и, с другой стороны, позволяет использовать теорию представлений групп Ли для определения матричных элементов операторов физических величин. В работах [11–13, 31–33] содержится анализ, раскрывающий критерии совпадения группы симметрии Периодической системы и группы динамической симметрии изовалентных водороду квантовых систем.

GROUP CLASSIFICATION OF THE ELEMENTS AND D.I. MENDELEEV'S PERIODIC LAW

A.L. GOURSKI, L.I. HURSKI

Abstract

The results of discovery of the periodic law by D.I. Mendeleev and the current wording of the periodic dependence of the properties of chemical elements are presented. It is noted that in mathematics, one relate to the periodic functions those which values do not change by addition of the definite but not equal to zero number to the argument. Some examples of using the symmetry groups in the science, as well as the methods of representation of atomic and electron states in quantum mechanics based on the regularities defining the structure and properties of matter are given.

Список литературы

1. Бурбаки Н. Группы и алгебры Ли. М., 1972.
2. Gell-Mann M. The Eightfold Way: A Theory of Strong Interaction Symmetry. Report No. CTSL-20. California Institute of Technology. March 15, 1961.
3. Néeman Y. // Nucl. Phys. 1961. Vol. 26, № 2. P. 222–229.
4. Gell-Mann M. // Phys. Rev. 1962. Vol. 125, № 3. P. 1067–1084.
5. Румер Ю.Б., Фет А.И. // Теоретическая и математическая физика. 1971. Т. 9, № 2. С. 203–210.
6. Конопельченко Б.Г. Группа $SO(2, 4) + R$ и таблица Менделеева. Новосибирск, 1972.
7. Novaro O.A., Barrondo M. // J. Phys., B. 1972. Vol. 5, № 6. P. 1104–1110.
8. Фет А.И. Группы симметрии химических элементов. – В кн. Математическое моделирование в биологии и химии: новые подходы. Новосибирск, 1992. С. 118–203.
9. Zhuravkin G.V., Hefferlin R. Symmetry principles for periodic systems of molecules. JR-PHYS-SC / SP-BU 1 (Joint Report №1 of the Physics Departments Southern College, Collegedate, USA, St. Petersburg University, St. Peterburg, Russia). St. Peterburg, 1994.
10. Гурский Л.И., Комаров Л.И. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41, №4. С. 49–52.
11. Гурский Л.И., Комаров Л.И., Солодухин А.М. // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. № 2. 1998. С. 58–65.
12. Gurskii L.I., Komarov L.I., Solodukhin A.M. // International Journal of Quantum Chemistry. 1999. Vol. 72. P. 499–508.
13. Гурский Л.И. // Вестн. Фонда фундаментальных исследований. 2004. № 3 (29), С. 61–79.
14. Фет А.И. Группы симметрии химических элементов. Новосибирск, 2010.
15. Менишуткин Н.А. // Журнал Русского химического общества. 1969. Т. 1. С. 60–77.
16. Менделеев Д.И. Основы химии. Т. 2, изд. 13. М., 1947.
17. Bohr N. Atomic Theory and the Description of Nature. Cambridge, 1934.
18. Зоммерфельд А. Строение атомов и спектры. М., 1956.
19. Левитан Б.М. Почти периодические функции. М., 1953.
20. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. Применение теории групп в квантовой механике. М., 1967.
21. Фок В.А. Теория пространства, времени и тяготения. М., 1961.
22. Федоров Ф.И. Группа Лоренца. М., 1979.
23. Эллиот Дж., Добер П. Симметрия в физике. Т. 1, Т. 2. М., 1983.
24. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 1962.
25. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики. М., 1985.
26. Гейзенберг В. Избранные труды. М., 2001.
27. Паули В. Волновая механика. М., 1947.
28. Маделунг Э. Математический аппарат физики. М., 1960.
29. Клечковский В.М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+1)$ -групп. М., 1968.
30. М. Борн, Атомная физика. М., 1967.
31. Малкин И.А., Манько В.И. Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем. М., 1979.
32. Комаров Л.И., Романова Т.С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1982. № 2. С. 98–103.
33. Komarov L.I., Romanova T.S. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1985. Vol. 18. P. 859–865.