

NĚKOLIK SLEPÝCH ULIČEK NA CESTĚ KE KVANTOVÉMU ATOMU

EVA MUCHOVÁ a PETR SLAVÍČEK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Petr.Slavicek@vscht.cz

Došlo 4.11.13, přijato 5.3.14.

Klíčová slova: Bohrov model atomu, kvantová teorie molekul, kvantová chemie, ionizace

Obsah

1. Úvod
2. Od Bohrova atomu k Bohrově molekule
3. Představy o atomech od nejstarších dob po Daltona
4. Vířivý model atomu
5. Neúspěšné modely atomu založené na elektronu
6. Chemické modely atomu: Van't Hoffův model a kubický model atomu
7. Závěr

1. Úvod

Člověk má na rukou deset prstů. Jedním z důsledků je i to, že 10ⁿ-tá výročí bývají považována za obzvláště významná. V roce 2013 jsme si tak připomněli 100. výročí kvantového atomu (letos si připomínáme výročí 101). Toto výročí se váže k publikaci práce „*On the constitution of atoms and molecules*“, jejímž autorem byl Niels Bohr¹. Bohr zde poprvé spojil Rutherfordův planetární model atomu s kvantovou teorií záření Maxe Plancka a Alberta Einsteina. Bohrova práce změnila běh fyziky a chemie ve dvacátém století, představující zásadní krok ke kvantové teorii a kvantové chemii.

V tomto textu bychom rádi, kromě připomenutí kulatého výročí, českého čtenáře stručně seznámili s dalším, dnes z velké části zapomenutým vývojem Bohrovy teorie a také s teoriemi atomu, které Bohrovu atomu předcházely. Představené atomové modely budou bez výjimky nesprávné nebo přinejmenším neúplné. Rozhodně ale nejsou postranní. Často byly fyzikálně a chemicky hluboce motivované a má proto význam se s nimi seznámit nikoliv jako s historickou kuriozitou, nýbrž jako se součástí intelektuálního dědictví naší civilizace.

2. Od Bohrova atomu k Bohrově molekule

Svou teorii atomů publikoval Bohr ve třech publikacích z léta a podzimu roku 1913 (cit.^{1–3}). Připomeňme si stručně, co bylo vlastním obsahem Bohrovy práce. Na začátku století bylo již z větší části známo emisní spektrum atomu vodíku, jehož diskrétní čáry splňovaly podmínku pro frekvenci ν :

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (1)$$

kde R je tzv. Rydbergova konstanta a n_i a n_j jsou celá čísla. Bohr předpokládal planetární uspořádání atomu, tedy lehký, záporně nabitý elektron obíhající kolem maličkého, přitom však těžkého, kladně nabitého atomového jádra. Aby vysvětlil čárové emisní spektrum vodíku, postuloval, že elektrony se mohou pohybovat pouze v určitých stacionárních drahách, které splňují *ad hoc* kvantovou podmínku:

$$2\pi r = \frac{nh}{m_e v} \quad (2)$$

kde m_e je hmotnost elektronu, n je celé číslo, h je Planckova konstanta a r je poloměr. Tuto podmínku můžeme interpretovat tak, že obvod kružnice, po které se elektron pohybuje, musí být roven celistvému násobku de Broglieových vlnových délek:

$$\lambda_B = \frac{h}{m_e v} \quad (3)$$

Předpokládal pak, byv osvětlen Planckovou kvantovou hypotézou a Einsteinovým vysvětlením fotoelektrického jevu, že atom může změnit svůj stav s energií E_i na stav s energií E_j vyzářením fotonu o energii $h\nu$. Přitom musí být zachována energie:

$$E_j - E_i = h\nu \quad (4)$$

Na základě těchto úvah byl Bohr schopen reprodukovat vztah (1), přičemž Rydbergova konstanta byla vyjádřena pomocí fundamentálních fyzikálních konstant jako:

$$\frac{2\pi^2 m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \quad (5)$$

kde e je elementární náboj a ϵ_0 je permitivita vakua.

Teorie atomu byla poměrně svižně přijata. Napomohla tomu nová spektroskopická měření ještě z roku 1913, která byla plně v souladu s teorií, stejně jako úspěch Bohrovy teorie pro vysvětlení emisního spektra iontu vodíkového typu He⁺ (cit.⁴). K překonání Bohrovy teorie sice došlo poměrně rychle, nicméně řada konceptů zůstává dodnes úhelným kamenem přírodovědné vzdělanosti. Stále

předpokládáme, že elektrony se v atomu (a molekulách) nachází ve stacionárních stavech, rezonanční podmínka (4) je základem veškeré spektroskopie a Bohrov atom je dodnes součástí středoškolských i vysokoškolských učebnic.

Bylo by ale chybou se domnívat, že Bohr usiloval o vytvoření teorie jednoelektronových atomů. Jeho ambice byly nepoměrně větší, snažil se vytvořit jednotnou teorii chemie založenou na fyzikálních principech, stát se „Newtonem chemie“. Jednoelektronovým atomům se věnuje pouze první práce, druhá práce z roku 1913 je zaměřena na atomy víceelektronové², třetí práce pak na molekuly³. Oba jeho pokusy jsou pozoruhodné a zaslouží si alespoň stručnou zmínku.

