

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И РЕДКИЕ ЗЕМЛИ
ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА: ФИЛОСОФСКИЙ ВЗГЛЯД**

Великий Периодический закон был открыт профессором общей химии Петербургского технологического института Д.И. Менделеевым в новогодние каникулы и издан 17 февраля (1 марта) 1869 года, ровно 150 лет назад [1]. Значение его для современной науки трудно переоценить.

Несмотря на то, что закон вначале представлял собой простое эмпирическое правило, выведенное на основе сопоставления свойств различных химических элементов, и догадках об их истинном химическом весе, в дальнейшем он получил фундаментальное обоснование в рамках квантовой теории, гармонично войдя в основы новой науки.

Замечательным свойством любых фундаментальных законов и теорий, наряду с наглядностью интерпретации физических объектов и явлений, являются их предсказательные возможности. Следствия из Периодического закона продолжают работать и по сей день, позволяя открывать новые элементы и уточнять свойства известных веществ.

Если кратко коснуться истории, то Периодический закон, конечно, возник не на пустом месте. От теории первоэлементов Фалеса Милетского, Анаксимена, Гераклита, Ксенофана и Эмпедокла к атомистической системе Левкиппа и Демокрита Абдерского двигалась философская мысль древних греков [2]. В дальнейшем Аристотель возвращается к теории первоэлементов, систематизируя всю материю по принципам наличия тепла, холода, сухости и влажности. Возникает алхимия, которая на протяжении более чем 12 веков занимает умы ученых мужей. Даже Исаак Ньютон большую часть своего времени отдавал алхимическим опытам.

Только в 1661 году англо-ирландский натурфилософ Роберт Бойль развенчал алхимию, опубликовав сочинение «The Sceptical Chymist» (<http://www.gutenberg.org/ebooks/22914>) и другие, в которых объяснил физические и химические изменения веществ соединением и разъединением атомов, отрицая существование алхимических первоэлементов.

В 1789 году, спустя более ста лет после работ Бойля, на основании анализа собственных многочисленных опытов и дискуссий с другими учеными, французский химик Антуан Лоран Лавуазье издаёт «Начальный учебник химии», где, наряду с окончательным развенчиванием теории флогистона, составляет первый список химических элементов. Он разделяет соединения по их отношению к кислороду, как основному окислителю, на окиси, кислоты и соли, а также приводит список из 35 простых веществ. Но из них только 23 после были признаны химическими элементами.

Многие ученые, в том числе и Михаил Васильевич Ломоносов, начинают заниматься поиском новых веществ и описанием их свойств. Выводится закон сохранения массы и энергии. Во второй половине XIX века классификацией химических элементов, которых насчитывалось несколько десятков, занимались несколько известных химиков. В частности, немецкий химик Юлиус Лотар Мейер в 1864 году предложил учитывать валентность веществ по водороду. Англичанину Джону Ньюлендсу приходит в голову идея о том, что если расположить элементы в порядке возрастания атомного веса, то свойства веществ повторяются с кратностью восемь, как звуки в музыке. В 1865 году он публикует таблицу элементов в виде «закона октав», в которой периодичность свойств соблюдалась лишь у 17 первых элементов.

И только через четыре года Д.И. Менделееву открылось общее видение Периодического Закона. Он предположил, что свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов (химическая активность) находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов. В настоящее время Периодический закон формулируется как «Свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов (их порядкового номера)».

Соответственно закону Менделеев строит таблицу, где химическому элементу соответствует порядковый номер. Замечательным был тот факт, что некоторые места в таблице оказались незаполненными, что впоследствии привело к открытию новых элементов с заранее известными свойствами. В марте 1869 г. Менделеев сообщает Русскому химическому обществу об открытом им законе, публикуя "Соотношение свойств с атомным весом элементов", где замечает, что величина атомного веса определяет характер элемента, тогда как величина частицы определяет свойства сложного тела.

Пользуясь своим законом, Менделеев предсказал и подробно описал свойства некоторых еще не известных элементов. Дальнейшие открытия химических элементов подтвердили правильность предсказаний Менделеева и поставили имя великого учёного на первое место в истории не только химии, но и всего естествознания. Менделеевым предсказано существование одиннадцати химических элементов, в том числе и таких, как полоний, радий, протактиний.

