

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



9046

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

P17 - 9046

З.Маттхиз

О РАСЧЕТЕ  
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Часть II. Кубические решетки.  
Методы расчета сумм  $\sigma_{(l,m)}^{(n_0)}$

1975

P17 - 9046

З.Маттхиз

О РАСЧЕТЕ  
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Часть II. Кубические решетки.  
Методы расчета сумм  $\sigma_{(\ell, m)}^{(n_0)}$

Направлено в *physica status solidi*

ОИ - И  
БИБЛИОТЕКА

## I. Введение

В первой части настоящего сообщения /I/ (в дальнейшем эта работа обозначается через I) был предложен метод расчета электростатического потенциала в бесконечной кристаллической решетке, в узлах которой расположены точечные мультиполи порядка  $2^l$ . Величина потенциала получается (см. (I.19)) в виде суммы вклада базиса элементарной ячейки, вклада определенным образом выбранного конечного окружения рассматриваемой точки (которое характеризуется некоторым целым числом  $n_0 > 1$ ) и вклада остатка бесконечной решетки.

Вклад остатка можно представить в виде ряда, в котором в неявном виде выступает параметр разложения  $1/n_0$ . Члены этого ряда содержат выражения типа фактора базиса и значения определенных решеточных сумм  $G_{l,m}^{(n_0)}$  по простым решеткам Браве, которые, будучи затабулированы, существенно сокращают расчеты потенциала. В настоящей работе подробно рассматриваются случаи кубических решеток и методы расчета сумм  $G_{l,m}^{(n_0)}$  для решеток более низкой симметрии.

## 2. Кубические решетки

Простая кубическая решетка примечательна тем, что после выбора единицы длины задача определения сумм  $G_{l,m}^{(n_0)}$  больше не содержит никаких свободных параметров.

В дальнейшем мы используем шаг решетки в качестве единицы длины ( $a = 1$ ) и обозначаем суммы  $G_{\ell, m}^{(n)}$  для случая кубической симметрии специальным символом  $S_{\ell, m}^{(n)}$ . Как можно легко убедиться, базис элементарной ячейки можно в этом случае выбирать всегда таким образом, что выполняется  $\tau_i \leq \frac{d}{2} = \sqrt{3}/2 < 1$  (обозначения см. в I). Это оправдывает данный выбор единицы длины. Другим преимуществом кубических решеток является то обстоятельство, что в этом случае перечисленные в параграфе 2 (I) свойства сумм  $G_{\ell, m}^{(n)}$  наиболее полным образом упрощают расчеты. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Единичное неприводимое представление  $\Gamma_i$  точечной группы симметрии  $O_k$  (точечная группа симметрии простой кубической решетки относительно любого узла решетки), составленное из линейной комбинации сферических функций с одинаковым  $\ell$  и различными  $m$ , представим в виде

$$|\Gamma_i, \ell, k\rangle = \sum_{m=-\ell}^{\ell} d_{\ell, m}^k Y_{\ell, m}(\Omega), \quad (1)$$

где  $k = 1, 2, \dots$  обозначает номер  $k$ -ого представления  $\Gamma_i$ , если для заданного  $\ell$  существуют несколько линейно независимых представлений  $\Gamma_i$ . Постоянные  $d_{\ell, m}^k$  определяются с точностью до нормировки при помощи формулы [2/

$$|\Gamma_i, \ell\rangle = \sum_G \hat{G} Y_{\ell, m_0}(\Omega), \quad (2)$$

где сумма берется по всем элементам  $G$  группы  $O_k$  и  $m_0$  - любое целое число  $|m_0| \leq \ell$ , дающее отличный от нуля результат. Произведя суммирование (2) в явном виде, можно после довольно громоздких вычислений получить следующий результат:

$$\sum_G \hat{G} Y_{\ell, m_0} = [1+(-1)^\ell][1+(-1)^{m_0}][1+(-1)^{m_0/2}] \{ (Y_{\ell, m_0} + Y_{\ell, -m_0}) + 4 D_{m_0, 0}^\ell \left(\frac{\pi}{2}\right) Y_{\ell, 0} + \sum_{m>0}^{\ell} [1+(-1)^m][1+(-1)^{m/2}] D_{m_0, m}^\ell \left(\frac{\pi}{2}\right) (Y_{\ell, m} + Y_{\ell, -m}) \}, \quad (3)$$

где  $D_{\ell, m}^\ell(\beta)$  - матрицы конечных вращений [3/.

Из этого выражения непосредственно следует, что неприводимые представления  $\Gamma_i$  группы  $O_k$  существуют только для линейных комбинаций  $Y_{\ell, m}$  с четными  $\ell$  и  $m$ , кратными 4.

При помощи математического аппарата теории групп можно также показать, что для каждого  $\ell = 4, 6, 8, 10, 14$  имеется только одна линейная комбинация, образующая неприводимое представление  $\Gamma_i$  группы  $O_k$  [4/]. Для  $\ell = 12, 16, 18, 20, 22$  можно образовать две линейно независимых комбинации, т.е.  $k = 1, 2$ . Вычисленные по формуле (3) параметры  $d_{\ell, m}^k$  приведены в табл. I. При этом для  $k = 1$  бралось  $m_0 = 0$ , а для  $k = 2$  бралось  $m_0 = \ell$  ( $\ell = 12, 16, 20$ ) и  $m_0 = \ell - 2$  ( $\ell = 18, 22$ ). Нормировка выбиралась в виде  $d_{\ell, 0}^k = 1$ .

