

## 1.4 VÍCEELEKTRONOVÉ ATOMY

### V této kapitole se dozvíte:

- jakými metodami je možné řešit SR pro víceelektronový atom;
- podle kterých pravidel se řídí výstavba elektronového obalu;
- co to je elektronová konfigurace atomu a jak souvisí s chemickými vlastnostmi prvků;
- jak se změní spektrum atomu v elektrickém a magnetickém poli;
- které další skutečnosti a jevy ovlivňují detailní tvar atomového spektra.

### Budete schopni:

- vysvětlit podstatu metod používaných v popisu atomů s více elektrony;
- uvést znění pravidel výstavby elektronového obalu a použít je při určení elektronové konfigurace atomu v základním stavu;
- na základě elektronové konfigurace zařadit atom v rámci periodického systému chemických prvků;
- objasnit, proč dochází ve spektrech atomů k štěpení či posunu spektrálních čar po jejich vložení do elektrického nebo magnetického pole;
- určit magnetický moment atomu pomocí Landého faktoru;
- uvést přehled korekcí, které je nutno uvažovat pro přesnější popis spekter atomů, vysvětlit v hrubých rysech původ jednotlivých korekcí.

### Klíčová slova této kapitoly:

*víceelektronový atom, efektivní potenciál, jednoelektronové přiblížení, pravidla výstavby atomového obalu, elektronová konfigurace, periodický systém prvků, Starkův jev, Zeemanův jev, magnetický moment atomu, Landého faktor, elektrostatické přiblížení, relativistické vlnové rovnice, kvantová teorie pole, korelační energie*



### Čas potřebný k prostudování učiva kapitoly:

3 + 2 hodiny (teorie + řešení úloh)

---

V případě atomů s více elektrony narážíme na problémy, které jsou ve fyzice (klasické i kvantové) obvyklé v případě řešení systémů tří a více interagujících

částic. Pokud interakční energie částic nemá vhodný tvar, který by umožňoval přímo rozdělit systém  $n$  částic na  $n$  jednočásticových systémů, je nutno využít některou z metod, kterou je možno dosáhnout separace rovnice popisující  $n$  částic na  $n$  rovnic pro jednu částici. Ve většině případů je nutno použít určité přiblížení, které zanedbává některé „malé“ vlivy. Výše uvedené metody můžeme rozdělit do tří skupin:

- V případě „malé“ interakce je možno ji zanedbat, tzv. **přiblížení neinteragujících částic**. Výpočet je možné následně zpřesnit použitím **poruchové metody** (přibližná metoda umožňující spočítat opravu ke známému řešení SR, v jejímž hamiltoniánu je zanedbán „malý“ člen, tzv. porucha).
- Interakční energie se rozdělí na dvě části. První část, tzv. **efektivní potenciál** (též **střední pole**), představuje zprůměrované působení zbývajících  $n - 1$  částic na danou částici. Tuto část je možno separovat. Druhá, neseparovatelná část, se označuje jako **zbytková interakce** (též **korelační energie**), kterou je možno zanedbat, pokud je „malá“. Hovoříme o **metodě efektivního potenciálu**. Opět je možné dodatečně zpřesnit výpočet započtením zbytkové interakce jako poruchy.
- Proveďte se transformace souřadnic tak, aby v nových souřadnicích už bylo možné provést separaci interakční energie (buď přímo, nebo opět po zanedbání „malých“ členů). Nové souřadnice zpravidla už nepopisují stav jednotlivých původních částic systému, ale jednotlivých myšlených částic, tzv. **kvazičástic**. Metoda se označuje jako **kvazičásticový popis** (ve speciálním případě dvou částic je to např. **metoda redukované hmotnosti**).

Pro řešení problému víceelektronových atomů se volí zpravidla **metoda efektivního potenciálu**, která se aplikuje na elektronový obal atomu.



#### Úkol k textu

Nakreslete si schematický obrázek atomu helia, který se skládá z kladně nabitého jádra (elektrický náboj  $2e$ ) a dvou záporně nabitých elektronů (každý s nábojem  $-e$ ). Ve schématu vyznačte spojnicemi elektrostatické interakce mezi částicemi a napište k nim analytický tvar příslušného členu elektrostatické interakční energie (k tomu potřebujete znát tvar Coulombova zákona a zvolit si vhodný systém souřadnic, nejlépe s počátkem v jádře). U atomu helia by se celková elektrostatická energie měla skládat ze tří členů. Srovnajte to s atomem vodíku, kde na elektron působí jen jádro. Který principiálně nový člen elektrostatické se zde objeví navíc? Můžete si stejný postup vyzkoušet i pro další víceelektronové atomy, bude to obdobné, jen členů bude stále přibývat s rostoucím **protonovým číslem** prvku.



#### Úkol k zamyšlení

Kolik členů bude mít interakční energie atomu se  $Z$  elektrony?

## 1.4.1 VÝSTAVBA ELEKTRONOVÉHO OBALU ATOMU

V případě víceelektronového atomu se řídí obsazování jednotlivých elektronů do jednočásticových stavů následujícími čtyřmi *pravidly výstavby atomového obalu*.

### Pravidla výstavby atomového obalu



#### Princip minima energie:

Libovolný systém (v daném případě atom) nepodléhající vnějšímu působení přechází samovolnými procesy do stavu s nejnižší možnou energií.

#### Pauliho vylučovací princip:

Dva fermiony (v případě atomu dva elektrony) se nemohou nacházet ve stejném stavu, jejich stavy se musí lišit alespoň v jednom kvantovém čísle.

#### Hundovo pravidlo maximální multiplicity:

Součet magnetických spinových čísel  $m_s$  všech elektronů v podslupce, resp. tzv. multiplicita  $2 \sum_{\text{podslupka}} m_s + 1$ , musí být maximální.

#### Madelungovo pravidlo $n + l$ :

Ze dvou elektronů má větší energii elektron v podslupce s větším součtem  $n + l$ , pokud je tento součet stejný, má větší energii elektron v podslupce s vyšší hodnotou čísla  $n$ .

První dvě pravidla představují univerzální principy s obecnější platností, které aplikujeme na atom. Druhá dvě pravidla jsou původně empirickými pravidly, které je nutno ověřit výpočtem pro každý atom zvlášť, přičemž pro některé atomy a jejich konfigurace existují výjimky z pravidla.