Периодический закон значительно опередил время, в которое был создан, поскольку о строении, структуре материи тогда известно было очень мало, и квантовая механика только зарождалась. Понимание связи свойств веществ с его дискретным строением и вероятностным взаимодействием на микроуровне произойдёт позже. Только в 1900 году Макс Планк объясняет неравномерность излучения черного тела квантами, связывая их энергию с частотой волны. Альберт Эйнштейн подхватывает эту идею, активно участвуя в рождении квантовой механики, обобщая принципы движения на электромагнитные волны в

специальной теории относительности (СТО, 1905), а релятивизм гравитации – в общей (ОТО, 1915-1930). В 1918 году экспериментальное подтверждение ОТО ознаменовало третью научную революцию. Усилиями Бройля, Паули, Шредингера и Дирака полностью формируется квантовая механика, знаменуя возникновение новой неклассической квантово-релятивистской картины мира. Мир становится относительным, включая пространство-время, и даже материю, переходящую в энергию [3]. Открытия молекулярной структуры ДНК и генома, лежащего в основе жизни, дополняют описание природы.

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль предположил, что если волны в некоторых обстоятельствах ведут себя как частицы, то и частицы, например, электрон, в некоторых обстоятельствах могут вести себя как волны. Таким образом, всякая движущаяся элементарная частица порождает волну, длина которой λ обратно пропорциональна импульсу движения p с коэффициентом h , постоянной Планка. Так весь мир на микроуровне стал дуальным, корпускулярно-волновым.

Другое отличие микромира от макроскопических объектов выражается принципом неопределенности В. Гейзенбергом (немецким физиком), согласно которому произведение отклонений измерения координаты и импульса частицы не может быть меньше постоянной Планка. Таким образом, стало невозможно одновременно точно измерять координаты и скорость частицы.

Вместо точного местоположения и скорости тела в любой момент времени, как в классической физике, квантовая механика предлагает вероятностное описание микрообъектов. В ней изначально вводится представление о вероятностном поведении частицы путем задания некоторой волновой функции, характеризующей вероятность местонахождения.

Такой способ описания микрообъектов предложен в 1926 г. Эрвином Шредингером. До него экспериментальные данные хорошо описывались т.н. «матричной» механикой, предложенной Гейзенбергом, Борном и Иорданом. Шредингер показал математическую эквивалентность волновой и матричной механики, после чего такое описание стало называться квантовой механикой.

Таким образом, современное квантово-механическое описание атома представляет собой дискретный набор уровней энергии, определяемых решением стационарного уравнения Шредингера. Квадрат модуля волновой функции интерпретируется как плотность вероятности нахождения электрона в определенной точке. Области наиболее вероятного (95-99%) местоположения электрона называются орбиталями. Для атома водорода имеется точное аналитическое решение уравнения Шредингера, которое описывается четырьмя квантовыми числами, определяющими энергию (n), форму (l), ориентацию орбиталей электрона (m), и его магнитный момент (s).

Одной из проблем квантовой химии является решение уравнения Шредингера для систем, состоящей более чем из двух частиц. Даже нахождение двух электронов вокруг атомного ядра не позволяет получить аналитическое решение. Поэтому физики и химики для получения хотя бы приближенных решений применяют различные рода упрощения, широко используя именно Периодический закон Л.И. Менделеева.

Кроме того, что состояние электронов в сложном атоме описывается квантовыми числами, получаемыми из уравнения Шредингера, они подчиняются принципу Паули (о запрете одинаковых состояний) и правилам Хунда (максимума суммарного спина, или числа неспаренных электронов на каждом подуровне) и Клечковского (принципа наименьшей энергии).

Если рассмотреть таблицу Менделеева с позиции квантово-механических представлений (по квантовым числам, или орбиталям), то легко убедиться, что номер периода в таблице Менделеева соответствует главному квантовому числу верхнего уровня, на котором имеются электроны. Это представляется поразительным предвидением, поскольку Периодический закон появился на сто лет раньше квантовой механики [4].