Далее рассмотрим электростатический потенциал кристаллической поверхности с номером  $n$  (см. параграф 2(I)) простой кубической решетки, в узлах которой помещены положительные единичные заряды:

$$V^n(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} \frac{4\pi(-1)^m}{2\ell+1} \sum_{n_0} Y_{\ell, -m}(\Omega_{\vec{r}_0}) r^\ell Y_{\ell, m}(\Omega_{\vec{r}}) \equiv \sum_{\ell, m} \frac{4\pi(-1)^m}{2\ell+1} S_{\ell, m}^n r^\ell Y_{\ell, m}(\Omega_{\vec{r}}) \quad (4)$$

Поскольку из симметрии задачи ( $\vec{r} = 0$  соответствует центру кубической поверхности) следует  $V^n(\vec{r}) = V^n(\vec{r}')$ , где  $\vec{r}' = \hat{G} \vec{r}$ , то (4)

должен иметь структуру

$$V^n(\vec{r}) = \sum_{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_k T_\ell^k \sum_m d_{\ell, m}^k r^\ell Y_{\ell, m}(\Omega_{\vec{r}}), \quad (5)$$

где  $T_\ell^k$  - некоторые постоянные. Сравнение (4) и (5) дает

$$\sum_k T_\ell^k d_{\ell, m}^k = (-1)^m S_{\ell, -m}^n. \quad (6)$$

Подставляя в (6) различные  $m$  и исключая постоянные  $T_\ell^k$ , мы получаем с учетом выбранной нами нормировки и соотношений

$$d_{\ell, m}^k = d_{\ell, -m}^k \quad \text{и} \quad d_{\ell, m}^k \neq 0 \quad \text{при} \quad m, \text{ кратном } 4,$$

$$S_{\ell, m}^n = S_{\ell, 0}^n d_{\ell, m} \quad \text{для} \quad \ell = 4, 6, 8, 10, 14 \quad \text{и} \quad (7)$$

$$S_{\ell, m}^n = \frac{d_{\ell, m}^1 (S_{\ell, m}^n - d_{\ell, m}^2 S_{\ell, 0}^n) - d_{\ell, m}^2 (S_{\ell, m}^1 - d_{\ell, m}^1 S_{\ell, 0}^n)}{(d_{\ell, m}^1 - d_{\ell, m}^2)}$$



i	x	y	z		i	x	y	z
1	0	0	0		5	1/2	0	0
2	1/2	1/2	0		6	0	1/2	0
3	1/2	0	1/2		7	0	0	1/2
4	0	1/2	1/2		8	1/2	1/2	1/2

Согласно (I.18), имеем в этом случае

$$V'(0) = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{z_i}{r_i} + \sum_{n=4}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{z_i}{|r_i + r_{n-i}|} + \sum_{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m \mathcal{D}_{\ell,m} S_{\ell,-m}^{(n_0)} \equiv$$

$$\equiv V'_3 + \sum_{n=1}^{n_0-1} V_n + \sum_{\ell} V_{\ell}^{(n_0)} \equiv V'_3 + V^{[n_0-1]} + V^{(n_0)}, \quad (9)$$

где  $V'_3 = 3\sqrt{2} - 2/\sqrt{3} - 6 = -2,91\dots$ ,  
 $V_1 = -0,58\dots$ ,  $V_2 = -0,00092\dots$ ,  $V_3 = -0,000095\dots$ ,  
 $V_4 = -0,000021\dots$

С дальнейшим ростом  $n$  величины  $V_n$  все медленнее убывают. Прямые методы суммирования учитывают только  $V'_3$  и  $V^{[n_0-1]}$ . Из результатов работы [5] следует, что для того, чтобы сумма  $V'_3 + V^{[n_0-1]}$  дала значение  $V'(0)$  с точностью до 6,7 или 8 знаков, необходимо произвести суммирование до  $[n_0-1] = 8,15$  и 27 соответственно. С применением интерполяционных формул для знакопеременных рядов [5] точность результата можно для заданного  $[n_0-1]$  повысить. Однако интерполяционная процедура дает заметный выигрыш в точности результата лишь в случае решеток с простым базисом, содержащим заряды одинаковой величины по модулю.

Относительно быстрая сходимость прямых методов суммирования для кубических решеток связана с тем, что из-за  $\sum_{l,m} S_{l,m}^{(n_0)} = 0$ , убывание  $V_n$  с возрастающим  $n$  определяется (см.(9)) зависимостью  $S_{\nu,m}^{(n)}$  от  $n$ , т.е.  $S_{\nu,m}^{(n)} \sim S_{\nu,m}^n \sim \frac{1}{n^2}$ . Решетка типа NaCl обладает еще более

Таблица 2 Суммы  $S_{\ell,m}^{(n)}$  простой кубической решетки.  $(-0,31E-02$  означает  $-3,1 \cdot 10^{-3}$ )

$\ell$	$m$	$S_{\ell,m}^{(1)}$	$S_{\ell,m}^{(2)}$	$S_{\ell,m}^{(5)}$
4	0	.263044368 E+01	.3472780.. E-01	.1072310.. E-01
6	0	.563137369 E+00	.927028587 E-04	.883885608 E-05
8	0	.379090538 E+01	-.197965014 E-04	-.807127744 E-06
10	0	.150464478 E+01	-.443777141 E-07	-.54926486. E-09
12	0	.407803863 E+01	.122768926 E-05	.16151548. E-09
14	0	.224093248 E+01	.761879321 E-06	.99215931. E-10
16	0	.175252075 E+01	.498659650 E-08	.38184860. E-13
16	0	.452504467 E+01	.493444225 E-07	.123762800 E-12
16	16	.243171444 E+01	.321728642 E-07	.83022107. E-13
18	0	.215866365 E+01	.477968364 E-09	.8021... E-17
18	16	-.179084101 E+01	-.328595472 E-09	-.3816... E-17
20	0	.488460877 E+01	.820679482 E-09	.2501282.. E-14
20	20	.255649885 E+01	.517797887 E-09	.1764834.. E-14
22	0	.251076898 E+01	.188364653 E-10	.359... E-18
22	20	-.187178654 E+01	-.886534908 E-11	-.169... E-18

Рис 1 Представление бесконечной простой кубической решетки, в узлы которой помещены единичные точечные заряды, в виде суммы решеток  $A$  и  $B$ .

