

XIII.
SUMY SIECIOWE

1 Wstęp

Obliczanie sum sieciowych jest typowym problemem układu wielu cząstek. Metody stosowane do obliczania sum sieciowych znajdują zastosowanie bezpośrednio w fizyce ciała stałego do obliczania energii kryształu jonowego oraz pośrednio, np. w dynamice molekularnej, do oszacowania tzw. poprawki długozasięgowej w oddziaływaniach pomiędzy molekułami. Głównym uproszczeniem przyjmowanym przy obliczaniu sum sieciowych jest zaniedbanie energii kinetycznej cząstek, a więc jest to statyczny problem wielu cząstek.

Rozważamy kryształ jonowy złożony z jonów dodatnich i ujemnych tworzących sieć krystaliczną.

Zakładamy, że jony spoczywają w położeniach równowagi.

2 Przypomnienie z krystalografii: sieć prosta

W sieci krystalicznej położenia węzłów sieci wyznaczone są przez wektory sieciowe zdefiniowane jako

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1)$$

gdzie \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) są wektorami translacji podstawowych, a n_i są liczbami całkowitymi.

Położenia jonów w komórce elementarnej określone są przez wektory bazy komórki elementarnej (wektory translacji ułamkowych)

$$\mathbf{t}_s \quad (s = 1, \dots, S),$$

gdzie S jest liczbą jonów w komórce elementarnej.

W kryształach jonowych $S = 2$.

Dwie typowe struktury kryształów jonowych:

(1) Struktura typu NaCl

Sieć krystaliczna NaCl jest strukturą regularną centrowaną powierzchniowo. Baza komórki elementarnej wyznaczona jest przez położenia jonów Na i Cl. Położenia tych jonów wyznaczają wektory

$$\mathbf{t}_1 = \mathbf{t}_{Na} = 0$$

oraz

$$\mathbf{t}_2 = \mathbf{t}_{Cl} = (1/2, 1/2, 1/2)a,$$

gdzie a jest stałą sieci. Odległość najbliższych sąsiadów $R_0 = a/2$.

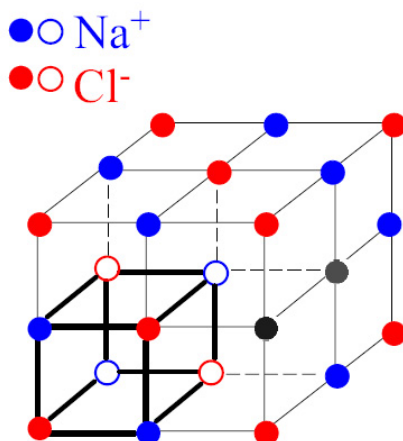
Komórka elementarna kryształu NaCl przedstawiona jest na Rys. 15.1.

Rys. 15.1. Komórka elementarna kryształu NaCl.

(2) Struktura typu CsCl

Sieć krystaliczna CsCl jest siecią regularną prostą, a baza wyznaczona jest przez położenia jonów Cs i Cl. Wektory położenia tych jonów są następujące:

$$\mathbf{t}_1 = \mathbf{t}_{Cs} = 0$$



i

$$\mathbf{t}_2 = \mathbf{t}_{\text{Cl}} = (1/2, 1/2, 1/2)a .$$

Odległość najbliższych sąsiadów $R_0 = a\sqrt{3}/2$.

Komórka elementarna kryształu CsCl przedstawiona jest na Rys. 15.2.

Rys. 15.2. Komórka elementarna kryształu CsCl.

3 Energia Madelunga

Obliczymy całkowitą energię potencjalną kryształu jonowego. Energia ta jest sumą energii oddziaływań kulombowskich wszystkich par jonów.