Даже исключение из этой закономерности, - в третьем периоде всего восемь элементов, тогда как при $n=3$ максимальное количество электронов равно 18, объясняемая принципом минимума энергии, - в таблице отражено правильно, поскольку свойства переходных элементов во многом сходны, они проявляют химические и физические свойства металлов, поэтому Менделеев поместил их в побочные группы периодической системы. Еще сильнее «запаздывает» заполнение f -орбиталей, поэтому f -элементы выделены в два семейства – лантаноиды и актиноиды, химические свойства которых очень сходны. Применение их в современных технологиях растет.

Полностью и наполовину заполненные d - и f -подуровни обладают повышенной стабильностью, поэтому медь, серебро и золото в соединениях часто одновалентны, и Менделеев расположил их в первой побочной подгруппе. Цинк же, кадмий и ртуть чаще двухвалентны, поскольку у них полностью заполнен d -подуровень, и в таблице они помещены во вторую побочную подгруппу. Таким образом, таблица Менделеева не только хорошо согласуется с квантовой механикой, но и верно классифицирует аномальное в рамках квантовой механики заполнение электронных оболочек [4].

Д.И. Менделеевым создан удивительный инструмент, понять который до конца удалось только исходя из следствий квантово-механической теории. Предсказательная сила Периодического закона до сих пор позволяет рассчитывать электронную конфигурацию и свойства новых, еще не открытых элементов. Периодический закон, намного опередив своё время, благодаря личным качествам самого первооткрывателя, был признан его современниками, а в настоящее время является обобщением квантовой химии и ежегодно дополняется новыми данными.

В частности, редкоземельные элементы (их название связано с образованием веществами негорючих и нерастворимых осадков, земель, которые только в начале XIX века стали относить к оксидам металлов) всё чаще находят своё применение в современной технике и электронике. Богатое месторождение *редкоземельных минералов* открыто в п. Томтор Оймяконского района на северо-западе Якутии. В настоящее время там производится добыча 150-160 тыс. тонн руды в год, при переработке (в г. Краснокаменск Забайкальского края) дающих феррониобий (около 14 тыс. тонн) и оксиды редкоземельных металлов (около 16 тыс. тонн). Наиболее ценным РЗМ в руде представляется празеодим (Praseodymium, Pr⁵⁹).

Открытие празеодима тесно связано с открытием неодима [5]. В 1841 году лантановая «земля» была разделена химиком Мозандером на две составляющих, одну из них он назвал "лантана", а другую "дидимия" (от греч. - близнец). Однако в 1879 г. Лекок де Буабодран выделил из дидимии новую землю самарию, а три года спустя Ауэр фон Вельсбах разделил остаток еще на две земли, получив две группы соединений - соли, окрашенные в зеленый цвет и окисел бледно-зеленого цвета, и соли, окрашенные в цвета от розового до фиолетово-красного с окислом серо-синего цвета. Исходя из этого, Вельсбах сообщил об открытии им двух новых элементов - празеодима от греч. - светло-зеленый, как лук, и старого названия земли "дидимия". Таким образом, празеодим можно перевести как "светло-зеленый дидим". Элемент второй земли был назван неодимом.

Празеодим (дидим) применяется в связке с ниодимом для изготовления стекол для защитных очков, задерживающих ультрафиолетовые лучи, стекла с 4,3%-ной добавкой окиси неодима имеют выраженный александритовый эффект (различная окраска в зависимости от цвета освещения). Неодимовое стекло применяют в лазерной технике, поскольку ион Nd³⁺ смещает частоту лазера в инфракрасную область спектра. Это объясняется способностью к сильной люминесценции Nd и Pr за счет перехода электронов между f- и d- подуровнями, обуславливающего высокие поглощающие и излучающие свойства в ультрафиолетовой области спектра и выраженный диамагнетизм.

Но наиболее интересными для физики металлургии являются чистые ниодим и празеодим – они в два и более раз повышают прочность и жароустойчивость магниевых, алюминиевых и титановых сплавов. Таким образом, металл, а также покрытия с добавлением редкоземельных элементов становятся тугоплавкими и износостойкими, а также выдерживают резкие перепады температур за счет высокой растворимости и низкой скорости диффузии, образования интерметаллических соединений.