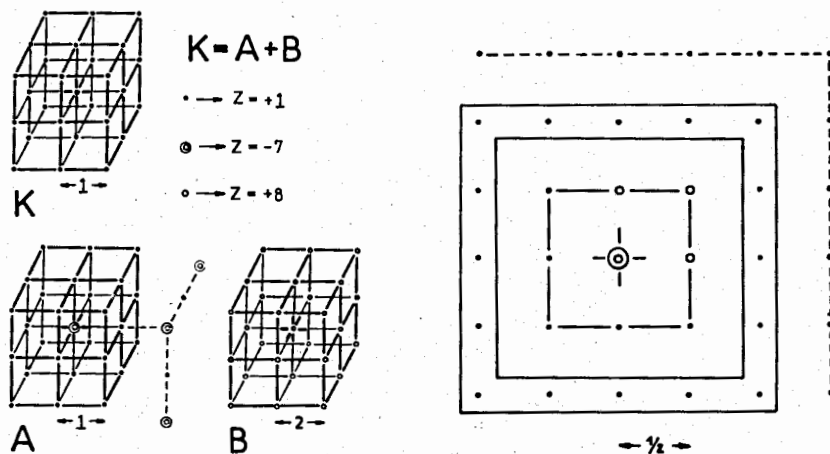


Рис 2 Иллюстрация соотношения (22) для  $n_0 = 2$  на примере двухмерной кубической решетки.

⊙, ○ частицы базиса; ⊙ - не учитывается в  $Z_{\ell,m}^3$  и  $G_{\ell,m}^{[1]}$ ; ○ - учитывается в  $Z_{\ell,m}^3$ ; • - учитывается в  $Z_{\ell,m}^{[1]}$ .

Частицы, соединенные сплошной линией, дают  $2^{\ell+1} G_{\ell,m}^{[1]}$ ; частицы, соединенные прерывистой линией, дают  $2^{\ell+1} G_{\ell,m}^{[3]}$ ; частицы, обведенные рамочкой, дают  $2^{\ell+1} G_{\ell,m}^{[2,2]}$ .

быстрой сходимостью из-за  $D_{\nu,0} = D_{\nu,\pm 4} = 0$ . Поэтому в сумме (9) по  $\ell$  отличные от нуля члены появляются, лишь начиная с  $\ell = 6$ .

С известными  $S_{\ell,m}^{(n_0)}$  для  $n_0 = 2, 3, 4, 5$ ;  $\ell = 6, 8, \dots, 22$  были определены значения  $V_{\ell}^{(n_0)}$ . Для  $n_0 = 5$  в нижеследующей таблице приведен порядок величин  $V_{\ell}^{(5)}$ , которые были подсчитаны с гораздо большей точностью.

$\ell$	6	8	10
$V_{\ell}^{(5)}$	$-1,22 \dots 10^{-5}$	0	$-1,57 \dots 10^{-10}$
$\ell$	12	14	16
$V_{\ell}^{(5)}$	$-3,46 \dots 10^{-13}$	$-3,95 \dots 10^{-15}$	$-5,83 \dots 10^{-17}$
$\ell$	18	20	22
$V_{\ell}^{(5)}$	$-1,22 \dots 10^{-19}$	$-9,24 \dots 10^{-20}$	$6,60 \dots 10^{-21}$

В результате получается  $\alpha = 3,49512918926638$ , что за исключением последней цифры совпадает с более точным расчетом работы [5]. В нашем расчете точность была ограничена тем, что  $S_{\ell,0}^{(n_0)}$  был известен лишь с точностью до 14 знаков. Как видно из таблицы, для  $V_{\ell}^{(5)}$  в окончательный результат дают вклад только члены суммы (9) с  $\ell \leq 14$ . При  $n_0 = 4$  для достижения такой же точности потребуются учесть члены с  $\ell \leq 20$ . Чем выше  $n_0$ , тем быстрее сходится ряд  $\sum_{\ell} V_{\ell}^{(n_0)}$ . Однако при этом увеличивается объем расчетов для определения  $V_{\ell}^{(n_0)}$ , который растет пропорционально  $(n_0 - 1)^3$ .

Для решетки типа NaCl по формулам (I 20) и (I 23) были также вычислены параметры  $\bar{H}_{\ell,m}$ , которые определяют пространственную зависимость потенциала от  $\vec{r}$ :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{r} + \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\ell} \bar{H}_{\ell,m} r^{\ell} \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}}); \quad r < 1/2. \quad (10)$$

Симметрия решетки позволяет ограничиваться значениями  $r \leq \sqrt{3}/4$ .