Ładunki jonów oznaczamy następująco:

$$q_s = (-1)^{s+1}e , \quad (2)$$

czyli

$$q_1 = +e , \quad q_2 = -e ,$$

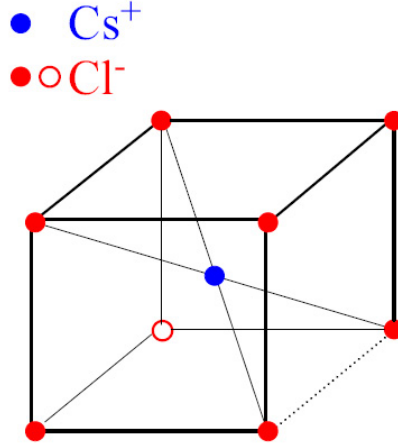
przy czym ładunek elementarny $e > 0$.

Energia potencjalna oddziaływania kulombowskiego pary jonów w położeniach \mathbf{R}_i i \mathbf{R}_j wyrażona jest wzorem

$$U_{ij} = \frac{\kappa q_i q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \pm \frac{\kappa e^2}{R_{ij}} , \quad (3)$$

gdzie znak $+$ występuje dla jonów jednoimiennych, a znak $-$ dla jonów różnoimiennych. Ponadto

$$\kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} , \quad R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| .$$



Energia potencjalna pojedynczego jonu w położeniu \mathbf{R}_i jest sumą energii par (3)

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} . \quad (4)$$

We wzorze (4) suma biegnąca po $j \neq i$ oznacza wyłączenie samooddziaływania przy obliczaniu energii rozważanego jonu.

Zgodnie z (4) całkowitą energię potencjalną kryształu obliczamy jako

$$U_M \stackrel{def}{=} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} U_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j \neq i}^{\mathcal{N}} U_{ij} , \quad (5)$$

gdzie \mathcal{N} jest liczbą jonów w kryształach.

Wzór (5) podaje definicję **energii Madelunga** U_M .

Zauważmy, że liczba wyrazów w sumie podwójnej (5) jest równa $\mathcal{N}(\mathcal{N} - 1)$. Zamiast liczby jonów \mathcal{N} możemy wprowadzić liczbę par jonów, którą będziemy oznaczać symbolem N . Liczba par jonów jest równa liczbie komórek elementarnych w kryształach jonowym. Oczywiście $\mathcal{N} = 2N$.

Z powodu równoważności wszystkich jonów w sieci energię Madelunga możemy wyrazić jako

$$U_M = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} U_i = NU_1 , \quad (6)$$

gdzie U_1 jest energią potencjalną dowolnego pojedynczego jonu. Jako jon ten może być wybrany jon znajdujący się w początku układu współrzędnych. Wtedy $\mathbf{R}_1 = 0$. Zgodnie z tym wyborem

$$U_1 = \sum_{j=2}^{\mathcal{N}} \frac{\kappa q_1 q_j}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_j|} = \sum_{j=2}^{\mathcal{N}} \frac{\pm \kappa e^2}{R_{1j}} . \quad (7)$$

Jeżeli zdefiniujemy bezwymiarową odległość jako

$$\varrho_{ij} \stackrel{def}{=} \frac{R_{ij}}{R_0}, \quad (8)$$

gdzie R_0 jest odległością najbliższych sąsiadów, to wzór (7) przyjmie postać

$$U_1 = \frac{\kappa e^2}{R_0} \sum_{j=2}^N \frac{(\pm 1)}{\varrho_{1j}}. \quad (9)$$

Suma we wzorze (9) jest bezwymiarowa; nosi ona nazwę **stałej Madelunga**

$$\alpha \stackrel{def}{=} \sum_{j=2}^N \frac{(\pm 1)}{\varrho_{1j}}. \quad (10)$$

Stała Madelunga jest zawsze ujemna ($\alpha < 0$). Nierówność tę można można uzasadnić – bez wykonywania rachunków – biorąc pod uwagę fakt, iż jony o przeciwnym znaku ładunku znajdują się bliżej wybranego jonu, co oznacza, że w sumie (10) dominują wyrazy odpowiadające oddziaływaniom przyciągającym.

Energię Madelunga można wyrazić za pomocą stałej Madelunga następująco:

$$U_M = N \frac{\kappa e^2}{R_0} \alpha. \quad (11)$$

Oczywiście $U_M < 0$.