Нахождение лантаноидов в природе подчиняется правилу четности: содержание элементов с четными номерами в несколько раз больше, чем с нечетными. Однако если использовать магнитный сплав только с одним празеодимом, он в разы повышает его механические характеристики, жаро- и износостойкость. Однако в эпоху четвертой научно-технической революции, новых нано- и биотехнологий XXI века празеодим приобретает особое значение. Например, в сверхпроводниках, электротехнике и электронике.

Так, наночастицы из оксида празеодима в оболочке из проводящего полимера, нанесённые на пористый никель, обеспечили в полтора раза более высокую электропроводность и способность накапливать электричество после большего числа циклов заряда-разряда.

Использование никелида празеодима в качестве катода в перспективных топливных элементах, работающих при температуре 600°C позволило снизить его сопротивление в десять раз.

Радиоактивный изотоп празеодима Pr₁₄₂, излучающий электроны с малым количеством гамма-квантов, отличается от других медицинских изотопов небольшим периодом полураспада (19,12 часов) и отдачей 90% дозы за 2,68 суток. Для сравнения, иттрий It₉₀ имеет период полураспада 64 часа, а фосфор P₃₂ - 14 дней. При этом жесткое гамма излучение уносит лишь 3% энергии распада, что минимизирует вред соседним тканям, поскольку глубина проникновения основного β-излучения всего 3 см. Использование наночастиц оксида радиоактивного празеодима Pr₂O₃ позволяет сначала воздействовать на клетки опухоли радиацией, а следом самоуничтожиться превратившись в безвредный оксид неодима Pr₆O₁₁.

Но самым перспективным представляется использование празеодима в наноэлектронике. Имплантация отдельных ионов празеодима в нанокристалл иттрий-алюминиевого граната позволяет создать компактный излучатель ультрафиолетового излучения. При определенном уровне технологии возможно будет создание одноатомного излучателя, и если выполнить его в виде узора например, сетки, он позволит производить наноструктуры, а также воздействовать на живую материю. В первом случае ультрафиолет вызывает полимеризацию фоторезиста, а во втором может убивать бактерии.

Свойство внешнего поля изменять конфигурацию электронных облаков может быть использовано для создания светящихся зондов с целью изучения связи молекул, таких как ДНК.

Еще одна перспективная область применения празеодима — квантовые вычисления. Ядро этого элемента обладает спином, направление которого можно менять с помощью излучения, и такое состояние сохраняется десятки секунд. Информация о направлении ядерного спина в квантовых кубитах извлекают благодаря испускаемым при флюоресценции квантам света,. Взаимодействие празеодимовых кубитов на расстояниях десятков нанометров друг от друга позволяет реализовать новые конфигурации твердотельного квантового компьютера, - будущего современной наноэлектроники.

Таким образом, периодический закон Менделеева, с одной стороны, предопределяет успехи человеческой цивилизации в понимании Природы, в создании собственных, не уступающих ей в красоте и сложности творений, а с другой стороны, направляет человеческий разум по пути познания глубин материи,

где она теряет свои объективные очертания, становится квантовой вероятностью, вступает во взаимодействие с наблюдателем и заставляет его задуматься о философском смысле сосуществования множества миров.

Литература:

- [1] *Периодический закон*. [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/> (дата обращения 11.08.2019).
- [2] *Лепов В.В.* Когда один в поле воин (о роли личности ученого в истории). // *Союз писателей*, 2019. №2. С. 39-44.
- [3] *Лепов В.В.* Чернышевский, Толстой и Эйнштейн. Теория вдохновения. ЯГСХА, 2019.
- [4] *Кожедуб И.С.* Периодический закон Д.И. Менделеева с точки зрения квантовой механики. ГОУ «Эврика», Петропавловск-Камчатский. [Электронный ресурс]. URL: <https://project.1september.ru/works/571554.zip>. (дата обращения: 11.08.2019).
- [5] *Празеодим*. Praseodymium, Pr (59). [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/history/element/Pr.html>