Численные значения для  $\bar{H}_{\ell,m}$  до  $\ell = 22$  приведены в таблице 3. Для значений  $m$ , не приведенных в этой таблице, соответствующие  $\bar{H}_{\ell,m}$  можно определить при помощи соотношений, аналогичных (7). В случае, когда  $V(\vec{r})$  представлен через обычные сферические функции (I.18), можно пользоваться равенствами

$$\bar{H}_{\ell,0} = \bar{H}_{\ell,0} \quad \text{и} \quad \bar{H}_{\ell,m} = \bar{H}_{\ell,-m} = \frac{1}{\sqrt{2}} \bar{H}_{\ell,m} \quad (m > 0).$$

Значения  $\bar{H}_{\ell,0}$  таблицы 3 совпадают после соответствующей перенормировки с числами  $\bar{H}_{\ell}$ , определенными в работе [6] для  $\ell = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ .

В табл. 3 приведен также численный порядок величин  $\bar{H}_{\ell,m}^{(n_0)}$  ( $n_0 = 3, 5$ ), которые определяют вклад в  $\bar{H}_{\ell,m}$  остатка бесконечной решетки, начиная с "поверхности суммирования" с номером  $n_0$  (см. I.23). Видно, что для определения величин  $\bar{H}_{\ell,m}$  с точностью до 10 знаков, достаточен расчет с  $n_0 = 3$ . Начиная с  $\ell = 12$ , значениями  $\bar{H}_{\ell,m}^{(3)}$  можно пренебречь.

Для  $r \sim \sqrt{3}/4$  ряд (10) сходится медленно. Однако эта плохая сходимость связана лишь с разложением по степеням  $r^{\ell}$  потенциала зарядов базиса и "поверхностей суммирования" с  $n = 1$  и 2. Для определения численных значений  $V(\vec{r})$  с высокой точностью при

$r \sim \sqrt{3}/4$  выгоднее вместо (10) пользоваться соотношением

$$V(\vec{r}) = \frac{z_i}{r} + \sum_{i=2}^8 \frac{z_i}{|i_1 - \vec{r}|} + \sum_{n=1}^{n_0-1} \sum_{i=1}^8 \frac{z_i}{|i_1 + i_2 - \vec{r}|} + \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\ell} \bar{H}_{\ell,m}^{(n_0)} r^{\ell} \bar{Y}_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}}).$$

При  $n_0 = 3$  ( $n_0 - 1 = 2$ ) объем "прямого" суммирования первых двух сумм лежит в разумных пределах.

#### 4. Методы расчета сумм $\bar{\sigma}_{\ell,m}^{(n_0)}$

Решеточные суммы

$$\bar{\sigma}_{\ell,m}^{(n_0)} = \sum_{n=n_0}^{\infty} Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}_n}) / r_n^{\ell+1}, \quad (\ell = 2, 4, \dots)$$

Таблица 3 Значение коэффициентов  $\bar{H}_{\ell,m}$  из (10) для решетки NaCl (расстояние между ближайшими соседями равно 0,5)

$\ell$	$m$	$\bar{H}_{\ell,m}$	$\bar{H}_{\ell,m}^{(3)}$	$\bar{H}_{\ell,m}^{(5)}$
0	0	-.12389910382 E+02	-.5 E-03	-.4 E-04
4	0	-.13531460612 E+03	+5 E-05	E-07
6	0	-.12452564623 E+03	-.2 E-05	E-09
8	0	-.12951393526 E+04	-.2 E-05	E-10
10	0	-.16012270555 E+04	-.1 E-05	E-12
12	0	-.16925352629 E+05		
12	12	-.13328735999 E+05		
14	0	-.25268153801 E+05		
16	0	-.22473138850 E+06		
16	16	-.17069028283 E+06		
18	0	-.38442764200 E+06		
18	16	+44988707986 E+06		
20	0	-.31410257665 E+07		
20	20	-.23270982780 E+07		
22	0	-.58855370548 E+07		
22	20	+62054083171 E+07		
			порядок $10^{-6}$ или меньше	порядок $10^{-14}$ или меньше



по простым решеткам Бравэ играют в предлагаемом методе основную роль. Поскольку для них пока отсутствуют подробные таблицы, имеет смысл рассматривать наиболее эффективные методы их расчета.

Зная  $\sigma_{\ell,m}^{(1)}$ , можно при помощи соотношения

$$\sigma_{\ell,m}^{(n)} = \sigma_{\ell,m}^{(n-1)} - \sigma_{\ell,m}^{(n-2)} \quad (II)$$

легко определить любое требуемое  $\sigma_{\ell,m}^{(n)}$ , т.к. определение величин

$$\sigma_{\ell,m}^{[n-1]} = \sum_{n=1}^{n_0-1} y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}_n}) / r_n^{\ell+1} \quad (I2)$$

связано лишь с конечным числом вычислений. Расчет  $\sigma_{\ell,m}^{(1)}$  для  $\ell \geq 8$  не вызывает больших затруднений, поскольку эти суммы быстро сходятся при прямом суммировании по поверхностям  $\pi$ .

Для получения знакопеременных рядов, которые позволяют легко оценить достигнутую точность, можно использовать равенство типа (8). Применение интерполяционных формул для знакопеременных рядов<sup>/5/</sup> дает добавочный выигрыш в точности.

Определение  $\sigma_{\ell,m}^{(1)}$  с  $\ell < 8$  требует более подробного рассмотрения. При этом мы пока отложим рассмотрение случая  $\ell = 2$ , для которого суммы  $\sigma_{\ell,m}^{(1)}$  сходятся лишь условно.

