ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Р17 - 9045

З.Маттхиз

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Часть I. Основы метода расчета

1975

P17 - 9045

З.Маттхиз

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Часть I. Основы метода расчета

Направлено в ***physica status solidi***

I. Введение

В теории твердого тела и, в частности, в теории ионных кристаллов и металлов часто встречается необходимость определения электростатического потенциала в элементарной ячейке заданной кристаллической решетки. Эта задача связана с расчетами так называемых "решеточных сумм" типа

$$V_{\ell,m}(\vec{r}) = \sqrt{4\pi} \sum_j z_j^{\ell,m} \mathcal{Y}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}-\vec{r}_j}) / |\vec{r}-\vec{r}_j|^{\ell+1}, \tag{I}$$

где $\mathcal{Y}_{\ell,m}(\Omega)$ – обычные сферические функции /I/, $\vec{r}$ – вектор, расположенный внутри элементарной ячейки. Сумма берется по всем мультиполям порядка 2^{ℓ} (с мультипольными зарядами $z_j^{\ell,m}$), находящимися в узлах $\vec{r}_j$ бесконечной кристаллической решетки. В случае $\ell = 0$ (I) описывается электростатический потенциал решетки точечных зарядов ж)

$$V(\vec{r}) = \sum_j z_j / |\vec{r}-\vec{r}_j| . \tag{2}$$

ж) В дальнейшем мы всюду предполагаем, что начало координат расположено в узле решетки с номером j = I ($\vec{r}_1 = 0$) и что $\vec{r} \neq \vec{r}_j$ ($j \neq$ I).

Интерес представляют как значение $V'(0)=\sqrt{4\pi}\sum\limits_{j\neq 1} Z_j^{l,m} Y_{l,m}(\Omega_j)/r_j^{l+1} \equiv$ $\equiv \sqrt{4\pi}\sum\limits_j{}' Z_j^{l,m} Y_{l,m}(\Omega_j)/r_j^{l+1}$, необходимое для расчета собственной энергии решетки и постоянной Маделунга /2/, так и значение $V_{l,m}(\vec{r})$ для $\vec{r}\neq 0$. В последнем случае желательно знать не только численное значение $V_{l,m}(\vec{r})$ для заданного $\vec{r}$, а функциональную зависимость потенциала от $\vec{r}$. Эту зависимость можно (см.ниже) представить в виде

$$\sum_{L=0}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L} A_{L,M}^{l,m}\, r^{L}\, Y_{L,M}(\Omega_{\vec{r}}), \qquad (3)$$

где постоянные $A_{L,M}^{l,m}$ определяются через решеточные суммы типа

$$\sum_j{}' Z_j^{l,m}\, Y_{\lambda,\mu}(\Omega_j)/r_j^{\lambda+1}, \quad (\lambda=l,l+1,\ldots). \qquad (4)$$

Основная проблема расчета сумм (4), для которых в случае трехмерной решетки пока еще не найдены аналитические выражения, содержащие конечное число трансцендентных функций, состоит в том, что для $\lambda = 0, 1$ $\left(\sum\limits_j Z_j^{l,m}=0\right)$ и 2 эти суммы сходятся крайне медленно и лишь условно, т.е. результат суммирования зависит от того, каким образом берется сумма по всей решетке *). Вопросы, связанные с последним обстоятельством, подробно рассмотрены в работах /4-6/.

Для улучшения сходимости сумм типа (1) или (4) развит целый ряд методов. Обзор по работам до 1960 года имеется в статьях /2,7,8/.

В так называемых методах "прямого" суммирования /9-12/, которые эффективны при больших l и простых кристаллических структурах, суммирование производится по поверхностям, повторяющим по своей форме элементарную ячейку данной решетки. В работе /12/ развит аппарат, позволяющий определить численные значения $V(\vec{r})$

*) В одномерной задаче суммы типа (4) выражаются через ζ-функцию Римана; двухмерная задача решается в некоторых специальных случаях /3/.

для конечного числа точек в элементарной ячейке. При помощи повторного применения соотношения Хунда /8/ число этих точек можно увеличить. Потенциал в этих точках получается для решетки с базисом в виде суммы различных вкладов, связанных с потенциалом более простой, специально подобранной решетки, для которой и вычисляются решеточные суммы.

В известном методе Эвальда /2,8/ решетка, состоящая из точечных зарядов, заменяется несколькими решетками с "размазанными" зарядами, для которых решеточные суммы можно превратить в быстро сходящиеся ряды. В работах де Ветте и др. /4,5,6,13/ такое разбиение решеточных сумм на ряд быстро сходящихся выражений достигается чисто математическими приемами. Канамори и др. /7/ заменяют точечные заряды неперекрывающимися заряженными шарами, подбирая распределение заряда внутри сферы таким образом, чтобы опять получились быстро сходящиеся выражения. Во всех этих методах используется преобразование Фурье, которое приведет к решеточным суммам по обратной решетке. Преимуществом метода Канамори, которое придает ему определенное предпочтение в случае сложных кристаллических структур, является тот факт, что во все выражения этого метода входит некоторый формфактор базиса элементарной ячейки. Однако все эти методы недостаточно просты и универсальны в применении.