Energia Madelunga wnosi główny wkład do energii wiązania kryształu jonowego.

Zauważmy, że szereg (10) jest bardzo wolno zbieżny ze względu na zależność $\sim 1/\varrho$ jego wyrazów od odległości pomiędzy jonami.

Z tego powodu numeryczne obliczanie wartości stałej Madelunga z wykorzystaniem sumowania po kolejnych wyrazach szeregu i urywaniem sumowania na pewnym wyrazie nie może być efektywną metodą obliczeniową.

W praktyce numerycznej wykorzystywane są dwie metody obliczania stałej Madelunga:

- (1) **Metoda Evjena** Zgodnie z tą metodą obliczamy sumy częściowe po grupach jonów znajdujących się w takich częściach objętości kryształu, które są elektrycznie obojętne. Energia potencjalna takich grup jonów maleje szybciej niż $1/\varrho$ (np. $1/\varrho^2$ dla dipola, $1/\varrho^3$ dla kwadrupola, itd), co przyspiesza zbieżność procedury sumowania szeregu.
- (2) **Metoda Ewalda** Metoda ta zostanie przedstawiona w kolejnej części wykładu.

4 Metoda Ewalda obliczania sum sieciowych

Rozważmy energię Madelunga zapisaną w postaci

$$U_M = NU_1, \quad (12)$$

gdzie N jest liczbą komórek elementarnych (par jonów), a

$$U_1 = U_1(\mathbf{R}_1 = 0) \quad (13)$$

jest energią potencjalną pojedynczego jonu w początku układu współrzędnych.

Dotąd położenie \mathbf{R}_1 tego wybranego jonu jest ustalone przez wybór początku układu współrzędnych.

W celu otrzymania możliwie elastycznej metody dokonamy teraz uogólnienia rozważań zastępując energię $U_1(0)$ wielkością $u(\mathbf{r})$, która oznacza energię potencjalną jonu w dowolnym położeniu \mathbf{r} .

Dalsze obliczenia wykonamy dla dowolnego \mathbf{r} , a następnie we wzorze końcowym położymy $\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 = 0$.

Zgodnie z pierwotnym zapisem

$$U_1(\mathbf{R}_1) = \sum_{j=2}^{\mathcal{N}} U_{1j}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_j), \quad (14)$$

przy czym $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_n + \mathbf{t}_s$ ($s = 1, 2$).

We wzorze (14) zastępujemy sumę po $j = 2, \dots, \mathcal{N}$, czyli po wszystkich pozostałych jonach sieci, sumą po komórkach elementarnych $n = 1, \dots, N$ i jonach wewnątrz pojedynczej komórki $s = 1, 2$, czyli

$$\sum_{j=2}^{\mathcal{N}} \longrightarrow \sum'_{ns},$$

przy czym prim oznacza, że suma biegnie po $\mathbf{R}_n + \mathbf{t}_s \neq 0$.

W nowym zapisie

$$u(\mathbf{r}) = \sum'_{ns} \frac{\kappa q_1 q_2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{t}_s|}. \quad (15)$$

Wygodniej będzie wykonywać obliczenia, jeżeli wykonamy sumowanie po wszystkich wektorach \mathbf{R}_n i \mathbf{t}_s , a następnie w sposób bezpośredni usuniemy osobliwość występującą dla $\mathbf{r} = \mathbf{R}_n + \mathbf{t}_s = 0$. W tym celu wzór (15) przekształcamy do postaci

$$u(\mathbf{r}) = \kappa q_1 \left(\sum_{ns} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{t}_s|} - \frac{q_1}{r} \right). \quad (16)$$

We wzorze (16) wykluczona została **energia samoodziaływania**.

