

УДК 548.0:537

УНИВЕРСАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПРЕДЕЛА ПРИ КУЛОНОВСКОМ И МУЛЬТИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В КРИСТАЛЛАХ© 2011 **Е.В. Холопов***

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет*

Статья поступила 2 апреля 2010 г.

Получено решение проблемы условной сходимости при вычислении кулоновских и мультипольных энергетических вкладов в рамках прямого суммирования по кристаллической решетке. Показано, что величины, корректирующие результаты прямого суммирования, имеют универсальный характер, описываемый тензором Лоренца, компоненты которого определяются только симметрией кристалла и способом прямого суммирования.

Ключевые слова: кристаллическая решетка, решеточные суммы, прямое суммирование, кулоновская энергия, дипольное взаимодействие, квадрупольное взаимодействие, тензор Лоренца.

ВВЕДЕНИЕ

Кулоновские потенциальные поля и обусловленная ими энергия играют определяющую роль при описании любой конденсированной среды. Условная сходимость этих величин дополняется известной трудностью крайне медленной сходимости соответствующих выражений при практических вычислениях. В этом отношении кристаллы имеют особое значение, так как свойственная им трансляционная симметрия порождает потенциальные суммы, регулярность которых обусловила развитие целого набора различных методов высокоэффективного счета [1, 2]. Вместе с тем обнаружилось и обсуждалось на протяжении многих десятков лет, что получаемые результаты как для потенциалов, так и для энергии могут различаться не только при использовании разных методов, но и в пределах каждого из них [3]. Нам удалось обосновать [4, 5], что только классический метод Эвальда в его исходной форме строго соответствует случаю сред, обладающих трансляционной симметрией. Отличительной особенностью этого результата является строгое обращение среднего значения электростатического потенциала в ноль, что может рассматриваться как прямое следствие средней локальной электронейтральности исследуемых объектов. Заметим, что метод Эвальда оказывается универсальным и в случаях дипольных взаимодействий [6], что впервые, на примере классического модельного расчета, было обосновано Корнфельдом [4, 7]. Вместе с тем используемые при этом функциональные методы вычислений оказываются, отнюдь, не очевидными, когда речь идет об объемном термодинамическом суммировании. Действительно, классический подход Гиббса основывается на том, что локальные энергии обусловлены короткодействующими эффектами и не предполагают какого-либо дальнего действия [8, 9]. В частности, это обстоятельство существенно для магнитных дипольных систем, в отношении которых традиционным является обсуждение эф-

* E-mail: kholopov@niic.nsc.ru

фектов деполяризации [10, 11]. Тем не менее в случае электростатических систем процедуры суммирования в прямом пространстве кристалла однозначны, если результат суммирования дополняется вычитанием среднего потенциала в форме Бете [12]. Этот наш формальный рецепт строго обоснован как следствие периодических граничных условий на бесконечности, когда плоскости сшивки решений варьируются, что позволяет устранить влияние произвола в выборе элементарной ячейки, используемой при прямом суммировании [12, 13]. В настоящей работе этот результат обобщен на случай дипольных и квадрупольных взаимодействий.

УСЛОВИЯ СХОДИМОСТИ ПРЯМЫХ КУЛОНОВСКИХ СУММ

Ниже мы обсудим проблемы прямого суммирования дальнедействующих потенциалов в терминах электростатических взаимодействий, поскольку такой подход оказывается наиболее общим. Распределение зарядов в идеальном кристалле представим в виде

$$\rho_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) = \sum_i \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (1)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — произвольно выбранное распределение заряда в элементарной ячейке; суммирование проводится по решетке Браве, определяемой векторами \mathbf{R}_i , которые описывают положения центров элементарных ячеек. На распределение $\rho(\mathbf{r})$ наложено условие электронейтральности

$$\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (2)$$

где трехмерное интегрирование по \mathbf{r} производится по объему V , занимаемому распределением $\rho(\mathbf{r})$. Что касается первого (дипольного) и второго моментов зарядового распределения, задаваемых выражениями

$$M_\mu = \int_V r_\mu \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3)$$

$$G_{\mu\nu} = \int_V r_\mu r_\nu \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где r_μ — декартова компонента вектора \mathbf{r} , то их величины предполагаются пока произвольными.

Электростатический потенциал при прямом суммировании по элементарным ячейкам приобретает вид

$$U^{\text{Cd}}(\mathbf{r}) = \sum_i' \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (5)$$

где штрих над знаком суммы означает исключение сингулярного вклада в правой части, если таковой случается в точке \mathbf{r} .

