

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Проблемы сходимости кулоновских и мультипольных сумм в кристаллах

Е.В. Холопов

Проведен сравнительный анализ различных способов суммирования кулоновских и дипольных сумм по кристаллическим решеткам. Показано, что существующие представления о наличии несоответствий между разными методами обусловлены игнорированием самосогласования поверхностных условий, принципиальных в силу дальнодействующего характера описываемых этими суммами взаимодействий в объеме. Прежде всего, это касается поверхностей, порождаемых обрывом прямых сумм при описании безграничных трансляционно-инвариантных структур. Зарядовые условия на самосогласованную подстройку реальных поверхностей к объемному состоянию формально являются такими же, как и для поверхностей обрыва, что соответствует представлениям о термодинамическом пределе абсолютного равновесия объемного состояния и о естественной в этом случае статистической малости поверхностных энергетических вкладов по сравнению с объемными. Кратко обсуждаются двуцентровые мультипольные разложения; отмечены проблемы, связанные с границей круга их сходимости.

PACS numbers: 41.20.Cv, 61.50.Lt, 75.10.-b, 81.40.Rs

Содержание

1. Введение (1033).
2. Функциональные преобразования (1035).
 - 2.1. Послойное суммирование Маделунга.
 - 2.2. Метод Эвальда и его обобщения.
 - 2.3. Потенциальный эффект Бете при изменении порядка суммирования.
 - 2.4. Использование преобразований Фурье.
3. Суммирования в пространстве задачи (1044).
 - 3.1. Абсолютная сходимость потенциалов.
 - 3.2. Перегруппировки, аппроксиманты Падé и производящие интегралы.
 - 3.3. Методы функций Грина и сферические гармоники в проблеме самосогласования.
4. Прямое суммирование и поле Лоренца (1051).
 - 4.1. Энергии кулоновского и дипольного взаимодействий.
 - 4.2. Термодинамический предел.
 - 4.3. Равновесие и метастабильность.
5. Заключение (1056).

Список литературы (1057).

1. Введение

В современных физике и химии твердого тела кулоновские суммы по регулярной решетке, в первую очередь,

Е.В. Холопов. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 3,
Российская Федерация
Тел. (3832) 34-14-49. E-mail: kholopov@che.nsk.su

Статья поступила 30 июля 2003 г.,
после доработки 22 декабря 2003 г.

ассоциируются с описанием энергии связи в ионных кристаллах [1–6]. Выраженные через такие суммы потенциальные поля отвечают за электроотрицательность [7, 8] и зарядовый перенос в кристаллическом объеме [6, 7, 9–15]. С этим связано влияние объемных потенциалов на электронную зонную структуру [13, 16–24]. Объемные потенциалы определяют локальные кристаллические поля, расщепляющие квантовые состояния отдельных ионов [25, 26], а также являются ответственными за проявления структурной неупорядоченности [12, 14, 27]. Для описания различных структурных и электронных свойств кристаллической поверхности также требуется знание электростатических потенциалов в объеме и согласование с ними [4, 28–38].

Существующие различные методы суммирования по решетке обстоятельно изложены, например, в обзора [1, 4, 20, 39]. Отличительной особенностью этих методов является то, что они обеспечивают высокую скорость сходимости рядов. Но оказывается, что разные методы могут давать различные результаты. Более того, конфликтующие друг с другом результаты могут быть получены даже при применении одного и того же метода. Все это продолжает вызывать дискуссии относительно того, какой из методов наиболее правильный и надежный, а также, как относиться к методам, допускающим различные результаты при их разном, но в каждом случае по-своему аргументированном применении.

Причина таких трудностей очевидна и коренится в дальнодействующем характере суммируемых локальных потенциалов. Действительно, трехмерная степенная сумма по пространству сходится абсолютно, когда суммируемые члены имеют асимптотику R^{-s} , где $s > 3$, R — расстояние. Только в этом случае скорость убыва-

ния потенциала превалирует над ростом объема области суммирования, поэтому результат суммирования оказывается не зависящим от способа суммирования. Кулоновские ($s = 1$), дипольные ($s = 2$) и даже квадрупольные ($s = 3$) потенциалы не формируют такие однозначно определенные ряды. Возникающие на их основе ряды могут расходиться при формальном суммировании. Тем не менее подобные ряды относятся к разряду условно сходящихся в том случае, когда они описывают параметры с определенным физическим смыслом, которые поэтому должны быть вполне определенными по величине. Другими словами, при суммировании неизбежно привлечение дополнительных разумных физических предположений, которые отвечали бы не просто за сходимость, а именно за сходимость к "нужному" пределу.

Обратим внимание на то, что для обоснования сходимости как таковой выдвигаются лишь минимально необходимые аргументы. Отсюда вытекает вторая немаловажная проблема — исключительно медленная сходимость рядов, и, следовательно, встает задача повышения скорости этой сходимости. Именно при решении этой задачи возникают разногласия внутри базовых методов суммирования, поскольку применяющиеся способы ускорения сходимости оказываются далеко не столь безобидными и некоторые из них исподволь нарушают требования физически обусловленной сходимости. Здесь речь идет о свойстве равномерной сходимости условно сходящегося ряда, которое нарушается, когда после ускорения сходимости с помощью дополнительных множителей, быстро убывающих с ростом R , делается попытка применить полученный результат к исходному ряду. Может показаться удивительным, но до сих пор в литературе при описании физических приложений условно сходящихся сумм по кристаллической решетке этот важный вопрос всерьез не обсуждался. Исключение составляют результаты, касающиеся спектральных особенностей квазичастичных возбуждений в длинноволновом пределе [40], которые упоминаются в разделе 3.

В настоящем обзоре мы предлагаем достаточно компактное и вместе с тем полное описание основных методов суммирования рядов по кристаллической решетке. По нашему мнению это может быть полезно и для начинающих исследователей при их вхождении в данную проблему. Достаточно исчерпывающий список литературы позволяет ознакомиться с конкретными частными деталями каждого из подходов. Но что более важно, такое совместное рассмотрение разных методов позволяет сравнить их с точки зрения заложенной в них общей физической концепции, ответственной за сходимость рядов, выделяя при этом случаи, когда эта концепция нарушается. В результате, с одной стороны, удается обосновать существование единственного для всех подходов решения, которое описывает объемное состояние в бесконечном кристалле. С другой стороны, иные возможные решения, как оказывается, тоже имеют определенный физический смысл и общую природу, соответствующую метастабильным состояниям конечных кристаллов.

Касаясь, для удобства читателя, структуры представленного ниже материала, отметим, что раздел 2 посвящен обсуждению собственно кулоновских рядов. Сначала описываются методы, в которых высокая скорость сходимости достигается в результате функцио-

нальных преобразований. Несмотря на то, что результирующее представление рядов оказывается при этом более громоздким, указанные методы являются самыми простыми с точки зрения трактовки ключевого положения, обеспечивающего сходимость.

Первым рассматривается метод послойного суммирования Маделунга, который вызывает не только чисто исторический интерес, поскольку этот метод нашел свое современное применение в целом ряде задач, где объемная структура строится в виде стопки слоев, удобной для численного анализа. Отличительной особенностью метода является использование знакопеременных структурных фрагментов. Его классическое применение для описания решетки точечных зарядов является наиболее показательным. При этом заложенная в нем естественная последовательность суммирования структурных фрагментов в порядке возрастания расстояний реализует выполнение условия электронейтральности как локального условия. Вместе с тем при зарядовом размытии отмечается возможность появления неопределенности решения, для устранения которой необходимо использование универсальных свойств объемных потенциалов, которые устанавливаются в рамках иных процедур суммирования.

В этом отношении рассмотренный также в разделе 2 в первоначальной классической трактовке широко распространенный метод Эвальда оказывается совершенно независимым. Сходимость здесь снова обусловлена требованием локальной электронейтральности кристалла, что предполагает первоначальное суммирование по зарядам элементарной ячейки. Важно, что при таком суммировании результат оказывается не зависящим от какого-либо конкретного выбора объема ячейки. Как видно из приведенного в разделе 2 рассмотрения, требование локальной нейтральности в такой же трактовке заложено и в других методах, использующих как представления через интеграл Фурье, так и разложения по зоне Бриллюэна в методе суперячеек Борна.

Решение Эвальда также обнаруживает, что среднее значение электростатического потенциала в объеме кристалла всегда равно нулю. Очевидно, что это свойство коррелирует с общими представлениями о средней локальной электронейтральности и может рассматриваться как ее второе проявление [27]. Что касается высокой скорости суммирования в методе Эвальда, то она обусловлена эффектом размазки точечных зарядов, которая явным образом описывается в обобщающем подходе Берто, также согласованном с первоначальным суммированием по зарядам ячейки и с нулевым средним значением потенциала.

Но возможен и другой, впервые отмеченный Маделунгом способ ускорения сходимости, который связан с введением экранированных потенциалов. Широко распространенный в последнее время и рассматриваемый как альтернативная трактовка метода Эвальда, такой подход способен воспроизводить результат Эвальда, но с одним немаловажным исключением: в общем случае к решению добавляется ненулевой средний потенциал. Математическая причина такой модификации заключается в том, что возникающий ряд не является равномерно сходящимся по параметру экранирования. С физической точки зрения это обусловлено дополнительной перегруппировкой зарядов, возникающей при экранировании, которая нарушает исходную трансляционно-

инвариантную последовательность зарядового распределения. Нами обсуждаются дискуссии, возникшие по этому поводу в литературе. Оказывается, что причина появления этого дополнительного потенциального эффекта связана с двойным слоем на неравновесной поверхности обрыва области суммирования.

Проблемы влияния неравновесной поверхности обсуждаются в разделах 3 и 4. Например, неудивительно, что сходный с учетом экранирования эффект возникает при прямом суммировании, когда сходимость обеспечивается частным выбором фиксированной зарядовой ячейки, в которой по определению предполагается перегруппировка зарядов. Как нами указано, простого вычитания среднего потенциала из прямой суммы достаточно для получения истинных объемных решений. Этот результат подтверждается симметрийными аргументами, а также проведенным анализом имеющихся в литературе частных решений, включая как замкнутые суммирующие комбинации, порождаемые интегрированием формул суммирования Пуассона, так и обсуждаемый автомодельный подход с использованием аппроксимантов Падé. Таким образом, вопреки представлениям, бытующим в литературе последних десятилетий, нами обоснована абсолютная однозначность электростатических потенциальных полей в равновесном кристалле.