### Poznámky

- **Princip minima energie.** Tento princip představuje univerzální zákonitost systémů – tendenci dostat se do rovnovážného stavu, který je charakterizován minimální energií – tzv. *základní stav*. Do tohoto základního stavu se ovšem systém dostane pouze procesy, které splňují další zákony, např. zákony zachování a v případě fermionů též Pauliho vylučovací princip.
- **Pauliho vylučovací princip.** Pro elektrony (fermiony se spinovým číslem  $s = 1/2$ ) v atomu z tohoto principu vyplývá, že v daném atomovém orbitalu (určeném čísly  $n, l, m$ ) se mohou nacházet nejvýše dva elektrony s opačnou hodnotou  $m_s$ , tj.  $m_s = \pm 1/2$  (pro jednoduchost se nepřesně hovoří o „opačné orientaci spinu“, tj.  $\uparrow\downarrow$ ).
- **Hundovo pravidlo maximální multiplicity.** Splnění pravidla zajistíme tím, že při obsazování orbitalů dané podslupky elektrony obsadíme nejdříve všechny tyto orbitály elektrony se „spinem“  $\uparrow$  ( $m_s = +1/2$ ) a poté doplníme případné zbývající elektrony se „spinem“  $\downarrow$  ( $m_s = -1/2$ ) tak, aby byl současně splněn Pauliho princip.

- **Madelungovo pravidlo  $n + l$** , někdy též ve spojení s principem minima energie označované jako **výstavbový princip**. Toto pravidlo je pouze empirickým pravidlem, ze kterého existují výjimky. Pořadí podslupek podle energetických hladin (splňující pravidlo  $n + l$ ) můžeme získat pomocí tzv. **výstavbového trojúhelníka**.

**Výstavbový trojúhelník:**

$l \rightarrow$ $n$	s	p	d	f	
↓	1				
↓	2				
↓	3	2			
↓	4	3			
↓	5	4	3		
↓	6	5	4		
↓	7	6	5	4	
↓	8	7	6	5	
	↓	↓	↓	↓	→

V tabulce jsou uvedeny hodnoty  $n$  pro jednotlivé hodnoty  $l$ , kterým odpovídají jednotlivé sloupce. Pořadí podslupek podle rostoucí energie, tj. podle **pravidla  $n + l$** , dostaneme, pokud čteme hodnoty  $n$  po řádcích zprava doleva a ze shora dolů a přepisujeme k nim odpovídající hodnoty  $l$  uvedené v prvním řádku příslušného sloupce ( $nl$ ).

S využitím výstavbového trojúhelníka tedy dostáváme následující pořadí podslupek, které se člení do tzv. **period**, ty se pak sdružují po dvou do tzv. **cyklů**.

1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p	.....
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	← perioda
H	Typické Prvky	Primární Doplnění	Sekundární Doplnění				← cyklus

Tato tabulka je klíčem k uspořádání prvků do **periodického systému chemických prvků**, kterou původně sestavil Mendělejev bez znalosti těchto zákonitostí, a to pouze na základě znalosti chemických vlastností prvků a hmotnosti jejich atomů.

Místo period se zejména v chemii hovoří o „slupkách“, jež nesmíme zaměnit za slupky K, L, M ..., které sdružují podslupky se stejnou hodnotou  $n$ . Viz **kvantová čísla**.



Např. plně obsazená „slupka“ (tj. 3. perioda) u argonu neznamená, že by byla obsazena celá slupka M (tj. 3. slupka), neobsazena je podslupka 3d.

### Konfigurace elektronového obalu atomu

(stručně **elektronová konfigurace**) představuje konkrétní obsazení **atomových orbitalů** (v rámci jedoelektronového přiblížení) daného atomu jednotlivými elektrony. Většinou se ovšem spokojujeme s uvedením počtů elektronů v příslušných podslupkách. K zápisu elektronové konfigurace se používá **Paschenova symbolika**.

### Konfigurace atomu v základním stavu

Při určení elektronové konfigurace v základním stavu určíme počet elektronů v atomu a podle pravidel výstavby obsazujeme jednotlivé podslupky od energeticky nejnižší.

### Paschenova symbolika

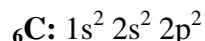
představuje symbolický zápis *elektronové konfigurace*. Vypíše se řada podslupek (obdobně jako ve výše uvedené tabulce) podle rostoucí energie (tj. ve většině případů podle *pravidla  $n + l$* ) a jako horní index vpravo nahoře se uvede počet elektronů v dané podslupce, v případě potřeby se obsazení podslupky rozepíše pomocí příslušného počtu buněk, který odpovídá počtu *atomových orbitalů* v podslupce. Symbolem šipky se znázorní obsazení příslušného *AO* elektronem, směrem šipky pak hodnota *z-ové složky spinu*.

Nejlépe je vidět použití *Paschenovy symboliky* na následujícím příkladě, kde je znázorněna elektronová konfigurace atomu uhlíku.

### Příklad elektronové konfigurace - atom uhlíku



Atom uhlíku má *protonové číslo* 6 (určuje počet protonů v jádře a v elektroneutralním atomu tedy i počet elektronů, zároveň je pořadovým číslem atomu v periodickém systému a tak se mu říká také *atomové číslo*), a proto má celkem šest elektronů. Z výše uvedené tabulky známe maximální počty elektronů, které se mohou nacházet v jednotlivých podslupkách. Postupným obsazováním dostáváme:



Často je vhodné rozepsat zejména podslupky, které nejsou plně obsazeny; v základním stavu jsou to ty poslední, označované též jako *valenční slupky*. Přitom jednotlivé elektrony obsazujeme u této podslupky nejdříve po jednom s kladnou orientací šipky spinu  $\uparrow$  a teprve zbývající s opačnou orientací  $\downarrow$ . Tak je zajištěno nejen splnění Pauliho principu (v jednom orbitalu dva elektrony s opačnou „orientací spinu“), ale také Hundovo pravidlo. V rozšířeném zápisu máme pro uhlík

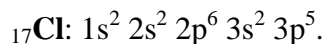


Zápis úplné konfigurace atomů s velkými hodnotami protonového čísla je již poněkud dlouhý, proto se používá zkráceného zápisu konfigurace s využitím známé konfigurace atomu vzácného plynu. Vzácné plyny mají totiž konfiguraci, v níž jsou všechny podslupky zcela zaplněny. Konfigurace ostatních atomů se pak pro jednu či více podslupek (ze začátku konfigurace) shoduje s konfigurací některého ze vzácných plynů, jehož protonové číslo je nižší než protonové číslo daného atomu. Místo vypsání konfigurace těchto podslupek napíšeme značku příslušného vzácného plynu do hranatých závorek. Nejvíce zápis konfigurace atomu zkrátíme, pokud navíc zvolíme ten vzácný plyn, jehož protonové číslo je nejbližší protonovému číslu tohoto atomu. Princip zkráceného zápisu je zřejmý z níže uvedeného příkladu.

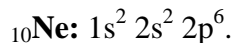


### Příklad zkráceného zápisu elektronové konfigurace u atomu chlóru.

Analogicky jako v předchozím případě můžeme napsat elektronovou konfiguraci chlóru



Nejbližší předcházející vzácný plyn v periodické tabulce prvků je neon s elektronovou konfigurací



Zápis konfigurace chlóru tak lze zkrátit na



Samozřejmě, že u atomů s větším protonovým číslem bude zkrácení výraznější.