Как уже было отмечено в I, суммы  $\sigma_{\ell,m}^{(1)}$  совпадают с суммами  $S'_{\ell,m}(0|0,1/2)$ , рассмотренными в /4/. В этой работе получено выражение для этих сумм, которое обеспечивает быструю сходимость

$$\sigma_{\ell,m}^{(1)} = \frac{2^\ell}{\Gamma^2(2\ell-1)!!} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \Gamma(\ell+1/2, \sqrt{\pi} r_n^2) y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}_n}) / r_n^{\ell+1} + (-i)^{\frac{\ell}{2}} \frac{\pi^{\ell-1/2}}{\gamma_a} h_n^{\ell-2} e^{-\pi h_n^2} y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{h}_n}) \right]; \quad (\ell > 2), \quad (I3)$$

где  $\Gamma(n, x)$  - неполная гамма-функция /7/,  $v_n$  - объем элементарной ячейки и  $\vec{h}_n$  - радиус-вектор узла обратной решетки. Хотя неполные гамма-функции обеспечивают быструю сходимость (13), определение этих функций требует для высокой точности расчета заметного объема вычислений для каждого узла решетки.

$$\text{Имеем} /7/ \quad \Gamma(\ell+1/2, x) = \frac{(2\ell-1)!!}{2^\ell} \left[ \Gamma(1/2, x) + 2e^{-x} \sum_{k=0}^{\ell-1} \frac{2^k}{(2k+1)!!} x^{\frac{2k+1}{2}} \right],$$

$$\Gamma(1/2, x) = \sqrt{\pi} (1 - \phi(\sqrt{x})),$$

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k x^{2k+1}}{(2k+1)!!} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} x^{2k+1}}{(2k+1)(k-1)!}$$

где  $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{2^k x^{2k+1}}{(2k+1)!!} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} x^{2k+1}}{(2k+1)(k-1)!}$

или для больших  $x$ , когда  $|R_k|$  меньше требуемой точности расчета

$$\phi(x) \approx 1 - \frac{e^{-x^2}}{x \sqrt{\pi}} \left[ \sum_{k=0}^K (-1)^k \frac{(2k)!}{k!(2x)^{2k}} + R_K \right], \quad |R_K| < \frac{(2K)!}{K!(2x)^{2K}}.$$

Можно указать еще другой способ расчета сумм  $\sigma_{\ell,m}^{(1)}$  для любых простых решеток Бравэ, который опирается на уже известные суммы  $S_{\ell,m}^{(1)}$  и более общие суммы по простой кубической решетке

$$S_{\ell,\lambda,\mu}^{(1)} = \sum_{n=1}^{\infty} y_{\lambda,\mu}(\Omega_{\vec{r}_n}) / r_n^{\ell+1}; \quad \lambda > \ell. \quad (I4)$$

Эти суммы, как и  $S_{\ell,m}^{(1)}$ , не содержат свободных параметров и легко табулируются, т.к. их общее число, необходимое для расчетов с точностью до нескольких знаков, не превышает тысячи. С учетом их линейной зависимости в смысле сказанного в параграфе 2, это число можно заметно понизить.

Рассмотрим этот подход на примере остроромбической решетки. Не теряя общности, можно предполагать, что для размеров элементарной ячейки выполняются  $c > a, b$ . Тогда радиус-вектор любого узла решетки можно представить в виде

$$\vec{r} = (\vec{r}_0 - \vec{r}_1) c, \quad \text{где}$$

$$\vec{r}_0 = (n_a u_x + n_b u_y + n_c u_z), \quad \vec{r}_1 = (1-a/c)n_a u_x + (1-b/c)n_b u_y.$$

Используя  $t_1 < t_0$  и (I.7), имеем

$$y_{\ell, m}(\Omega; \vec{r})/r^{\ell+1} = \frac{1}{c^{\ell+1}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (-1)^{\lambda} C_{\ell, m; \lambda, \mu} t_1^{\lambda} y_{\lambda, \mu}(\Omega; \vec{r}_1) \frac{y_{\ell+\lambda, m-\mu}(\Omega; \vec{r}_0)}{r_0^{\lambda+\ell+1}} \quad (I5)$$

$\vec{r}_0$  является радиус-вектором узла простой кубической решетки с шагом I. Поскольку  $x_1 = (I - a/c) t_0 \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0$ ,  $y_1 = (I - b/c) t_0 \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0$ ,  $z_1 = 0$ , выражение  $t_1^{\lambda} y_{\lambda, \mu}(\Omega; \vec{r}_1)$  можно представить в виде полинома от  $t_0$ ,  $\sin \vartheta_0$ ,  $\cos \varphi_0$  и  $\sin \varphi_0$ .

Этот полином можно превращать в конечную сумму по сферическим функциям, зависящим от  $\Omega; \vec{r}_0$ :

$$t_1^{\lambda} y_{\lambda, \mu}(\Omega; \vec{r}_1) = t_0^{\lambda} \sum_{s=0}^{\lambda} \sum_{\sigma=-s}^s \varphi_{s, \sigma}^{\lambda, \mu} y_{s, \sigma}(\Omega; \vec{r}_0), \quad \text{где} \quad (I6)$$

$$\varphi_{s, \sigma}^{\lambda, \mu} = C(\lambda, \mu) \sum_{n_1=0}^{|\mu|} \sum_{n_2=0}^{(\lambda-|\mu|)/2} C_{n_1, n_2}^{\lambda, \mu} C_{s, \sigma}^{0, \lambda, 2n_2+n_1, \lambda-2n_2-n_1}$$