Проблема сходимости решеточной суммы в формуле (5) может быть решена, например, разложением подынтегрального выражения по мультиполям и последующим анализом сходимости возникающих мультипольных вкладов от удаленных областей. В результате получаются условия абсолютной сходимости вида

$$M_\mu = 0, \quad G_{\mu\nu} = H \delta_{\mu\nu}, \quad (6)$$

где $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера; величина H может быть произвольной, но если $H \neq 0$, то к величине $U^{\text{Cd}}(\mathbf{r})$ следует добавить определенный топологический потенциал $\Phi^{\text{top}} \sim H$ [12]. Заметим, что условия (6) являются частным случаем соотношений (3) и (4) и не могут быть достигнуты в общем виде переопределением элементарной ячейки путем сдвига ее границ [3, 4].

МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ФИКТИВНЫЕ ЗАРЯДЫ

Чтобы решить возникшую проблему сходимости, полезно обратиться к идее введения фиктивных зарядов, предложенной Эвьеном [14, 15]. При этом распределение зарядов в элементарной ячейке преобразуется к виду

$$\rho^{\text{mod}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \rho^{\text{aux}}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где вклад дополнительных точечных, для простоты, зарядов q_j описывается выражением

$$\rho^{\text{aux}}(\mathbf{r}) = \sum_j q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (8)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака. При этом предполагается, что координаты введенных зарядов \mathbf{r}_j задают точки решетки, окружающие выделенную элементарную ячейку, и связаны между собой векторами трансляционной симметрии, характерными для обсуждаемой решетки [13]. Кроме того, на всю совокупность введенных фиктивных зарядов накладывается дополнительное условие электронейтральности

$$\sum_j q_j = 0, \quad (9)$$

так что при суммировании по ячейкам эти заряды от различных ячеек сливаются в общих точках, где взаимно компенсируются. Очевидно при этом, что число таких зарядов может быть выбрано достаточно большим, чтобы удовлетворить дополнительным условиям

$$M_\mu^{\text{mod}} = \int_V r_\mu \rho^{\text{mod}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (10)$$

$$G_{\mu\nu}^{\text{mod}} = \int_V r_\mu r_\nu \rho^{\text{mod}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (11)$$

включающим как условия (6), так и дополнительное условие $H = 0$, чтобы избежать корректирующих потенциальных поправок, указанных выше. Заметим, что обращение в ноль высших мультиполей, достигаемое введением серии дополнительных фиктивных зарядов, приводит к резкому ускорению сходимости прямых решеточных сумм [4, 13, 15].

Потенциальная сумма сходится при этом абсолютно к своему правильному объемному значению и имеет вид

$$U_b(\mathbf{r}) = \sum_i \int_V \frac{\rho^{\text{mod}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \lim_{X \rightarrow \infty} [U^{\text{Cd}(X)}(\mathbf{r}) + \Phi^{\text{top}(X)}(\mathbf{r})], \quad (12)$$

где

$$U^{\text{Cd}(X)}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in X} \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad (13)$$

$$\Phi^{\text{top}(X)}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in X} \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|}. \quad (14)$$

Здесь следует отметить, что если сумма с интегралом в формуле (12) сходится абсолютно, а значит, не зависит от способа суммирования по i , то это уже не так при ее разделении на части (13) и (14). Поэтому при переходе к последнему выражению в (12) мы должны ввести некоторую конечную область X суммирования по i , общую для обеих составляющих, и далее устремлять размеры X к бесконечности, сохраняя пропорции этой области. Для практических применений целесообразно выбирать область X односвязной, с выпуклой кусочно-гладкой границей.

Объемное значение электрического поля следует из (12) по формуле

$$\mathbf{E}_b(\mathbf{r}) = -\nabla U_b(\mathbf{r}) = -\sum_i \int_V \frac{(\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho^{\text{mod}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} = \lim_{X \rightarrow \infty} [\mathbf{E}^{\text{Cd}(X)}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{\text{top}(X)}(\mathbf{r})], \quad (15)$$

где выделение топологической составляющей, связанной с фиктивными зарядами, производится аналогичным образом:

$$\mathbf{E}^{\text{Cd}(X)}(\mathbf{r}) = -\sum_{i \in X} \int_V \frac{(\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3}, \quad (16)$$

$$\mathbf{E}^{\text{top}(X)}(\mathbf{r}) = -\sum_{i \in X} \sum_j \frac{(\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}) q_j}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|^3}. \quad (17)$$

