

Если бы электроны могли просто уйти на бесконечность из этой конфигурации, то *полная кинетическая энергия* всех частиц была бы равна  $U$ . Это справедливо и в том случае, если они будут удалены одновременно и симметрично, и в том случае, когда их будут освобождать по одному в любом порядке. Мы чувствуем здесь значение простого понятия полной потенциальной энергии системы. Подумайте, какую задачу пришлось бы выполнить, если бы мы должны были вычислить результирующий вектор силы, действующей на каждую частицу, в каждой стадии создания конфигурации! В нашем примере геометрическая симметрия, конечно, облегчила бы задачу; но даже при этом задача была бы гораздо сложнее, чем простое вычисление, приведенное выше.

Один из способов написания суммы по парам таков:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j} \frac{q_j q_k}{r_{jk}}. \quad (9)$$

Знак двойной суммы означает следующее: возьмите  $j=1$  и суммируйте по  $k=2, 3, 4, \dots, N$ ; затем возьмите  $j=2$  и суммируйте по  $k=1, 3, 4, \dots, N$ ; и т. д. до  $j=N$ . Ясно, что при этом каждая пара войдет в сумму дважды, поэтому перед знаком суммы стоит множитель  $1/2$ .

## 1.6. Электрическая энергия кристаллической решетки

Эти идеи имеют широкое применение в физике кристаллов. Мы знаем, что ионный кристалл, например кристалл хлористого натрия, может быть описан с очень хорошим приближением, как расположение положительных ионов ( $\text{Na}^+$ ) и отрицательных ионов ( $\text{Cl}^-$ ), чередующихся в правильной трехмерной последовательности, или решетке. Расположение ионов в кристалле хлористого натрия показано на рис. 1.7, *а*. Конечно, ионы не точечные заряды, но они представляют собой почти сферические распределения зарядов и, следовательно (как мы вскоре докажем), электрические силы, с которыми они действуют друг на друга, будут такими же, как если бы каждый ион был заменен эквивалентным точечным зарядом, расположенным в его центре. На рис. 1.7, *б* показана такая электрически эквивалентная система. Электростатическая потенциальная энергия решетки зарядов играет важную роль в объяснении стабильности и сил сцепления ионного кристалла. Посмотрим, сможем ли мы вычислить величину этой энергии. Нам придется, по-видимому, иметь дело с суммой огромного числа членов, почти с двойной бесконечностью, так как даже малый макроскопический кристалл содержит около  $10^{20}$  атомов. Будет ли эта сумма сходиться? Итак, мы хотим определить потенциальную энергию, приходящуюся на единицу объема или на единицу массы кристалла. Можно надеяться, что она не зависит от размеров кристалла, так как один конец макроскопического кристалла будет оказывать весьма небольшое влияние на

другой. Два грамма хлористого натрия должны иметь вдвое большую потенциальную энергию, чем один грамм, а форма не играет большой роли, поскольку атомы на поверхности составляют небольшую часть общего количества атомов. Наши рассуждения оказались бы ошибочными, если бы кристалл состоял из ионов только одного знака. Тогда один грамм кристалла имел бы огромный электрический заряд, и для соединения двух таких кристаллов в двухграммовый кристалл понадобилось бы фантастическое количество энергии. (Можете ее вычислить!) Положение спасает тот факт, что кристалл является чередованием равных и разноименных зарядов, так что полный заряд любого макроскопического кристалла очень близок к нулю.

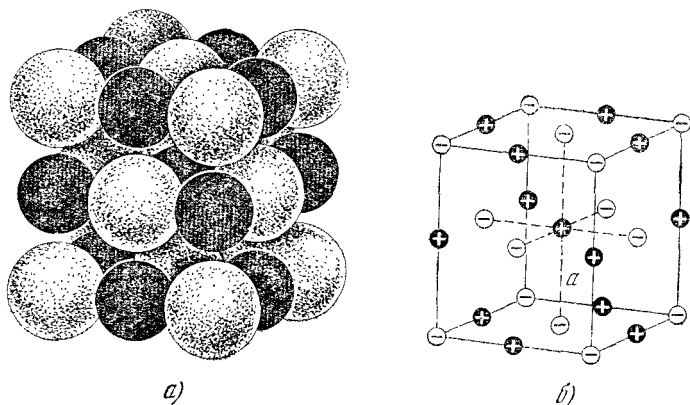


Рис. 1.7. На рисунке показана часть кристалла хлористого натрия с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  для примерно правильных относительных размеров (а) и для эквивалентных точечных зарядов (б).