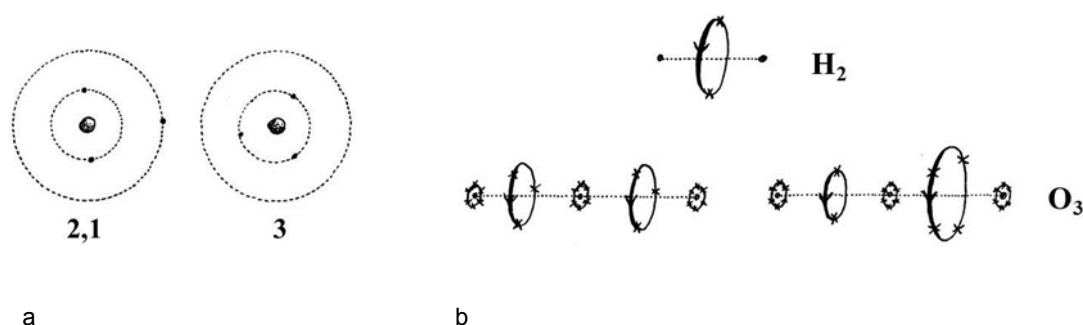
Původní Bohrova představa víceelektronových atomů by se dala označit jako „lívancový model“ („pancake model“). Elektrony se v něm pohybovaly v jedné rovině, v soustředných kružnicích kolem atomového jádra.

Vezměme si příklad atomu lithia (viz obr. 1a). Bohr uvažoval dvě možné konfigurace. V první z nich se dva elektrony pohybují na jedné kružnici (blíže atomovému jádru) a třetí elektron obsadí dráhu vzdálenější – model (2,1). V druhém modelu všechny tři elektrony obíhají v jediné dráze – model (3). Výpočty ukazovaly, že energie modelu (2,1) byla -218 eV, zatímco energie modelu (3) byla -240 eV. Model (3) by měl být stabilnější, což ovšem nesouhlasí se známými chemickými vlastnostmi lithia. Bohr se s problémem vyrovnal pragmaticky a prohlásil konfiguraci (2,1) za správnou, výpočtům navzdory. Z dnešního pohledu víme, že Bohrovy výpočty nebyly úplně špatné. Experimentální hodnota energie atomu lithia je $-203,49$ eV (cit.⁵), což není nesmyslně daleko od Bohrova výpočtu. Bohr ještě nemohl znát Pauliho vylučovací princip. Pokud bychom elektrony považovali za bosony (pro které neplatí vylučovací princip), lithium by skutečně mělo všechny tři elektrony v orbitalu 1s a energie takového systému by byla asi -230 eV.

Víceelektronovým atomům se Bohr věnoval intenzivně ve dvacátých letech. Opustil svůj lívancový model a vytvořil model nový, ve kterém se elektrony pohybovaly

ve trojrozměrných eliptických drahách charakterizovaných dvěma kvantovými čísly⁶. Novému Bohrovu modelu chyběla koncepční jednoduchost jeho modelu jednoelektronového. Spíše než na výpočtech byl založen na shromáždění velkého množství empirických informací, Bohr se tak řadil po bok Mendělejevův spíše než Newtonův. Přesto měl některé úspěchy. Dokázal kupříkladu předpovědět vlastnosti doposud neznámého prvku 72, nyní zvaného hafnium. Bohrova předpověď byla poté v jeho vlastním ústavu úspěšně potvrzena v roce 1923. Bohrova jistota šla tak daleko, že předpověděl i vlastnosti prvku 118 (prozatím zvaného ununoctium). Tento prvek, který byl objeven až v roce 2006, by se dle Bohra měl chovat jako vzácný plyn. Atomů ununoctia bylo zatím připraveno příliš málo, než aby se dalo usuzovat na jeho chemické vlastnosti. Bohrova předpověď je ale minimálně v souladu s podstatně modernějšími výpočty na úrovni relativistické kvantové chemie^{7,8}.

Niels Bohr by měl být správně pokládán také za otce kvantové chemie, neboť byl prvním, kdo provedl kvantitativní výpočty vlastností molekul. Náčrtek elektronové struktury několika molekul, jak si je představoval Bohr, je ukázán na obr. 1b. Elektrony se v molekulách stále pohybují po kružnicích, které jsou ale nyní umístěny v mezijaderné oblasti. Pro atom vodíku provedl dokonce kvantitativní výpočet disociační energie vazby, tj. odhadnul energii reakce $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$. Vypočítaná energie 264 kJ mol⁻¹ není příliš vzdálená od výsledku tehdejších nepřesnějších měření poskytujících disociační energii 351 kJ mol⁻¹.⁹ Souhlas s novějšími měřeními (disociační energie okolo 432 kJ mol⁻¹)¹⁰ je však horší. Podotkneme ale, že moderní, plně kvantové (byť přibližné) výpočty provedené na Hartreeho-Fockově úrovni poskytnou hodnotu disociační energie asi 350 kJ mol⁻¹! Niels Bohr se zabýval i dalšími molekulami, ale svým předpokladem, že voda či ozón jsou lineární molekuly, či svým závěrem, že ion H_3^+ neexistuje, neudělal na chemiky velký dojem.