Wprowadzamy teraz potencjał pola pochodzącego od wszystkich jonów w punkcie o wektorze wodzącym \mathbf{r}

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{ns} \frac{\kappa q_s}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{t}_s|}. \quad (17)$$

Jeżeli wyznaczmy potencjał Φ , to obliczymy energię pojedynczego jonu jako

$$u(0) = q_1 \left[\Phi(\mathbf{r}) - \frac{\kappa q_1}{r} \right] \Big|_{r \rightarrow 0}, \quad (18)$$

a stąd energię Madelunga według

$$U_M = Nu(0) . \quad (19)$$

Potencjał (17) zawiera sumę po dwóch podsieciach, czyli po $s = 1, 2$, a zatem może być zapisany w postaci

$$\Phi(\mathbf{r}) = \kappa \sum_{s=1}^2 q_s \varphi_s(\mathbf{r}) . \quad (20)$$

We wzorze (20) szeregi dla dodatniej ($s = 1$) i ujemnej ($s = 2$) podsieci są określone jako

$$\varphi_s(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{t}_s|} . \quad (21)$$

Z periodyczności sieci krystalicznej wynika, że dla każdego $m = 1, \dots, N$ zachodzi

$$\varphi_s(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \varphi_s(\mathbf{r}) . \quad (22)$$

Wystarczy więc obliczyć jedną wielkość pomocniczą

$$\varphi(\mathbf{r}) \stackrel{def}{=} \sum_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} . \quad (23)$$

Jeżeli obliczymy wielkość pomocniczą (23), to potencjały pochodzące od obu podsieci wyznaczmy zastępując $\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_s(\mathbf{r})$ oraz $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{t}_s$.

Dygresja: własności sieci odwrotnej

(1) Definicja sieci odwrotnej

Sieć odwrotna określona jest przez wektory translacji podstawowych \mathbf{b}_i , gdzie $i = 1, 2, 3$. Wektory te można zdefiniować za pomocą ich związków z wektorami translacji podstawowych sieci prostej, czyli

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} . \quad (24)$$

Wektor sieci odwrotnej definiujemy następująco:

$$\mathbf{G}_l = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3 , \quad (25)$$

gdzie l_i są liczbami całkowitymi. Zgodnie z (24) zachodzi związek

$$\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{G}_l = 2\pi\mathcal{M} , \quad (26)$$

gdzie \mathcal{M} jest liczbą całkowitą.

(2) Rozwinięcie w szereg Fouriera

Rozwijamy w szereg Fouriera funkcję posiadającą periodyczność sieci krystalicznej prostej, czyli funkcję o własności

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = f(\mathbf{r}) . \quad (27)$$

Rozwinięcie to ma postać

$$f(\mathbf{r}) = \sum_l \tilde{f}(\mathbf{G}_l) e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} , \quad (28)$$

przy czym suma biegnie po wektorach sieci odwrotnej.

Transformata odwrotna ma postać

$$\tilde{f}(\mathbf{G}_l) \equiv \tilde{f}_l = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} , \quad (29)$$

gdzie Ω jest objętością kryształu.

Koniec dygresji.

Wracamy do głównego ciągu obliczeń.

Naszym celem jest obliczenie sumy

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} . \quad (30)$$

Zauważmy, że suma (30) jest funkcją periodyczną wektorów sieci prostej, czyli

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \varphi(\mathbf{r}) . \quad (31)$$

W dalszych obliczeniach korzystamy z transformaty całkowej

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\lambda e^{-\lambda^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|^2} . \quad (32)$$

Ponadto definiujemy funkcję pomocniczą

$$F(\mathbf{r}, \lambda) \stackrel{def}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_n e^{-\lambda^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|^2} . \quad (33)$$

Funkcja pomocnicza (33) pozwala na obliczenie potencjału (30), ponieważ

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int_0^{\infty} d\lambda F(\mathbf{r}, \lambda) . \quad (34)$$

Własności funkcji F:

(i) Periodyczność w przestrzeni położeń

$$F(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m, \lambda) = F(\mathbf{r}, \lambda) . \quad (35)$$

(ii) Rozwinięcie w szereg Fouriera w przestrzeni odwrotnej Zgodnie z (28) rozwinięcie to ma postać

$$F(\mathbf{r}, \lambda) = \sum_l \tilde{F}_l e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} , \quad (36)$$

gdzie

$$\tilde{F}_l \equiv \tilde{F}(\mathbf{G}_l, \lambda) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r F(\mathbf{r}, \lambda) e^{-i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} . \quad (37)$$