С появлением быстродействующих ЭВМ роль прямых методов /10-12/ ввиду их аналитической простоты опять возросла. Но, для достижения высокой точности расчета сумм типа (1) (или 4) в случае низких l (или λ) и сложных решеток с низкой симметрией необходимо громадное число операций. При этом в каждом случае в неявном виде многократно повторяются расчеты определенных сумм, на вычисление которых как раз тратится основное время. Эти суммы, будучи известными, могли быть использованы для более быстрого расчета сумм типа (I) или (4).

В настоящей работе предлагается метод расчета сумм типа (I), применяющий такой набор сумм, которые могут быть протабулированы. При этом используются как концепция формфактора, так и наиболее сильные стороны перечисленных выше расчетных методов.

2. Вывод основных соотношений

Предлагаемый метод расчета сумм типа (I) демонстрируется ниже на примере решетки с точечными зарядами (2). Обобщение метода для случая с $\ell \neq 0$ не представляет особых сложностей (см. § 4).

Рассматриваем элементарную ячейку с базисом, состоящим из N точечных зарядов Z_i, расположенных в точках r_i ($i = 1, 2, \ldots, N$; $\vec{r}_1 = 0$). Сумма (2) сходится для нейтральной решетки, т.е. в случае

$$\sum_{i=1}^{N} Z_i = 0 . \tag{5}$$

Вектор $\vec{r}_j$ представим в виде $\vec{r}_j = \vec{r}_i + \vec{r}_{\vec{n}}$, где $\vec{r}_{\vec{n}} = \vec{a}_1 n_1 + \vec{a}_2 n_2 + \vec{a}_3 n_3$ ($n_k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). $\vec{a}_k$ – основные векторы элементарной ячейки данной решетки. Суммирование по $\vec{n}$, т.е. по всем n_k, в дальнейшем будет производиться по "кристаллическим поверхностям" с номером n, на которых расположены $24n^2 + 2$ ($n \geqslant 1$) точек с "координатами":

$$n_1 = -n, n \qquad n_2, n_3 = -n, -(n-1), \ldots, n;$$

$$n_1, n_2 = -(n-1), -(n-2), \ldots, (n-1) \qquad n_3 = -n, n;$$

$$n_1 = -(n-1), -(n-2), \ldots, (n-1) \quad n_2 = -n, n \quad n_3 = -n, -(n-1), \ldots n.$$

Таким образом, имеем

$$\sum_{j} = \sum_{i=1}^{N} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{N}; \quad \sum_{j}{}' = \sum_{i=2}^{N} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{N} . \tag{6}$$

Такой порядок суммирования совпадает с тем, который используется в работах /10–12/. При помощи соотношения *)

$$\frac{Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}_1+\vec{r}_2})}{|\vec{r}_1+\vec{r}_2|^{\ell+1}} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} C_{\ell,m;L,M}\, r_1^L\, Y_{L,M}(\Omega_{\vec{r}_1}) \frac{Y_{\ell+L,m-M}(\Omega_{\vec{r}_2})}{r_2^{\ell+L+1}},$$

где $$C_{\ell,m;L,M} = (-1)^{L+M} \left[\frac{4\pi(2\ell+1)(\ell+L-m+M)!\,(\ell+L+m-M)!}{(2(\ell+L)+1)(2L+1)(\ell+m)!\,(\ell-m)!\,(L+M)!\,(L-M)!} \right]^{1/2}, \tag{7}$$

сумме (2) можно придать вид (3)

$$V(\vec{r}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} A_{L,M}\, r^L\, Y_{L,M}(\Omega_{\vec{r}}) + \frac{Z_1}{r}, \quad \text{где} \tag{8}$$

$$A_{L,M} = \sum_{j}{}' \frac{(-1)^M 4\pi}{2L+1} \frac{Z_j Y_{L,-M}(\Omega_j)}{r_j^{L+1}} \equiv (-1)^M \frac{4\pi}{2L+1} W_{L,-M} . \tag{9}$$

При этом использовались свойства сферических функций

$$Y_{\ell,m}(\Omega_{-\vec{r}}) = (-1)^{\ell} Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}}) \text{ и } Y^{*}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}}) = (-1)^m Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}}).$$

Соотношения (8) и (9) справедливы для $r < r_0$, где r_0 – расстояние от начала координат до ближайшего заряда. Помещая поочередно начало координат во все узлы базиса элементарной ячейки, можно определить потенциал во всем объеме этой ячейки. Таким образом, возникает задача определения сумм типа (4)

$$W_{L,M} = \sum_{j}{}' \frac{Z_j}{r_j^{L+1}} Y_{L,M}(\Omega_j). \tag{10}$$

---

*) Вывод этого равенства дается в /5/; в приложении к настоящей работе это соотношение выводится другим путем.