При этом мы ввели сокращения

$$C(\lambda, \mu) = \frac{(-i)^{|\mu|}}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1+(-1)^{\lambda-|\mu|}}{2} \right) (-1)^{\frac{\lambda-|\mu|}{2}} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\mu|)!}{2(\lambda+|\mu|)!} \right]^{1/2} \frac{(\lambda+|\mu|-1)!}{2^{\frac{\lambda-|\mu|}{2}} \left( \frac{\lambda-|\mu|}{2} \right)!};$$

$$C_{n_1, n_2}^{\lambda, \mu} = (-i)^{n_1} (S_{\mu}^{\lambda})^{n_1} \left(1 - \frac{a}{c}\right)^{n_1+2n_2} \left(1 - \frac{b}{c}\right)^{\lambda-2n_2-n_1} \frac{|\mu|! \left(\frac{\lambda-|\mu|}{2}\right)!}{n_1! (|\mu|-n_1)! n_2! \left(\frac{\lambda-|\mu|}{2} - n_2\right)!}$$

Выражение для коэффициентов  $C_{s, \sigma}^{k, x, n, x-n}$ , которые входят в равенство

$$(\cos \vartheta)^k (\sin \vartheta)^x (\cos \varphi)^n (\sin \varphi)^{x-n} = \sum_{s=0}^{k+x} \sum_{\sigma=-s}^s C_{s, \sigma}^{k, x, n, x-n} y_{s, \sigma}(\Omega), \quad (I7)$$

дается в приложении.

Подставляя (I6) в (I5) и используя формулу сложения сферических функций [3], получаем окончательно  $y_{\ell, m}(\Omega; \vec{r})/r^{\ell+1} =$

$$= \frac{1}{c^{\ell+1}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (-1)^{\lambda} C_{\ell, m; \lambda, \mu} \sum_{s=0}^{\lambda} \sum_{\sigma=-s}^s \varphi_{s, \sigma}^{\lambda, \mu} \sum_{L=s}^s \left[ \frac{(2(\lambda+\ell)+1)(2s+1)}{4\pi(2(L+\lambda+\ell)+1)} \right]^{1/2} \times$$

$$\times C_{\ell+\lambda, s}^{L+\ell+\lambda, m-\mu+\sigma} C_{L+\ell+\lambda, 0}^{L+\ell+\lambda, 0} \frac{y_{L+\ell+\lambda, m-\mu+\sigma}(\Omega; \vec{r}_0)}{r_0^{\ell+1}}, \quad (I8)$$

где  $C_{j_1, j_2}^{j, m}$  - обычные коэффициенты Клебша-Жордана.

Суммируя (I8) по всем узлам решетки, мы получаем равенство, связывающее  $\sigma_{\ell, m}^{(j)}$  орторомбической решетки с кубическими суммами  $S_{\ell, m}^{(j)}$  и  $S_{\ell, \lambda, \mu}^{(j)}$ .

В ряде (I8) порядок приближения определяется числом  $\lambda$ . В роли параметра малости выступают величины  $(I - a/c)$  и  $(I - b/c)$ , входящие в  $\varphi_{s, \sigma}^{\lambda, \mu}$ .

Такой же подход "теории возмущения" по кубическим решеткам можно применить для всех простых решеток Браве. При этом целесообразно рассматривать сначала данную решетку в виде "возмущения" орторомбической решетки, а потом использовать разложение (I8). Следует отметить, что сходимость ряда (I8) тем лучше, чем меньше  $\ell$ , аналогично поведению ряда для  $(I \pm x)^{-\ell}$ , где  $|x| < I$ .

Наконец, рассмотрим еще один способ расчета сумм  $\sigma_{\ell, m}^{(n)}$  для малых  $\ell$ . Как уже говорилось, суммы  $\sigma_{\ell, m}^{(n)}$  легко вычисляются для высоких  $\ell$ . Поэтому желательно найти соотношения, связывающие суммы с низкими  $\ell$ , с суммами для более высоких  $\ell$ .

Простую решетку Браве  $\sigma$  можно рассматривать как растянутую вдвое решетку  $\mathcal{Z}$  с базисом, состоящим из восьми частиц, сидящих в углах параллелепипеда с длиной ребер  $I/2 a$ ,  $I/2 b$  и  $I/2 c$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  - размеры элементарной ячейки решетки  $\sigma$  и  $\mathcal{Z}$ . В силу этого имеем

$$\sigma_{\ell, m}^{(1)} = \mathcal{Z}_{\ell, m} / 2^{\ell+1}, \quad (I9)$$

где

$$\mathcal{Z}_{\ell, m} = \sum_j y_{\ell, m}(\Omega; \vec{r}_j) / r_j^{\ell+1}$$

и  $\sum_j$  берется по всем частицам решетки  $\mathcal{Z}$ , кроме частицы с номером  $j = I$ , сидящей в начале координат.

Сумму  $Z_{\ell, m}$  разлагаем согласно нашему методу (см. I 19) на три части

$$Z_{\ell, m} = Z_{\ell, m}^3 + Z_{\ell, m}^{[n_0-1]} + Z_{\ell, m}^{(n_0)}, \quad (20)$$