Другая специфичная особенность, свойственная решеточному суммированию мультипольных разложений потенциальных полей, типичных для задач самоогласования, связана с проявлением границы круга сходимости данных разложений при суммировании возникающих кратных рядов по моментам. Как при этом оказывается, в существующей систематике подобных разложений, строго говоря, различаются случаи, когда порядок суммирования может изменяться и когда этот порядок фиксирован. В связи с последним здесь обсуждаются такие проблемы, как неоднозначность разложений, нарушение непрерывности потенциального описания при практических расчетах, а также вопросы сходимости соответствующих рядов.

С однозначностью объемных потенциалов связана и однозначность определения удельной электростатической энергии, выражаемой через объемные потенциалы. В этой связи в разделе 4 специально обсуждается случай, когда ввиду различных обстоятельств рассматриваются элементарные ячейки с ненулевым дипольным моментом. Соответствующие решеточные суммы, описывающие удельную энергию, тогда снова оказываются условно сходящимися. В результате прямая сумма сходится к значению, отличающемуся от значения объемной энергии на некоторую поправку, величина которой зависит от порядка суммирования.

Точно такой же эффект имеет место и при суммировании по решеткам, образованным точечными диполями. Показано, что возникающая поправка непосредственно связана с представлением о поле Лоренца¹, которое, таким образом, приобретает строгое математическое определение. При этом становится ясно, что вклад поля Лоренца является однородным по пространству и относится к описанию энергии кристалла без границ. Влияние неравновесных границ конечного кристалла приводит к эффекту деполяризации, который зависит от формы реальной границы и в общем случае неоднороден по

объему образца. Исключение составляют эллипсоидальные образцы, в которых эффект деполяризации оказывается однородным и описывается с точностью до знака тем же выражением, что и поле Лоренца при суммировании по расширяющемуся эллипсоиду.

Как в этой связи нами отмечено со ссылкой на многочисленные исследования, эффект деполяризации энергетически не выгоден. Следовательно, достижение термодинамического равновесия предполагает подстройку конфигурации поверхности под состояние объема для устранения эффекта деполяризации. Такое требование составляет примечательную особенность термодинамического предела, при котором восстановливается независимость объемной термодинамики от поверхностной, несмотря на дальнодействующий характер кулоновских и дипольных сил. Важный, возникающий отсюда вывод касается возможности параллельного упорядочения диполей в кристаллах под действием чисто дипольных сил, что не противоречит отсутствию какого-либо дипольного порядка в полярных жидкостях. Представление об объемном термодинамическом пределе позволяет также разрешить дискуссионные вопросы, связанные с численным моделированием свойств поверхности.

2. Функциональные преобразования

Первое обстоятельное обсуждение общих свойств потенциальных решений, обладающих произвольной трехмерной трансляционной симметрией, содержится в работах Аппеля [41], где решение уравнения Лапласа в объеме элементарного параллелепипеда выражено через двумерный интеграл вдоль его границ. Нетривиальное решение обусловлено предположением о наличии в этом элементарном объеме сингулярностей, вычеты в которых имеют смысл точечных зарядов, дающих в сумме нуль. Опираясь на то, что потенциал точечного заряда является функцией Грина задачи, в [41] впервые предложено представление объемного потенциала в виде суммы потенциалов точечных зарядов по решетке. Отмечено, что ряд, возникающий для зарядов каждого типа, оказывается расходящимся.

Интерес к точечным зарядам имеет и другую основу, связанную с теоремой электростатики, утверждающей, что внешние потенциалы локальных сферически симметричных зарядовых распределений эквивалентны потенциалам точечных зарядов, располагающихся в центрах этих распределений [42]. Таким образом, решетки, состоящие из точечных зарядов, являются классическим объектом исследования [2, 4, 43]. В этом случае потенциал в некоторой точке \mathbf{r} определяется дискретным рядом парных кулоновских потенциалов:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{i,j}' \frac{q_j}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|}, \quad (1)$$

где i пробегает по узлам \mathbf{R}_i решетки Браве, а j — по базисным векторам \mathbf{b}_j , описывающим положения зарядов q_j в элементарной ячейке. Величины q_j подчиняются условию электронейтральности

$$\sum_j q_j = 0. \quad (2)$$

В силу трансляционной инвариантности $U(\mathbf{r})$, естественно ожидаемой в идеальном бесконечном кристалле,

¹ Х.А. Лоренц (H.A. Lorentz). (Примеч. редактора.)

положения \mathbf{r} достаточно ограничить областью много-гранника центральной элементарной ячейки с $\mathbf{R}_i = 0$. Штрих у знака суммы в (1) обозначает тогда исключение частных случаев самодействия при $\mathbf{R}_i = 0$, $\mathbf{r} = \mathbf{b}_j$. Отметим, что фактическая неточечность зарядов приводит к тому, что исключенные величины потенциалов самодействия и соответствующих энергий, являясь функционалами локальных зарядовых распределений, оказываются конечными. Привлечение таких членов необходимо при исследовании общей устойчивости ансамбля разноименно заряженных частиц [44], достигаемой при дополнительном учете короткодействующего отталкивания. Все эти вклады важны для общего энергетического баланса в кристалле [45–52], но могут быть без ущерба опущены при обсуждении особенностей суммирования по уже фактически существующей решетке. Принципиальная проблема условной сходимости кулоновских и родственных им сумм по решетке [39, 47, 53] следует при этом из неопределенности порядка суммирования ряда (1) [54].

2.1. Послойное суммирование Маделунга

В предложенной Маделунгом [55] эвристической последовательности суммирования, основанной на броской особенности структуры NaCl, предполагается выделение знакопеременных нейтральных зарядовых цепочек, из которых формируются нейтральные плоские параллельные слои, составляющие трехмерную решетку [1, 39]. При рассмотрении этой модельной решетки NaCl с периодом a и зарядами $\pm q$ потенциал на заряде q ($\mathbf{r} = \mathbf{b}_+$), помещаемом для удобства в начало отсчета ($\mathbf{b}_+ = 0$), представляется в виде

$$U(\mathbf{b}_+) = U_{\text{ch}}(\mathbf{b}_+) + U_{\text{lay}}(\mathbf{b}_+) + U_{\text{slab}}(\mathbf{b}_+). \quad (3)$$

Здесь первый член в правой части описывает потенциал от прочих зарядов цепочки, содержащей \mathbf{b}_+ , и с учетом $|\mathbf{b}_-| = a/2$ равен

$$U_{\text{ch}}(\mathbf{b}_+) = \frac{4q}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} = -\frac{(4 \ln 2)q}{a}, \quad (4)$$

где суммирование по целым n в порядке возрастания гарантирует однородность результата при переходе к потенциалам $U_{\text{ch}}(\mathbf{b}_{\pm})$, действующим на соседние заряды [56]. Потенциальный вклад прочих цепочек в слое, содержащем \mathbf{b}_+ , описывается вторым членом правой части (3), который целесообразно представить в виде

$$U_{\text{lay}}(\mathbf{b}_+) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\frac{4q}{a} \sum_{l=-\infty}^{\infty} K_0(\pi nl) \right], \quad (5)$$

где $K_0(x)$ — модифицированная цилиндрическая функция Макдональда, быстро убывающая и обладающая свойством $K'_0(x) = -K_1(x) \approx -1/x$ при $x \rightarrow 0$ [57]; целые числа l описывают векторы обратной решетки l/a вдоль цепочки. Потенциал отдельной цепочки (заключенный в квадратные скобки) получен как симметричное в попечном направлении \mathbf{r}_{\perp} , трансляционно-инвариантное решение

$$U(r_{\perp}, z) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f_l(r_{\perp}) \exp\left(\frac{2\pi ilz}{a}\right) \quad (6)$$

краевой задачи [42]

$$\Delta U(r_{\perp}, z) = 0, \quad -\frac{r_{\perp}}{2} \frac{\partial U(r_{\perp}, z)}{\partial r_{\perp}} \Big|_{r_{\perp}=0} = \rho_{\text{lin}}(z), \quad (7)$$

где линейная плотность заряда вдоль цепочки $\rho_{\text{lin}}(z)$ представлена рядом подобно (6). Исключение четных l в (5) возникает из-за когерентного эффекта, связанного со свойством локальной нейтральности (2).

Вклад $U_{\text{slab}}(\mathbf{b}_+)$ в (3) обусловлен стопкой всех других слоев, параллельных уже введенному. Важно, что величина $U_{\text{slab}}(\mathbf{r})$ задает полный потенциал в произвольной точке наблюдения \mathbf{r} между слоями. При разложении \mathbf{r} на составляющие вдоль и поперек слоя, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z)$, где без ограничения общности можно считать, что $0 \leq z < a/2$, потенциал $U_{\text{slab}}(\mathbf{r})$, порожденный бесконечной с обеих сторон стопкой слоев, приобретает вид

$$U_{\text{slab}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n \left[\frac{q}{a} \sum_{\substack{l_1=-\infty \\ l_2=-\infty}}^{\infty} \frac{F(\mathbf{l})}{|\mathbf{l}|} \times \exp\left(\frac{2\pi i(\mathbf{l}\mathbf{r}_{\parallel})}{a} - \pi |\mathbf{l}| \left| n + \frac{2z}{a} \right| \right) \right], \quad (8)$$

где штрих у суммы по n обозначает отсутствие при $z = 0$ члена с $n = 0$, который формально расходится в форме (8), но как раз описывается суммой вкладов (4) и (5). Выражение в квадратных скобках в правой части (8) задает потенциал отдельного слоя, полученный с помощью подхода, аналогичного (5)–(7). Введение в плоскости слоя векторов обратной решетки $\mathbf{l}/a = (l_1/a, l_2/a)$ обусловливает структурный фактор $F(\mathbf{l})$ вида

$$F(\mathbf{l}) = 1 - \exp(-\pi i l_1) - \exp(-\pi i l_2) + \exp[-\pi i(l_1 + l_2)]. \quad (9)$$

В результате четные l_1 и l_2 выпадают из суммы (8).

Суммирование прогрессии по n в (8) является завершающим шагом, придающим методу послойного суммирования классическую форму [55, 58, 59]:

$$U_{\text{slab}}(\mathbf{r}) = \frac{4q}{a} \sum_{\substack{l_1, l_2=-\infty \\ \{\text{odd}\}}}^{\infty} \frac{D_l(z) \exp(2\pi i(\mathbf{l}\mathbf{r}_{\parallel})/a)}{|\mathbf{l}| [1 + \exp(-\pi |\mathbf{l}|)]}, \quad (10)$$

$$D_l(z) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{2\pi |\mathbf{l}| z}{a}\right) - \exp\left(\frac{2\pi |\mathbf{l}| z - \pi |\mathbf{l}|}{a}\right) & \text{при } z \neq 0, \\ -2 \exp(-\pi |\mathbf{l}|) & \text{при } z = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Величина $U_{\text{slab}}(\mathbf{b}_+)$ задается формулами (10) и (11) в частном случае $\mathbf{r}_{\parallel} = 0, z = 0$.