Obliczamy współczynniki rozwinięcia w szereg Fouriera zgodnie z (37)

$$\begin{aligned} \tilde{F}_l &= \frac{2}{\Omega\sqrt{\pi}} \sum_n \int_{\Omega} d^3r e^{-\lambda^2|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|^2} e^{-i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} \times \underbrace{e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{R}_n}}_{=1} \\ &= \frac{2}{\Omega\sqrt{\pi}} \underbrace{\sum_n \int_{\Omega} d^3r e^{-\lambda^2|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|^2} e^{-i\mathbf{G}_l \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)}}_{=N \int_{\Omega} d^3r e^{-\lambda^2 r^2 - i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}}} . \end{aligned} \quad (38)$$

Ostatnie przekształcenie w (38) wynika stąd, iż wartość całki nie zależy od wyboru początku układu współrzędnych. Ze wzoru (38) otrzymujemy ostatecznie

$$\tilde{F}_l = \frac{2}{\Omega_0\sqrt{\pi}} \int d^3r e^{-\lambda^2 r^2 - i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} , \quad (39)$$

gdzie $\Omega_0 = \Omega/N$ jest objętością komórki elementarnej.

W celu obliczenia całki (39) korzystamy ze wzoru

$$\int d^3r e^{-\lambda^2 r^2 - i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} = \frac{\pi^{3/2}}{\lambda^3} e^{-\mathbf{G}^2/4\lambda^2} , \quad (40)$$

z którego otrzymujemy

$$\tilde{F}_l = \frac{2\pi}{\Omega_0\lambda^3} e^{-\mathbf{G}^2/4\lambda^2} . \quad (41)$$

W rezultacie wzory (37) i (41) prowadzą do wyniku

$$F(\mathbf{r}, \lambda) = \frac{2\pi}{\Omega_0\lambda^3} \sum_l e^{-\mathbf{G}_l^2/4\lambda^2} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} . \quad (42)$$

Ze wzorów (33) i (42) otrzymujemy

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_n e^{-\lambda^2|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|^2} = \frac{2\pi}{\Omega_0\lambda^3} \sum_l e^{-\mathbf{G}_l^2/4\lambda^2} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} . \quad (43)$$

Jest to **ważny wzór**, za pomocą którego możemy przekształcić sumę po wektorach sieci prostej (\sum_n) na sumę po wektorach sieci odwrotnej (\sum_l) i odwrotnie.

Obliczyć teraz wielkość pomocniczą (23) jako

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|} = \int_0^{\infty} d\lambda F(\mathbf{r}, \lambda) . \quad (44)$$

Obszar całkowania po λ dzielimy na dwa obszary zgodnie z własnością addytywności całki

$$\underbrace{\int_0^{\infty} d\lambda F(\mathbf{r}, \lambda)}_{=I} = \underbrace{\int_0^L d\lambda F(\mathbf{r}, \lambda)}_{=I_1} + \underbrace{\int_L^{\infty} d\lambda F(\mathbf{r}, \lambda)}_{=I_2} . \quad (45)$$

Funkcję podcałkową F w całce I_1 wyrażamy za pomocą sumy po wektorach sieci odwrotnej wg. wzoru (41)

$$I_1 = \int_0^L d\lambda F(\mathbf{r}, \lambda) = \frac{2\pi}{\Omega_0} \sum_l \int_0^L \frac{d\lambda}{\lambda^3} e^{-G_l^2/4\lambda^2} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} . \quad (46)$$

Całkę po λ we wzorze (46) można prosto obliczyć stosując zmianę zmiennych

$$\int_0^L \frac{d\lambda}{\lambda^3} e^{-G^2/4\lambda^2} = \frac{1}{2} \int_{1/L^2}^{\infty} d\zeta e^{-G^2\zeta/4} = \frac{2}{G^2} e^{-G^2/4L^2} , \quad (47)$$

czyli

$$I_1 = \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_l \frac{1}{G_l^2} e^{-G_l^2/4L^2} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} . \quad (48)$$