### Úkol k textu

Napište elektronovou konfiguraci hořčíku, selenu a mědi. Hodnoty protonových čísel najdete v periodické tabulce prvků, postupujte přitom podle pravidel výstavby. V periodické tabulce je také obvykle uvedena skutečná konfigurace příslušného prvku. Pokud jste úkol splnili správně, měly by se vaše konfigurace kromě mědi shodovat s těmi v tabulkách.

Proč vyšla konfigurace mědi chybně? Je to proto, že **pravidlo  $n + l$**  není zákonem, ale pouze empirickým pravidlem, které má své výjimky. Není jich mnoho, ale existují hlavně v případě tzv. **přechodných** a zejména **vnitřně přechodných prvků** (podle **pravidla  $n + l$**  by se u nich měla s rostoucím protonovým číslem postupně zaplňovat valenční slupka **d**, resp. ve druhém případě slupka **f**). U ostatních prvků, které označujeme jako **prvky hlavních skupin** (zaplňují se u nich valenční slupka **s** nebo **p**), se na toto pravidlo můžeme spolehnout.



### Průvodce studiem.

*Tak teď to vypadá, že atomová fyzika neplatí přesně. Empirické pravidlo je sice užitečné, ale kvantová mechanika by měla umět odvodit, jaké je skutečné pořadí energetických hladin. Vždyť stále tvrdíme, že správná teorie je pouze ta, která dává správnou předpověď experimentu. To je ale v pořádku, řešením Schrödingerovy rovnice skutečně dostaneme správné pořadí energií, musíme jen započítat všechny podstatné interakce a korekce (věnujeme se jim na konci kapitoly). Nicméně, sestavit a hlavně vyřešit takovou rovnici není jednoduché. Bereme tedy za vděk jednoduchým pravidlem, byť neplatí ve všech případech.*

Vlastnosti atomu jsou tedy dány především elektronovou konfigurací a vlastnostmi jádra, které nepřímo ovlivňuje i elektronový obal (počet protonů v jádře neutrálního atomu je roven počtu elektronů v obalu, tyto elektrony se

pohybují v poli jádra atd. Uvedme si stručný přehled základních fyzikálních charakteristik atomu.

### Základní charakteristiky atomu



**Protonové číslo  $Z$**  (dříve **atomové číslo**), které určuje pořadí prvku v periodickém systému, náboj atomového jádra a také počet elektronů v atomu.

**Hmotnost atomu  $m$** , která je v atomové fyzice uváděna v násobcích **atomové hmotnostní jednotky  $u$** , tedy  $m = M_r u$ , kde číslo  $M_r$  se označuje v případě atomu **relativní atomová hmotnost**. (V případě stejného relativního vyjádření hmotnosti molekul hovoříme o **relativní molekulové hmotnosti**.)

**Magnetický moment atomu**, který se v atomové fyzice udává obvykle v násobcích **Bohrova magnetonu  $\mu_B$** . Ovlivňuje chování atomu v magnetickém poli. Jeho hodnota závisí na elektronové konfiguraci atomu.

**Elektrický dipólový moment** získává atom teprve po vložení do vnějšího elektrického pole. Jeho hodnota závisí tedy na vnějším elektrickém poli a schopnosti atomu polarizovat se (viz **polarizovatelnost**).

**Ionizační energie  $E_I$** , je energie, kterou musíme atomu dodat, abychom od něj odtrhli elektron (**ionizace atomu** – vzniká kladný iont). V atomové fyzice se udává obvykle v eV.

**Elektronová afinita  $E_A$**  je energie uvolněná při přijmutí elektronu do atomu (vzniká záporný iont). Opět ji obvykle udáváme v eV.

**Elektronegativita** slouží především v chemii k odhadu polaritě vazeb mezi atomy. Je ji možno definovat jako aritmetický průměr **ionizační energie** a **elektronové afinity**.

### Poznámky:

- **Protonové číslo** je určeno počtem **protonů** v jádře (podrobněji o něm budeme hovořit v jaderné fyzice, kde se rovněž dozvíte, co to jsou protony). Je tedy také základní charakteristikou atomového jádra.
- **Hmotnost atomu** je ovlivněna především jeho jádrem (podrobněji opět viz základní charakteristiky atomového jádra.) Prvek daného atomu může mít rozdílnou hmotnost v závislosti na složení jádra. Takové atomy představují tzv. **izotopy** (podívejte se do jaderné fyziky, kde je pojem vysvětlen). V přírodě existuje určité zastoupení izotopů (nejvíce je těch se stabilními jádry), proto se v tabulkách většinou uvádí **průměrná relativní atomová hmotnost**, určená jako vážený průměr relativních atomových hmotností izotopů (součet hmotností izotopů vynásobených vždy zlomkem, který vyjadřuje jejich zastoupení).
- **Magnetický moment atomu** je dán především celkovým magnetickým momentem jádra, podrobněji se mu věnujeme v jedné z následujících kapitol.

## 1.4.2 ATOM V ELEKTRICKÉM A MAGNETICKÉM POLI

V případě, že se atom nachází v elektrickém nebo magnetickém poli, dochází k interakci atomu s těmito poli. Tato interakce se projevív v energetickém spektru atomu ve formě posunů či štěpení hladin. V čárovém elektromagnetickém spektru pak pozorujeme spektrální posun a vznik tzv. multipletů čar. V nejjednodušším případě uvažujeme atom ve vnějším neměnném elektrickém či magnetickém poli.



### Starkův jev

Pokud se atom nachází v elektrickém poli s intenzitou  $\vec{E}$ , dochází k jeho polarizaci, tj. vzniku indukovaného elektrického dipólového momentu  $\vec{d}$ . V tomto případě musíme při výpočtu spektra atomu počítat s dodatečnou interakční energií  $-\vec{d} \cdot \vec{E}$ . Ve spektru atomu pozorujeme posuny a rozštěpení spektrálních čar. Tyto změny ve spektru se označují jako **Starkův jev**.



### Zeemanův jev

Pokud se atom s permanentním magnetickým momentem  $\vec{\mu}$  nachází ve vnějším magnetickém poli s indukcí  $\vec{B}$ , je při výpočtu spektra atomu nutno počítat s dodatečnou interakční energií  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ . V elektromagnetickém spektru atomu pozorujeme rozštěpení spektrálních čar, které se označuje jako **Zeemanův jev**.

**Magnetický moment atomu** je součtem orbitálních a vlastních magnetických momentů elektronů v atomu, když *magnetický moment atomového jádra* vzhledem k jeho malé hodnotě zanedbáme.

## 1.4.3 STARKŮV JE V

Jde o posun či rozštěpení spektrálních čar atomu, který je umístěn ve vnějším elektrickém poli. Poprvé tento jev pozoroval Stark (1913) na Balmerově sérii atomu vodíku. Podle toho, jakým způsobem závisí velikost rozštěpení spektrálních čar na elektrické intenzitě, rozlišujeme *kvadratický Starkův jev*, který je pozorován u všech atomů, a *lineární Starkův jev*, který je pozorován u prvků první skupiny (elektronová konfigurace valenční slupky je  $ns^1$ ).