Высокая скорость сходимости рядов (5) и (10) обусловлена переходом в пространство векторов обратной решетки, что составляет главное свойство формулы суммирования Пуассона [54, 59–61]. Удельная энергия для структуры NaCl выражается через (3) и может быть представлена универсальным образом как $(-q^2/a)\alpha_M$, где α_M — постоянная Маделунга.

Непосредственное использование этого подхода позволяет также обобщить полученные результаты на парные потенциалы центрального типа, имеющие более высокие показатели степени убывания с расстоянием [62].

Упрощающая формулы кубическая симметрия рассмотренной структуры NaCl не является спецификой метода, который легко распространяется на общий случай триклинной сингонии [59, 63]. Разбиение исходной решетки на совокупность решеток, каждая из которых содержит заряды одного типа, скомпенсированные однородным зарядовым фоном для электронейтральности [59], формализует расчет α_M для достаточно сложных структур [64].

Разбиение потенциала на вклады собственного слоя (4) и (5) и вклад прочих слоев (10), (11) является типичным при послойном суммировании [65] и означает, что выражение (10) не описывает полностью ионный потенциал (3) [58]. Интересно, однако, отметить, что последний может быть непосредственно получен с помощью предельного перехода $\mathbf{r} \rightarrow 0$, опирающегося на результат (8). Действительно, основываясь на соотношении $\partial|\mathbf{r}|/\partial r_\mu = r_\mu/|\mathbf{r}|$, где r_μ — произвольная проекция вектора \mathbf{r} с евклидовой метрикой, ряд (1) при $\mathbf{r} = \mathbf{b}_+$ можно представить в форме, предложенной Макензи [66],

$$U(\mathbf{b}_+) = \sum'_{i,j} \frac{q_j}{|\mathbf{Q}_{(ij)}|} = \left[\frac{\partial}{\partial r_\mu} \sum_{i,j} \frac{q_j Q_{(ij)\mu}}{|\mathbf{Q}_{(ij)} - \mathbf{r}|} \right]_{\mathbf{r}=0}, \quad (12)$$

где $\mathbf{Q}_{(ij)} = \mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{b}_+$; равенства $Q_{(0+)\mu} = 0$ исключают из сумм, стоящих справа, предельный вклад точки наблюдения. По повторяющемуся индексу μ предполагается суммирование по ортогональным проекциям, а в случае их неортогональности данная свертка модифицируется учетом метрического тензора. Это важно, поскольку сходимость рядов, стоящих справа, гарантируется при послойном суммировании, если все три проекции ортогональны слоям, так что их собственная ортогональность может нарушаться. В итоге допускается дифференцирование под знаком суммы, подтверждающее соответствие правой и левой сумм в (12) при послойном суммировании, пока каждая из трех выбранных плоскостных ориентаций эквивалентна при описании (10) [67]. С другой стороны, вычисляя каждую правую сумму при каждом фиксированном μ до дифференцирования, можно сразу применить результат (8), где учит $Q_{(ij)\mu}$ тривиально модифицирует лишь сумму прогрессии. В частном случае NaCl последующие дифференцирования идентичны и приводят в предельной при $\mathbf{r} \rightarrow 0$ сумме к результату Бенсона [4, 58]

$$U(\mathbf{b}_+) = -\frac{96q}{a} \sum_{\substack{i_1, i_2=1 \\ \{ \text{odd} \}}}^{\infty} \frac{\exp(-\pi|\mathbf{l}|)}{\left[1 + \exp(-\pi|\mathbf{l}|)\right]^2}. \quad (13)$$

Аналогичные формулы выведены для случаев ромбической ($a_1 \neq a_2 \neq a_3$) структуры NaCl [68] и структуры CsCl [69]. Отметим традиционную энергетическую трактовку (12), где правая сумма задает удвоенную удельную энергию взаимодействия двух кристаллических полупространств в расчете на площадь элементарной ячейки в разделяющей их плоскости [4, 58, 62, 66, 68–72], а дифференцирование сопоставляется с процедурой минимизации этой энергии, чем подчеркивается внутренняя связь абсолютного значения потенциала с энергией взаимодействия [55]. Полученные ряды оказались очень быстро сходящимися, что позволило вычислить значения α_M с высокой точностью [69].

Отметим, что как при $\mathbf{l} = 0$ в формуле (5), так и при $\mathbf{l} = 0$ в (8) имеется неопределенность типа 0/0, устранив-

шая первоочередным суммированием по зарядам нейтральной ячейки, специфичным как для цепочки, так и для индивидуального плоского, нейтрального и бесконечно тонкого слоя [55]. Если же трансляционно повторяющиеся слои характеризуются распределением заряда по толщине, то существование поперечного дипольного момента этого распределения приводит к эффекту двойного слоя [42], порождая как артефакт градиенты объемного потенциала [72]. Но даже когда поперечный дипольный момент в слое отсутствует, отличный от нуля второй момент поперечного распределения зарядов в таком слое порождает в объеме потенциальный сдвиг, зависящий от ориентации слоев [63, 67], так что для прояснения подобной ситуации требуется привлечение результатов других методов расчета [59].

2.2. Метод Эвальда и его обобщения

Мощным, альтернативным подходом к проблеме суммирования кулоновских рядов является использование интегральных преобразований. При этом наиболее общим объектом исследования, в определение которого включены все основные случаи решеточных сумм, является введенная Эпштейном [39, 53, 73, 74] Z -функция вида

$$Z \left| \begin{matrix} g_1 \dots g_p \\ k_1 \dots k_p \end{matrix} \right| (s)_\varphi = \sum_{\substack{m_1=-\infty \\ m_p=-\infty}}^{\infty} \frac{\exp [2\pi i(m_1 k_1 + \dots + m_p k_p)]}{\varphi \langle\langle m + g \rangle\rangle^{s/2}}, \quad (14)$$

где m_1, \dots, m_p — целые числа, $k_1, \dots, k_p, g_1, \dots, g_p$ — действительные параметры; в знаменателе стоит степень метрической формы общего вида в p -мерном пространстве:

$$\varphi \langle\langle m + g \rangle\rangle = \sum_{\mu, v=1}^p d_{\mu v} (m_\mu + g_\mu) (m_v + g_v) > 0, \quad (15)$$

исключение вклада $\varphi \langle\langle m + g \rangle\rangle = 0$ обозначено штрихом у знака суммы в (14). Предложенная Эпштейном [53] процедура расчета ряда (14) состоит из двух этапов: преобразование знаменателя с помощью интегрального представления гамма-функции (как частный случай преобразования Меллина [39, 75]) и применение затем формулы суммирования Пуассона.

Ограничиваюсь рассмотрением ряда (1) как принципиального частного случая (14) [73], представление знаменателя через гамма-функции можно легко привести к более простому виду [4, 39, 76]

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-t^2 |\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|^2) dt. \quad (16)$$

При подстановке (16) в (1) получается ряд, который преобразуется согласно теореме Кразера и Прима [53, 77, 78] в ряд по векторам обратной решетки \mathbf{h} :

$$\begin{aligned} \sum_i \exp(-t^2 |\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|^2) = \\ = \frac{\pi^{3/2}}{vt^3} \sum_{\mathbf{h}} \exp \left[-\frac{\pi^2 |\mathbf{h}|^2}{t^2} + 2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{b}_j - \mathbf{r}) \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где v — объем элементарной ячейки. Отметим, что если преобразование (17) проводить по всем координатам за исключением одной, то возникают быстросходящиеся

ряды с функциями Макдоальда для потенциалов с различными степенями убывания [79]. Такие ряды чрезвычайно эффективны как при трехмерном суммировании [80–83], так и в задачах с двумерной геометрией [84], обусловливая, в частности, результат (5). Кроме того, использование двумерного аналога (17) в правой сумме (12) [71] непосредственно приводит к решению (13) [62, 68]. Мы не останавливаемся здесь на альтернативных способах получения рядов от функций Макдоальда применительно к проблеме решеточного суммирования кулоновских потенциалов, основанных на рассмотрении рядов Шлёмлиха [85] (прогрессий, дополненных функциями Бесселя, само возникновение которых в данной задаче тесно связано с формулой суммирования Пуассона [86]).

Особенностью формулы (17) является то, что при больших t быстро сходится сумма в ее левой части, тогда как при малых t быстро сходится сумма по \mathbf{h} . Это свойство соотношения (17), впервые полученного в одномерном случае Пуассоном [87] и соответствующего мнимому преобразованию Якоби [4, 54, 88], хорошо известно в теории тета-функций (прогрессий со степенями, квадратичными по параметру суммирования) и используется для их эффективного численного расчета [89]. Именно такой подход с разбиением в правой части соотношения (16) области интегрирования по t в точке $t = 1$ использовал Эпштейн. Нахodka Эвальда, сделавшая его метод столь результативным [76], состоит во введении варьируемой границы разбиения области интегрирования, для того чтобы достичь равной скорости сходимости в обеих суммах. Подставляя (16) в (1) и используя оба представления (17), с параметром границы η при интегрировании по t получаем для объемного потенциала $U_b(\mathbf{r})$ формулу Эвальда [1, 20]

$$U_b(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi v} \sum'_{\mathbf{h}, j} \frac{q_j}{|\mathbf{h}|^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 |\mathbf{h}|^2}{\eta^2} + 2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{b}_j - \mathbf{r}) \right] + \\ + \sum'_{i, j} q_j \frac{\operatorname{erfc}(\eta |\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|} - \left\{ \frac{2\eta q_j}{\sqrt{\pi}} \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{b}_j}, \quad (18)$$

где штрих у суммы по \mathbf{h} обозначает отсутствие члена с $\mathbf{h} = 0$ как следствие учета (2) при суммировании по j правой части (17), умноженной на q_j ; член в фигурных скобках является факультативным и присутствует лишь в потенциале, действующем на заряд q_j ; по определению

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy. \quad (19)$$

Оптимальное значение η зависит от структуры решетки [4, 9, 90, 91]; для решетки NaCl $\eta = 2\sqrt{\pi}$ [76, 92]. Отметим также, что усредненный по объему элементарной ячейки потенциал равен

$$\bar{U}_b = \frac{1}{v} \int_{\text{cell}} U_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (20)$$

причем каждый из трех вкладов (18) обнуляется независимо. В этом легко убедиться, учитывая (2), а также то, что интегрирование по ячейке в сочетании с суммированием по решетке Браве равносильно интегрированию по всему пространству [16, 93].