Первые члены прямого суммирования по схеме (6) дают большой вклад в окончательный результат этих сумм. Однако достижение заданной точности усложняется медленной сходимостью оставшегося ряда. Поэтому имеет смысл выделить из (I0) первые члены суммирования по j и искать методы простого расчета остатка ряда. С этой целью представим (6) в виде

$$\sum_j{}' = \sum_{i=2}^{N} + \sum_{n=1}^{n_0-1}\sum_{i=1}^{N} + \sum_{n=n_0}^{\infty}\sum_{i=1}^{N} . \qquad (II)$$

Согласно (II), имеем тогда для суммы (I0)

$$W_{L,M} = W^{B}_{L,M} + W^{[n_0-1]}_{L,M} + W^{(n_0)}_{L,M} \quad \text{, где}$$

$$W^{B}_{L,M} = \sum_{i=2}^{N} \frac{z_i}{t_i^{L+1}} \mathcal{Y}_{L,M}(\Omega_i), \qquad (I2)$$

$$W^{[n_0-1]}_{L,M} = \sum_{n=1}^{n_0-1}\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{|\vec{t}_i+\vec{t}_{\vec{n}}|^{L+1}} \mathcal{Y}_{L,M}(\Omega_{\vec{t}_i+\vec{t}_{\vec{n}}}),$$

$$W^{(n_0)}_{L,M} = \sum_{n=n_0}^{\infty}\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{|\vec{t}_i+\vec{t}_{\vec{n}}|^{L+1}} \mathcal{Y}_{L,M}(\Omega_{\vec{t}_i+\vec{t}_{\vec{n}}}).$$

Для любой простой решетки Бравэ существует такое $\bar{n}_0$, начиная с которого, имеет место $d < t_{\vec{n}}$ ($n \geq \bar{n}_0$), где d – длина наибольшей диагонали элементарной ячейки. Отсюда непосредственно следует $t_i < t_{\vec{n}}$ при $n \geq \bar{n}_0$. Выбирая $n_0 \geq \bar{n}_0$, можно использовать соотношение (7), чтобы в $W^{(n_0)}_{L,M}$ выделить выражение типа "формфактора" базиса.

Имеем

$$W^{(n_0)}_{L,M} = \sum_{L'=0}^{\infty}\sum_{M'=-L'}^{L'} C_{L,M;L',M'} \mathcal{D}_{L',M'} \mathfrak{S}^{(n_0)}_{L+L',M-M'}, \quad \text{где} \qquad (I3)$$

$$\mathcal{D}_{L',M'} = \sum_{i=1}^{N} z_i t_i^{L'} \mathcal{Y}_{L',M'}(\Omega_i) \quad \text{и} \qquad (I4)$$

$$\mathfrak{S}^{(n_0)}_{\lambda,\mu} = \sum_{n=n_0}^{\infty} \mathcal{Y}_{\lambda,\mu}(\Omega_{\vec{t}_{\vec{n}}}) / t_{\vec{n}}^{\lambda+1} . \qquad (I5)$$

Эти соотношения обладают целым рядом замечательных свойств:

2.I. Из (5) следует непосредственно $\mathcal{D}_{0,0} = 0$. При этом использовалось равенство $(t_1)^0 = $ I, вытекающее из (7) при $t_1 \to 0$. Для $L' \neq 0$ из суммы по i (I4) выпадает заряд с номером i = I ($t_1 = 0$).

2.2. $\mathfrak{S}^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ – отлично от нуля лишь для тех λ,μ, при помощи которых можно составить линейные комбинации из $\mathcal{Y}_{\lambda,\mu}(\Omega)$, остающиеся инвариантными при операциях точечной группы симметрии, соответствующей простой решетке Бравэ, т.е. являющиеся неприводимым представлением Γ_1 этой группы.

2.3. Поскольку в группах симметрии всех простых решеток Бравэ содержится операция инверсии, $\mathfrak{S}^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ – отлично от нуля только для четных λ.

2.4. В случае решеток с высокой (например, кубической) симметрией существуют определенные линейные соотношения между $\mathfrak{S}^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ для различных μ при фиксированном λ, благодаря которым происходит дальнейшее сокращение числа сумм, подлежащих определению (см.часть II настоящего сообщения).

2.5. Неопределенности, связанные с условной сходимостью суммы (2), сосредоточены в суммах $\mathfrak{S}^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ с $\lambda = 2$. Для $\lambda > 2$ суммы $\mathfrak{S}^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ сходятся абсолютно.

2.6. Свойства, аналогичные пунктам 2,2 и 2.4, имеют и величины $A_{L,M} \sim W_{L,-M}$. Однако в этом случае надо рассматривать точечную группу симметрии исходной решетки (с базисом) относительно начала координат, которая является подгруппой группы симметрии простой решетки Бравэ. Свойства величины $A_{L,M}$ и

$\sigma_{\lambda,\mu}^{(n_0)}$ сокращают таким образом число $\mathcal{D}_{L';M'}$, а также $W_{L,M}^{B}$ и $W_{L,M}^{[n_0-1]}$, которые необходимо вычислить.

Формулы (I2) – (I5) являются основными для предлагаемого метода. Вычисление "формфакторов" $\mathcal{D}_{L';M'}$, а также величин $W_{L,M}^{B}$ и $W_{L,M}^{[n_0-1]}$ связано с конечным числом операций. Суммы $\sigma_{\lambda,\mu}^{(n_0)}$, для расчета которых можно использовать методы, обеспечивающие быструю сходимость, могут быть затабулированы. Для n_0 = I суммы $\sigma_{\lambda,\mu}^{(n_0)}$ совпадают с рассмотренными в /4/ суммами $S'_{\lambda,\mu}(0 \mid 0, 1/2)$. Вопрос определения сумм $\sigma_{\lambda,\mu}^{(n_0)}$ рассматривается более подробно во второй части настоящего сообщения.

