Stavba atomu

1. RUTHERFORDŮV MODEL ATOMU

Skutečnostem, že existují subatomární částice - elektrony - se záporným elektrickým nábojem, že hmotnost elektronu je jen velmi malým zlomkem celkové hmotnosti atomu, a že prakticky veškerá hmotnost atomu je soustředěna ve velmi malé části jeho objemu, odpovídá model nukleárního atomu (planetární model atomu), který navrhl Rutherford roku 1911. Podle této představy je atom tvořen kladně nabitým nehybným jádrem, kolem něhož obíhají elektrony podobně, jako obíhají planety kolem Slunce. Okolí jádra, v němž se pohybují elektrony, se nazývá elektronová sféra. Exaktní matematické řešení je možné pouze pro soustavu dvou těles – jádro a jediný obíhající elektron. Takovou soustavou je nejen atom vodíku, ale také ion, který vznikne z jakéhokoliv atomu odstraněním všech až na jediný elektron z jeho elektronové sféry. Není bráno v úvahu působení žádných vnějších sil.

Atom, na který nepůsobí žádné vnější síly, se nazývá **izolovaný atom.** Je to představa, která nemůže být ve skutečnosti splněna, protože místo, ve kterém by nepůsobila vůbec žádná silová pole, by muselo být v nekonečné vzdálenosti od jakýchkoliv látkových těles. Silová pole působící na tělesa však běžně bývají natolik slabá, že jejich vliv není vůbec pozorovatelný, tedy jsou zanedbatelná.

Pohybuje-li se elektron po kruhové dráze, v jejímž středu je nehybné jádro, resp. pohybují-li se jádro a elektron po soustředných kružnicích, přičemž jejich spojnice stále prochází středem kružnic, je odstředivá síla F_o působící na elektron resp. na obě částice přesně kompenzována silou elektrostatickou F_{el} a silou gravitační F_g. Hodnotu každé z těchto sil označíme jako kladnou, působí-li na částici směrem od středu kružnice, po níž se částice pohybuje (tedy repulsní síly mají hodnoty kladné a atraktivní síly mají hodnoty záporné). Pak platí

$$F_o + F_{el} + F_g = 0 \tag{1}$$

Tuto rovnici můžeme upravit do tvaru

$$F_o + F_{el}\left(1 + \frac{F_g}{F_{el}}\right) = 0 \tag{2}$$

Pro elektrostatickou sílu platí

$$F_{el} = \frac{Q_\mathrm{e} Q_\mathrm{j}}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{3}$$

kde Q_e je náboj elektronu (záporný elementární náboj), Q_j je náboj jádra, ε_0 je permitivita vakua a r je vzdálenost mezi středem jádra a středem elektronu. Jádro atomu a elektron se vzájemně elektrostaticky přitahují. V souladu s tím má F_{el} zápornou hodnotu, neboť náboj elektronu má zápornou hodnotu a všechny ostatní činitele ve zlomku na pravé straně rovnice (3) mají hodnoty kladné. Jelikož náboj jádra může mít jen hodnoty celistvých násobků kladného elementárního náboje $-Q_\mathrm{e}$, platí

$$Q_\mathrm{j} = -ZQ_\mathrm{e} \tag{4}$$

kde Z je přirozené číslo. Dosazením za Q_j z rovnice (4) do rovnice (3) dostáváme

$$F_{el} = \frac{-ZQ_\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{5}$$

Gravitační síla je vyjádřena vztahem

$$F_g = -\frac{\kappa m_\mathrm{j} m_\mathrm{e}}{r^2} \tag{6}$$

kde κ je gravitační konstanta, m_j je hmotnost jádra a m_e je hmotnost elektronu. Gravitační síla je vždy přitažlivá. Aby její hodnota byla záporná, musí být před zlomkem na pravé straně rovnice znaménko minus, protože všechny veličiny v tomto zlomku mají hodnoty kladné. Spojením rovnic (5) a (6) dostaneme pro poměr gravitační a elektrostatické síly $\frac{F_g}{F_{el}}$ vztah

$$\frac{F_g}{F_{el}} = \frac{m_\mathrm{j}}{Z} \cdot \frac{4\pi\kappa\varepsilon_0 m_\mathrm{e}}{Q_\mathrm{e}^2} \tag{7}$$