Наконец, объемное выражение для компонент квадрупольного момента определяется как

$$D_{\mu\nu}^b(\mathbf{r}) = -\frac{\partial^2 U_b(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu} = -\sum_i' \int_V \mathbf{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho^{\text{mod}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \lim_{X \rightarrow \infty} [D_{\mu\nu}^{\text{Cd}(X)}(\mathbf{r}) + D_{\mu\nu}^{\text{top}(X)}(\mathbf{r})], \quad (18)$$

где ядро интегрирования задается квадрупольным тензором

$$\mathbf{D}_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \frac{3R_\mu R_\nu}{|\mathbf{R}|^5} - \frac{\delta_{\mu\nu}}{|\mathbf{R}|^3}. \quad (19)$$

Здесь R_μ — декартовы компоненты вектора \mathbf{R} , а разделение величин квадрупольного момента на составляющие, описываемое последним выражением в (18), определяется как и выше.

КРИТЕРИЙ СХОДИМОСТИ ПРИ ПРЯМОМ СУММИРОВАНИИ

Важным обстоятельством, упрощающим последующее рассмотрение, является то, что во внутренней части области X фиктивные заряды q_j взаимно компенсируются, благодаря свойству (9). В результате, при суммировании по q_j ненулевой вклад связан лишь с областью границы X , составляющей двумерное многообразие. Опираясь на это свойство, нетрудно показать, что топологическая поправка $D_{\mu\nu}^{\text{top}(X)}$ к квадрупольному моменту равна нулю, по крайней мере в случае, когда область X подобна по форме элементарной ячейке.

Что касается топологических поправок к величинам электрического поля и электростатического потенциала, то при том же выборе формы области суммирования X значения этих поправок могут быть непосредственно рассчитаны по вкладам нескомпенсированных фиктивных зарядов на границе области. Расчет при этом достаточно громоздкий, а результат оказывается весьма неожиданным. Топологическое поле, которое естественно отождествить с полем Лоренца, линейно по компонентам дипольного момента (3) и имеет вид $E_\mu^L = \mathbf{L}_{\mu\nu}^\bullet M_\nu$, где тензор $\mathbf{L}_{\mu\nu}^\bullet$ мы назвали тензором Лоренца по вполне понятным причинам, по повторяющемуся тензорному индексу ν предполагается суммирование от 1 до 3, верхняя жирная точка у тензора Лоренца напоминает, что величины компонент этого тензора являются функционалами способа суммирования.

Соответствующий топологический потенциал в центре области суммирования при этом равен

$$\Phi_{\text{top}}(\mathbf{0}) = \frac{1}{2} \mathbf{L}_{\mu\nu}^\bullet G_{\mu\nu}, \quad (20)$$

т.е. определяется сверткой того же тензора Лоренца с тензором второго момента, описываемым формулой (4). При малом отклонении от центра области суммирования топологический потенциал приводится к виду

$$\Phi_{\text{top}}(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{top}}(\mathbf{0}) + (\mathbf{r} \mathbf{E}^L). \quad (21)$$

Следует отметить, что общие выражения (12) и (15) для потенциала и поля описываются абсолютно сходящимися рядами, что следует из определения введенных фиктивных зарядов. Поэтому, опираясь на представленные выше топологические поправки, можно сформулировать универсальный критерий сходимости исходных рядов (13) и (16), состоящий в том, что допустим любой способ прямого суммирования по элементарным ячейкам, удовлетворяющим только условию нейтральности, если все компоненты тензора Лоренца остаются при этом конечными [13].

ТЕНЗОР ЛОРЕНЦА

Заметим, что неоднозначность объемной дипольной энергии, типичная для элементарных ячеек с ненулевым дипольным моментом [4], также устраняется введением поправки, связанной с полем Лоренца, которая имеет вид

$$E_L = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \mathbf{E}^L = -\frac{1}{2} \mathbf{L}_{\mu\nu}^\bullet M_\mu M_\nu, \quad (22)$$

где при переходе к последнему выражению мы использовали введенную выше связь поля Лоренца с тензором Лоренца. Таким образом, получаем фундаментальный вывод, касающийся термодинамики, который заключается в том, что имеется топологическая энергетическая поправка, трансформирующая результат прямого суммирования в значение объемной энергии, соответствующее термодинамическому пределу [13]. Примечательно, что свертка с тензором Лоренца в выражении (22) оказывается того же вида, что и свертка в формуле (20).

Мы видим, что тензор Лоренца является единственной универсальной характеристикой кристалла, которая определяется — представляется непривычным, являясь следствием неоднозначности вклада дальнего действия, которая тем самым и устраняется. Тем не менее, как нами показано [13], этот тензор все же обладает инвариантным свойством

$$\text{Tr}(\mathbf{L}^\bullet) = \frac{4\pi}{v}, \quad (23)$$

где v — объем элементарной ячейки. Нами исследованы различные виды тензора \mathbf{L}^\bullet для кристаллов произвольной сингонии [13]. В частном случае изотропного суммирования формула (20) воспроизводит отмеченный выше компенсирующий эффект потенциала Бете в его классической форме [12].