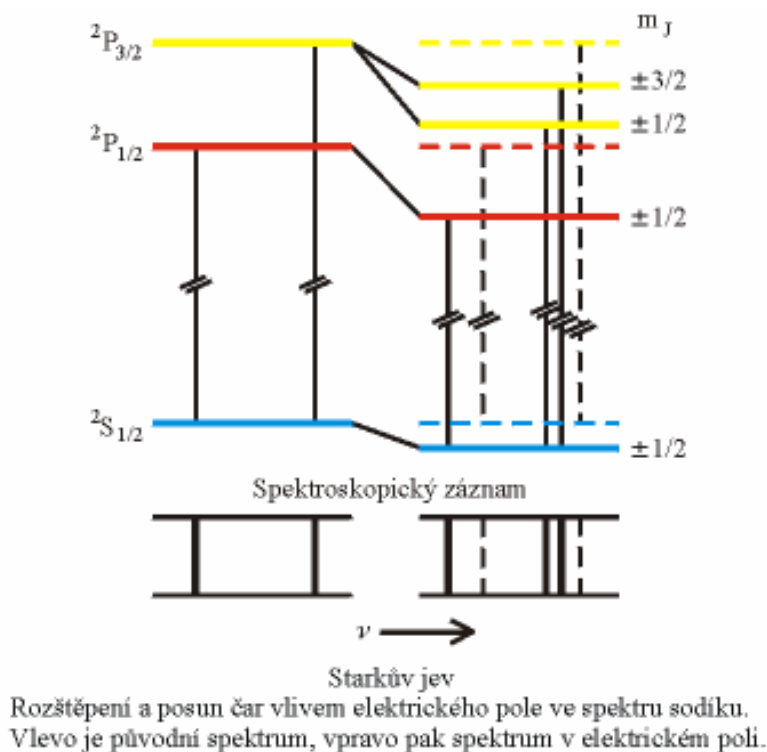
Pokud atom s energií  $E_0$  umístíme do vnějšího elektrického pole s intenzitou  $\vec{E}$ , dojde k polarizaci atomu, vzniká indukovaný elektrický dipól  $\vec{d}$ . V elektrickém poli musí být do energie atomu  $E$  započtena interakční energie  $E_{el} = -\vec{d} \cdot \vec{E}$ . Tedy  $E = E_0 + E_{el}$ .

Indukovaný elektrický dipól je dán vztahem  $\vec{d} = \alpha \vec{E}$ , kde veličina  $\alpha$ , tzv. *polarizovatelnost atomu*, závisí na kvantových číslech popisujících stav atomu. Platí tedy  $E_{el} = -\alpha E^2$ . Velikost posunu nebo rozštěpení čar je v tomto



případě přímo úměrná druhé mocnině  $E$ , jedná se tedy o kvadratický Starkův jev. Existenci lineárního Starkova jevu lze ukázat na základě výpočtů kvantové teorie.

Představu o rozštěpení spektrálních čar v případě kvadratického Starkova jevu dává následující obrázek.

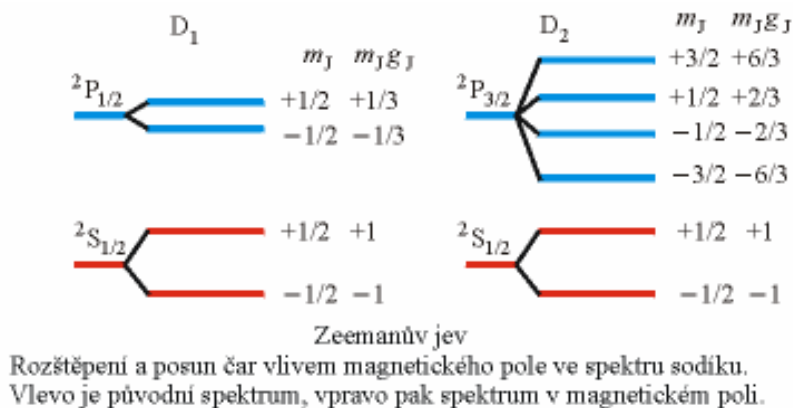


#### 1.4.4 ZEEMANŮV JE V

Jedná se o rozštěpení spektrálních čar atomu, který je umístěn ve vnějším magnetickém poli. Poprvé byl tento jev pozorován Zeemanem (1897). V slabém magnetickém poli pozoroval Zeeman štěpení singletů na triplet, z historických důvodů se tedy tento případ označuje jako *normální Zeemanův jev*, častěji ale dochází ke štěpení na obecný multiplet, tzv. *anomální Zeemanův jev*.

Pokud je atom s energií  $E_0$  a magnetickým momentem  $\vec{\mu}_J$  umístěn ve vnějším magnetickém poli s indukcí  $\vec{B}$ , musíme do celkové energie atomu  $E$  započítat interakční energii  $E_{\text{mag}} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}$ . Tedy  $E = E_0 + E_{\text{mag}}$ . Pokud je  $\vec{B}$  ve směru osy  $z$ , tj.  $\vec{B} = (0, 0, B)$ , pak  $E_{\text{mag}} = -\mu_{J,z} B$ . Hodnota  $z$ -ové složky celkového magnetického momentu je dána vztahem  $\mu_{J,z} = g_J M_J \mu_B$ , kde  $g_J$  je hodnota *Landého faktoru* pro celý atom,  $\mu_B$  je *Bohrův magneton*,  $M_J$  je magnetické kvantové číslo nabývající hodnot  $-J, -J + 1, -J + 2, \dots, J - 2, J - 1, J$ . Kvantová čísla  $J$  a  $M_J$  přísluší vlastním hodnotám velikosti a  $z$ -ové složky celkového momentu hybnosti. Tedy  $E_{\text{mag}} = -g_J M_J \mu_B B$ .

Z uvedeného vyplývá, že každá energetická hladina se rozpadá na celkem  $2J + 1$  ekvidistantních hladin (vzdálenost sousedních hladin je konstantní), které jsou symetricky rozloženy okolo původní hladiny. Vzdálenost mezi sousedními hladinami, tzv. **velikost rozštěpení**, je  $\Delta E = g_J \mu_B B$ . Odsud je zřejmé, že rozštěpení čar je větší pro silnější pole.



V případě, že je pole tak silné, že naruší **spin-orbitální vazbu** (viz závěr kapitoly), je třeba uvažovat interakci magnetického pole zvlášť s celkovým orbitálním a celkovým vlastním magnetickým momentem. Změnu energie pak lze při zanedbání spin-orbitální vazby napsat jako ( $g_l = -1$  a  $g_s = -2$ )

$$E_{\text{mag}} = -(\mu_{L,z} + \mu_{S,z})B = (M_L + 2M_S)\mu_B B.$$

Tomu opět odpovídá rozštěpení spektrálních čar, které ale bývá zvykem označovat jako **Paschenův – Backův jev**.