Для вычисления потенциальной энергии вспомним, что положение каждого положительного иона в решетке кристалла в точности повторяет положение любого другого.

Далее, из рассмотрения рис. 1.7 можно заключить, что расположение положительных ионов вокруг отрицательного иона совершенно аналогично расположению отрицательных ионов вокруг положительного. Следовательно, мы можем принять один ион, безразлично какого знака, за центральный, просуммировать по его взаимодействиям со всеми другими ионами и полученное значение энергии умножить на полное количество ионов обоих знаков. При этом двойная сумма в уравнении (9) сведется к простой сумме, умноженной на число  $N$ ; коэффициент  $1/2$  должен быть оставлен, чтобы учесть, что каждая пара вошла дважды. Таким образом, энергия решетки хлористого натрия, состоящей из  $N$  ионов, равна

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{k=1}^N \frac{q_1 q_k}{r_{1k}}. \quad (10)$$

На рис. 1.7, б в центре находится положительный ион, и наша сумма охватывает всех соседей, ближних и далеких. Выражение (10) принимает следующий вид:

$$U = \frac{1}{2} N \left[ -\frac{6e^2}{a} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}a} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}a} + \dots \right]. \quad (11)$$

Первый член появляется от шести ближайших ионов хлора, расположенных на расстоянии  $a$ , второй — от двенадцати ионов натрия, расположенных по углам куба, и т. д. Очевидно, этот ряд не сходится *абсолютно*; если бы мы сделали глупость и попробовали вначале просуммировать все положительные члены, то такая сумма оказалась бы расходящейся. Для вычисления написанной суммы мы должны распространить ее на еще более удаленные ионы, причем включать их группами, представляющими собой почти нейтральные ячейки вещества. Затем эту сумму можно оборвать, так как удаленные ионы образуют равномерную смесь положительных и отрицательных зарядов, и мы можем быть уверенными в малости их вкладов. Это — грубый способ описания тонкой вычислительной задачи. Численная оценка такого ряда производится в настоящее время на электронно-вычислительной машине. Для нашего случая ответ равен

$$U = -\frac{0,8738Ne^2}{a}, \quad (12)$$

где  $N$  — число ионов, вдвое большее, чем число молекул.

Отрицательный знак отражает доминирующую роль ближайших соседей и показывает, что на разделение кристалла на ионы должна быть затрачена работа. Другими словами, электрическая энергия помогает объяснить сцепление кристалла. Однако, если бы дело было только в ней, то кристалл распался бы, так как потенциальная энергия распределения заряда, очевидно, уменьшается при сокращении всех расстояний  $a$ . Здесь мы снова встречаемся с известной проблемой классической, т. е. некантовой, физики. Согласно законам классической физики, ни одна система, на которую действуют только электрические силы, не может находиться в состоянии устойчивого равновесия. Делает ли это утверждение наш анализ бесполезным? Отнюдь нет. Замечательно, что и в квантовой физике кристаллов понятие об электрической потенциальной энергии сохраняет свой смысл, и эта энергия может быть вычислена указанным выше способом.

## 1.7. Электрическое поле

Предположим, что мы имеем некоторое расположение зарядов  $q_1, q_2, \dots, q_N$ , фиксированное в пространстве, и что нас интересуют не силы, с которыми эти заряды действуют друг на друга, а только их действие на какой-то другой заряд  $q_0$ , помещенный в окрестности этих зарядов. Нам известен способ вычисления результирующей