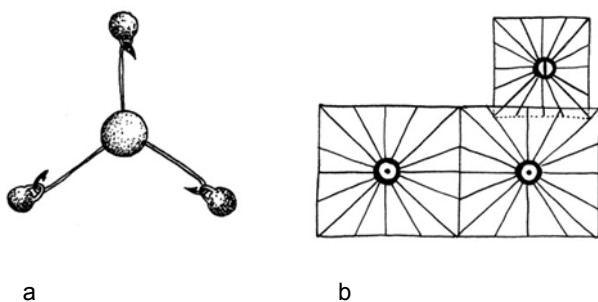
Obr. 1. **a) Bohrov atom lithia ve dvou konfiguracích:** dva elektrony se pohybují po jedné kružnici blíže atomovému jádru a třetí elektron je ve vzdálenější dráze – model (2,1), všechny tři elektrony se pohybují v jediné dráze nejbliže atomovému jádru – model (3); **b) Elektronová struktura molekul H_2 a O_3 , jak si je představoval Bohr.** V molekule vodíku je mezi dvěma jádry kružnice, po níž se pohybují dva elektrony. Molekulu ozonu uvažoval Bohr lineární, ve vazebné oblasti se pohybují elektrony ve dvou možných uspořádáních: 3 a 3 nebo 2 a 4

3. Představy o atomech od nejstarších dob po Daltona

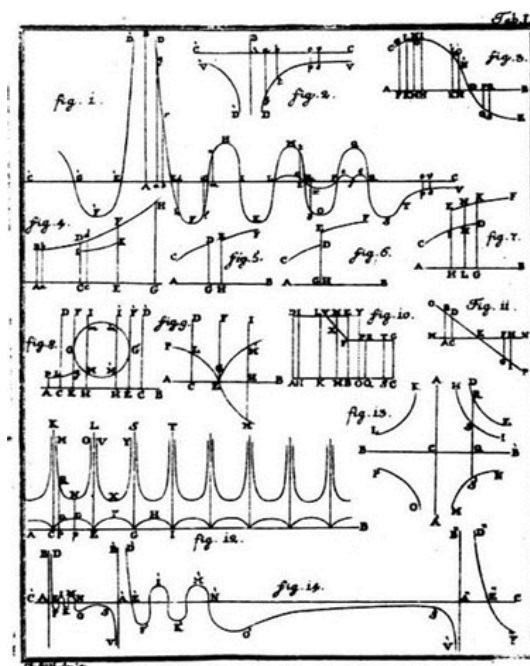
Struktura hmoty patřila k významným otázkám anticke spekulativní filozofie. Idea atomu jako nejmenší, dále nedělitelné části hmoty bývá spojována se jmény Leukippa z Milétu a jeho žáka Démokrita z Abdery, více ale byla tato představa zpolarizována díky Epikúrovi ze Samy a také díky Aristotelovi, který s atomickou představou polemizoval. Nedělitelnost atomu neznamenal nestrukturovanost. Předpokládalo se naopak, že tyto nejmenší částice hmoty nesou vlastnosti svých materiálů. Tak atomy železa si někteří myslitelé jako Epikúros představovali jako malé kuličky, které mají háčky upevňující je do formy pevných látek. Každý materiál měl přitom své vlastní atomy. Pro další vývoj vědy byla důležitá i idea čtyř elementů, která se objevila kolem roku 450 př. Kr. Můžeme v ní vidět zárodek dnešních „elementárních částic“, šlo totiž o jakési „elementárních materiály“: oheň, země, voda a vzduch, z nichž byly vytvářeny všechny další materiály.

S Aristotelem přešlo povědomí o čtyřech elementech a atomech i do evropského středověkého a novověkého myšlení. Atomický pohled tak byl latentně přítomen (ne nutně přijímán) v evropské „přírodní filozofii“ prakticky neustále. Tak René Descartes o atomech rozsáhle spekoval a přejal jejich představu coby kuliček s háčky (viz obr. 2a). Nedělitelnost atomu ovšem zavrhnul na teologickém základě, neboť nemožnost atom dále rozdělit by bylo nemístným omezením Boží autonomie. Pozoruhodný byl atomismus chorvatského Jezuity Rudjera Boškoviče¹¹, jehož nákresy závislosti energie dvou atomů na vzdálenosti (obr. 3) jsou předchůdcem ústředního konceptu současné teoretické chemie, hyperplochy potenciální energie.

Důležitý byl atomistický pohled Newtonův. V padesátých letech 17. století angličtí učenci Power, Towneley, Hooke a Boyle zjistili¹², že plyn se chová elasticky, tj. tlak



Obr. 2. a) Descartova představa atomu coby kuliček s háčky a očky; b) Daltonův model – stejné atomy se vzájemně odpuzují, rozdílné atomy jsou vzájemně prostupné. Atomy různého druhu mají různý objem



Obr. 3. Sily působící mezi atomy dle Rudjera Boškoviče. Publikováno v *Theoria Philosophiae Naturalis*, 1763

roste nepřímě úměrně s objemem (toto zjištění se nyní označuje jako Boyleův zákon). Tento zákon se dá vysvětlit díky existenci atomů dvojitým způsobem. Daniel Bernoulli tak učinil prostřednictvím kinetické teorie plynů (v téměř prázdném prostoru létají atomy plynu, jež narážejí na stěny). Isaak Newton naproti tomu ukázal, že k Boyleovu zákonu vede představa nepohybujících se částic, jež se na dálku odpuzují, se silou nepřímě úměrnou vzdálenosti^{13,14}.