### 1.4.5 MAGNETICKÝ MOMENT ATOMU

**Celkový magnetický moment atomu** dostaneme jako součet orbitálních a vlastních magnetických momentů jednotlivých elektronů atomového obalu. Magnetický moment jádra můžeme zanedbat, protože je velmi malý.

**Orbitální magnetický moment elektronu** souvisí s pohybem elektronu (tedy el. nabitá částice) v prostoru, je vázán na **orbitální moment hybnosti elektronu** a je možno jej interpretovat i v rámci nekvantové fyziky.

**Vlastní (též spinový) magnetický moment elektronu** je základní vlastností elektronu, souvisí s **vlastním momentem hybnosti elektronu – spinem**. Za důkaz existence vlastního magnetického momentu elektronu můžeme považovat **Sternův-Gerlachův pokus** a **Einsteinův-de Haasův pokus**.

Na rozdíl od výpočtu celkového momentu hybnosti musíme vzít v úvahu rozdílné hodnoty **gyromagnetických poměrů**, resp. **Landého faktorů** pro orbitální momenty ( $g_l = -1$ ) a pro vlastní momenty ( $g_s = -2$ ).

**Magnetický moment atomu** je tedy roven:

$$\vec{\mu}_J = \frac{\mu_B}{\hbar} \{ \vec{L} + 2\vec{S} \},$$

kde  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$  jsou celkový orbitální moment hybnosti a celkový vlastní moment hybnosti.

Z definice Landého faktoru  $g_J$  pro atom je **magnetický moment atomu** roven:

$$\vec{\mu}_J = \frac{\mu_B}{\hbar} g_J \vec{J}.$$

Porovnáním obou vztahů získáme po vydělení  $\frac{\mu_B}{\hbar}$  vztah  $g_J \vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S}$ , který zprava skalárně vynásobíme celkovým momentem hybnosti atomu  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Máme tedy vztah  $g_J |\vec{J}|^2 = \vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J}$ , ve kterém dosadíme skalární součiny na pravé straně vyjádřené pomocí identit:

$$|\vec{S}|^2 = |\vec{J} - \vec{L}|^2 = |\vec{J}|^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{L} + |\vec{L}|^2 \quad \text{a} \quad |\vec{L}|^2 = |\vec{J} - \vec{S}|^2 = |\vec{J}|^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S} + |\vec{S}|^2.$$

Po úpravě tak rovnice přejde na tvar:

$$g_J |\vec{J}|^2 = \frac{1}{2} |\vec{J}|^2 + \frac{1}{2} |\vec{L}|^2 - \frac{1}{2} |\vec{S}|^2 + |\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 - |\vec{L}|^2 = \frac{1}{2} (3|\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 - |\vec{L}|^2).$$

Protože případ  $\vec{J} = \vec{0}$  je triviální, neboť z výše uvedeného  $\vec{\mu}_J = \vec{0}$ , budeme dále uvažovat pouze  $\vec{J} \neq \vec{0}$ . Po vydělení rovnice  $|\vec{J}|^2$  a dosazení vztahů  $|\vec{X}| = \sqrt{X(X+1)}\hbar$  pro velikosti jednotlivých momentů hybnosti (viz **metoda slabé vazby**), kde  $X = J, L$  a  $S$ , dostáváme následující vztah.



### Vztah pro výpočet Landého faktoru atomu

$$g_J = -\frac{1}{2} \left( 3 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right),$$

kde druhý člen v závorce může nabývat hodnot od  $-1$  ( $J = L$ ) do  $+1$  ( $J = S$ ) a tudíž Landého faktor atomu nabývá hodnot z intervalu  $\langle 1, 2 \rangle$ .

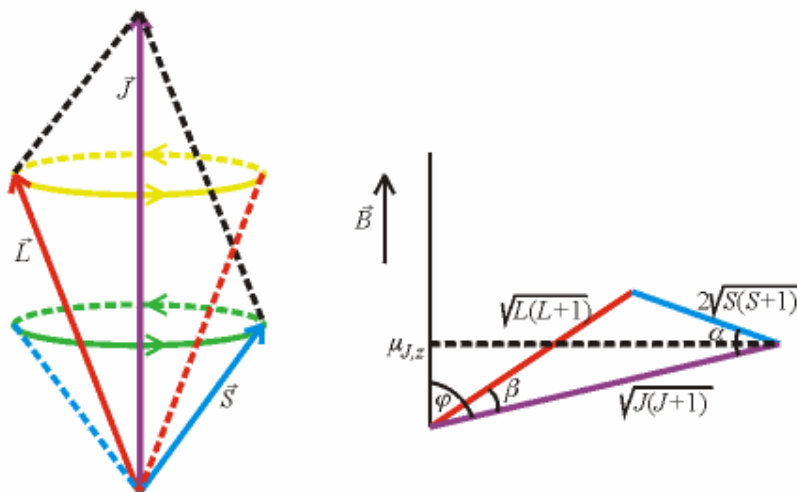
Pro krajní případy nulového vlastního momentu hybnosti, resp. nulového orbitálního momentu hybnosti máme normální ( $g_J = g_l = 1$ ), resp. anomální ( $g_J = g_s = 2$ ) hodnotu gyromagnetického poměru.

Dosažením **Landého faktoru** do vztahu pro **celkový magnetický moment atomu** dostáváme pro jeho velikost a z-ovou složku:

$$|\vec{\mu}_J| = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad \text{a} \quad \mu_{J,z} = g_J M_J \mu_B,$$

kde  $M_J = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-2, J-1, J$ .

Vztah vektoru magnetického momentu atomu a vektoru momentu hybnosti atomu můžeme znázornit v rámci tzv. **vektorového modelu atomu**.



#### Vektorový model atomu:

Vlevo je znázorněno skládání momentů hybnosti, tj.  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , a "precesní" kužely. Vpravo je naznačeno skládání odpovídajících magnetických momentů. Na vodorovné ose (odpovídá směru magnetické indukce  $\vec{B}$ ) je vyznačena projekce (z-ová složka) celkového magnetického momentu atomu, tj.  $\mu_{J,z}$ .

### 1.4.6 ZPŘESNĚNÍ POPISU SPEKTER ATOMŮ

Pro detailní popis struktury spekter atomů nestačí vycházet ze *Schrödingerovy rovnice* v rámci *elektrostatického přiblížení*, která se obvykle řeší metodou *efektivního potenciálu*. Při použití spektrometrů s velkým rozlišením zjistíme, že spektra atomů jsou daleko složitější (např. tzv. jemná a hyperjemná struktura spekter), než vyplývá z této teorie.