Как будет видно из дальнейшего (см. (I7)), существует простая оценка обрыва суммы (I3) по L' в зависимости от требуемой точности. Быстрая сходимость ряда (I3) связана с появлением параметра малости $1/n_0$. Другим преимуществом разбиения суммы (I0) на 3 части (I2) и введения "формфакторов" $\mathcal{D}_{L';M'}$ является отмеченное свойство $\mathcal{D}_{0,0}$ = 0. В силу этого с самого начала из расчетов выпадают вклады в средний потенциал, которые могут ухудшать сходимость прямых методов, хотя они в конце концов выпадают из окончательного результата, сокращая друг друга из-за нейтральности решетки.

3. Оценка скорости сходимости метода

Ряд (I3) сходится, причем тем быстрее, чем больше n_0. Для определения скорости его сходимости оценим в отдельности зависимость от L' абсолютных значений тех выражений, которые стоят под суммой (I3).

Из соотношения /I/

$$Y_{\ell,m}(\beta,\alpha) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}\, \mathcal{D}^{\ell\,*}_{m,0}(\alpha,\beta,\gamma) \tag{I6}$$

следует $\left| Y_{\ell,m}(\beta,\alpha) \right| = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \left| \mathcal{D}^{\ell}_{m,0}(\beta) \right|$. Ввиду унитарности матриц конечных вращений имеем $\sum\limits_{m=-\ell}^{\ell} \left|\mathcal{D}^{\ell}_{m,0}(\beta)\right|^2 = 1$, так что

$$\left| Y_{\ell,m}(\Omega) \right| \leq \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}}\,.$$

Если мы выберем в виде единицы длины размер наибольшей диагонали элементарной ячейки, то получаем из-за r_i < I оценку*)

$$\left|\mathcal{D}_{L',M'}\right| \sim \sqrt{2L'+1}\,.$$

В (I3) мы всегда можем выделить члены с $L+L'$ = 2. Поэтому имеем для $\sigma_{\lambda,\mu}^{(n_0)}$ ($\lambda >$ 2) оценку

$$\left|\sigma_{\lambda,\mu}^{(n_0)}\right| \sim \sqrt{2\lambda+1} \int\limits_{n_0}^{\infty} \frac{1}{t^{\lambda-1}}\, dt = \frac{\sqrt{2\lambda+1}}{\lambda-2}\, n_0^{-\lambda+2},$$

где по определению $n_0 >$ I.

Анализ выражения (7) дает для $C_{L,M;L',M'}$ следующую верхнюю оценку зависимости этой величины от L':

$$\left| C_{L,M;L',M'} \right| \sim \left[\frac{(2(L+L'))!}{(2L)!(2L')!(2L'+1)} \right]^{1/2} \sim \frac{(L+L')^{L}}{\sqrt{2L'+1}}\,.$$

Сумму по M' в (I3) заменяем фактором (2 L' + I). Для $W_{L,M}^{(n_0)}$ получаем таким образом с большим запасом следующую оценку сходимости

$$W_{L,M}^{(n_0)} \sim \sum_{L'} (L'+L)^{L+1}\, n_0^{-L'}\,; \quad (n_0 > 1,\ L'+L > 2\,). \tag{I7}$$

---

*) Поскольку нас интересует только скорость сходимости суммы по L', все постоянные и факторы, связанные с L и M, в дальнейшем опускаются. Тильда означает здесь верхнюю оценку зависимости от L'.

Поскольку максимум выражения, стоящего под суммой, лежит при $L'_{max} = (L+1)/\ln n_o - L$, то сумма (I3) содержит только члены, убывающие экспотенциально.

4. Расчет постоянной Маделунга и мультипольных полей.

Формулы (5), (8), (9), (I2) и (I3) принимают для $V'(0)$ особенно простой вид

$$V'(0)=\sum_{i=2}^{N}\frac{z_i}{r_i}+\sum_{n=1}^{n_o-1}\sum_{i=1}^{N}\frac{z_i}{|\vec r_i+\vec r_n|}+4\pi\sum_{L'=2,4,\dots}\sum_{M'=-L'}^{L'}\frac{(-1)^{M'}}{2L'+1}\mathcal{D}_{L',M'}\,\mathcal{G}^{(n_o)}_{L',-M'}. \qquad (I8)$$