Newtonovský (spíše než Newtonův¹⁵) atomistický pohled hluboce ovlivnil Johna Daltona, který bývá považován za otce moderního atomismu. Z pohledu Daltona představoval atom nejmenší nedělitelnou část hmoty, což na první pohled vylučuje jakoukoliv další diskuzi o jeho vnitřní struktuře. Dalton nicméně přesto musel vysvětlit, proč existují různé atomy, a čím se liší. Atomy Daltona byly atomy newtonovskými: představovaly zdroj sil, které působily na ostatní atomy. Dalton správně předpokládal, že rozdílné atomy mají rozdílnou hmotnost. Předpokládal dále, že díky vzájemnému odpuzování zabírají celý prostor nádoby, do které jsou umístěny. Jak v rámci těchto představ vysvětlit, že tlak plynu je pak dán součtem parciálních tlaků jednotlivých složek (dnes mluvíme o Daltonově zákonu)? Dalton musel předpokládat, že atomy stejného druhu se odpuzují, zatímco atomy rozdílné jsou vzájemně prostupné. To je v rámci newtonovského atomismu možné,

^a Newton sám netvrdil, že hmota je tvořena odpuzujícími se atomy, pouze upozornil, že je to možné.

pokud budeme u atomů různého druhu předpokládat různý objem (viz obr. 2b).

Šlo o pohled konzistentní, který však Daltona přinutil odmítnout Avogadrovu hypotézu (ve stejném objemu různých plynů musí mít dle Daltona plyny různý počet částic), musel odmítnout existenci dvouatomových molekul (stejně částice se totiž odpuzují) a na dlouhou dobu tak způsobil zmatek v chemii skrze nesprávné stanovení relativních molekulových hmotností¹⁵.

4. Vířivý model atomu

Jednou z nejpozoruhodnějších polozapomenutých teorií v historii je patrně teorie vortexového (vířivého) atomu^{16–18}. Ta svého času představovala velký příslib nejen pro oblast chemie. Na základě představy částic coby vírů ve světovém etheru byly provedeny pokusy třeba i o výklad gravitace. Ne nadarmo nazval přední historik vědy Helge Kragh svou stať o vířivém atomu podtitulem „Viktoriánská teorie všeho“¹⁷.

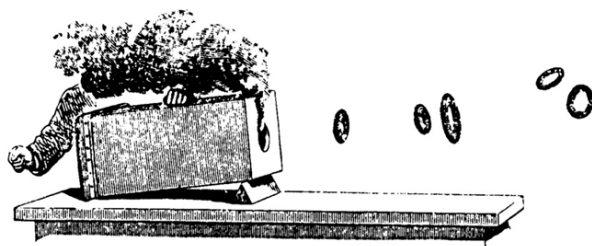
Pozorujeme-li vodní vír či pohyb tornáda, můžeme nabýt dojmu pohybu hmotné částice. Přitom jde o organizovaný pohyb tekutiny. Hermann Helmholtz v padesátých letech 19. století vířivé pohyby studoval a dospěl k závěru, že vír vytvořený v ideální neviskózní kapalině bude stabilní a trvalý. Není to překvapivé, část tekutiny v klidu v něm zůstane, neboť nedochází k přenosu energie s částí tekutiny v pohybu. Stabilitu vírů demonstroval půvabnými experimenty s kouřovými kroužky (obr. 4) skotský profesor Peter Tait¹⁹.

I když nejde o víry v ideální tekutině, přece jen byla stabilita těchto útvarů značná. Jedné z přednášek se zúčastnil i William Thomson, pozdější Lord Kelvin. Byl okamžitě uchvácen a začal rozvíjet teorii atomů coby vírů. V čem tyto atomy měly vířit? Pravděpodobně v etheru, ideální substanci, ve které se mělo šířit elektromagnetické pole.

Víry mají skutečně řadu podobností s atomy:

- vírů může existovat, podobně jako atomů celá řada,
- když se dva víry srazí, dojde k jejich odrazu,
- víry jsou nedělitelné (můžeme je přerýznout nožem, rychle se zase zacelí),
- při dostatečně vysokých energiích ale může dojít k „transmutacím“ na jiné prvky.

Víry také mohou mít vnitřní strukturu. V druhé polovině 19. století již byla známa čarová emisní spektra atomů, která byla považována za projev vnitřní struktury ato-

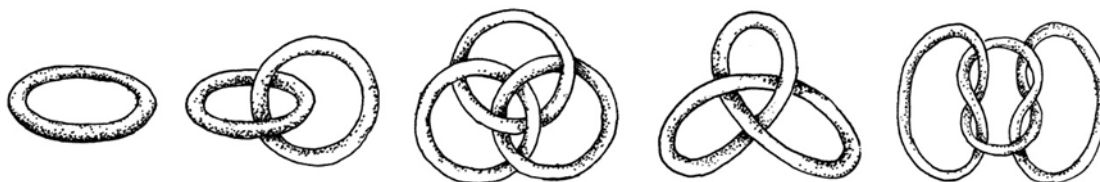


Obr. 4. Generátor kouřových kroužků Petera Taita. Převzato z cit.¹⁹

mů. Nebylo pak těžké si představit kupříkladu sodíkový atom jako dva propletené víry (obr. 5).