Физический смысл полученного результата заключается в том, что размазка точечных зарядов ускоряет

сходимость рядов [55, 76]. Следуя Берто [94], эффект изотропной размазки в кристалле можно описать зарядовым распределением вида

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_{i, j} q_j \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{b}_j|) = \frac{1}{v} \sum'_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}), \quad (21)$$

$$\int \sigma(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} = 1, \quad (22)$$

$$F(\mathbf{h}) = \sum_j q_j \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{b}_j) \int \sigma(|\mathbf{r}|) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (23)$$

Отсутствие в (21) члена с $\mathbf{h} = 0$ обусловлено обнулением $F(\mathbf{h} = 0)$ в силу (2). При этом удельная энергия взаимодействия в решетке точечных зарядов и потенциал на j -м заряде определяются выражениями

$$\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{point}} = \mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_{\text{over}} - \mathcal{E}_{\text{self}}, \quad U_b(\mathbf{b}_j) = \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{point}}}{\partial q_j}, \quad (24)$$

где

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \frac{1}{2N} \int \frac{\rho_c(\mathbf{r}_1) \rho_c(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{2\pi v} \sum'_{\mathbf{h}} \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{|\mathbf{h}|^2}, \quad (25)$$

$$\mathcal{E}_{\text{over}} = \frac{1}{2} \sum'_{i, j_1, j_2} q_{j_1} q_{j_2} \left[\int \frac{\sigma(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{b}_{j_1}|) \sigma(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{b}_{j_2}|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_{j_1} - \mathbf{b}_{j_2}|} \right], \quad (26)$$

$$\mathcal{E}_{\text{self}} = \frac{1}{2} \sum_j q_j^2 \int \frac{\sigma(|\mathbf{r}_1|) \sigma(|\mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (27)$$

Величина \mathcal{E}_{tot} , задаваемая также интегральным членом в (26), — это полная удельная энергия решетки, содержащей бесконечное число N элементарных ячеек. Первочередность суммирования по j , заложенная в (21), исключает в (25) член с $\mathbf{h} = 0$. Величина $\mathcal{E}_{\text{over}}$ описывает часть \mathcal{E}_{tot} , связанную с зарядовым перекрытием, быстро убывающим с расстоянием, так что прямое суммирование в (26) оказывается эффективным. Наконец, $\mathcal{E}_{\text{self}}$ соответствует вкладу самодействия зарядов q_j , присутствующего в (25).

В частном случае нормированного условием (22) гауссова распределения [95–98]

$$\sigma(r) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/2} \eta^3 \exp(-2\eta^2 r^2) \quad (28)$$

из соотношений (23)–(27) следует (18) при почленном соответствии каждого из трех вкладов в согласии с оригинальным рассмотрением Эвальда [76]. Чрезвычайно высокая эффективность гауссовой размазки объясняет широкое использование метода Эвальда в случаях сложных кристаллических структур [9, 51, 91] и более сложных суммируемых конструкций, типичных при мультипольных разложениях [19, 99] и косвенном взаимодействии Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ) [100]. Этим обусловлено развитие на основе метода Эвальда мощных современных вычислительных алгоритмов [101–103].

Вместе с тем форма (28) не является единственной возможной. Общий подход, основанный на результатах (21)–(27), позволяет исследовать и другие типы размазки зарядов [98, 104–109], эффективные при расчете постоянной Маделунга α_M [110]. Это также полезно при изучении

эффектов реального зарядового перекрытия [97, 111, 112] и зарядового переноса, включая анализ устойчивости конкурирующих кристаллических структур [113] и описание комплексных анионов [114]. Двумерная модификация (9) по типу (23) уместна и при послойном суммировании [32, 33], что при гауссовой размазке соответствует использованию двумерного аналога (17) [115].

Данный подход в общей формулировке имеет две важные особенности. Как отметил Берто, исключительный характер носит случай непересекающихся распределений $\sigma(r)$. Член (26) тогда обнуляется, поэтому вклад в (24) дают только быстросходящиеся суммы по обратной решетке [94]. Кроме того, предметом дискуссии стало существование двух различающихся по смыслу представлений потенциала [105, 106, 116]. С одной стороны, уравнение Пуассона из зарядового распределения (21)–(23) порождает локальные потенциалы вида

$$U_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = U_0 + \mathbf{r}\mathbf{E} + \frac{1}{\pi v} \sum'_{\mathbf{h}} \frac{F(\mathbf{h})}{|\mathbf{h}|^2} \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}), \quad (29)$$

где константы интегрирования U_0 и \mathbf{E} определяются граничными условиями. Для трансляционно-инвариантных решений очевидно, что $\mathbf{E} = 0$ и, как будет показано в разделах 2.3 и 3, $U_0 = 0$ тоже. Что касается полного потенциала, действующего на j -й заряд со стороны прочих и определяемого (24), то он получается из $U_{\text{loc}}(\mathbf{r})$ вычитанием собственного потенциального поля и последующим интегрированием с весом $\sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{b}_j|)$ [105, 117]. Исключением являются непересекающиеся сферические распределения, когда локальный потенциал от окружающих зарядов в центре данного непосредственно описывает его энергию взаимодействия с решеткой.

Более того, сравнивая результаты (18) и (29), можно заключить, что в случае решетки точечных зарядов эффект размазки типа (21)–(23) является однородным, распространяясь на все точки пространства. Такая особенность решения позволяет в подходе (24) восстанавливать потенциал в любой промежуточной точке \mathbf{r} формальным переходом

$$U_b(\mathbf{r}) = \lim_{q_a \rightarrow 0} U_b(\mathbf{b}_{q_a} = \mathbf{r}), \quad (30)$$

помещая вспомогательные заряды q_a в данную точку, а также во все точки, трансляционно-сопряженные с ней. Результат (20) при этом сохраняется.

2.3. Потенциальный эффект Бете при изменении порядка суммирования

Отсутствие члена с $\mathbf{h} = 0$ в формулах (18) и (25) является следствием определенного порядка суммирования, отражающим тот факт, что зарядовое распределение служит первопричиной возникновения потенциального поля [76]. Деликатность этого обстоятельства становится очевидной, если, учитывая разностный характер соотношения (26) и порождаемого им потенциала, выразить, следя Нийбоеру и Де Ветте [118], разбиение суммы (1) в более formalизованном виде

$$U(\mathbf{r}) = \sum'_{i,j} \frac{q_j}{Q_{ij}} = \sum'_{i,j} \frac{q_j g(Q_{ij})}{Q_{ij}} + \sum'_{i,j} \frac{q_j [1 - g(Q_{ij})]}{Q_{ij}} - \left\{ q_j \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{1 - g(Q)}{Q} \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{b}_j},$$

и перейти к суммированию по обратной решетке во втором члене под знаком суммы по j ,

$$U(\mathbf{r}) = \sum'_{i,j} \frac{q_j g(Q_{ij})}{Q_{ij}} + \frac{1}{v} \sum'_{j, \mathbf{h}} P_j(\mathbf{h}) G(-\mathbf{h}) - \left\{ q_j \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{1 - g(Q)}{Q} \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{b}_j}, \quad (31)$$

где $Q_{ij} = |\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|$; вспомогательная функция $g(Q)$ достаточно быстро убывает с ростом Q и $g(0) = 1$ (в случае (18) — это функция $\text{erfc}(x)$); $P_j(\mathbf{h})$ и $G(\mathbf{h})$ — фурьеобразы зарядового распределения $q_j \sum_i \delta(\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}')$ с дельта-функциями Дирака и ядра взаимодействия $[1 - g(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)]/|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$ соответственно. Кроме того, что скорость сходимости исследуется теперь в зависимости от выбора $g(Q)$ [118–122], результат (31) в отличие от (18)–(27) содержит член с $\mathbf{h} = 0$, имеющий неопределенность типа 0/0, отражая современное состояние интриги, существующей в проблеме решеточного суммирования более семидесяти лет [123].

Стоит отметить, что подход (31) является универсальным для ускорения сходимости решеточных сумм, хотя исключение вклада нулевого \mathbf{h} , типичное для объемных решений, может основываться на различной аргументации. Например, при описании рассеяния нейтронов, когда зарядовая сторона задачи несущественна, из выражения для сечения рассеяния по определению исключается вклад нерассеянного потока [124].

Нетривиальность случая заряженных систем становится очевидной, если в качестве подтверждения (31) доопределить ряд (1) предельным переходом [55, 125, 126]

$$U(\mathbf{r}) = \lim_{\varepsilon(\hat{\mathbf{R}}_i) \rightarrow 0} \sum'_{i,j} \frac{q_j \exp[-\varepsilon(\hat{\mathbf{R}}_i)|\mathbf{R}_i|^2]}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{b}_j - \mathbf{r}|}, \quad (32)$$

где $\hat{\mathbf{R}}_i = \mathbf{R}_i/|\mathbf{R}_i|$. Абсолютная сходимость ряда при $\varepsilon(\hat{\mathbf{R}}_i) > 0$ допускает произвольные перестановки операций суммирования, включая функциональные преобразования типа (31). Использование простой экспоненты, описывающей экранирование кулоновского потенциала, в этом смысле также уместно [43, 76, 125, 127, 128]. Но суть в том, что согласно (2) ряд (1) является знакопеременным и внутреннее суммирование по j обеспечивает однородное знакочередование при суммировании по i подобно случаю (4). Что касается иллюзии универсальности результата абсолютной сходимости в (32), то следует напомнить, что присутствие экспоненциального фактора $\exp(-\varepsilon|\mathbf{R}_i|^2)$ под знаком суммы приводит к скачку значения ряда в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$, что служит в теории функциональных рядов классическим примером нарушения равномерной сходимости ряда [54].