který ukazuje, že tento poměr je přímo úměrný zlomku $\frac{m_\mathrm{j}}{Z}$, tedy hmotnosti jádra vztažené k počtu elementárních elektrických nábojů v jádře. Z jader atomů vyskytujících se v pozemské přírodě má nejvyšší hodnotu tohoto zlomku jádro atomu $^{238}_{92}\mathrm{U}$. Tento atom obsahuje 92 elektronů, proto v jeho případě Z je rovno 92. Za hmotnost jeho jádra m_j dosadíme hmotnost atomu ($m_{\mathrm{a}\,^{238}_{92}\mathrm{U}}$) zmenšenou o hmotnost elektronů a dostaneme

$$\left(\frac{m_\mathrm{j}}{Z}\right)_{^{238}_{92}\mathrm{U}} = \frac{m_{\mathrm{a}\,^{238}_{92}\mathrm{U}} - 92m_\mathrm{e}}{92} = \frac{238{,}050\,8\ \mathrm{u} - 92\cdot 5{,}485\,80\cdot 10^{-4}\ \mathrm{u}}{92}\cdot\frac{1{,}660\,57\cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}}{\mathrm{u}} = 4{,}2958\cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

Dosazením této hodnoty do rovnice (7) dostáváme

$$\left(\frac{F_g}{F_{el}}\right)_{^{238}_{92}\mathrm{U}} = 4{,}2958\cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}\cdot\frac{4\cdot 3{,}141\,593\cdot 6{,}67\cdot 10^{-11}\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}\ s^{-2}}\cdot 8{,}854\,188\cdot 10^{-12}\ \mathrm{C^2\ m^{-3}\ kg^{-1}\ s^2}}{\left(-1{,}602\,19\cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}\right)^2}\cdot$$

$$\cdot 9{,}109\,5\cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg} \approx 1{,}13\cdot 10^{-39}$$

U všech ostatních jednoelektronových iontů vytvořených z přirozených atomů jsou hodnoty $\frac{F_g}{F_{el}}$ ještě menší, než naposled vypočítaná hodnota. Tak malé hodnoty nemá smysl dosazovat do rovnice (2), neboli **význam gravitační interakce mezi jádrem atomu a elektronem je zanedbatelný**.
Zanedbáním gravitační interakce se rovnice (2) zjednoduší na tvar

$$F_o + F_{el} = 0 \tag{8}$$

Pro odstředivou sílu působící na elektron obíhající rychlostí v po kruhové dráze kolem nehybného jádra atomu platí

$$F_o = \frac{m_\mathrm{e}v^2}{r} \tag{9}$$

Dosazenim za F_o z rovnice (9) a za F_{el} z rovnice (5) do rovnice (8) dostáváme rovnici

$$\frac{m_\mathrm{e}v^2}{r} - \frac{ZQ_\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 0 \tag{10}$$

z níž plynou vztahy:

$$r = \frac{ZQ_\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 m_\mathrm{e}v^2} \tag{11}$$

$$v^2 = \frac{ZQ_\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 m_\mathrm{e}r} \tag{12}$$

$$v = \frac{Q_\mathrm{e}}{2}\sqrt{\frac{Z}{\pi\varepsilon_0 m_\mathrm{e}r}} \tag{13}$$

Rovnice (13) vyjadřuje, že rychlost elektronu, který se pohybuje po kruhové dráze, v jejímž středu je nehybné jádro atomu, je nepřímo úměrná odmocnině poloměru dráhy. Při nekonečně velkém poloměru dráhy by byla rychlost elektronu nulová a při nulové velikosti poloměru dráhy, kdyby jádro bylo bezrozměrný hmotný bod, by rychlost elektronu musela být nekonečně velká.