Повторяя те же действия, которые привели к формулам (8) и (I2)-(I5) для расчета суммы (I), получаем

$$V_{\ell,m}(\vec r)=\sqrt{4\pi}\,\frac{z_1^{\ell,m}Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec r})}{r^{\ell+1}}+\sum_{L=0}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}A_{L,M}^{\ell,m}\, r^L\, Y_{L,M}(\Omega_{\vec r}), \quad \text{где}$$

$$A^{\ell,m}_{L,M}=\sqrt{4\pi}\,(-1)^{\ell+L}\,C_{\ell,m;L,M}\,W^{\ell,m}_{L,-M} \quad \text{и}$$

$$W^{\ell,m}_{L,M}=W^{\ell,m;B}_{L,M}+W^{\ell,m;[n_o-1]}_{L,M}+W^{\ell,m;(n_o)}_{L,M},$$

$$W^{\ell,m;B}_{L,M}=\sum_{i=2}^{N} z_i^{\ell,m}\,Y_{\ell+L,m+M}(\Omega_i)/r_i^{\ell+L+1},$$

$$W^{\ell,m;[n_o-1]}_{L,M}=\sum_{n=1}^{n_o-1}\sum_{i=1}^{N} z_i^{\ell,m}\,Y_{\ell+L,m+M}(\Omega_{\vec r_i+\vec r_n})/|\vec r_i+\vec r_n|^{\ell+L+1}, \qquad (I9)$$

$$W^{\ell,m;(n_o)}_{L,M}=\sum_{L'=0}^{\infty}\sum_{M'=-L'}^{L'}C_{\ell+L,m+M;L',M'}\,\mathcal{D}^{\ell,m}_{L',M'}\,\mathcal{G}^{(n_o)}_{\ell+L+L',m+M-M'},$$

$$\mathcal{D}^{\ell,m}_{L',M'}=\sum_{i=1}^{N} z_i^{\ell,m}\, r_i^{L'}\,Y_{L',M'}(\Omega_i).$$

5. Представление основных соотношений через вещественные величины.

В общем случае величины $A_{L,M}$ – комплексные, что связано с их определением через соотношения (8) и (9), которые содержат комплексные сферические функции $Y_{\ell,m}$. Благодаря их свойствам, эти функции полезны при выводе основных соотношений. Однако потенциал мультипольных решеток и, в частности, $V(\vec r)$ является

вещественной величиной. Поэтому целесообразно представить те формулы, по которым ведутся расчеты, в виде, содержащем только вещественные выражения. Ниже рассматриваются соотношения для $V(\vec r)$.

Введем так называемые тессеральные сферические функции $\bar Y_{\ell,m}$, которые определяются следующим образом:

$$\bar Y_{\ell,m}(\Omega)=\varepsilon_m\left[Y_{\ell,-|m|}(\Omega)+\eta_m(-1)^m\,Y_{\ell,|m|}(\Omega)\right], \quad \text{где}$$

$$\varepsilon_m=\begin{cases}1/\sqrt{2}\\ 1\\ i/\sqrt{2}\end{cases},\quad \eta_m=\begin{cases}+1\\ 0\\ -1\end{cases}\ \text{для}\ m=\begin{cases}>0\\ =0\\ <0\end{cases}. \qquad (20)$$

В литературе /I4/ эти функции обозначаются как $Z_{\ell,0}$, $Z^c_{\ell,m}$ и $Z^s_{\ell,m}$ $(m>0)$. Определение $\bar Y_{\ell,m}$ (20) соответствует равенствам $Z_{\ell,0}=\bar Y_{\ell,0}$, $Z^c_{\ell,m}=\bar Y_{\ell,m}$ и $Z^s_{\ell,m}=\bar Y_{\ell,-m}$ $(m>0)$.

В явном виде эти функции даются следующими формулами:

$$\bar Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)=\left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2\pi\,(\ell+m)!}\right]^{1/2}P_\ell^m(\cos\vartheta)\cos m\varphi,\quad m>0;$$

$$\bar Y_{\ell,0}(\vartheta,\varphi)=\left[(2\ell+1)/4\pi\right]^{1/2}P_\ell(\cos\vartheta);$$

$$\bar Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)=\left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2\pi\,(\ell+|m|)!}\right]^{1/2}P_\ell^{|m|}(\cos\vartheta)\sin|m|\varphi,\quad m<0,$$

где $P_\ell^m(x)$ – присоединенные функции Лежандра /I5/.

Из (20) следует

$$Y_{\ell,m}(\Omega)=\lambda_m\left(\eta_m\,\varepsilon_m\,\bar Y_{\ell,m}(\Omega)+\varepsilon_{-m}\,\bar Y_{\ell,-m}(\Omega)\right), \quad \text{где}$$

$$\lambda_m=\begin{cases}(-1)^m\\ 1\\ 1\end{cases}\ \text{для}\ m=\begin{cases}>0\\ =0\\ <0\end{cases}. \qquad (21)$$

Вещественные функции $\bar{Y}_{\ell,m}(\Omega)$ ортонормированы:

$$\int \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega)\,\bar{Y}_{\ell',m'}(\Omega)\,d\Omega = \delta_{\ell\ell'}\cdot\delta_{m,m'}.$$

Примером представления хорошо известного соотношения, содержащего сферические функции, через тессеральные функции является равенство

$$1/|\vec{R}-\vec{r}| = 4\pi\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\frac{(-1)^m}{2\ell+1}\,r^{\ell}\,Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}})\,Y_{\ell,-m}(\Omega_{\vec{R}})/R^{\ell+1} =$$

$$= 4\pi\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\frac{r^{\ell}}{2\ell+1}\,\bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}})\,\bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{R}})/R^{\ell+1},\quad (r<R). \qquad (22)$$