Obliczamy teraz wielkość I_2 .

$$I_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_n \int_L^{\infty} d\lambda e^{-\lambda^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|^2} . \quad (49)$$

W celu obliczenia tej wielkości używamy funkcji F wyrażonej za pomocą sumy po wektorach sieci prostej wg. wzoru (43). Obliczamy

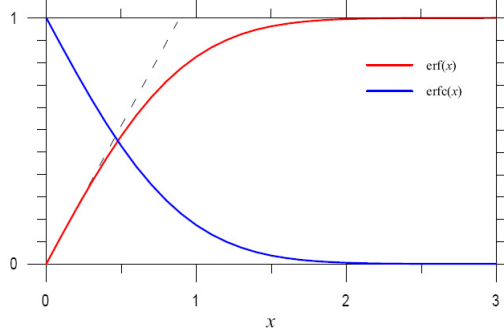
$$\begin{aligned} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\lambda e^{-\lambda^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2} &= \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{L|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}^{\infty} d\zeta e^{-\zeta^2} \\ &= \frac{\operatorname{erfc}(L|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} . \end{aligned} \quad (50)$$

Stąd

$$I_2 = \sum_n \frac{\operatorname{erfc}(L|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} . \quad (51)$$

We wzorze (51) pojawia się **dopełniająca funkcja błędu**. Przypomnijmy, że **funkcję błędu** definiujemy jako

$$\operatorname{erf}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2} , \quad (52)$$



a dopełniającą (komplementarną) funkcją błędu jako

$$\operatorname{erfc}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} dt e^{-t^2} = 1 - \operatorname{erf}(x). \quad (53)$$

W dalszych rozważaniach pomocny będzie wykres funkcji erfc (Rys. 15.3).

Rys. 15.3. Wykresy funkcji erf i erfc.

Zgodnie z (44) i (45) wyrażamy sumę sieciową za pomocą sumy po wektorach sieci odwrotnej (suma po l) i sumy po wektorach sieci prostej (suma po n) jako

$$\sum_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} = \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_l \frac{1}{G_l^2} e^{-G_l^2/4L^2} e^{i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{r}} + \sum_n \frac{\operatorname{erfc}(L|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}. \quad (54)$$

Przy odpowiednim dobraniu wartości L obie sumy w (54) są szybkozbieżne, co wynika z obecności szybko znikających wyrazów (funkcja Gaussa w 1. sumie i funkcja erfc w 2. sumie).

Można podać następującą fizyczną interpretację szybkiej zbieżności sum (54) liczonych metodą Ewalda.

W sumach (54) dokonaliśmy zastąpienia ładunku punktowego wytwarzającego pole o potencjale $\sim (1/r)$ ładunkiem o rozkładzie Gaussa (centrowanym na jonie). Potencjał takiego rozkładu ładunku znika bardzo szybko przy $r \rightarrow \infty$.

Zgodnie z (54) metoda Ewalda obliczania sumy sieciowej polega na podziale tej sumy na dwie części, z których pierwsza (po wektorach sieci odwrotnej) ma charakter długozasięgowy i jest szybkozbieżna w przestrzeni odwrotnej, a druga (po wektorach sieci prostej) ma charakter krótkozasięgowy i jest szybkozbieżna w przestrzeni zwykłej.

W celu obliczenia energii Madelunga za pomocą wzoru (18) należy wykonać następujące operacje:

(1) Zastąpienie $\varphi(\mathbf{r})$ przez $\varphi_s(\mathbf{r})$, wprowadzenie $\mathbf{r} - \mathbf{t}_s$ zamiast \mathbf{r} i wysumowanie po obu podsieciach s , czyli

$$\varphi(\mathbf{r}) \longrightarrow \varphi_s(\mathbf{r}) = \sum_n \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{t}_s|}. \quad (55)$$

Obliczamy stąd potencjał jako

$$\Phi(\mathbf{r}) = \kappa \sum_{s=1}^2 q_s \varphi_s(\mathbf{r}) . \quad (56)$$