Představa vírů jako atomu vedla k některým problémům. Tak například bylo obtížné vysvětlit tlak plynu. Vír, který narazí na stěnu, se totiž neodrazí, ale rozplizne se podél stěny. W. Thomson si ale s použitím lehce umělých předpokladů dokázal s tímto problémem poradit²⁰. Jím odvozený zákon se sice poněkud odlišoval od Boylova zákona, což ale W. Thomsona spíše potěšilo, vždyť odchylky u reálných plynů byly v té době dobře známy. Vířivý atom byl použit i pro vysvětlení chemické vazby a otázky chemické valence. V roce 1883 Joseph John Thomson (pozdější objevitel elektronu, o kterém bude ještě řeč) začal studovat stabilitu propojených vírů²¹. Ukázal, že propojené víry sestavené z méně než šesti kroužků mohou být stabilní. Tyto soubory vírů (atomy) pak mohou interagovat s jinými víry za vytvoření chemické vazby. Magické číslo šest se zdálo být v souladu s tehdejšími pozorováními, že na jeden atom může být navázáno maximálně šest jiných atomů (to byl případ WCl_6). Thomsonova teorie valence byla vnitřně lehce nekonzistentní, bylo například těžké vysvětlit, jak je možné, že zároveň existují H_2O , NO a NH_3 , ale teorie vířivého atomu byla dosti flexibilní, aby umožnila existenci jednoho atomu ve více formách. Teorie byla vlastně poddajná až příliš, umožnila s použitím dodatečných předpokladů vysvětlit úplně cokoli. To zároveň způsobovalo její sterilitu a tak byla v 90. letech 19. století postupně opouštěna.

Teorie vířivého atomu po sobě přesto zanechala bohaté dědictví ve formě matematické teorie uzlů vyvíjené Taitem. Teorie vířivého atomu také dlouho před kvantovou teorií a teorií relativity pohlížela na částice pouze jako na formu existence energie. Ukazuje se navíc, že některé



Obr. 5. Příklady vířivých atomů

z myšlenek této teorie jsou vlastně dědečkem ještě dnes populární teorie strun.

5. Neúspěšné modely atomu založené na elektronu

V roce 1897 objevil J. J. Thomson elektron²². To byla v té době jediná známá elementární částice, takže teorie atomu si s touto částicí musela vystačit. O několik let později rozpracoval Thomson model atomu, který byl později se štiplavou ironií označen „plum pudding“ model²³. V pudíngovém modelu se elektron pohybuje v homogenní, kladně nabitě kouli (obr. 6a). Teorie neodpovídá na otázku, jakým způsobem se drží pohromadě ona kladná hmota, ale na podobný problém koneckonců narážíme i při otázce na stabilitu atomového jádra. Pudíngový model není schopen vysvětlit např. emisní spektrum vodíku. Nevede ale k nesmyslným předpovědím. Například ionizační energie pudíngového atomu vodíku je dána vztahem:

$$IE = \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \quad (6)$$

kde e je elementární náboj elektronu, ϵ_0 je permitivita vakua a a je poloměr kladně nabitě koule, ve které se elektrony pohybují. S použitím experimentální hodnoty ionizační energie (13,6 eV) získáme poloměr atomu vodíku 1,6 Å. Jednotka Ångström skutečně představuje typický rozměr molekuly. Rozměr atomu v rámci pudíngového modelu můžeme odhadnout také třeba na základě pozorování, že excitovaný atom emituje světlo ve viditelné či UV oblasti spektra. Jestliže rozkmitáme elektron ve směru osy x , bude tento elektron kmitat s úhlovou frekvencí ω splňující rovnici:

$$\omega^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{ma^3} \quad (7)$$

Po dosazení frekvence $4,7 \cdot 10^{15} \text{ rad s}^{-1}$ (odpovídající vlnové délce 400 nm) dostaneme poloměr atomu vodíku 2,25 Å, tedy opět dosti podobné číslo jako při odhadu výše. Podrobnější analýza ukazuje, že pudíngový atom je také stabilní vůči rozplynutí kladně nabitého pozadí: je výhodnější umístit elektron do kladně nabitého mraku, než nechat mrak rozplynout^{24,25}.

Thomson svou teorii atomu propracoval do nesmírných matematických detailů. Předpokládal, že uvnitř kladného pozadí se elektrony pohybují v soustředných kružnicích. Zde ale nastal první problém, tak typický pro modely

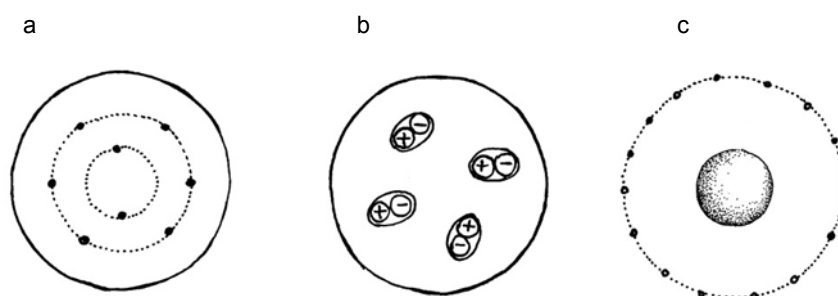
atomu založených na elektronu. Urychlená nabitá částice dle rovnic klasické elektrodynamiky ztrácí svou energii, pro elektron s nábojem e pohybující se po kruhové dráze o poloměru a s frekvencí ν by jeho energie měla klesat:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \nu^4}{ca^2} \quad (8)$$