Используя (I9) и (2I), можно после довольно громоздких выкладок получить следующий результат поставленной задачи:

$$V(\vec{r}) = Z_1/r + \sum_{L=0}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}\bar{A}_{L,M}\,r^{L}\,\bar{Y}_{L,M}(\Omega_{\vec{r}}), \qquad (23)$$

$$\bar{A}_{L,M} = \frac{4\pi}{2L+1}\,\bar{W}_{L,M},\quad \bar{W}_{L,M} = \bar{W}^{B}_{L,M} + \bar{W}^{[n_0-1]}_{L,M} + \bar{W}^{(n_0)}_{L,M},$$

$$\bar{W}^{B}_{L,M} = \sum_{i=2}^{N} Z_i\,\bar{Y}_{L,M}(\Omega_i)/r_i^{L+1},$$

$$\bar{W}^{[n_0-1]}_{L,M} = \sum_{n=1}^{n_0-1}\sum_{i=1}^{N} Z_i\,\bar{Y}_{L,M}(\Omega_{\vec{r}_i+\vec{r}_n})/|\vec{r}_i+\vec{r}_n|^{L+1},$$

$$\bar{W}^{(n_0)}_{L,M} = \sum_{L'=1}^{\infty}\sum_{M'=-L'}^{L'}\bar{D}_{L',M'}\Big[C_{L,M;L',-M'}\big\{F_1(M,M')\,\bar{\sigma}^{(n_0)}_{L+L',M+M'} +$$

$$+ F_2(M,M')\,\bar{\sigma}^{(n_0)}_{L+L',-M-M'}\big\} +$$

$$+ C_{L,M;L',M'}\big\{F_3(M,M')\,\bar{\sigma}^{(n_0)}_{L+L',M-M'} + F_4(M,M')\,\bar{\sigma}^{(n_0)}_{L+L',-M+M'}\big\}\Big],$$

$$\bar{D}_{L',M'} = \sum_{i=1}^{N} Z_i\,r_i^{L'}\,\bar{Y}_{L',M'}(\Omega_i),\quad \bar{\sigma}^{(n_0)}_{\lambda,\mu} = \sum_{n=n_0}^{\infty}\bar{Y}_{\lambda,\mu}(\Omega_{\vec{r}_n})/r_n^{\lambda+1}.$$

Формулы для $F_k(M,M')$ $(k = 1,2,3,4)$ приведены в таблице:

$$F_i(M,M') = \lambda_M\,\lambda_{M+M'}\,\lambda_{-M'}\,f_i(M,M'),\ (i=1,2);\quad F_i(M,M') = \lambda_M\,\lambda_{M-M'}\,\lambda_{M'}\,f_i(M,M'),\ (i=3,4);$$

$$f_1(M,M') = [\eta_M\,\eta_{M+M'} + \eta_{M'}][A_M A_{M+M'} A_{M'} + B_M B_{M+M'} A_{M'} + B_M A_{M+M'} B_{M'} - A_M B_{M+M'} B_{M'}];$$

$$f_2(M,M') = [\eta_M + \eta_{-M-M'}\,\eta_{M'}][A_M A_{-M-M'} A_{M'} + B_M B_{-M-M'} A_{M'} + B_M A_{-M-M'} B_{M'} - A_M B_{-M-M'} B_{M'}];$$

$$f_3(M,M') = [\eta_M\,\eta_{M-M'}\,\eta_{M'}+1][A_M A_{M-M'} A_{M'} + B_M B_{M-M'} A_{M'} + B_M A_{M-M'} B_{M'} - A_M B_{M-M'} B_{M'}];$$

$$f_4(M,M') = [\eta_M\,\eta_{M'} + \eta_{-M+M'}][A_M A_{-M+M'} A_{M'} + B_M B_{-M+M'} A_{M'} + B_M A_{-M+M'} B_{M'} - A_M B_{-M+M'} B_{M'}].$$

$$A_M = \begin{matrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\\ 1\\ 0\end{matrix}\qquad B_M = \begin{matrix}0\\ 0\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\end{matrix}\qquad \text{для } M\begin{cases}>0\\ =0\\ <0\end{cases}$$

6. Заключение

В настоящей работе выведены основные формулы метода расчета электростатического потенциала в кристаллической решетке, в узлах которой расположены мультиполи. В методе используются выражение типа формфактора базиса элементарной ячейки и определенные суммы $\sigma^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ по простым решеткам Бравэ, которые, будучи затабулированы, заметно сокращают расчеты. В следующей части настоящего сообщения подробно рассматривается специальный случай кубических решеток. Обсуждаются методы расчета сумм $\sigma^{(n_0)}_{\lambda,\mu}$ и для решеток некубической симметрии.