где

$$Z_{\ell, m}^3 = \sum_{i=2}^8 \frac{y_{\ell, m}(\Omega_{\tilde{r}_i})}{r_i^{\ell+1}}, \quad Z_{\ell, m}^{[n_0-1]} = \sum_{n=1}^{n_0-1} \sum_{i=2}^8 \frac{y_{\ell, m}(\Omega_{\tilde{r}_i + \tilde{r}_n})}{|\tilde{r}_i + \tilde{r}_n|^{\ell+1}},$$

$$Z_{\ell, m}^{(n_0)} = \sum_{n=n_0}^{\infty} \sum_{i=1}^8 \frac{y_{\ell, m}(\Omega_{\tilde{r}_i + \tilde{r}_n})}{|\tilde{r}_i + \tilde{r}_n|^{\ell+1}} = \sum_{L'=0}^{\infty} \sum_{M'=L'}^{L'} C_{\ell, m; L', M'} \mathcal{D}_{L', M'}^2 \sigma_{L'+\ell, m-M'}^{(n_0)} =$$

$$= 8 \sigma_{\ell, m}^{(n_0)} + \sum_{L'=2}^{\infty} \sum_{M'=L'}^{L'} C_{\ell, m; L', M'} \mathcal{D}_{L', M'}^2 \sigma_{L'+\ell, m-M'}^{(n_0)}. \quad (21)$$

Анализ выражения  $Z_{\ell, m}^3 + Z_{\ell, m}^{[n_0-1]}$  (см. рис. 2) дает при  $n_0 > 1$

$$Z_{\ell, m}^3 + Z_{\ell, m}^{[n_0-1]} = 2^{\ell+1} \left[ \sigma_{\ell, m}^{[n_0-1]} + \sigma_{\ell, m}^{(n_0, 2(n_0-1))} + \sigma_{\ell, m}^{\{2n_0-1\}} \right], \quad (22)$$

где  $\sigma_{\ell, m}^{(n_0, 2(n_0-1))} = \sum_{n=n_0}^{2(n_0-1)} \frac{y_{\ell, m}(\Omega_{\tilde{r}_n})}{r_n^{\ell+1}}$  и

$$\sigma_{\ell, m}^{\{n\}} = \sum_{\{n\}} y_{\ell, m}(\Omega_{\tilde{r}_n}) / r_n^{\ell+1}.$$

Суммирование  $\{n\}$  распространяется только на часть поверхности с номером  $n$ :

$$\{n\} = (n_1, n_2 = -(n-1), -(n-2), \dots, n; n_3 = n),$$

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

$$(n_1 = -(n-1), -(n-2), \dots, n; n_2 = n; n_3 = -(n-1), -(n-2), \dots, (n-1)).$$

При помощи соотношения (11)

$$\sigma_{\ell, m}^{(n_0)} = \sigma_{\ell, m}^{(1)} - \sigma_{\ell, m}^{[n_0-1]}$$

и используя (20), (21) и (22), приходим к окончательному результату

$$\sigma_{\ell, m}^{(n_0)} = \mathcal{B}_{\ell, m}^{n_0} + \sum_{L=2}^{\infty} \sum_{M=L}^L K_{\ell, m; L, M} \mathcal{D}_{L, M}^2 \sigma_{L+\ell, m-M}^{(n_0)}, \quad (\ell > 2), \quad (23)$$

где  $\mathcal{B}_{\ell, m}^{n_0} = (1 - 2^{2-\ell})^{-1} (\sigma_{\ell, m}^{(n_0, 2(n_0-1))} + \sigma_{\ell, m}^{\{2n_0-1\}})$  и

$$K_{\ell, m; L, M} = (2^{\ell+1} - 8)^{-1} C_{\ell, m; L, M} =$$

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

Последнее равенство следует из (I.17) и (I П.6).

(23) является системой уравнений и, подставляя уравнение для  $\sigma_{L+\ell, m-M}^{(n_0)}$  в правую часть (23), можно при многократном повторении этой процедуры связать  $\sigma_{\ell, m}^{(n_0)}$  с суммами для все более высоких  $\ell$ . Примечательно, что (23) не годится для  $\ell = 2$ . Это в явной форме исключает возможные неопределенности, связанные с условной сходимостью сумм  $\sigma_{\ell, m}^{(n_0)}$  при  $\ell = 2$ .

5. Суммы  $\sigma_{\lambda, \mu}^{(n_0)}$  для  $\lambda = 2$ .

Необходимость в знании численных значений сумм  $\sigma_{2, \mu}^{(n_0)}$  возникает, как это следует из (I.19), лишь при расчете потенциала мультиполей порядка  $2^{\ell}$  для  $\ell = 0, 1$  или  $2$ . В этих случаях неопределенности, связанные с условной сходимостью решеточной суммы для потенциала

$$V_{\ell,m}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j Z_j^{\ell,m} Y_{\ell,m}(\Omega_{\vec{r}-\vec{r}_j}) / |\vec{r}-\vec{r}_j|^{\ell+1}, \quad (24)$$

сосредоточены в суммах  $\sigma_{2,\lambda}^{(n_0)}$ . Численные значения последних сумм зависят, как это наглядно было показано в работах /4/ и /8/, от способа суммирования, т.е. от формы поверхностей, по которым ведется суммирование. Математически это выражается тем, что в (13), для случая  $\ell = 2$ , имеется еще добавочный член

$$\ell \rightarrow 0 \left[ -\frac{\pi^{3/2}}{2a} Y_{2,m}(\Omega_{\vec{k}}) \right]. \quad (25)$$

Его численное значение зависит от направления, по которому  $\vec{k}$  стремится к нулю.

Если физические условия или поставленная задача, как, например, изучение внутреннего поля тонкого слоя диэлектрического материала, помещенного между пластинами конденсатора, не предписывают порядок суммирования, то для сумм (24) и соответственно для расчета  $\sigma_{2,\lambda}^{(n_0)}$  необходимо проводить суммирование по сферам все возрастающего радиуса. Это означает, что (25) следует усреднить по всем направлениям  $\vec{k}$ , вследствие чего это выражение обращается в нуль. Таким образом, для расчета  $\sigma_{2,\lambda}^{(n_0)}$  можно также пользоваться формулой (13).