Je tedy nutné vyjít z obecnějších teorií, které by měly vycházet z principů kvantové mechaniky, ale současně zahrnovat též relativistický popis, případně započítat další, ve srovnání s elektrostatickou interakcí méně významné, interakce. Někdy je možné či nutné přímo řešit pohybové rovnice obecnější teorie, často je jednodušší nebo dokonce nezbytné započítat tyto vlivy v rámci dodatečných členů přidaných do SR v rámci *elektrostatického přiblížení*. Tyto členy se často formálně označují jako interakce, i když se někdy nejedná o další zanedbané interakce, ale pouze o členy získané z pohybových rovnic obecnějších teorií v rámci nějakého aproximativního postupu.

Nejjednodušší z těchto obecných teorií je teorie založená na relativisticky invariantní vlnové rovnici, tzv. *Klein-Gordonově rovnici*, která neuvažuje spin, a proto dává dobré výsledky pouze pro částice s nulovým spinem. Význam této rovnice v relativistické kvantové teorii je jen omezený.

Elektron je částicí se spinovým kvantovým číslem  $\frac{1}{2}$ , kterou je nutno popsat pomocí *rovnice Diracovy*. Ukazuje se, že v mnoha případech (např. ultrarelativistické rychlosti, silná pole) není představa o pohybu jedné izolované částice přijatelná. Dokonce i ve vakuu mohou vznikat páry částic a antičástic. Je nutné popisovat pohyb pole částic a interakce mezi poli částic, tak jak to dělá *kvantová teorie polí* – zatím nejobecnější kvantově relativistická fyzikální teorie.

Pro zpřesnění popisu spekter je nutné uvažovat následující vlivy:

- **Zbytková interakce**, též korelační interakce, podstatná pro víceelektronové atomy.
- **Relativistické korekce**, jednočásticové kvantově-relativistické korekce na bázi Diracovy teorie.
- **Relativistické korelační korekce**, další kvantově-relativistické korekce ve víceelektronových atomech.
- **Korekce ovlivněné vlastnostmi atomového jádra**, v atomech je nutné uvážit kromě dominantní elektrostatické interakce elektronů s jádrem atomu též další korekce spojené s přítomností jádra.
- **Korekce kvantové teorie pole**, přesný kvantově-relativistický popis založen na kvantové teorii polí.



### Zbytková interakce

Též **korelační interakce** – nejedná se o principiálně nový typ interakce, ale pouze o tu část elektrostatické interakce mezi elektrony, kterou není možné zahrnout do efektivního potenciálu, nebo potenciálu v rámci centrálního pole (sféricky symetrický efektivní potenciál) pro víceelektronové atomy. Spolu se spin-orbitální interakcí představuje nejdůležitější korekci při popisu **víceelektronových atomů**.



### Relativistické korekce

Většinou se tak označují opravy energetického spektra atomu, které vychází z (jednočásticové) **Diracovy rovnice**. Pro atom vodíku je možné rovnici vyřešit. U víceelektronových atomů se pak volí **kvazirelativistické přiblížení** - aproximativní postup, který je založen na rozvoji vlnové funkce do mocninné řady podle členů  $(\frac{1}{c^2})^n$ . V případě víceelektronových atomů je často nutné uvažovat též **relativistické korelační korekce** mezi jednotlivými elektrony.

Po dosažení rozvoje jednočásticové vlnové funkce do (jednočásticové) Diracovy rovnice můžeme podle požadované přesnosti uvažovat pouze členy do určitého řádu  $n$ . Pro jednoduchost se obvykle volí  $n = 1$ . (Pozn. Pro  $n = 0$  v případě přítomnosti magnetického pole plyne z Diracovy rovnice **Pauliho rovnice** a tedy i existence vlastního magnetického momentu elektronu s anomální hodnotou Landého faktoru  $g = 2$ ). Diracova rovnice pak přechází na tvar Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_m + \hat{V}_{LS} + \hat{V}_\delta.$$

První člen  $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(r)$  je identický s hamiltoniánem v rámci

elektrostatického přiblížení s potenciálem  $U(r) = e\varphi(r)$ , kde  $\varphi$  je elektrický potenciál. Zbývající tři operátory pak odpovídají relativistickým korekcím, které je možno započítat poruchovou metodou.

- $\hat{V}_m$  - **relativistická hmotnostní korekce**, se objevuje jako důsledek relativistické závislosti hmotnosti částice na její rychlosti (analogicky jako v Sommerfeldově modelu atomu).
- $\hat{V}_{LS}$  - **spin-orbitální interakce**, představuje jednu z nejvýznamnějších korekcí, která spolu se zbytkovou interakcí významně ovlivňuje energetické spektrum atomu. Můžeme ji chápat jako vazbu mezi orbitálním momentem hybnosti a spinem elektronu.
- $\hat{V}_\delta$  - **kontaktní interakce**, též **Darwinův člen**, není možno jednoduše interpretovat, je to člen, který je významný pouze v blízkosti jádra („kontakt s jádrem“).

V rámci kvazirelativistického přiblížení je tedy relativistický popis atomu zajištěn dodáním dodatečných členů – relativistických korekcí k nerelativistické Schrödingerově rovnici, kterou je možné ve srovnání s Diracovou rovnicí jednoduše rozšířit na víceelektronový atom.

### Relativistické korelační korekce



Jedná se o interakce neelektrostatické povahy působící navzájem mezi různými elektrony v obalu atomu. Tyto interakce jsou důsledkem aplikace relativistických zákonitostí kvantové teorie ve vícečásticových systémech.

Pro zájemce uvádíme stručný přehled těchto korekcí a nastínění jejich původu.



- **křížová spin-orbitální interakce**, představuje část spin-orbitální interakce, která souvisí s interakcí orbitálního magnetického momentu daného elektronu se spinovým momentem jiného elektronu. Korekce související s tímto členem jsou méně významné, než korekce přímé spin-orbitální interakce mezi magnetickými momenty daného elektronu.
- **spin-spinová interakce**, též spin-spinová vazba (s-s vazba), se objeví v případě víceelektronových atomů jako důsledek interakce mezi vlastními magnetickými momenty elektronů.
- **orbitálně-orbitální interakce**, se objeví v případě víceelektronových atomů jako důsledek interakce mezi orbitálními magnetickými momenty elektronů.
- **retardační korekce**, představuje opravu na zpoždování (retardaci) elektrostatické interakce pohybujících se elektronů v důsledku konečné rychlosti světla ve vakuu.
- **kontaktní elektron – elektronová interakce**. Jedná se o Darwinův člen, který ovšem vyjadřuje vzájemnou interakci elektronů.

Konkrétní tvar těchto členů je možno získat na základě kvazirelativistického přiblížení z tzv. **Breitovy rovnice**, která představuje určité zobecnění **Diracovy rovnice** pro dvě částice. Breitova rovnice ovšem nevyhovuje všem požadavkům teorie relativity. Postup získání členů použitelných jako korekce k **Schrödingerově** či **Pauliho rovnici** je rovněž poněkud problematický, protože obecně původní členy získané v rámci kvazirelativistického přiblížení nesplňují některé požadavky kvantové teorie na operátory fyzikálních veličin (nejsou hermitovské, resp. samosdružené).

