

Теория многоэлектронного А. должна учитывать принципиальную неразличимость и тождественность его электронов (см. *Тождественности принцип*). Поэтому электронную оболочку сложного А. рассматривают как единую систему. При строгом квантовомеханич. рассмотрении сложный А. характеризуется волновой ф-цией, одинаково зависящей от координат всех электронов, антисимметричной относительно любой пары электронов, т. е. она должна менять знак при перестановке любых двух электронов (см. *Паули принцип*).

В грубом приближении можно считать, что каждый электрон в А. находится в своём квантовом состоянии, характеризуемом четырьмя квантовыми числами n , l , m_l и m_s , а состояние А. сводится к определ. сочетанию индивидуальных состояний отд. электронов. Тогда требование антисимметрии волновой ф-ции А. может быть сведено к простейшей формулировке одного из осн. принципов для квантовой системы тождественных частиц — принципа Паули: в сложном А. в каждом из возможных квантовых состояний может находиться не более одного электрона, т. е. состояния электронов в А. должны отличаться хотя бы одним из 4 квантовых чисел n , l , m_l или m_s . Характеристика состояний отд. электронов в сложном А. при помощи набора квантовых чисел позволяет систематизировать уровни энергии такого А.

В данном одноэлектронном состоянии энергия электрона оказывается зависящей не только от n , как в А. водорода, но и от l ; от m_s и m_l она по-прежнему не зависит. Электроны с данными n и l , т. н. эквивалентные электроны, обладают одинаковой энергией и образуют электронную оболочку А.

Энергия отд. электрона в сложном А. может быть представлена в виде, аналогичном энергии А. водорода:

$$\mathcal{E}_{n,l} = - \frac{hcRZ_{эфф}^2}{n^2} = - \frac{hcR(Z - \sigma_{nl})^2}{n^2},$$

где $Z_{эфф} = Z - \sigma_{nl}$, т. е. эфф. заряд, σ_{nl} — постоянная экранирования, приближённо учитывающая взаимодействие между электронами. Т. о., электроны А. экранируют положительно заряд ядра от рассматриваемого электрона. σ_{nl} возрастает с увеличением n , а при данном n — с увеличением l (чем больше l и n , тем дальше от ядра находится электрон и тем большее число электронов экранируют от него ядро). Электроны с меньшими значениями l связаны прочнее:

$$|\mathcal{E}_{ns}| > |\mathcal{E}_{np}| > |\mathcal{E}_{nd}| > |\mathcal{E}_{nf}|.$$

Выражение для \mathcal{E}_{nl} соответствует предположению о том, что полное электр. поле ядра и остальных электронов, действующее на данный электрон, обладает сферич. симметрией, как и кулоновское поле ядра в одноэлектронном А. Квантование орбитального момента импульса для многоэлектронного А. связано именно со сферич. симметрией электр. поля, и квантовое число l сохраняет свой смысл.

Определение энергии А. с $Z \gg 2$ и усреднённых полей, действующих на данный электрон со стороны остальных электронов, возможно лишь на основе приближённых квантовомеханич. методов расчёта. Так, для двухэлектронного А. приближённое решение может быть получено с большой точностью путём применения вариационного метода. Приближённое квантовомеханич. решение для многоэлектронных А. может быть получено путём сведения его к задаче для одноэлектронной системы. В методе *самосогласованного поля* решается система ур-ний для движения каждого электрона в усреднённом поле всех остальных электронов; получающееся распределение электронной плотности отражает структуру электронных оболочек А. *Хартри — Фока метод* учитывает тождественность электронов.

Электронные оболочки атома. Периодическая система элементов. Индивидуальные состояния электронов в приближённой модели сложного А. группируются по значениям квантовых чисел n и l , причём число электронов в А. с заданными значениями n и l определяется принципом Паули. При заданном l магн. квантовое число m_l принимает $2l+1$ значений, а m_s — два значения, поэтому число возможных состояний в электронной оболочке с данным l равно $2(2l+1)$. Так, оболочка $l=0$ (*s*-оболочка) заполняется двумя электронами, оболочка $l=1$ (*p*-оболочка) — 6 электронами, оболочка $l=2$ (*d*-оболочка) — 10 электронами, оболочка $l=3$ (*f*-оболочка) — 14 электронами. Все электроны с заданным n образуют электронный слой, содержащий $2n^2$ электронов. Слой с $n=1, 2, 3, 4, 5, \dots$, согласно терминологии, принятой для рентгеновских спектров, часто наз. *K*-, *L*-, *M*-, *N*-, *P*-слоями и т. д. Макс. число электронов в слое равно:

K-слой	L-слой	M-слой	N-слой
$n=1$ $l=0$ 2 электрона	$n=2$ $l=0, 1$ $2+6=8$ электронов	$n=3$ $l=0, 1, 2$ $2+6+10=18$ электронов	$n=4$ $l=0, 1, 2, 3$ $2+6+10+14=32$ электрона

Рассматривая последовательное заполнение электронных слоёв и оболочек, можно дать физ. объяснение периодич. закона элементов Менделеева. Вблизи ядра А. находятся наиболее прочно связанные электроны с $n=1$, затем менее прочно связанные с $n=2$ и т. д. Соответственно этому происходит заполнение слоёв при переходе от одного А. к другому, более тяжёлому. Так, у А. водорода и гелия имеются только один электронный слой и одна оболочка ($n=1, l=0$). При переходе к А. с большим Z , вследствие возрастания заряда ядра, электронный слой стягивается к ядру и начинает заполняться слой $n=2$ и т. д. При заданном n сначала заполняется состояния *s*-электронов ($l=0$), затем *p*-электронов ($l=1$), *d*-электронов ($l=2$), *f*-электронов ($n=3$) и т. д. С точки зрения пространственного распределения, это означает, что сначала заполняются внутренние, более близкие к ядру слои, затем более внешние. При этом по мере возрастания Z внешние электронные оболочки периодически заполняются электронами с теми же значениями l (при возрастающих n); это приводит к периодичности хим. и физ. свойств элементов.

Периоды в периодич. системе элементов соответствуют последовательному заполнению электронных оболочек с возрастающими значениями n и l . Ядро с зарядом Z присоединяет электроны в порядке уменьшения прочности их связи. Для элементов 1-го периода происходит сначала заполнение оболочки 1 *s*. для элементов 2-го и 3-го периодов — оболочки 2 *s*, 2 *p* и 3 *s*, 3 *p*. Однако начиная с 4-го периода последовательность заполнения оболочек нарушается вследствие конкуренции близких по энергии связи электронов; при этом прочнее могут оказаться связанными электроны с большим n , но меньшим l (напр., электроны 4 *s* прочнее связаны, чем 3 *d*).

Распределение электронов в А. по оболочкам определяет его электронную конфигурацию. Для указания электронной конфигурации А. пишут в ряд символы заполненных электронных состояний оболочек, начиная с самой близкой к ядру; индексом справа сверху отмечают числа электронов в оболочке, находящихся в этих состояниях. Так, у атома Al ($Z=13$) в слое с $n=1$ имеются два *s*-электрона, в слое с $n=2$ — два *s*- и шесть *p*-электронов, в слое с $n=3$ — два *s*- и один *p*-электрон. Это может быть записано в виде: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$.

При заполнении 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-оболочек получают группы переходных металлов, при заполнении 4*f*- и 5*f*-оболочек — группа лантаноидов (редкоземельных