Поскольку в случае кубической решетки  $\sigma_{2,\lambda}^{(n_0)}|_{\kappa_{\text{уд}}} = S_{2,\lambda}^{(n_0)} = 0$ , применение формулы (18) для связи  $\sigma_{2,\lambda}^{(1)}$  орторомбических решеток с  $S_{\ell,m}^{(1)}$  приводит автоматически к усредненному результату, т.к. при  $a/c$  и  $b/c \rightarrow 0$  получается  $\sigma_{2,\lambda}^{(1)} = 0$ .

## 6. Заключение

В этой части сообщения о расчете электростатического потенциала в кристаллических решетках был подробно рассмотрен случай кубических решеток и методы расчета сумм  $\sigma_{\ell,m}^{(n_0)}$  для решеток некубического типа. Эффективность метода показана на примере решетки типа NaCl. Найдена связь между суммами  $\sigma_{\ell,m}^{(n_0)}$  для низких  $\ell$  с такими же суммами для более высоких  $\ell$ .

В конце сообщения хотелось бы еще раз подчеркнуть, что при наличии таблиц сумм  $\sigma_{\ell,m}^{(n_0)}$  для различных типов решеток Брэва, в зависимости от параметров, определяющих относительные размеры и угловые характеристики данной решетки, расчеты потенциала мультиполей (с высокой точностью) можно заметно сократить. Это связано не только с хорошей сходимостью метода для  $n_0 \geq 3$ , но и с тем обстоятельством, что формулы для вклада базиса и первых оболочек суммирования в потенциал, а также выражения для формфакторов  $D_{\ell,m}$  содержат лишь конечное число операций со сферическими функциями, которые являются простыми полиномами. Расчет вклада остатка бесконечной решетки сводится к простому ряду, члены которого получаются перемножением формфакторов и сумм  $\sigma_{\ell,m}^{(n_0)}$ .

Приложение

Коэффициенты  $C_{s,\sigma}^{k,x,n,x-n}$  из соотношения (I7) определяются как

$$\int_0^\pi d\varphi \int_0^\pi \sin^2 \vartheta d\vartheta (\cos \vartheta)^k (\sin \vartheta)^x (\cos \varphi)^n (\sin \varphi)^{x-n} Y_{s,\sigma}^*(\vartheta, \varphi). \quad (\text{II.1})$$

Заменяя здесь  $Y_{s,\sigma}(\vartheta, \varphi)$  интегралом (I (II.8)) и произведя интегрирование по  $d\vartheta$ ,  $d\varphi$  и  $du$ , можно с учетом значений интегралов

$$\int_0^\pi (\cos x)^m (\sin x)^n dx = \frac{\Gamma(\frac{m+1}{2})\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{m+n+2}{2})} \left(\frac{1+(-1)^m}{2}\right) = \Pi \quad \text{и}$$

$$\int_0^{2\pi} (\cos x)^m (\sin x)^n dx = (1+(-1)^n) \Pi$$

получить следующий результат:

$$(i)^{x+n} C_{s,\sigma}^{k,x,n,x-n} = (-i \operatorname{sgn} \sigma)^{|s|} (-1)^{\frac{x+n+|s|+3s}{2}} \left[ \frac{(2s+1)(s-\sigma)!(s+\sigma)!}{\pi^2} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \frac{|s|!}{\Gamma(\frac{k+s+x+3}{2})} \sum_{n_3=0}^s \left( \frac{1+(-1)^{k+n_3}}{2} \right) \frac{i^{n_3} \Gamma(\frac{k+n_3+1}{2})}{n_3! \Gamma(\frac{|s|+s-n_3+2}{2})} \times$$

$$\times \sum_{n_4=0}^{s-n_3} \left( \frac{1+(-1)^{n+s-n_3-n_4}}{2} \right) \left( \frac{1+(-1)^{n_4+x-n}}{2} \right) \frac{\Gamma(\frac{n+s-n_3-n_4+1}{2}) \Gamma(\frac{n_4+x-n-1}{2})}{n_4! (s-n_3-n_4)!} \times$$

$$\times \sum_{n_5=0}^{|s|} \left( \frac{1+(-1)^{n_4+n_5}}{2} \right) \left( \frac{1+(-1)^{|s|+s-n_3-n_4-n_5}}{2} \right) \frac{(-i \operatorname{sgn} \sigma)^{n_5}}{n_5! (|s|-n_5)!} \times$$

$$\times \Gamma\left(\frac{n_4+n_5+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{|s|+s-n_3-n_4-n_5+1}{2}\right).$$

Правая часть этого уравнения дает вещественную величину.

Л и т е р а т у р а

- I Часть I настоящего сообщения
- 2 Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, физматгиз, Москва (1963)
- 3 R.A.Edmonds, CERN 55-26, Geneva (1955);  
об.Деформация атомных ядер, ИИЛ-Москва (1958)
- 4 F.W.de Wette, B.R.A.Nijboer Physica XXIV, 1105 (1958),  
B.R.A.Nijboer, F.W.de Wette Physica XXIII, 309 (1957).
- 5 F.Y.Hajj, J.Chem.Phys. 56, 891 (1972)
- 6 M.Indere, K.-L.Jüngst, Physica 68, 180 (1973).
- 7 И.С.Градштейн, И.М.Рыжик. Таблица интегралов, сумм, рядов и произведений, физматгиз, Москва (1962).
- 8 B.R.A.Nijboer, F.W.de Wette Physica XXIV, 422 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел  
7 июля 1975 года