(2) Uwzględnienie poprawki na samooddziaływanie, czyli usunięcie osobliwości dla $r \rightarrow 0$ według (19)

$$u(0) = q_1 \left[\Phi(\mathbf{r}) - \frac{\kappa q_1}{r} \right] \Big|_{r \rightarrow 0} . \quad (57)$$

(3) Usunięcie z sumy po l wyrazu rozbieżnego, czyli wyrazu z $\mathbf{G}_l = 0$. Ten wyraz po prostu opuszczamy, czyli dokonujemy zastąpienia

$$\sum_l \rightarrow \sum'_l , \quad (58)$$

gdzie suma z primem oznacza sumę po wszystkich wektorach sieci odwrotnej z wyłączeniem wyrazu odpowiadającego $\mathbf{G}_l = 0$.

Wyraz ten można usunąć z sumy po l , ponieważ prowadzi on do stałego addytywnego przyczynka do potencjału, który nie ma znaczenia fizycznego.

Obecnie – zgodnie z punktem (2) – uwzględnimy w sposób jawny poprawkę na samooddziaływanie.

Dla $r \rightarrow 0$ rozbieżność występuje w wyrazie zawierającym $\mathbf{R}_n = 0$. Wyraz ten przekształcamy następująco:

$$\begin{aligned} \frac{\operatorname{erfc}(Lr)}{r} - \frac{1}{r} &= \frac{1}{r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{Lr}^{\infty} dt e^{-t^2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right] \\ &= \frac{1}{r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\int_{Lr}^{\infty} dt e^{-t^2} - \int_0^{\infty} dt e^{-t^2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{Lr} dt e^{-t^2} . \end{aligned} \quad (59)$$

Jeżeli $r \rightarrow 0$, to

$$\int_0^{Lr} dt e^{-t^2} = \int_0^{Lr} dt = Lr , \quad (60)$$

czyli

$$\frac{\operatorname{erfc}(Lr)}{r} - \frac{1}{r} \rightarrow -\frac{2L}{\sqrt{\pi}} . \quad (61)$$

A zatem osobliwość została usunięta.

Po usunięciu osobliwości podstawiamy sumy (54) wyznaczone dla $\mathbf{r} = 0$ do wzoru na energię jonu (19). Otrzymujemy

$$u(0) = \kappa q_1 \left\{ \sum_{s=1}^2 q_s \left[\frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_l' \frac{1}{G_l^2} e^{-G_l^2/4L^2} e^{-i\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{t}_s} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_n' \frac{\text{erfc}(L|\mathbf{R}_n|)}{|\mathbf{R}_n|} \right] - \frac{2L}{\sqrt{\pi}} q_1 \right\}. \quad (62)$$

Ostatecznie obliczamy energię Madelunga wg. wzoru

$$U_M = Nu(0). \quad (63)$$

Uwaga

We wzorze (63) \sum_l' oznacza sumę z wykluczeniem wyrazu dla $\mathbf{G}_l = 0$, a \sum_n' oznacza sumę z wykluczeniem wyrazu dla $\mathbf{R}_n = 0$.

Wartości stałej Madelunga

kryształ	wektory bazowe sieci	wektor translacji podsieci	stała Madelunga
NaCl	(1,1,0),(1,0,1),(0,1,1)	(1,0,0)	-1.747558
CsCl	(1,0,0),(0,1,0),(0,0,1)	(0.5,0.5,0.5)	-1.726670
ZnS	(1,1,0),(1,0,1),(0,1,1)	(0.5,0.5,0.5)	-1.6381

Dyskusja

- (1) Rozważaliśmy problem statyczny (zaniedbaliśmy ruch jonów).
- (2) Zastosowania metody Ewalda:
 - (a) kryształy jonowe (wyznaczenie głównego wkładu do energii spójności);
 - (b) inne kryształy (częściowy przyczynek do energii spójności);
 - (c) dynamika molekularna: wyznaczenie długozasięgowej poprawki do oddziaływań (tzw. energii tła).