Protože v Schrödingerově rovnici víceelektronového atomu vystupuje pouze párová interakce (coulombická elektrostatická interakce), je možné použít tyto členy (získané z dvoučásticové rovnice) jako korekce i v případě více než dvou elektronů. Výsledná korekce je tak v případě víceelektronového atomu rovna součtu párových příspěvků pro všechny dvojice elektronů.

I když korekce výše uvedené jsou obecně méně významné než např. spin-orbitální interakce, nemusí tak tomu být vždy, záleží na konkrétním systému a jeho stavu. Ukazuje se, že nejčastěji je vhodné započítat vedle celkové spin-orbitální interakce též spin-spinovou interakci.



#### Korekce ovlivněné vlastnostmi jádra

Protože atom není pouze systémem elektronů, ale též jádra, dá se očekávat, že jeho vlastnosti ovlivní výsledné energetické spektrum atomu.

Kromě v atomech dominantní elektrostatické interakce elektronů s jádrem je pro zpřesnění popisu spektra nutné započítat následující korekce:

- **Interakce magnetického momentu elektronu s magnetickým momentem jádra** (I-J vazba). Započtení této interakce vede k objasnění tzv. **hyperjemné struktury** spekter atomů.

Magnetický moment jádra nabývá hodnot řádově rovných jadernému magnetonu  $\mu_N \stackrel{DEF}{=} \frac{\hbar e}{2m_p} = \frac{m_e}{m_p} \mu_B$ . Protože hmotnost protonu je řádově 1000

krát větší než hmotnost elektronu, je jaderný magneton řádově 1000 krát menší než Bohrov magneton  $\mu_B$ . Totéž lze tedy říci o magnetických momentech jádra a elektronu, a proto tato interakce je řádově 1000 krát menší než v případě interakce magnetických momentů elektronů, což se projeví jen velmi malým rozštěpením spektrálních čar (hyperjemná struktura). V rámci elektrostatického přiblížení se tato slabší magnetická část elektromagnetické interakce elektronu s jádrem neuvažuje.

- **Izotopová hmotnostní korekce**, se objeví jako důsledek konečné hmotnosti atomového jádra. V základním přiblížení jádra s nekonečně velkou hmotností se elektrony pohybují v pevně daném neměnném potenciálu jádra. Při detailnějším popisu je ovšem nutno uvážit též pohyb jádra.

Řešíme tedy problém  $Z$  elektronů a jednoho jádra. Celková energie atomu  $E$  na rozdíl od výše uvedeného přiblížení bude navíc funkcí hmotnosti jádra  $M_J$ .

Pro započtení tohoto vlivu je možné použít např. **metodu redukované hmotnosti**, podle které postačí v řešeních získaných v limitě  $M_J \rightarrow \infty$ , nahradit klidovou hmotnost elektronu  $m_0 = m_e$  jeho redukovanou hmotností  $\mu_e = (1/m_e + 1/M_J)^{-1}$ . Pokud pozorujeme spektrum atomů prvků v přírodních látkách, které nejsou čistými izotopy, ale směsí více izotopů téhož prvku, pozorujeme vzhledem k závislosti  $E(M_J)$  rozštěpení spektrálních čar, které je dáno rozdílnou hodnotou  $M_J$  pro jednotlivé izotopy ve směsi.



### Korekce kvantové teorie pole



Veškerá řešení na bázi nerelativistických nebo relativistických vlnových rovnic uvažují atom jako systém více částic s elektromagnetickou interakcí. Veličiny charakterizující elektromagnetické pole v popisu vystupují pouze jako parametry, ne jako neznámé. Obecněji musíme atom řešit jako systém vzájemně na sebe působících (interagujících) *polí* a to alespoň elektromagnetického (fotonového) a elektron-pozitronového.

*Kvantová teorie elektromagnetického pole* se označuje jako *kvantová elektrodynamika*.

### Lambovo posunutí



Experimentálně se např. pozoruje u atomu vodíku malé zvýšení (posunutí) energie stavu  ${}^2S_{1/2}$  oproti stavu  ${}^2P_{1/2}$ , v rámci Diracovy teorie mají oba stavy stejnou energii. Uvedený jev se označuje jako **Lambovo posunutí**.

Nevýznamnější ze všech korekcí jsou *zbytková interakce* a *spinorbitální vazba*. Jejich vliv se obvykle započítává pomocí tzv. *poruchové teorie*, kterou je možno použít, pokud příslušná korekce je malou poruchou vzhledem ke zbývající interakci.

Podle vzájemného poměru velikosti dvou nejvýznamnějších interakcí, již zmíněné *zbytkové interakce*  $U^R$  a *spin-orbitální interakce*  $U^{LS}$ , rozlišujeme v přístupu k řešení a popisu stavu víceelektronového atomu dva mezní případy.

Pro  $U^R > U^{LS}$ , tzv. *vazbu LS* (též *slabou vazbu* neboli tzv. *Russelovo-Saundersovo přiblížení*),

a pro  $U^R < U^{LS}$  tzv. *vazbu jj* (též *silnou vazbu*).

### Metoda slabé vazby (vazba LS, Russelovo-Saundersovo přiblížení)

vychází při popisu *víceelektronového atomu* z předpokladu, že interakce mezi spinem a orbitálním momentem hybnosti (*spin-orbitální interakce*) pro jednotlivý elektron je mnohem menší než *zbytková interakce* mezi elektrony navzájem. Nejdříve se tedy pomocí poruchové teorie započítá zbytková interakce mezi elektrony a teprve potom spin-orbitální interakce mezi celkovým orbitálním momentem hybnosti a celkovým spinem (nejsou tedy zahrnuty relativistické korelační interakce).

### Metoda silné vazby (vazba jj)

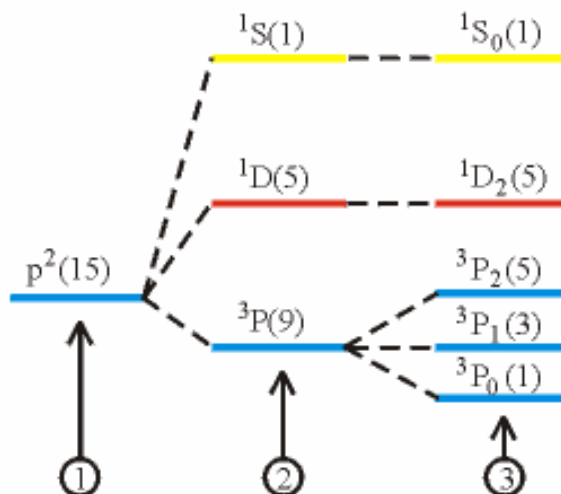
vychází při popisu *víceelektronového atomu* z opačného předpokladu než *metoda slabé vazby*. Interakce mezi spinem a orbitálním momentem hybnosti (*spin-orbitální interakce*) pro jednotlivý elektron je mnohem větší než *zbytková interakce* mezi elektrony navzájem. Pořadí započítávání poruch je opačné než u *slabé vazby*.