Присутствие этой особенности в решении (31) [128] означает, что следует относиться с осторожностью к часто используемым в физике предельным переходам, когда речь идет об условной сходимости. Вновь возникший предельный вклад при $\mathbf{h} \rightarrow 0$ имеет самостоятельное физическое значение [129], проявляясь одновременно как в потенциале, так и в энергии. Его обсуждение удобно провести, опираясь на общее решение (29), где он соответствует константам интегрирования, описываемым первыми двумя членами правой части [130]. Откладывая рассмотрение связанного с полем \mathbf{E} энергетиче-

ского аспекта до раздела 4, сосредоточимся на выяснении смысла U_0 , возникающего при указанном предельном переходе. Для этого представим трансляционно повторяющееся в кристалле зарядовое распределение типа (21) в общем виде

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_i \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (33)$$

где произвольное зарядовое распределение $\rho(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке подчиняется условиям, включающим в себя случай точечных зарядов,

$$\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow \sum_j q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{b}_j), \quad (34)$$

а интегрирование проводится по области распределения $\rho(\mathbf{r})$. Используя (23) и (29), отсюда получаем

$$U_0 = \lim_{\begin{array}{l} \mathbf{h}_1 \rightarrow 0 \\ \mathbf{h}_2 \rightarrow 0 \\ \mathbf{h}_3 \rightarrow 0 \end{array}} \frac{\exp(2\pi i \mathbf{h}_2 \mathbf{r})}{\pi v |\mathbf{h}_3|^2} \int_V \rho(\mathbf{r}') \exp(-2\pi i \mathbf{h}_1 \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (35)$$

Решение (18) – (27) следует из (35), если предел по \mathbf{h}_1 брать в первую очередь [125, 128]. Такое требование, однако, не содержится в (35) явно. Поэтому в литературе в качестве вполне естественного обсуждается другой случай: $\mathbf{h}_1 = \mathbf{h}_2 = \mathbf{h}_3 = \mathbf{h}$ [13, 17, 35, 123, 131–134]. При разложении экспонент в ряд по малым \mathbf{h} первые члены общего разложения определяются низшими моментами $\rho(\mathbf{r})$

$$M_\mu = \int_V r_\mu \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad G_{\mu\nu} = \int_V r_\mu r_\nu \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (36)$$

где r_μ — декартовы компоненты \mathbf{r} . В результате конечный и не зависящий от направления \mathbf{h} предел в (35) возникает при дополнительных условиях [13, 131, 135]

$$M_\mu = 0, \quad G_{\mu\nu} = H \delta_{\mu\nu}, \quad (37)$$

где $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера, а значение H , связанное со следом тензора $G_{\mu\nu}$, остается произвольным. Усреднение по ориентациям \mathbf{h} [35, 123, 132, 134], заменяющее условия (37) [131], следует также из (32) с изотропным ε . В итоге формируется величина

$$U_0 = -\frac{2\pi H}{v} = -\frac{2\pi}{3v} \int_V |\mathbf{r}|^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \bar{U}_{Cd}, \quad (38)$$

где первое равенство возникает также при послойном суммировании с симметричным поперечным распределением зарядов в слое [59, 125, 136].

Последнее равенство в (38) отражает известный результат Бете [93], состоящий в том, что нулевая фурье-гармоника потенциала получается усреднением по формуле (20) потенциала $U_{Cd}(\mathbf{r})$, определяемого прямой суммой вида

$$U_{Cd}(\mathbf{r}) = \sum_i' \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (39)$$

Раскладывая знаменатель подынтегрального выражения по полиномам Лежандра [42], легко убедиться, что условия (34) и (37) при произвольном H являются необходимыми и достаточными для абсолютной сходимости ряда (39) [137–139], что и предполагается. Тогда

при подстановке (39) в (20) допустим предельный переход вида [93]

$$\begin{aligned} \bar{U}_{Cd} &= \frac{1}{v} \int_{cell} d\mathbf{r} \sum_i' \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \lim_{R \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{v} \int_V \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \int_{|\mathbf{r}| < R} \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

Стоящий в первой строке интеграл по ячейке в комбинации с суммой по решетке Браве превращается в интеграл по всему пространству. Так как кристалл, какой бы симметрией он ни обладал, помещается в однородное и изотропное пространство, то интегрирование по \mathbf{r} в расширяющейся сферической области отражает свойства этого пространства. Дальнейшее изменение порядка интегрирования по \mathbf{r} и \mathbf{r}' приводит к угловому усреднению свойств $\rho(\mathbf{r})$, давая в итоге (38). Таким образом, процедура углового усреднения, отмеченная выше в связи с выводом (38) как предела по \mathbf{h} , является следствием условий (34) и (37) абсолютной сходимости ряда (39), обеспечивая при заданном $\rho(\mathbf{r})$ однозначную определенность (38) [123, 140]. Отметим, что в частном случае сферических неперекрывающихся атомов одного сорта $\bar{U}_{Cd} > 0$ задается полным моментом инерции электронов в атоме [93]. Тогда результат (38) возникает непосредственно, если, следуя Френкелю [141], трактовать подобные атомы как сферические конденсаторы. Наличие функции $g(Q)$ в (31) не влияет на вывод (38).

Существование введенной потенциальной поправки [17, 130, 140] означает, что согласование величины (38), описывающей решение внутри конечного кристалла, с нулевым значением потенциала на бесконечности достигается за счет компенсирующего скачка потенциала на поверхности, даже если величина (38) не зависит от формы поверхности [136, 142]. При нарушении второго из условий (37) возникающий потенциальный эффект зависит от формы поверхности, и эта зависимость сохраняется при переходе к пределу бесконечного кристалла [135, 136]. Отсюда возникло, хотя и парадоксальное [125], представление, что в кристалле без границ средний потенциал в принципе не может быть определен однозначно [131]. Такая, получившая распространение [123, 133, 134], точка зрения находится в очевидном противоречии с требованием согласованного анализа взаимно компенсирующихся сингулярностей при $\mathbf{h} \rightarrow 0$ [54, 90, 143], что наглядно продемонстрировано в обзоре [133]. В свою очередь, доказательство однозначности ненулевого среднего потенциала в кристалле с границами, основанное на рассмотрении стопки бесконечных слоев [131], было опровергнуто очевидными контрприимерами [144].

Чтобы сразу понять причину возникших разногласий, следует обратить внимание на изменение в постановке исходной задачи. Если прежде обсуждалось объемное трансляционно-симметричное решение в бесконечном кристалле без границ, то теперь предполагается присутствие бесконечно удаленных границ. Это соответствует интуитивному представлению о том, что все реальные кристаллы имеют границы, но термодинамически равновесное объемное решение не должно зависеть от границ при условии, что реальная граница выступает как независимый самоподстраивающийся физический объект [145]. Тогда результат Эвальда (18), соответствующий первой постановке задачи, должен описывать равновесие

и в рамках второй постановки [65, 125, 136]. (О существовании равновесного решения для систем с кулоновским дальнодействием применительно к однородным электрическим полям речь пойдет в разделе 4.) Но наряду с таким равновесным решением возможно существование многообразных метастабильных решений, зависящих от неравновесных конфигураций распределения заряда на поверхности. В их основе лежит классическая теорема Пикара [146], утверждающая, что любой постоянный потенциал, согласованный с граничными условиями, всегда является допустимым объемным периодическим решением уравнения Лапласа. Именно это обстоятельство, по сути, многократно обсуждалось в связи с (31), когда в объемном потенциале выделялись собственно объемный потенциальный вклад в форме (18) и пространственно постоянная часть, зависящая от поверхности [20, 125, 136, 142, 147] и включенная в современные алгоритмы вычислений [83, 148]. Тем не менее в литературе отсутствует четкое представление о том, что произвольно формулируемая граничная задача является в общем случае неравновесной. Этим объясняется, почему равновесное решение Эвальда принимается не всеми [20, 123, 133, 134, 142, 149, 150].

Отсюда возникает несогласованность моделирования физической ситуации, которая является причиной многочисленных дискуссий. В частности, неудивительно, что привлечение ненулевого среднего потенциала [93, 123] для описания равновесных электронных свойств, таких, как работа выхода [30, 151], вызвало определенные проблемы. Так, расчетная величина \bar{U}_{Cd} оказывается при этом непомерно большой за счет полного вклада всех электронных орбиталей атомов, что неоднократно обсуждалось в плане уточнения вклада валентных орбиталей [93, 123, 136, 152]. Принципиальная неоднозначность \bar{U}_{Cd} связана с произволом выделения $\rho(\mathbf{r})$ в конкретной кристаллической структуре [123]. Если к тому же нарушается второе из условий (37), то величина U_0 оказывается зависящей от формы образца, что противоречит эксперименту [136, 151], поскольку предполагает, что величина работы выхода для грани произвольной, но заданной ориентации должна меняться при изменении размеров и ориентаций прочих граней. Не вдаваясь в подробности этого эффекта, отметим только, что традиционный потенциальный подход к его описанию при условии доказываемой нами единственности объемного потенциала предполагает независимость работы выхода от направления, что в главном порядке величины всегда имеет место [353], возвращая нас к обсуждению потенциальных особенностей границ [125]. С другой стороны, наблюдаемая все же зависимость эффекта от ориентации поверхности может свидетельствовать о неупругом характере эмиссии, сопровождающей в возбуждением поверхности.

Неоднозначность взглядов на проблему объемного потенциала ярко проявилась при исследовании классической модели желе, когда одна из заряженных подсистем, подсистема ионов или электронов проводимости, рассматривается как вспомогательная, обеспечивающая общую электронейтральность, и представляется в упрощенном виде однородно заряженного фона [16, 93, 153–158]. Особенностью модели желе, указанной впервые Фуксом [16], является то, что в силу условия (20) взаимодействие однородного фона с результатирующими объемным потенциалом не дает энергетического вклада.

Поэтому энергия заряженной решетки, погруженной в компенсирующий фон, сводится к энергии точечных зарядов в поле $U_b(\mathbf{r}_0)/2$, где \mathbf{r}_0 задает позицию точечного заряда в ячейке [78]. Отсюда был сделан и затем многократно обоснован вывод о том, что в пределе низкой электронной плотности, когда потенциальный энергетический вклад доминирует [153, 159], ОЦК-структура, типичная для щелочных металлов [160], наиболее устойчива в модели желе [16, 143, 161, 162]. Отметим, что учет в данном подходе дебаевской экранировки точечных зарядов при повышении их плотности позволяет объяснить также возникновение ГЦК-структуры [90].

Эвристическое обоснование результата Фукса следует из того [163], что взаимодействие решетки Браве точечных зарядов q с компенсирующим зарядовым фоном в расчете на ячейку можно последовательно представить в виде

$$\frac{q^2}{v} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} \sum_i \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} = \frac{q^2}{v^2} \int_{\text{cell}} d\mathbf{r}' \int \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}, \quad (41)$$

где в правой части формально добавлен интеграл по \mathbf{r}' , сокращающийся с v в знаменателе, а интеграл по \mathbf{r} берется по всему пространству как результат комбинации суммы и интеграла в левой части. Последующий сдвиг переменной интегрирования $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ превращает правую часть (41) в выражение, компенсирующее взаимодействие фон–фон. Нужно, однако, подчеркнуть, что в (41) сумма, стоящая в левой части, расходится, а переход к интегралу по \mathbf{r} в правой части (также расходящемуся) предусматривает изменение порядка суммирования. Правомерность независимой трактовки исчезающего и остающегося энергетических вкладов обусловлена тем, что одно и то же взаимодействие точечных зарядов с фоном описывает оба этих вклада и потому служит общим базисом для исключения сингулярностей в каждом из них. Это обосновали Колдвелл–Хорсфолл и Марадудин [143], применив преобразование тета-функций при разбиении интегрального представления кулоновских знаменателей в выживющей части взаимодействия, но без перехода к импульльному описанию [88]. Сокращение сингулярных вкладов непосредственно следует при этом из нейтральности ячейки.