Energie izolované soustavy jádro – elektron je obecně součtem kinetických energií obou útvarů a jejich společné potenciální energie. Nehybné jádro nemá kinetickou energii, má ji pouze elektron. Poteciální energii uvedené soustavy zpravidla označujeme jako potenciální energii elektronu v elektrickém poli jádra. Energii soustavy s nehybným jádrem E, tedy součet kinetické a potenciální energie elektronu nazýváme energie elektronu. Vyjadřuje ji rovnice

$$E = E_k + E_p \tag{14}$$

kde E_k je kinetická energie elektronu a E_p je potenciální energie.
Pro kinetickou energii platí

$$E_k = \frac{1}{2} m_e v^2 \qquad (15)$$

Dosazením za v^2 z rovnice (12) dostaneme vztah mezi kinetickou energií a poloměrem dráhy elektronu

$$E_k = \frac{ZQ_e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (16)$$

K přemístění elektronu, který je v klidu ve vzdálenosti r od jádra atomu, do vzdálenosti $r + \mathrm{d}r$, je potřeba působit na elektron silou $-F_{el}$. Při tom se vykoná práce, rovnající se zvýšení potenciální energie soustavy jádro - elektron o hodnotu $\mathrm{d}E_p$, a platí

$$\mathrm{d}E_p = -F_{el}\mathrm{d}r \qquad (17)$$

Dosazením za F_{el} ze vztahu (5) dostaneme rovnici

$$\mathrm{d}E_p = \frac{ZQ_e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\mathrm{d}r}{r^2} \qquad (18)$$

jejíž integrací získáme vztah

$$E_p = \frac{-ZQ_e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + C \qquad (19)$$

kde C je integrační konstanta. Konvenčně je $E_p = 0$ pro $r \to \infty$ a z toho plyne, že $C = 0$. Potenciální energie soustavy jádro – elektron je tedy vyjádřena vztahem

$$E_p = \frac{-ZQ_e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (20)$$

Dosazením za E_k z rovnice (16) a za E_p z rovnice (20) do rovnice (14) dostáváme

$$E = \frac{-ZQ_e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (21)$$

Energie elektronu vypočítaná podle tohoto vztahu pro jakoukoliv konečnou kladnou hodnotu poloměru jeho dráhy r má zápornou hodnotu. To se může zdát na první pohled podivné, avšak vůbec to nevadí při výpočtech, jak velkou energii je třeba soustavě dodat, má-li se změnit poloměr dráhy elektronu z hodnoty r_1 na hodnotu r_2 nebo jak velká energie je při takové změně soustavou vydána, anebo jakou hodnotu r_2 nabude poloměr dráhy elektronu, když do soustavy s poloměrem dráhy elektronu r_1 je určitá energie dodána nebo je určitá energie touto soustavou vydána. Energie charakterizuje **stav elektronu** resp. **stav atomu**.

Rutherfordův model atomu už v době, kdy byl vytvořen, byl v rozporu s elektromagnetickou teorií, neboť podle ní by elektrony pohybující se po zakřivené dráze měly trvale vysílat záření a tím ztrácet energii – tedy měly by se pohybovat po spirále ke kladně nabitému jádru, s nímž by se nakonec spojily. Kromě toho tento model nevysvětluje čárový charakter atomových spekter.

2. BOHRŮV MODEL ATOMU

Čárový charakter atomových spekter vysvětlil Rutherfordův žák, dánský fyzik Niels Bohr (1913). Jeho model atomu, přesněji řečeno soustavy nehybného jádra a jednoho elektronu, je vytvořen z Rutherfordova modelu doplněním o dva postuláty. *(Postulátem se v přírodních vědách rozumí princip či tvrzení, které je nedokazovaným východiskem určité teorie.)*

1. Elektron může být ve stavech, pro něž platí podmínka

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi} \qquad (22)$$

   kde n je přirozené číslo, nazývané **hlavní kvantové číslo** a $h = 6{,}626\,2 \cdot 10^{-34}$ J s je **Planckova konstanta**. Výraz $m_e v r$ na levé straně rovnice vyjadřuje tzv. **moment hybnosti** elektronu. Tyto stavy se nazývají **dovolené stacionární stavy**.
2. Jestliže se uskuteční přechod elektronu mezi stavem s nižší energií E_1 a stavem s vyšší energií E_2, je při tom vyzářeno či absorbováno jediné kvantum energie elektromagnetického záření E_f, což vyjadřuje vztah

$$E_\mathrm{f} = E_2 - E_1$$

který dosazením za E_f z Planckovy-Einsteinovy rovnice ($E_\mathrm{f} = h\nu$) přejde na tvar

$$h\nu = E_2 - E_1 \tag{23}$$

kde ν je frekvence příslušné spektrální čáry.