což by atomu nedávalo příliš dlouhý život. Ukázalo se nicméně, že tyto radiační ztráty jsou výrazně nižší, pokud po daných drahách obíhá více než jeden elektron. To na první pohled vypadá neintuitivně, ale uvědomme si, že více elektronů vytváří v podstatě stacionární pole. Thomson původně předpokládal, že elektronů je v atomu velmi mnoho, řádově tisíce a tvoří skoro celou hmotu atomu. Velký počet elektronů automaticky zajišťoval elektrodynamickou stabilitu systému. Pudíngový atom může být nad určitou rychlostí oběhu stabilní také mechanicky, ale pouze pro méně než šest elektronů obíhajících po jedné dráze. Poté je třeba začít dráhu novou, resp. stabilizovat systém dalším nábojem ve středu kružnice. V pudíngovém modelu atomu se tak objevuje zárodek elektronových slupek a periodicity atomů^b. Thomson dokázal také vysvětlit tehdy novou radioaktivitu: obíhající elektrony přece jenom ztrácejí energii s malou, leč pozorovatelnou rychlostí. Jestliže se dostaneme pod kritickou hodnotu energie nutnou k udržení elektronů na dané dráze, atom se stane mechanicky nestabilní a vypudí elektron! Sám Thomson nicméně brzy poznává, že jeho atom má velké potíže. Analýzou rozsáhlého experimentálního materiálu o indexu lomu, rozptylu rentgenového záření v plynech či absorpce beta paprsků procházejících hmotou dochází k závěru, že počet elektronů musí být řádově srovnatelný s atomovou hmotností daného prvku, což jeho teorii značně komplikuje^{18,26}.

Jiný model atomu představil v roce 1903 na základě svých experimentů s rentgenovým zářením Philipp Lenard²⁷. Předpokládal, že atomy jsou tvořeny částicemi zvanými dynamidy, jež jsou složeny z kladného a záporného náboje (obr. 6b). Zářením či elektronem je možné z dynamidu uvolnit elektron. Atomová hmotnost je pak dána počtem dynamidů v atomu, takže atom vodíku představuje dynamid jeden atp. Tento model opět selhává ve vysvětlení vztahu pro emisní spektrum atomu vodíku. Lenard je znám mimo jiné jako nechvalně proslulý proponent tzv. Německé fyziky. K jeho spolupracovníkům v tomto směru patřil i jiný německý fyzik, Johannes Stark. Také ten přišel se svou teorií atomu, založenou na představě pozitivních částic, tzv. archionů, které jsou drženy pohromadě magnetickými interakcemi za asistence elektronů.

^b Slupkovité uspořádání částic předpokládal J. J. Thompson již ve své práci o vířivém atomu. Byl inspirován experimenty Alfreda Mayera z roku 1878, který našel slupkovité uspořádání při experimentech se zmagnetizovanými jehlami plovoucími ve vnějším magnetickém poli na vodní hladině.



Obr. 6. a) Thomsonův „pudingový“ model – elektrony se pohybují v kladně nabitě kouli; b) Lenardův model atomu, který je tvořen tzv. dynamidy; c) Nagaokův model – všechny elektrony obíhají velmi hmotné jádro po jedné dráze

Zajímavou teorii atomu navrhnul v roce 1904 japonský vědec Hantaro Nagaoka, mluvíme o modelu Saturnového prstence²⁸. James Clerk Maxwell ukázal již v roce 1856, že prstence Saturnu musí být složeny z malých satelitů pohybujících se po jedné dráze. Takovýto útvar je pak stabilní vůči malým poruchám. Nagaoka použil stejný model pro atom. Ten je dle něj tvořen těžkým atomovým jádrem o konečné velikosti a soustavou elektronů obíhajících po jedné dráze v konstantních úhlových intervalech. Takovýto útvar by dle výpočtů měl dokonce vést k čárovým spektrům podobným těm, jež byly pozorovány v atomech.

Nagaokův planetární model prakticky zmizel z obecného povědomí, kde jej nahradil velmi podobný model Rutherfordův. Ten byl však již založen na daleko přesvědčivějších argumentech vycházejících z analýzy jeho slavného rozptylového experimentu²⁹.

Neúspěšných, ale zajímavých modelů atomu se na počátku 20. století objevilo ještě několik, detailnější přehled lze nalézt např. v cit.¹⁸.

6. Chemické modely atomu: Van't Hoffův model a kubický model atomu

Pro většinu chemiků je dostatečným modelem atomu model plastový, se kterým se setkáváme v chemických stavebnicích. Atom (uhlíku) v něm má čtyři pacičky směřující do vrcholu tetraedru. Tyto pacičky můžeme nasadit pomocí hadiček na volné pacičky jiných atomů. Tuto představu atomů zavedl v roce 1874 Jacobus van't Hoff, čímž položil základy stereochemie. O povaze paciček v těchto modelech nemohl mít pochopitelně tušení. V dnešní době jsme zvyklí používat model tetraedrického uhlíku ke stavbě molekul s jednoduchou vazbou, van't Hoff šel ovšem dále a jeden jediný atom mu stačil k popisu vazby jedno-

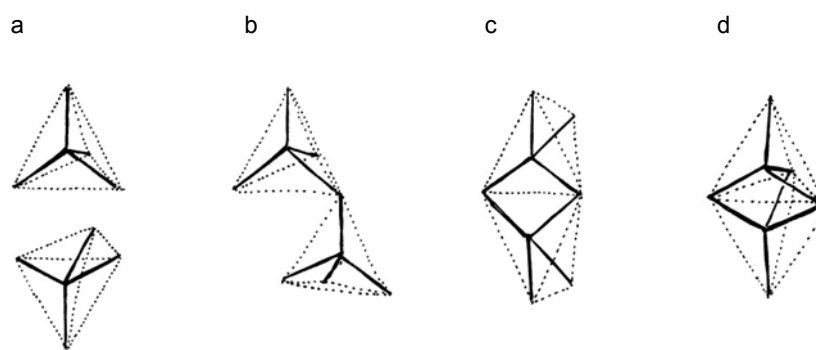
duché, dvojně i trojně (viz obr. 7). Dnes sice víme, že elektronová struktura dvojně vazby neodpovídá elektronové struktuře dvou vazeb jednoduchých, ale z pohledu geometrického bychom se nedopustili příliš velké chyby.