Приложение I

Настоящий вывод соотношения (7) опирается на представление сферических функций в виде интеграла, которое вытекает из аналогичного представления для тессеральных функций /I6/:

$$\frac{\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)}{r^{\ell+1}} = \frac{(-i)^m \ell!}{4\pi^{3/2}}\left[\frac{2\ell+1}{(\ell+m)!(\ell-m)!}\right]^{1/2}\int_0^{2\pi} e^{imu}/X^{\ell+1}\,du, \qquad (П.I)$$

где

$$X = r(\cos\vartheta + i\sin\vartheta\cos\varphi\cos u + i\sin\vartheta\sin\varphi\sin u) = z + ix\cos u + iy\sin u. \qquad (П.2)$$

Далее рассматриваем векторы $\vec r$, $\vec a$ и $\vec r'$, которые имеют соответственно сферические координаты (r, ϑ, φ), $(a, 0, 0)$ и $(r', \vartheta', \varphi')$. Пусть $\vec r = \vec a + \vec r'$ и $a < r'$. Разлагая $1/X^{\ell+1}$, где $X = X' + a$, в ряд по степеням a/X', при помощи (П.I) получаем

$$\frac{\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)}{r^{\ell+1}} = \left[\frac{2\ell+1}{(\ell+m)!(\ell-m)!}\right]^{1/2}\sum_{L=0}^{\infty}\frac{(-1)^L a^L}{L!}\left[\frac{(\ell+L+m)!(\ell+L-m)!}{(2(\ell+L)+1)}\right]^{1/2}\frac{\mathcal{Y}_{L+\ell,m}(\vartheta',\varphi')}{(r')^{\ell+L+1}}. \qquad (П.3)$$

В более общем случае $\vec r = \vec r_1 + \vec r_2$ ($r_1 < r_2$) поступаем следующим образом. Поворотом системы координат на углы Эйлера (φ_1, ϑ_1, 0) направляем новую ось z вдоль вектора $\vec r_1$. Тогда имеем /I/

$$\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)/r^{\ell+1} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell}\mathcal{D}^{\ell *}_{m,m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0)\,\mathcal{Y}_{\ell,m'}(\vartheta',\varphi')/r^{\ell+1}, \text{ где} \qquad (П.4)$$

ϑ', φ' – угловые координаты векторы $\vec r$ в новой системе координат. В этой системе вектора $\vec r_1$ и $\vec r_2$ обладают сферическими координатами $(r_1, 0, 0)$ и $(r_2, \vartheta_2', \varphi_2')$. Используя

(П.3), получаем

$$\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)/r^{\ell+1} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell}\mathcal{D}^{\ell *}_{m,m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0)\left[\frac{2\ell+1}{(\ell+m')!(\ell-m')!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times\sum_{L=0}^{\infty}\frac{(-1)^L r_1^L}{L!}\left[\frac{(L+\ell+m')!(L+\ell-m')!}{(2(L+\ell)+1)}\right]^{1/2}\mathcal{Y}_{L+\ell,m'}(\vartheta_2',\varphi_2')/r_2^{L+\ell+1}. \qquad (П.5)$$

Поворот системы координат в исходное положение дает:

$$\mathcal{Y}_{L+\ell,m'}(\vartheta_2',\varphi_2') = \sum_{m''=-L-\ell}^{L+\ell}\mathcal{Y}_{L+\ell,m''}(\vartheta_2,\varphi_2)\,\mathcal{D}^{L+\ell}_{m'',m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0).$$

Используя свойства $\mathcal{D}$ -функций и равенство (I6), имеем

$$\mathcal{D}^{\ell *}_{m,m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0)\,\mathcal{D}^{L+\ell}_{m'',m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0) = (-1)^{m-m'}\mathcal{D}^{\ell}_{-m,-m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0)\,\mathcal{D}^{L+\ell}_{m'',m'}(\varphi_1,\vartheta_1,0) =$$

$$= (-1)^{m-m'}\sum_{L',M',M''} C^{L',M'}_{\ell,-m;\,L+\ell,m''}\, C^{L',M''}_{\ell,-m';\,L+\ell,m'}\,\mathcal{D}^{L'}_{M',M''}(\varphi_1,\vartheta_1,0) =$$

$$= (-1)^{m''-m'}\sum_{L'\geq|m''-m|} C^{L',-m+m''}_{\ell,-m;\,L+\ell,m''}\, C^{L',0}_{\ell,-m';\,L+\ell,m'}\sqrt{\frac{4\pi}{2L'+1}}\,\mathcal{Y}_{L',m-m''}(\vartheta_1,\varphi_1),$$

где $C^{\ell,m}_{\ell_1,m_1;\,\ell_2,m_2}$ – коэффициенты Клебша-Жордана /I/.

С этими преобразованиями (П.5) принимает вид:

$$\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)/r^{\ell+1} = \sum_{m'=-\ell}^{\ell}\left[\frac{2\ell+1}{(\ell+m')!(\ell-m')!}\right]^{1/2}\sum_{L=0}^{\infty}\frac{(-1)^L r_1^L}{r_2^{L+\ell+1}L!}\left[\frac{(L+\ell+m')!(L+\ell-m')!}{(2(L+\ell)+1)}\right]^{1/2}\times$$

$$\times\sum_{m''=-L-\ell}^{L+\ell}\mathcal{Y}_{L+\ell,m''}(\vartheta_2,\varphi_2)(-1)^{m''-m'}\sum_{L'\geq|m''-m|} C^{L',-m+m''}_{\ell,-m;\,L+\ell,m''}\, C^{L',0}_{\ell,-m';\,L+\ell,m'}\sqrt{\frac{4\pi}{2L'+1}}\,\mathcal{Y}_{L',m-m''}(\vartheta_1,\varphi_1).$$