С другой стороны, прямое суммирование выражения для энергии, усеченного согласно (41) [143, 163], естественно, приводит к энергетической поправке, связанной с потенциалом (38) [135]. В рамках возникшей дискуссии [130, 131, 149, 164, 165] существование ненулевого среднего потенциала признавалось, но было отмечено, что с ним взаимодействует также и однородный фон, так что результатирующая энергия нейтральной решетки не зависит от среднего потенциала [130, 149]. В итоге результат Фукса был оправдан лишь с точки зрения полученных значений энергии, но не по сути [59, 164].

Таким образом, отсутствие четкого понимания того, что дальнодействие способно порождать помимо равновесного состояния также метастабильные, привело к появлению двух концепций суммирования [140], основанных на результатах (18) и (31). Причем второй подход рассматривается не как обобщение первого на случаи неравновесия, а как его конкурент [20]. Универсальность результата Бете (38), не зависящего от формы поверхности, используется при этом как главный аргумент. Но, как будет показано в разделе 3, фундаментальное значение

ние результата Бете состоит как раз в обратном, а именно, в обеспечении возможности согласования с его помощью всех существующих схем решеточного суммирования вместо их традиционного противопоставления [74, 138, 166].

2.4. Использование преобразований Фурье

Поскольку возникший в (31) эффект связан с неперестановочностью внутреннего суммирования по нейтральной ячейке в случае равновесия, то стоит показать, как это обстоятельство проявляется в подходах, непосредственно опирающихся на интегральное представление Фурье вида [20, 167, 168]

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\exp(i\mathbf{pr}) d\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|^2}. \quad (42)$$

Рассматривая потенциал $U_b(\mathbf{b}_{j_0})$ на j_0 -м заряде, помещаемом для удобства в начало отсчета, и подставляя (42) в (1), Харрис и Монкхорст [167] получили

$$U_b(\mathbf{b}_{j_0} = 0) = \frac{q_{j_0} C}{2\pi^2} + \frac{1}{\pi v} \sum_{j \neq j_0} q_j \sum'_{\mathbf{h}} \frac{\exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{b}_j)}{|\mathbf{h}|^2}, \quad (43)$$

$$C = \lim_{\mathcal{P} \rightarrow \infty} \left\{ \frac{2\pi}{v} \sum'_{2\pi \mathbf{h} \in \mathcal{P}} \frac{1}{|\mathbf{h}|^2} - \int_{\mathbf{p} \in \mathcal{P}} \frac{d\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|^2} \right\}, \quad (44)$$

где вклад окрестности $\mathbf{h} = 0$ снова исключается согласно аргументации, основанной на необходимости первоочередного суммирования по всем j ; C — универсальная кулоновская характеристика решетки Браве.

Определенность предела и быстрая сходимость (44) достигаются интегрированием по \mathbf{p} по некоторой области \mathcal{P} (например, по объему сферы радиусом P) и суммированием по $2\pi \mathbf{h} \in \mathcal{P}$ с последующим устремлением размеров \mathcal{P} к бесконечности. Второй член в правой части (43) описывает структурный фактор, и скорость его сходимости определяется осцилляторным вкладом экспоненты. В случае модели же, в которой решетка, составленная из зарядов единственного типа q_{j_0} , погружена в однородный компенсирующий зарядовый фон [76, 169], сумма по j в (43) трансформируется в интеграл по элементарной ячейке. В результате этот член обращается в нуль, отражая предельный эффект размазки заряда [16]. Отметим, что данное интегрирование вновь используется как внутренняя процедура. При этом C определяет ионный потенциал в согласии с результатом Фукса [16, 167]. В частности, для простой кубической решетки с постоянной решетки a значение C в единицах $2\pi/a$ составляет $-8,913633$. Элегантный способ получения этой величины рассмотрен в разделе 3.2.

Структура выражения (44) позволяет при пошаговом счете оценивать остаточный член по формуле Эйлера — Маклорена и тем самым еще больше повысить эффективность численных расчетов [54, 167]. Отметим, что в случаях абсолютно сходящихся решеточных сумм, когда степень убывания суммируемых потенциалов с расстоянием достаточно высока, замена "дальней" части суммы интегралом [70, 74, 88, 170, 171] реализует идею Борна и Борманн [45]. В иных случаях подобная процедура требует, однако, определенной осторожности [127, 172].

Касаясь классических подходов, следует упомянуть формализм Борна [173], демонстрирующий совершенно иной тип фурье-преобразования [1, 39]. Этот подход,

связанный с задачей выявления оптимальных по энергии структурных конфигураций [15, 27, 51, 59, 174–177], идейно предшествует современному описанию апериодических систем, моделируемых большими суперячейками с периодическими граничными условиями [133, 134, 178, 179]. Предполагается, что различные точечные заряды (среди которых могут быть и нулевые) расположены регулярно в узлах простой решетки заданной симметрии. Здесь для наглядности мы ограничимся рассмотрением ромбических решеток с параметрами a_1 , a_2 и a_3 вдоль главных ортогональных направлений. Заряды $q_{\mathbf{R}_i}$ группируются в трансляционно повторяющиеся прямоугольные блоки со сторонами $a_1 N_1$, $a_2 N_2$ и $a_3 N_3$ в предположении, что заряды $q_{\mathbf{R}_j}$, принадлежащие отдельной такой ячейке, подчиняются условию (2). Энергия ячейки определяется равенствами

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{q_{\mathbf{R}_i} q_{\mathbf{R}_j}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \frac{1}{2} \sum_i' \frac{w(\mathbf{R}_i)}{|\mathbf{R}_i|}, \quad (45)$$

где в силу периодичности $q_{\mathbf{R}_i}$ относительно $q_{\mathbf{R}_i}$ точечное множество

$$w(\mathbf{R}_i) = \sum_j q_{\mathbf{R}_i} q_{\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j} = \sum_{\mathbf{k}}' w(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{kR}_i) \quad (46)$$

обладает той же периодичностью, а также очевидным свойством $w(\mathbf{R}_i) = w(-\mathbf{R}_i)$. Поэтому оно может быть представлено в виде указанной суммы по \mathbf{k} при

$$w(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_j w(\mathbf{R}_j) \cos(\mathbf{kR}_j), \quad (47)$$

$$\mathbf{k} = 2\pi \left(\frac{m_1}{a_1 N_1}, \frac{m_2}{a_2 N_2}, \frac{m_3}{a_3 N_3} \right), \quad 0 \leq m_p < N_p. \quad (48)$$

Здесь m_p — целые числа, множество точек \mathbf{k} составляет первую зону Бриллюэна [129, 180], являясь следствием периодических граничных условий Борна — Кармана [181]. Согласно (2) и (47) $w(\mathbf{k} = 0) = 0$, что объясняет отсутствие этого члена в сумме (46); причем суммирование по j снова внутреннее по отношению к (46). Подставляя результат (46) в (45), получаем

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}' w(\mathbf{k}) \Pi(\mathbf{k}), \quad \Pi(\mathbf{k}) = \sum_i' \frac{\cos(\mathbf{kR}_i)}{|\mathbf{R}_i|}. \quad (49)$$

При небольших значениях N_p число членов в сумме по \mathbf{k} невелико и становится еще меньше, если воспользоваться свойствами симметрии зоны Бриллюэна. Таким образом, проблема суммирования сводится к вычислению "базовых потенциалов Борна" $\Pi(\mathbf{k})$ в точках редуцированного подмножества зоны Бриллюэна. Эффективный метод расчета $\Pi(\mathbf{k})$ основан на использовании подхода Эвальда [73, 173].

Особенность формализма, связанная с преобразованиями (46), (47) одного точечного множества в другое с той же размерностью, предполагает, что при описании нелинейной свертки (49) должны рассматриваться сразу все точки исходного множества (46), т.е. исключается аддитивность (49) относительно разбиения исходного множества на части, вклад каждой из которых мог бы быть описан в рамках данного подхода независимо от остальных. Этую аддитивность восстановил в правах Хунд [169], заметив, что решетку из ячеек Борна со сторонами

$N_p a_p$ можно разбить на $N_1 \times N_2 \times N_3$ j -подрешеток таким образом, что каждая из них будет содержать всего один заряд (q_j) в ячейке Борна, находящийся в одной из ее вершин и скомпенсированный однородным зарядовым фоном. Каждая подрешетка определяет (с точностью до присущего ей общего множителя q_j) универсальные потенциалы

$$\psi\left(\frac{a_1 m_1}{N_1}, \frac{a_2 m_2}{N_2}, \frac{a_3 m_3}{N_3}\right), \quad (50)$$

где целые $0 \leq m_p < N_p$ задают все эквидистантные точки \mathbf{b}_j , в которых при сложении подрешеток возникают прочие заряды. Таким образом, потенциалы Хунда, рассчитываемые методом Эвальда [169], являются достаточными для вычисления энергии ячейки точечных зарядов [4, 169], равной

$$\mathcal{E}_{\text{cell}} = \sum_{j,j'} \frac{q_j q_{j'}}{2} \psi\left(\frac{b_{j1} - b_{j'1}}{N_1}, \frac{b_{j2} - b_{j'2}}{N_2}, \frac{b_{j3} - b_{j'3}}{N_3}\right), \quad (51)$$

где при суммировании j и j' пробегают по ячейке Борна, причем не исключаются случаи $j = j'$. Переходя в (51) к представлению (46) и сравнивая результат с (49), для ромбических решеток обнаруживаем связь [39, 169]

$$\Pi(\mathbf{k}) = \sum_j \psi\left(\frac{b_{j1}}{N_1}, \frac{b_{j2}}{N_2}, \frac{b_{j3}}{N_3}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}_j). \quad (52)$$

Представление (51) позволяет описывать сложные решетки как комбинации более простых решеток той же сингонии [4, 39, 97, 169, 182, 183]. В основе при этом лежат рекуррентные соотношения между потенциалами Борна в разных точках ячейки [56] и аналогичные в силу (52) соотношения между потенциалами Хунда [4].