Chemikovi milý bude model atomu, který navrhl Gilbert Newton Lewis. Lewis na začátku 20. století začal ve svých přednáškách označovat elektrony okolo atomů tečkou (dodnes používané Lewisovy struktury). Uvědomil si, že prvky s určitým počtem elektronů jsou obzvláště stabilní: věc se mu jevila tak, že osm elektronů umístěných kolem atomového jádra tvoří jednu slupku a poté následuje výstavba slupky nové. Formuloval tak oktetové pravidlo: Ionty či atomy se zaplněnou slupkou o osmi elektronech jsou obzvláště stabilní. To jej vedlo k formulaci kubického modelu atomu, ve kterém elektrony obsazovaly vrcholy krychle^c (obr. 8a).

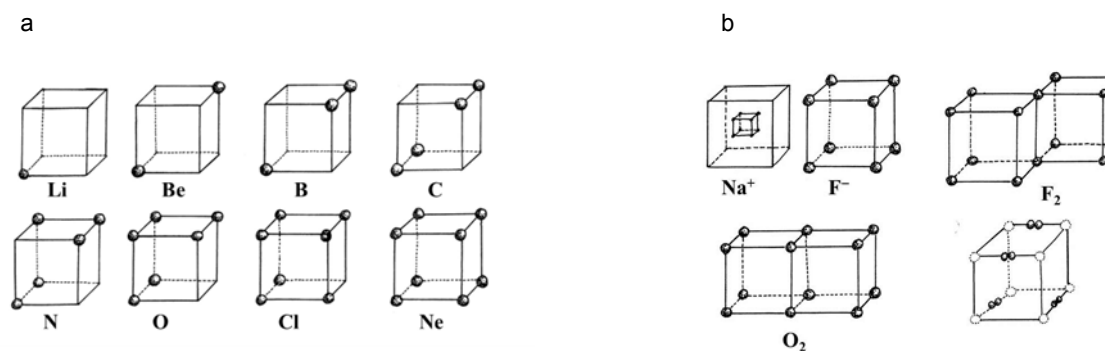
Stabilní oktetové struktury můžeme dosáhnout sdílením elektronů se sousedními atomy či jejich vypůjčením (viz obr. 8b). Lewis uvažoval sdílení jednoho až šest elektronů, což odpovídá vazbě jednoelektronové až trojně. Tento model byl posléze rozvíjen a zpopularizován neméně významným americkým chemikem, Irvingem Langmuirem. Mezi Lewisem a Langmuirem se dokonce rozvinul spor o prioritu³⁰. Na základě kubického modelu je snadné vysvětlit existenci jednoduché, dvojně a s trochou čarování i trojně vazby. Ve dvacátých letech byl kubický model mezi chemiky značně populární, dokladem může být i poměrně rozsáhlý výklad Lewisovy-Langmuirovy teorie v naší první učebnici fyzikální chemie od Jiřího Babrovského publikované v roce 1926 (cit.³¹).

Kubický atom byl statickým modelem, předpokládalo se, že elektrony jsou umístěny bez pohybu v rozích krychle. Takováto představa byla pro fyziky nepřijatelná. To platilo především pro Nielse Bohra, který kubický atom odmítal (ačkoliv se v chemických kruzích mluvílo o Rutherfordově-Bohrově-Lewisově-Langmuirově atomu).

^c Poznamenejme, že magického čísla 8 si povšiml již v roce 1904 předtím německý chemik Richard Abegg, Lewis také používal termín Abeggovo pravidlo.



Obr. 7. van't Hoffův model atomu; a) dva tetraedry představují přibližující se molekuly; b) model jednoduché vazby, tetraedry sdílejí jeden vrchol; c) model dvojné vazby, tetraedry sdílejí hranu; d) model trojné vazby, tetraedry sdílejí stěnu



Obr. 8. a) Lewisův kubický model atomu, elektrony obsazují postupně vrcholy krychle; b) Lewisova představa iontové (NaCl), jednoduché (F_2) a dvojné (O_2) vazby a konstrukt sloužící k popisu trojné vazby (elektrony jsou umístěny jako páry uprostřed hrany krychle)

Na druhou stranu dokázal Lewisův atom racionalizovat velkou řadu chemických pozorování, u kterých Bohrovův model naprosto selhával. Není proto asi překvapivé, že některé z prvků tohoto zapomenutého modelu (vazba jako sdílený elektronový pár, oktetové pravidlo) jsou dodnes kanonickými součástmi chemického myšlení.