При помощи равенства

$$C^{L,0}_{\ell,-m';\,L+\ell,m'} = \frac{(-1)^{\ell+m'}}{L!}\left[\frac{(2L+1)(2\ell)!(2L)!(L+\ell-m')!(L+\ell+m')!}{(2(L+\ell)+1)!(\ell+m')!(\ell-m')!}\right]^{1/2}$$

и используя ортогональность коэффициентов Клебша-Жордана

$$\sum_{m'} C^{L',0}_{\ell,-m';\,L+\ell,m'}\, C^{L,0}_{\ell,-m';\,L+\ell,m'} = \delta_{L,L'},$$

получаем

$$\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)/r^{\ell+1} = \left[\frac{(2\ell+1)4\pi}{(2\ell)!}\right]^{1/2}(-1)^{\ell}\sum_{L=0}^{\infty}(-1)^{L}\left[\frac{(2(L+\ell))!}{(2L+1)!(2L+1)}\right]^{1/2}\times$$

$$\times\sum_{m''(|m''-m|\le L)}(-1)^{m''}C^{L,-m+m''}_{\ell,-m;\,L+\ell,m''}\,r_1^{L}\,\mathcal{Y}_{L,m-m''}(\vartheta_1,\varphi_1)\,\mathcal{Y}_{L+\ell,m''}(\vartheta_2,\varphi_2)/r_2^{L+\ell+1}.$$

Подставляя в это выражение значение коэффициента

$$C^{L,-m+m''}_{\ell,-m;\,L+\ell,m''} = (-1)^{\ell+m}\left[\frac{(2L+1)(2\ell)!(2L)!(L+\ell+m'')!(L+\ell-m'')!}{(2(L+\ell)+1)!(\ell+m)!(\ell-m)!(L+m''-m)!(L-m''+m)!}\right]^{1/2} \quad (\text{П.6})$$

и заменяя сумму по m'' на сумму по $M = m''-m$, мы получаем соотношение (7).

Подобным путем можно вывести следующую формулу ($\vec{r}_1+\vec{r}_2=\vec{r}$)

$$r^{\ell}\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = \sum_{L=0}^{\ell}\sum_{M=-L}^{L} Z_{\ell,m;L,M}\, r_1^{L}\mathcal{Y}_{L,M}(\vartheta_1,\varphi_1)\, r_2^{\ell-L}\mathcal{Y}_{\ell-L,m-M}(\vartheta_2,\varphi_2), \quad (\text{П.7})$$

где

$$Z_{\ell,m;L,M} = 0 \quad \text{при} \quad |m-M| > \ell-L \quad \text{и}$$

$$Z_{\ell,m;L,M} = \left[\frac{4\pi(2\ell+1)(\ell-m)!(\ell+m)!}{(2(\ell-L)+1)(2L+1)(L-M)!(L+M)!(\ell-L+m-M)!(\ell-L-m+M)!}\right]^{1/2} \text{при} \quad |m-M| \le \ell-L.$$

При этом было использовано аналогичное (П.I) представление сферических функций

$$r^{\ell}\mathcal{Y}_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = \frac{i^{m}}{4\pi^{3/2}}\left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!(\ell+m)!}{(\ell!)^2}\right]^{1/2}\int_0^{2\pi}X^{\ell}e^{imu}\,du. \quad (\text{П.8})$$

Литература

/1/ A.R.Edmonds, CERN 55-26, Geneva (1955); сб. Деформация атомных ядер, ИИЛ-Москва (I958)

/2/ M.Born, K.Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford (1954), ИИЛ-Москва (I958).

/3/ M.L.Glasser, J.Math.Phys.; 14, 409 (1973); 14, 701 (1973); 15, 188 (1974). I.J.Zucker, J.Math.Phys. 15,187 (1974).

/4/ B.R.A.Nijboer, F.W.de Wette Physica XXIII, 309 (1957).

/5/ F.W.de Wette, B.R.A.Nijboer Physica XXIY, 1105 (1958).

/6/ B.R.A.Nijboer, F.W.de Wette Physica XXIY, 422 (1958).

/7/ J.Kanamori, T.Moriya, K.Motizyki, T.Nagamiya, J.Phys.Soc. Jap. 10, 93 (1955).

/8/ M.P.Tosi, Solid St.Phys. 16,1 (1964) - New York Academic Press

/9/ H.M.Evjen Phys.Rev.39, 675 (1932).

/10/ F.Y.Hajj, J.Chem.Phys.56, 891 (1972).

/11/ F.Y.Hajj, J.Phys.C : Solid State Phys., 6, 2757 (1973).

/12/ F.Y.Hajj, J.Phys.C : Solid State Phys., 7, 1069 (1974).

/13/ F.W.de Wette Physica XXY, 1225 (1959).

/14/ M.T.Hutchings, Solid St.Phys. 16, 227 (1964) - New York Academic Press.

/15/ Е.Янке, Ф.Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми, Москва, Гостехиздат (I948).

/16/ P.M.Morse, H.Feshbach, Methods of Theoretical Physics, Part II Mc Graw - Hill Book Company - New York (1953); ИИЛ-Москва (I960).

Рукопись поступила в издательский отдел
7 июля I975 года