Для косоугольных решеток во все экспоненты (46) – (52) по-прежнему входят билинейные формы типа $(k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3)$ с проекциями векторов вдоль осей параллелепипеда ячейки Борна, как следствие того, что группа трансляций абелева [184]. Таким образом, эта билинейная форма, согласующаяся по виду с показателем экспоненты в числителе (14), уже не сводится к инвариантному скалярному произведению $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})$, описанному (15), и зависит от формы ячейки. Напомним, что для векторов \mathbf{b} обратной решетки возможность инвариантной свертки заложена по определению относительно прямой решетки любой симметрии. В этом заключается одно из принципиальных отличий периодических граничных условий Борна – Кармана от условий периодичности в бесконечном кристалле. Связанное с этим нарушение симметрии описания возникает как общее топологическое свойство формализма суперячеек Борна, приводящее к завышению физических корреляций [185, 186]. То, что типичная в общем случае неортогональность базисных компонент \mathbf{k} не проявляется в ромбических решетках, оказывается результатом случайного совпадения, когда оси прямоугольного параллелепипеда формируют декартову систему координат, лежащую в основе определения используемой евклидовой метрики.

Поскольку в формализме суперячеек Борна явно присутствует эффект поверхности, отметим, что потенциал внутри ячейки, определяемый потенциалом Эвальда от окружающей решетки [187], может моделироваться подходящим подбором зарядового распределения на поверхности ячейки [188, 189]. Перенацеливая задачу на

описание свойств реальной поверхности, отсюда получаются условия ее реконструкции [29, 32–34, 36, 190, 191]. Но для трансляционных систем более важно, что тот же потенциальный эффект возникает при наложении на поверхности непосредственно потенциальных условий, отражающих структурные особенности внутреннего распределения зарядов в форме потенциального поля, действующего на эти же заряды [192], как результат применения электростатической теоремы об изображении [42]. При этом неизбежен эффект интерференции, проявляющийся в структуре решений (49) и (52).

Что касается практического использования метода, то для $\Pi(\mathbf{k})$ и потенциалов Хунда ψ были получены многочисленные табличные данные [39, 193, 194]. На их основе с чрезвычайно высокой точностью найдены значения постоянной Маделунга α_m для ряда базовых кристаллических структур [195]. Интерполяционные формулы для постоянной Маделунга гексагональных кристаллов предложены в [169].

При компьютерном моделировании задач термодинамики методом Монте-Карло [196] учет кулоновского взаимодействия в трансляционной ячейке также проводится на основе формулы (51) с потенциалами, рассчитываемыми методом Эвальда [185, 197]. Использование интерполяционных процедур ускоряет сходимость [185, 198–200]. Это позволяет при достаточно высокой эффективности счета получать согласующиеся с экспериментом результаты в широкой области значений термодинамических параметров [185, 186, 199, 201], а также развить, например, опирающуюся на дальнодействие трактовку недебаевской релаксации диэлектрического отклика [202]. Возникающий при этом эффект экранирования, лежащий в основе диэлектрического формализма описания конденсированных сред, обеспечивает возможность замены исходного кулоновского взаимодействия эффективным короткодействующим, воспроизводящим особенности парной радиальной функции распределения [198, 200, 203].

Достаточно самостоятельной проблемой численного моделирования является вычисление интегралов по зоне Бриллюэна. Интегралы от периодических функций могут при этом эффективно выражаться через конечные суммы при специальном выборе точек суммирования при естественном условии, что увеличение числа таких точек повышает точность результата [204, 205]. Более общим при расчете произвольных сумм остается алгоритм "быстрых фурье-образов" [206], в котором число узлов разбиения зоны Бриллюэна вдоль каждого независимого направления представляется в виде произведения, что значительно повышает скорость вычислений при увеличении числа частиц в ячейке.

Это преимущество алгоритма быстрых фурье-образов особенно важно при компьютерном моделировании методами молекулярной динамики [198, 207], так как позволяет ускорить расчет кулоновских сумм методом Эвальда [102, 103, 208, 209]. Увеличение числа частиц, рассматриваемых в модельном объеме, обусловливает очевидную тенденцию возрастания оптимальной величины параметра Эвальда η [198, 210, 211]. Кроме того, в этом случае оказывается эффективной вариация метода Эвальда, в которой вместо суммы (25) сначала рассчитывается гораздо более быстро сходящаяся сумма сил, действующих на размытые заряды ячейки, а затем выполняется ее интегрирование [212–214]. Эффектив-

ность метода Эвальда сохраняется и при его частичном использовании для описания дальнодействующей части кулоновского взаимодействия в кристаллах, составленных из макромолекул, когда расположение зарядов нерегулярно в пределах больших ячеек, так что их взаимодействие на масштабах ячейки проще описывать прямым суммированием [215]. Что касается особенностей зонных расчетов, то поиск решения в форме функций Блоха (произведений, подобно случаю (47), гармоник по зоне Бриллюэна на трансляционно инвариантные функции, раскладываемые по векторам \mathbf{h}) приводит к дополнительным проблемам, связанным с диагонализацией уравнений движения, когда разложения по \mathbf{k} и \mathbf{h} комбинируются и важна полнота набора базисных гармоник [216].

3. Суммирования в пространстве задачи

На основании представленного материала можно заключить, что при использовании формулы суммирования Пуассона в случае равновесия подразумевается суммирование по j в качестве внутренней процедуры, исключающей однородный потенциальный вклад. Подтверждением тому является очевидный пример двухатомных симметричных решеток типа AB с точечными зарядами, когда потенциалы на противоположных зарядах, будучи противоположными по знаку, должны быть одинаковыми по величине в силу симметрии [9, 28, 97, 139, 217]. Объемные потенциалы определены при этом совершенно однозначно, так что удельная кулоновская энергия задается значением потенциала на положительном заряде [9, 43, 56, 76, 116, 118, 137, 167, 217–222]. Вследствие симметрии здесь также выполняется соотношение (20) [125]. Условие электронейтральности элементарной ячейки оказывается достаточным, для того чтобы характеризовать равновесное объемное состояние [76].

Эта определенность ситуации теряется в случае упомянутых в разделах 2.1 и 2.2 рядов с функциями Макдональда, когда суммирование по одному из трех независимых направлений проводится исключительно в прямом пространстве и имеется произвол в выборе поперечного сечения используемых зарядовых слоев [59]. Здесь снова можно дополнительно ускорить счет, если сначала суммировать силы. Однако их последующее интегрирование опять порождает произвольный потенциальный сдвиг, подлежащий дальнейшему определению [81, 223]. В случае двух точечных подрешеток при восстановлении правильных величин равновесных объемных потенциалов может привлекаться дополнительная информация о постоянных Маделунга [81], соответствующая указанной выше симметрии потенциалов.

Неопределенность потенциальных значений является отличительной чертой и прямого трехмерного суммирования, когда для конкретизации процедуры необходимо рассмотрение высших мультиполей произвольно заданной элементарной ячейки. Дополнительная информация, которую в этой связи предоставляет средний потенциал Бете (38), оказывается весьма кстати.

3.1. Абсолютная сходимость потенциалов

Обратимся снова к прямой сумме (39), где интегрирование соответствует суммированию по j и изначально определено как внутренняя процедура. Тем не менее абсолютная сходимость (39) достигается только при

дополнительных условиях (34) и (37). Именно в этом случае решение (38) также является однозначно определенным. Таким образом, для достижения условия (20) достаточно, например, рассмотреть разность двух согласованно определенных величин:

$$U_b(\mathbf{r}) = U_{Cd}(\mathbf{r}) - \bar{U}_{Cd}. \quad (53)$$

По смыслу соотношение (53) соответствует согласованию (31) с (18) [140], так как оно непосредственно описывает корректировку потенциала $U_{Cd}(\mathbf{r})$ в ограниченном объеме для устранения потенциального эффекта границы. Однако, в отличие от существующей трактовки подобного соотношения как связывающего потенциалы по разные стороны от кристаллической границы [142], оба потенциала $U_b(\mathbf{r})$ и $U_{Cd}(\mathbf{r})$ относятся к одному и тому же объему, но только $U_b(\mathbf{r})$ соответствует объемному кристаллическому равновесию, отражающему кристаллическую симметрию.

Поскольку вывод (53) опирается на условия абсолютной сходимости (39), которые сами по себе неоднозначны и достигаются локальным перераспределением зарядов при определении $\rho(\mathbf{r})$ [20, 137, 138], остановимся на двух подходах, связывающих $\rho(\mathbf{r})$ с полным зарядовым распределением $\rho_c(\mathbf{r})$ в кристалле [123]. В первом из них $\rho(\mathbf{r})$ определяется как полный заряд внутри элементарного многогранника [128]. Очевидно, что сдвигом этого многогранника относительно $\rho_c(\mathbf{r})$ можно обратить в нуль дипольный момент $\rho(\mathbf{r})$ [36, 130, 133, 134, 137]. Это справедливо и в отношении $\rho(\mathbf{r})$, простирающегося за пределы элементарного многогранника, но полученного в результате функциональной локализации $\rho_c(\mathbf{r})$, как это имеет место для функций Ванье [224, 225] при надлежащем общем сдвиге их центров тяжести [226, 227]. В рамках второго подхода ячейка составляется из дискретного числа ионных распределений [123, 228–231]. При этом она представляет собой замкнутую нейтральную систему, дипольный момент которой не может быть изменен сдвигом начала отсчета, пока заданный ионный состав сохраняется [132]. В моменты же изменения ионной конфигурации при сдвиге границ ячейки, ее дипольный момент изменяется скачком.

Таким образом, существует ограниченная возможность обращения в нуль дипольного момента с помощью сдвига во втором подходе, и, кроме того, оба указанных подхода из-за недостатка степеней свободы не позволяют путем сдвига обратить в нуль квадрупольный момент, чтобы выполнить второе условие (37). Это означает, что при указанных выше определениях $\rho(\mathbf{r})$ выполнение всех условий (37) возможно только благодаря дополнительной внутренней симметрии этого зарядового распределения [17, 133, 135, 137, 232]. В этом отношении структура NaCl снова оказывается уникальной. Выделение ячейки из восьми ближайших соседей, образующих кубик, обеспечивает здесь абсолютную сходимость (39) с высокой скоростью и одновременное выполнение равенства $\bar{U}_{Cd} = 0$ [36, 218, 233].