7. Závěr

Před sto lety nebyla existence atomu mezi fyziky považována za zdaleka samozřejmou. Stále žili prominentní odpůrci atomové hypotézy, jako byl Wilhelm Ostwald (u nás první profesor fyzikální chemie František Wald). Až přes-

né měření Avogadrovy konstanty otupilo do značné míry ostří odporu³². I když to tak z dnešního pohledu nevypadá, otázka struktury atomu nepatřila k těm, které by fyziky a chemiky té doby nejvíce pálily. Bohrova teorie tuto situaci radikálně změnila a stala se základem revoluce, díky které atom a molekula přestaly být téměř okultním objektem chemiků. Chemie se i díky Bohrovi začala měnit v exaktní vědu i podle nejpřísnějších požadavků osvíceneckých myslitelů^d. Bohrova teorie byla z velké části nesprávná, ostatní teorie připomenuté v tomto textu byly pak nesprávné téměř úplně. Přesto měly velkou hodnotu. Často je totiž důležitější klást si správné otázky než na ně nalézt správné odpovědi. Domníváme se, že nesprávným a překonaným vědeckým teoriím by se měla ve výuce

^d Immanuel Kant ve svých *Metafyzických základech přírodní vědy* z roku 1786 argumentuje, že chemie nikdy nemůže být opravdovou vědou, neboť předmět jejího zkoumání nelze popsat matematickými metodami. V 19. století se takováto situace zdála dokonce žádoucí, například v roce 1830 Auguste Comte píše „Každý pokus zapojit matematiku ke studiu chemických otázek musí být považován za hluboce iracionální a odporující duchu chemie... měla-li by matematická analýza někdy hrát prominentní roli v chemii – úchylka našťestí téměř nemožná – vedlo by to k rychlé degeneraci této vědy.“

i mimo ní věnovat podstatně větší pozornost než dosud. Překonané teorie mohou být zdrojem inspirujících myšlenek, určitě však zdrojem zkušeností. Na závěr si proto připomeňme jeden z okřídlených výroků Otto von Bismarcka: „Nur ein Idiot glaubt, aus den eigenen Erfahrungen zu lernen.“^e

Autoři děkují za podporu GA ČR (projekt č. 13-34168S).

LITERATURA

- Bohr N.: *Philos. Mag.* 26, 1 (1913).
- Bohr N.: *Philos. Mag.* 26, 476 (1913).
- Bohr N.: *Philos. Mag.* 26, 857 (1913).
- Bohr N.: *Nature* 92, 231 (1913).
- Bunge C. F.: *Phys. Rev. A* 16, 2496 (1977).
- Holst H., Kramers H. A.: *The atom and the Bohr theory of its structure: an elementary presentation*. Gyl-dendal, 1923.
- Nash C. S.: *J. Phys. Chem. A* 109, 3493 (2005).
- Kullie O., Saue T.: *Chem. Phys.* 395, 54 (2012).
- Langmuir I.: *J. Am. Chem. Soc.* 37, 417 (1915).
- Sprecher D., Jungen C., Ubachs W., Merkt F.: *Faraday Discuss.* 150, 51 (2011).
- Smolka J.: *Čs. Čas. Fyz.* 61, 362 (2011).
- Cohen I. B.: *Nature* 204, 618 (1964).
- Brush S. G.: *Statistical physics and the atomic theory of matter: from Boyle and Newton to Landau and Ons-ager*. Princeton University Press, 1983.
- Newton I.: *The principia: mathematical principles of natural philosophy*. 1687.
- Lappert M. F., Murrell J. N.: *Dalton Trans.* 3811 (2003). doi:10.1039/B307622A.
- Silliman R. H.: *Isis* 1963, 54.
- Kragh H.: *Centaurus* 44, 32 (2002).
- Kragh H.: *Before Bohr: Theories of atomic structure 1850-1913*. RePoSS: Research Publications on Science Studies 10. Aarhus: Centre for Science Studies, University of Aarhus at <http://www.css.au.dk/reposs>.
- Tait P. G.: *Lectures on some recent advances in physical science*. Macmillan and Co. 1876.
- Thomson W.: *Proc. R. Soc. Edinb.* 6, 94 (1867).
- Thomson J. J.: *Treatise on the motion of vortex rings*. Macmillan and Co. 1883.
- Thomson J. J.: *Electrician* 39, 104–109 (1897).
- Thomson J. J.: *Philos. Mag.* 7, 237 (1904).
- Walton A. J.: *Phys. Educ.* 12, 326 (1977).
- Walton A. J.: *Phys. Educ.* 12, 370 (1977).
- Baily C.: *Early Atomic Models – From Mechanical to Quantum (1904-1913)*. 2012 at <http://arxiv.org/abs/1208.5262>.
- Lenard P.: *Ann. Phys.* 12, 714 (1903).
- Bryson B.: *A Short History of Nearly Everything*. Broadway Books 2004.
- Rutherford E.: *Philos. Mag.* 21, 669 (1911).
- Coffey P.: *Cathedrals of science: the personalities and rivalries that made modern chemistry*. Oxford University Press 2008.
- Baborovský J.: *Theoretická a fyzikální chemie, II. vydání*. Nákladem Československé společnosti chemické 1926.
- Slaviček P.: *Chem. Listy* 106, 1023 (2012).

E. Muchová and P. Slaviček (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Some Coul-de-sacs on the Way to Quantum Atom

In this review pre-quantum atom and molecular models are briefly described. First we focus on the Bohr theory of one-electron and many-electron atoms as well as on the Bohr molecular theory. Further we describe the concepts of Newton, vortex atom models and various electron models, including those formed solely in the chemistry field. We show that even the incorrect scientific theories are inherent parts of intellectual history.

^e Jenom idiot se učí z vlastních zkušeností.