Když z prvního Bohrova postulátu (22) vyjádříme rychlost elektronu v, tedy

$$v = \frac{nh}{2\pi r m_\mathrm{e}} \tag{24}$$

a takto vyjádřenou rychlost dosadíme do rovnice (11), po úpravě vyjádříme vzdálenost elektronu od jádra r jako funkci hlavního kvantového čísla n:

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{Z Q_\mathrm{e}^2 \pi m_\mathrm{e}} \cdot n^2 \tag{25}$$

V případě vodíku ($Z = 1$) by tedy orbit nejbližší k jádru (což je ten, pro nějž je $n = 1$) měl poloměr

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{Q_\mathrm{e}^2 \pi m_\mathrm{e}} = 5{,}291\,77 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{m} \approx 52{,}9\ \mathrm{pm} \tag{26}$$

Veličina a_0 se nazývá **poloměr prvního Bohrova orbitu** nebo **Bohrův poloměr**.

Energii jednoelektronového systému vyjádříme jako funkci hlavního kvantového čísla n, když do rovnice (21) dosadíme za r z rovnice (25). Po úpravě dostaneme vztah

$$E = \frac{-Z^2 Q_\mathrm{e}^4 m_\mathrm{e}}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \tag{27}$$

z něhož vyplývá, že energie systému roste s hlavním kvantovým číslem n, a dosazením za E_1 a E_2 do rovnice (23) pak dostáváme

$$h\nu = \frac{-Z^2 Q_\mathrm{e}^4 m_\mathrm{e}}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \tag{28}$$

Frekvence spektrální čáry atomu vodíku ($Z = 1$) podmíněné přechody elektronů mezi stavem s vyšším kvantovým číslem n_2 a stavem s nižším kvantovým číslem n_1 je tedy

$$\nu = \frac{Q_\mathrm{e}^4 m_\mathrm{e}}{8\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{29}$$

Mezi vlnočtem záření $\tilde{\nu}$, jeho vlnovou délkou λ a kvitočtem ν platí vztahy

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Ze vztahu (28) tedy plyne

$$\tilde{\nu} = \frac{Q_\mathrm{e}^4 m_\mathrm{e}}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{30}$$

Zavedením konstanty

$$R_\infty = \frac{Q_\mathrm{e}^4 m_\mathrm{e}}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \tag{31}$$

můžeme poslední rovnici přepsat na tvar

$$\tilde{\nu} = R_\infty \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{32}$$

U naměřených vlnočtů čar ve spektru bylo zjištěno, že platí zákonitost vyjádřená **Rydbergovým vztahem**

$$\tilde{\nu} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{33}$$

v němž $R_H = (1{,}096\,775\,76 \pm 0{,}000\,000\,12) \cdot 10^7\ \mathrm{m^{-1}}$ je experimentálně zjištěná konstanta nazývaná **Rydbergova konstanta pro vodík** (jedna z nejpřesněji známých fyzikálních konstant), a dále n_1 a n_2 jsou přirozená čísla, přičemž $n_1 < n_2$. Z rovnic (32) a (33) vyplývá, že, jsou-li Bohrovy postuláty správné, musí platit

$$R_H = R_\infty$$

Konstantu R_∞ vypočítáme dosazením hodnot fyzikálních veličin do vztahu (31):

$$R_\infty = \frac{(-1{,}602\,19 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C})^4 \cdot 9{,}109\,5 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}}{8 \cdot \left(8{,}854\,187\,8 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{C^2\ kg^{-1}\ m^{-3}\ s^2}\right)^2 \cdot \left(6{,}626\,2 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-1}}\right)^3 \cdot 2{,}997\,924\,6 \cdot 10^8\ \mathrm{m\,s^{-1}}} =$$
$$= 1{,}097\,36 \cdot 10^7\ \mathrm{m^{-1}}$$