Vhodnost použití obou metod je možno posoudit na základ porovnání s experimentem. Příklad *silné vazby* je u atomů méně častý a v čisté podobě se téměř nevyskytuje. Nejčastější je případ *slabé vazby*.



### Štěpení hladiny p obsazené dvěma elektrony v přiblížení slabé vazby

Níže uvedený obrázek ukazuje, jak se zpřesňuje popis spektra postupným započtením *zbytkové interakce* a *spinorbitální interakce* v rámci tzv. *metody slabé vazby*.



#### Štěpení energetických hladin v rámci metody slabé vazby:

Jako příklad je na obrázku uvedeno postupné štěpení energetických hladin pro dva elektrony v (pod)slupce p:

- 1 - původní hladina, tj. hladina odpovídající pouze přiblížení centrálního pole,
  - 2 - rozštěpení hladiny na jednotlivé termy ( $L, S$ ) po započtení zbytkové interakce,
  - 3 - rozštěpení na hladiny s různou hodnotou  $J$  po započtení spin-orbitální vazby.
- Degenerace hladin jsou uvedeny v závorkách za jejich označením.

**Otázky.**

- 1. Pravidla výstavby atomového obalu.** Vyjmenujte pravidla výstavby atomového obalu a uveďte jejich znění. Existují v platnosti pravidel nějaké výjimky? Sestavte výstavbový trojúhelník a názorně objasněte jeho použití. Znázorněte el. konfiguraci vybraného atomu.
- 2. Elektronová konfigurace.** Vysvětlete pojem elektronové konfigurace atomu a uveďte používanou symboliku. Uveďte postup při určení elektronové konfigurace atomu či iontu. Znázorněte konfiguraci základního a excitovaného stavu atomu či iontu. Uveďte různé varianty zápisu konfigurace. Předved'te, jak je možno určit z elektronové konfigurace velikosti a možné hodnoty z-tových komponent orbitálního, spinového a celkového momentu hybnosti atomu a orbitálního, spinového a magnetického momentu hybnosti atomu.
- 3. Periodický systém prvků.** Objasněte pojem periodický systém prvků. Stručně popište vývoj periodického systému, zejména uveďte, které skutečnosti vedly chemiky k vytvoření periodického systému. Vysvětlete způsob uspořádání prvků v periodickém systému. Objasněte souvislost umístění prvku s jeho elektronovou konfigurací a fyzikálněchemickými vlastnostmi. Objasněte pojem perioda, cyklus a skupina prvků. Uveďte jednotlivé periody, cykly a skupiny prvků. Objasněte pojmy hlavní skupina, přechodné prvky, vnitřně přechodné prvky, s prvky, p prvky apod.
- 4. Základní charakteristiky prvků.** Uveďte základní fyzikální charakteristiky prvku, resp. atomu prvku. Předved'te, jak je možno určit možné hodnoty z-tových komponent orbitálního, spinového a celkového momentu hybnosti atomu a orbitálního, spinového a celkového magnetického momentu atomu.
- 5. Atom v elektrickém a magnetickém poli.** Popište chování atomu ve vnějším magnetickém poli a ve vnějším elektrickém poli. K jakým změnám ve spektru dochází? Uveďte pro oba případy vztahy pro změnu energie atomu. Jak se tyto změny (jevy) označují?
- 6. Zpřesnění popisu spekter.** Uveďte, které korekce je nutno uvážit při výpočtu spekter atomů. Stručně objasněte původ těchto korekcí. Vysvětlete pojmy jemná a hyperjemná struktura spekter.

---

**Korespondenční úkol**

Zpracujte písemně otázky zadané tutorem, řiďte se přitom jeho pokyny.

---





### Shrnutí kapitoly.

Řešení Schrödingerovy rovnice, i když uvažujeme pouze elektrostatickou interakci, je v atomech s více elektrony komplikováno vzájemnou elektrostatickou odpudivou interakcí elektronů.

Pokud by pohyb elektronů byl nezávislý, bylo by možné k řešení pohybu jednotlivých elektronů použít metody analogické metodě popsané v předchozí kapitole věnované atomu vodíku. Atom vodíku, který má pouze jeden elektron, je v případě přiblížení nekonečně těžkého jádra jednočásticovým problémem.

Interakci elektronů však nelze zanedbat. Z tohoto důvodu není možné přímo převést problém pohybu více elektronů v poli jádra na problém pohybu jednotlivých nezávislých elektronů.

Použitím vhodných metod, jako je např. metoda efektivního potenciálu, je ovšem možné většinu atomů alespoň přibližně popsat jako systém nezávislých částic. Hovoříme pak o jednočásticovém přiblížení.

Efektivní potenciál je průměrný potenciál, jímž na vybraný jednotlivý elektron působí zbývající elektrony. Každý elektron se tedy pohybuje v poli jádra a v efektivním poli zbývajících elektronů. Hodnota efektivního pole se ale liší od pole původní elektrostatické interakce elektronů, proto je takový popis pouze přibližný.

Stav víceelektronového atomu je možné v rámci jednočásticového přiblížení popsat pomocí stavu jednotlivých elektronů, který je podobně jako v případě atomu vodíku určen hodnotami příslušných kvantových čísel.

Obsazení jednočásticových stavů, resp. atomových orbitalů se řídí pravidly, která nazýváme pravidly výstavby atomového obalu.

Pokud určíme stav každého elektronu v atomu, říkáme, že jsme určili elektronovou konfiguraci atomu. Ta určuje chemické vlastnosti atomu. Atom je možné na základě jeho elektronové konfigurace zařadit v rámci periodického systému chemických prvků.

Z přibližného řešení Schrödingerovy rovnice pro atom lze určit jeho energetické spektrum. V případě, že atom vložíme do vnějšího elektrického nebo magnetického pole, dochází ke změnám v jeho spektru. Tento jev označujeme jako Starkův jev v případě elektrického pole a jako Zeemanův jev v případě magnetického pole.

V případě Starkova jevu jsou tyto změny závislé na elektrickém dipólovém momentu, který je indukován vnějším elektrickým polem.

V případě Zeemanova jevu závisí změny ve spektru na celkovém magnetickém momentu atomu. Pro víceelektronový atom můžeme tento magnetický moment určit jako součet orbitálních a vlastních magnetických momentů všech elektronů v atomu.

Spektra atomů vypočtená pouze v rámci elektrostatického a jednočásticového přiblížení se mohou v detailech lišit od spekter pozorovaných v experimentu. Pro lepší shodu teoretických a experimentálních spekter je nutné započítat dodatečné korekce k energii atomu. Jejich původ je různý, jako například kvantové relativistické efekty, vzájemné korelace elektronů, původně zanedbané vlastnosti jádra apod.