Имея в виду изотропное суммирование, ниже мы, для простоты, ограничимся случаем ромбических кристаллов с постоянными решетки a_1 , a_2 и a_3 вдоль ортогональных осей, так что $v = a_1 a_2 a_3$. Тензор Лоренца принимает при этом вид

$$\mathbf{L}^\bullet = \begin{pmatrix} L_{11} & 0 & 0 \\ 0 & L_{22} & 0 \\ 0 & 0 & L_{33} \end{pmatrix}, \quad L_{11} = \frac{8}{v} \arctg \frac{a_2 a_3}{a_1 \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}}, \quad (24)$$

величины L_{22} и L_{33} получаются из L_{11} циклической перестановкой индексов. В частном случае кубических кристаллов $a_1 = a_2 = a_3 = a$, и тензор Лоренца принимает вид $(\mathbf{L}^\bullet)_{\mu\nu} = (4\pi/3v)\delta_{\mu\nu}$.

При этом для поля Лоренца получается классическое выражение $\mathbf{E}^L = (4\pi/3v)\mathbf{M}$. В свою очередь, формула (20) дает $\Phi_{\text{top}}(\mathbf{0}) = (2\pi/3v)G_{\text{мц}}$. Аналогично, топологическая поправка к дипольной энергии равна $E_L = -(2\pi/3v)\mathbf{M}^2$. Важно, что это выражение исчерпывает, по симметрии, всю дипольную энергию кубического кристалла в расчете на элементарную ячейку [4]. Отметим, что компенсация фиктивных зарядов в объеме, согласно свойству (9), позволяет распространить полученные результаты и на описание объемных свойств неограниченных магнитных систем [9]. Что же касается рассмотрения свойств реальных физических границ, то это самостоятельная поверхностная задача, решение которой планируется в дальнейшем.

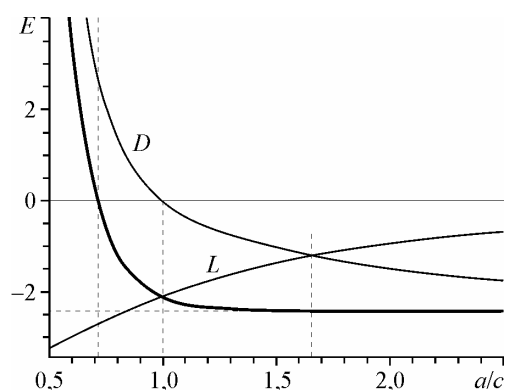
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера рассмотрим простую тетрагональную решетку, в узлах которой расположены дипольные моменты M , ориентированные параллельно друг другу вдоль тетрагональной оси. Степень тетрагональности определяется отношением a/c , где c — постоянная решетки вдоль тетрагональной оси z , a определяет две постоянные решетки в перпендикулярной плоскости. Энергия такой системы записывается в виде

$$E = -\frac{M^2}{2} \left(\sum_j \frac{3R_{jz}^2 - R_j^2}{R_j^5} + L_{zz} \right), \quad (25)$$

где сумма по j проводится по последовательности тетрагональных оболочек толщиной в одну элементарную ячейку, охватывающих центральную ячейку последовательно друг за другом, при этом узлы суммирования описываются векторами \mathbf{R}_j ; $R_j = |\mathbf{R}_j|$, R_{jz} — компонента вектора \mathbf{R}_j вдоль тетрагональной оси z ,

$$L_{zz} = \frac{8}{a^2 c} \arctg \frac{a^2}{c \sqrt{2a^2 + c^2}}, \quad (26)$$



Дипольная энергия в расчете на диполь в единицах M^2/c^3 (жирная кривая) в зависимости от степени тетрагональности a/c является суммой прямого дипольного взаимодействия E_D (кривая D) и вклада поля Лоренца E_L (кривая L).

Штриховая линия задает предельное значение энергии, вертикальные пунктирные линии отмечают особые точки, где обращаются в ноль полная энергия и энергия прямого дипольного взаимодействия, а также случай, когда вклады прямого дипольного взаимодействия и поля Лоренца сравниваются по величине

согласуясь с формулами (24). Первый член в скобках формулы (25) описывает прямое дипольное взаимодействие E_D , а второй член описывает вклад поля Лоренца E_L .