Výpočítaná hodnota konstanty R_∞ je ve výborné shodě s experimentálně nalezenou hodnotou Rydbergovy konstanty R_H. Souhlas mezi experimentem a teorií se ještě zlepší, když ve vztazích (27), (28), (29) a (30) nahradíme hmotnost elektronu m_e veličinou μ, která se nazývá redukovaná hmotnost atomu a je definována vztahem

$$\mu = \frac{m_e m_j}{m_e + m_j}$$

Touto korekcí je brána v úvahu skutečnost, že jádro atomu nemůže být nehybné, ale jádro a elektron se musejí pohybovat obecně po konfokálních elipsách, přičemž spojnice jádra a elektronu stále prochází společným ohniskem obou elips. Jednou z možností – zvláštním případem – je pohyb jádra a elektronu po soustředných kružnicích, kdy spojnice jádra a elektronu stále prochází společným středem obou kružnic. O tom, jak malá je tato korekce, se přesvědčíme, když redukovanou hmotnost pro atom vodíku μ vyjádříme jako násobek hmotnosti elektronu m_e. Jádrem atomu vodíku je proton, který je 1836,152 krát těžší než elektron, proto pro vodík platí

$$\mu = \frac{m_e \cdot 1836{,}152\, m_e}{m_e + 1836{,}152\, m_e} = 0{,}999\,456\, m_e$$

Jiné jednoelektronové útvary mají těžší jádra než atom vodíku a proto se jejich redukované hmotnosti ještě více blíží hmotnosti elektronu.
Použijeme-li k výpočtu Rydbergovy konstanty pro vodík vztahu

$$R_H = \frac{Q_e^4 \mu}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \tag{34}$$

který vyplývá z porovnání korigované rovnice (30) s experimentálně nalezeným vztahem (33), dostaneme hodnotu $R_H = 1{,}096\,76 \cdot 10^7\ \mathrm{m^{-1}}$, jejíž odchylka od experimentálně zjištěné hodnoty je v mezích experimentálních chyb jednotlivých konstant a vlastních měření.

Základní stav soustavy je stav, v němž má soustava **minimální energii.** Ze vztahu (27) je zřejmé, že izolovaný jednoelektronový útvar je v základním stavu, když je hlavní kvantové číslo $n = 1$. Pro izolovaný atom vodíku $(Z = 1)$ v základním stavu a s výše uvedenou korekcí na pohyb jádra přejde rovnice (27) na tvar

$$E = \frac{-Q_e^4 \mu}{8 \varepsilon_0^2 h^2}$$

a energie z něho vypočítaná má hodnotu $E_1 = -2{,}179 \cdot 10^{-18}$ J.

Excitovaný stav soustavy je stav, kdy má soustava vyšší energii než v základním stavu. Zvýšení energie soustavy se nazývá **excitace**.

Vzdálení elektronu z dosahu silového působení jádra se nazývá **ionizace**. Energie právě potřebná pro vzdálení elektronu z atomu v základním stavu mimo dosah silového působení jádra, tj do stavu, kdy hodnota hlavního kvantového čísla se zvýší nad všechny meze ($n \to \infty$), je **ionizační energie** (E_i) atomu. Ve stavu, kdy $n \to \infty$, je energie atomu $E_\infty = 0$, tedy platí

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - E_1 = -E_1$$

Hodnota ionizační energie atomu vodíku tedy je $2{,}179 \cdot 10^{-18}$ J.

Z rovnice (33) vyplývá, že vlnočet spektrální čáry odpovídající ionizační energii atomu vodíku ($n_1 = 1$, $n_2 \to \infty$) je roven Rydbergově konstantě pro vodík, tedy je vlnová délka této čáry $\lambda = 9{,}117\,63 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m} = 91{,}176\,3\ \mathrm{nm}$. Je to čára s nejvyšším vlnočtem (nejvyšším kmitočtem, nejkratší vlnovou délkou) ve spektru vodíku tvořící hranu Lymanovy série čar (v ultrafialové oblasti spektra).

Perfektní shoda vypočítaných a experimentálně nalezených parametrů spektrálních čar vodíku a jiných jednoelektronových útvarů byla triumfem Bohrovy teorie. Bohrův model se však nepodařilo rozpracovat pro útvary s více než jedním elektronem a nemá žádný význam pro teorii chemických vazeb.