Результат расчета представлен на рисунке. Заметим, что, несмотря на простоту структуры, представленный график никогда прежде не обсуждался в литературе по двум причинам. Во-первых, ранее не было понятно, как с достаточной точностью рассчитывать прямое дипольное взаимодействие. Нами для этой цели были введены в каждой элементарной ячейке дополнительные фиктивные заряды $\pm q$ в позициях $(0, 0 \pm c/2)$ при $q = -M/c$. В результате получаемая сумма сразу задает полную энергию. Вклад прямого дипольного взаимодействия получается тогда вычитанием величины вклада поля Лоренца, определяемой формулой (26), которая также не была ранее известна при отклонении симметрии структуры от кубической.

Обсуждая представленный на рисунке график, видим, что полная энергия меняет знак. Это означает, что при $a/c < 0,7149$ рассматриваемая ферромагнитная конфигурация становится абсолютно неустойчивой. При значении $a/c = 1$ энергия прямого дипольного взаимодействия E_D обращается в ноль. В этом случае полная дипольная энергия определяется вкладом поля Лоренца $E_L = -2\pi/3(M^2/c^3)$ в соответствии с классическим рассмотрением Лоренца [4]. Наконец, полная дипольная энергия при $a/c \approx 1,3$ достигает своего предельного значения $E^{\text{lim}} = -2\zeta(3) = -2,4041$ в единицах M^2/c^3 , где $\zeta(3)$ — дзета-функция Римана. Эта величина описывает взаимодействие внутри цепочки параллельных диполей, ориентированных вдоль цепочки в направлении тетрагональной оси. Представляется удивительным, что величины составляющих энергий E_D и E_L находятся при этом еще далеко от своих предельных значений ($E_D^{\text{lim}} = E^{\text{lim}}$ и $E_L^{\text{lim}} = 0$) и сравниваются по величине только при $a/c = 1,6553$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены общие особенности расчета однородных полевых и энергетических характеристик, описывающих конфигурацию основного состояния в термодинамике кристаллов. Показано, что при прямом суммировании по решетке электростатические потенциалы и поля, а также энергия дипольного взаимодействия модифицируются вкладами, связанными с тензором Лоренца. Компоненты этого тензора зависят от порядка суммирования по элементарным ячейкам кристаллической решетки. Что касается квадрупольных взаимодействий, то изотропное суммирование по кристаллическим оболочкам приводит к величине энергии, не требующей поправок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tosi M.P. In: Solid State Physics, Vol. 16 / Eds. F. Seitz, D. Turnbull. – New York: Academic Press, 1964. – P. 1 – 120.
2. Glasser M.L., Zucker I.J. In: Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, Vol. 5 / Eds. H. Eyring, D. Henderson. – New York: Academic Press, 1980. – P. 67 – 139.
3. Harris F.E. In: Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, Vol. 1 / Eds. H. Eyring, D. Henderson. – New York: Academic Press, 1975. – P. 147 – 218.

4. *Холопов Е.В.* // Успехи физ. наук. – 2004. – **174**, № 10. – С. 1033 – 1060. [Physics – Uspekhi. – 2004. – **47**, N 10. – P. 965 – 990].
5. *Kholopov E.V.* // J. Phys. A: Math. Theor. – 2007 – **40**, N 23. – P. 6101 – 6117.
6. *Fujiki N.M., De'Bell K., Geldart D.J.W.* // Phys. Rev. B. – 1987. – **36**, N 16. – P. 8512 – 8516.
7. *Kornfeld H.* // Z. Phys. – 1924. – **22**, H. 1, 2. – S. 27 – 43.
8. *Ledermann W.* // Proc. R. Soc. London. – 1944. – **182**, N A991. – P. 362 – 377.
9. *Griffiths R.B.* // Phys. Rev. – 1968. – **176**, N 2. – P. 655 – 659.
10. *Stoner E.C.* // Philos. Mag. – 1945. – **36**, N 263. – P. 803 – 821.
11. *Osborn J.A.* // Phys. Rev. – 1945. – **67**, Nos. 11, 12. – P. 351 – 357.
12. *Kholopov E.V.* // Phys. Stat. Sol. B. – 2006. – **243**, N 6. – P. 1165 – 1181.
13. *Kholopov E.V.* In: New Topics in Mathematical Physics Research / Ed. C.V. Benton. – New York: Nova Science Publishers, 2006. – P. 241 – 303.
14. *Evjen H.M.* // Phys. Rev. – 1932. – **39**, N 4. – P. 675 – 687.
15. *Fisenko I.G., Kholopov E.V.* // Phys. Stat. Sol. B. – 1992. – **173**, N 2. – P. 515 – 523.