Регулярный способ сведения прямого решеточного суммирования к вычислению абсолютно сходящегося ряда $U_{Cd}(\mathbf{r})$, определяемого соотношениями (39), (34) и (37), впервые предложен в работе Эвьеена [137], который выдвинул идею о фиктивных дробных зарядах и применил ее при расчете постоянной Маделунга для кубических структур NaCl, CsCl и ZnS с точечными зарядами. Для выполнения условий (34) и (37) зарядовая ячейка

снова выбиралась в форме кубика, но с зарядом в центре, в то время как каждый из прочих исходных точечных зарядов, оказавшихся по построению на поверхности ячейки, распределялся в равных долях между всеми ячейками, соприкасающимися в точке расположения данного заряда. Использование фиктивных дробных зарядов оказалось очень конструктивным, так как дает возможность также обращать в нуль низшие мультиполи, следующие за квадрупольем, что фантастически повышает скорость сходимости рядов [234]. При этом выбор линейных зарядовых фрагментов в качестве ячеек значительно сокращает число нетривиальных условий на мультиполи [139], хотя и исключает учет полезных симметрийных особенностей в поперечных направлениях. С другой стороны, требование высокой симметрии в расположении фиктивных зарядов в ячейке также остается желательным, с точки зрения уменьшения числа условий на мультиполи. Увеличивая число введенных типов фиктивных зарядов и основываясь на конкретном виде инвариантов для различных кристаллических групп [235], можно обратить в нуль достаточно большое число низших мультиполей для решетки произвольной симметрии [234]. Интересно отметить, что использование ячеек Эвьена ускоряет сходимость и в подходе Эвальда [9]. Возможность разбиения кристалла на более простые подрешетки в этом подходе также сохраняется [65].

Общая проблема прямого суммирования связана с пределом, к которому сходятся решеточные суммы $U_{Cd}(\mathbf{r})$. Имеется типичное нарушение симметрии ионных потенциалов в решетках типа AB с точечными зарядами [137, 234]. Причина этого явления становится очевидной, если учесть, что до тех пор, пока не нарушается целостность вкладов $\rho(\mathbf{r})$ в (39), ввиду абсолютной сходимости $U_{Cd}(\mathbf{r})$ результат не зависит от способа суммирования по i [20, 32, 33, 133, 136, 138]. При этом, не теряя общности, суммирование удобно проводить изотропным по отношению к решетке способом — по последовательности замкнутых оболочек, каждая из которых составлена из плоских монослоев элементарных ячеек и охватывает предыдущую. Центральная ячейка трактуется как самостоятельная оболочка. Тогда по определению внутри объема суммирования фиктивные заряды складываются в реальные. Однако индивидуальность фиктивных зарядов сохраняется на каждой промежуточной поверхности, ограничивающей очередную оболочку, где они формируют заряженные плоскости. В итоге на поверхности возникает эффект двойного слоя с постоянным в пределе дипольным параметром, что приводит к устойчивости предела [137, 217]. Вместе с тем изменение в выборе $\rho(\mathbf{r})$ изменяет параметры этого двойного слоя и соответственно величину порождаемого им потенциала [137, 139, 234]. С этим связано принципиальное отличие поверхности области суммирования как сугубо вспомогательного объекта [66] от реальных поверхностей [191].

Для точечных решеток AB коррекция потенциалов на противоположно заряженных ионах, получаемых при фиксированном $\rho(\mathbf{r})$, тривиально достигается прямой симметризацией вида

$$\begin{aligned} U_b(A) &= U_{Cd}(A) - \frac{1}{2} [U_{Cd}(A) + U_{Cd}(B)] = \\ &= \frac{1}{2} [U_{Cd}(A) - U_{Cd}(B)], \end{aligned} \quad (54)$$

что напоминает (53) и по форме совпадает с вычислением энергии Маделунга, которая в случае электронейтральной ячейки не зависит от однородных потенциальных сдвигов [33, 130, 132–134, 236]. Поскольку (54) можно также представить как среднее арифметическое двух сумм с ячейками, определенными идентично, но противоположно заряженными [139], то полное исключение вклада поверхностного двойного слоя из (54) становится очевидным.

Такой эффект компенсации для решеток AB возникает автоматически при совершенно другом способе введения фиктивных зарядов, которые, согласно Франку [237], располагаются в вершинах многогранников, окружающих каждый реальный заряд и построенных по правилам ячейки Вигнера–Зейтца [238], но по отношению ко всем соседям. При соприкосновении соседних многогранников с противоположными знаками эти фиктивные заряды сокращаются подобно однородному фону j -подрешеток [239], а при сложении результатов двух быстросходящихся сумм для решеток зарядов каждого из знаков происходит взаимное сокращение поверхностных эффектов. Введение дополнительных фиктивных зарядов в других симметричных точках этих многогранников еще более увеличивает скорость сходимости [234].

Возвращаясь к суммам с фиктивными зарядами Эвьена, укажем, что хотя результат Бете (38) давно известен, соотношение (53) никогда впрямую к этим объектам не применялось. Существенно, что локальная связь (34), приводящая к компактной форме (38), нарушается при переходе к представлению двойного слоя. В результате поверхностные эффекты можно исключить введением на поверхности дополнительных корректирующих зарядовых распределений [240]. С другой стороны, в простейших случаях выражение (53) с корректирующим членом в форме, буквально задаваемой (38), получается непосредственно при симметризации потенциального эффекта двойного слоя, описываемого интегральной теоремой Гаусса [219], но без какой-либо ассоциации с моментами локального распределения $\rho(\mathbf{r})$. В том же подходе к более сложным ячейкам, когда условие (20) закладывается в качестве граничного, в соотношении (53) вместо корректирующего члена, описываемого (38), возникает эквивалентная по результату, но громоздкая конструкция с использованием структурного фактора (23) при $\sigma(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ [232].

Таким образом, при суммировании абсолютно сходящегося ряда (39) можно, тем не менее, говорить о вкладе поверхности области суммирования [136, 142], который, в свою очередь, целиком описывается следом тензора второго момента распределения $\rho(\mathbf{r})$ в соответствии с (38), отражая случайный характер выбора $\rho(\mathbf{r})$ в трансляционно повторяющейся структуре кристалла. Такой эффект отсутствует в (20), где в отличие от (40) изменение порядка интегрирования по \mathbf{r} некритично, так как в первом члене (18) требуемый порядок суммирования уже учтен (отсутствует вклад $\mathbf{h} = 0$), а в двух других не существует проблем со сходимостью. Важно, что поправка в форме (38) уместна именно в (53), т.е. применительно к абсолютно сходящимся прямым суммам $U_{Cd}(\mathbf{r})$. Так как использование фиктивных зарядов для обеспечения условий (37) имеет универсальный характер и сочетается с простотой вычислительных алгоритмов [138, 241], то соотношение (53) дает эффективный путь прямого восстановления объемных потен-

циальных полей в любых кристаллах, вопреки бытующему представлению об ограниченности возможностей подхода Эвьеена [4, 166, 239–241].

3.2. Перегруппировки, аппроксиманты Падé и производящие интегралы

Ограничения (37), позволяющие описывать процедуру прямого суммирования в терминах хорошо определенных бесконечных рядов $U_{\text{Cd}}(\mathbf{r})$, носят, безусловно, вспомогательный характер. Это проявилось при выводе (40), а также во всех рассмотренных ранее подходах, учитывающих внутреннее суммирование по ячейке при преобразованиях Фурье, где условия нейтральности ячейки вполне достаточно. Если в соответствии с прямым определением $\rho(\mathbf{r})$ на основе $\rho_c(\mathbf{r})$ полностью или частично исключить условия (37), то величина (39) при суммировании по i внутри ограниченной односвязной области, включающей начало отсчета, всегда будет конечна и может служить основой определения бесконечного ряда (39) как предела, имеющего вид

$$U_{\text{Cd}}(\mathbf{r}) = U_b(\mathbf{r}) + \lim_{S \rightarrow \infty} U_{\{S\}}(\mathbf{r}), \quad (55)$$

где $U_b(\mathbf{r})$ выделяется на фоне поверхностного вклада $U_{\{S\}}(\mathbf{r})$, представляющего собой некоторый функционал формы границы области суммирования при стремлении размеров этой области к бесконечности [20, 33, 36, 76, 123, 133, 138, 139, 166, 217, 236, 239, 240]. Соотношение (53) является частным случаем (55), когда эффект формы поверхности исчезает, но остается эффект ее присутствия как топологического нарушения однородности пространства при прямом суммировании. Потеря индивидуальности $\rho(\mathbf{r})$ внутри области суммирования и сохранение этой индивидуальности на ее поверхности для (55) также справедливы [108, 131, 219]. Более того, смысл потенциального члена с $\mathbf{h} = 0$ типа (38) как поверхностного вклада в (55) становится очевидным и сохраняется в общем случае любой замкнутой кусочно-гладкой поверхности области суммирования. Это справедливо как при суммировании по кристаллическим оболочкам подобно случаю (54), так и при использовании в качестве правой части (55) предельного соотношения типа (32).

В связи с представлением прямой суммы в форме (55) возникают две принципиальные проблемы: существование конечного предела и достоверный способ выделения $U_b(\mathbf{r})$ на фоне такого конечного предела [127, 222]. Первая из этих проблем исследована в наиболее простом случае решеток из точечных зарядов. Строгое доказательство формальной сходимости (55), опирающееся на теоремы об однопараметрических знакопеременных рядах имеется только для случая суммирования по кристаллическим (кубическим) оболочкам, но не по сферическим [127, 242]. Доказано также, что не существует такой формы границы, при которой результат суммирования не зависел бы от выбора ячейки, но наложение условий (37) и обращение (38) в нуль гарантирует независимость суммы от эффектов границы [166]. Как показано в разделе 3.1, эти условия исчерпывающие, но смысл их различен: условия (37) обеспечивают независимость суммы от формы границы [20], тогда как обращение (38) в нуль устраняет топологический вклад ее присутствия [243].

Классический пример структуры CsCl с суммированием поmonoатомным оболочкам демонстрирует нали-

чие нескольких пределов. Для получения правильных значений объемных потенциалов используется их среднее арифметическое [91, 217, 233]. Это означает, что потенциалы $U_m(\mathbf{r})$, каждый из которых соответствует сумме по m оболочкам, образуют последовательность $\{U_m(\mathbf{r})\}$, предельные точки которой в совокупности определяют $U_b(\mathbf{r})$ даже при неоптимальном способе суммирования. Предельные значения $\{U_m(\mathbf{r})\}$ можно получать на основе разностной оценки остаточного члена этой последовательности [244]. Однако более эффективен подход Падé [245], определяемый равенствами

$$U_b(\mathbf{r}) = \mathcal{U}(\mathbf{r}, 1), \quad (56)$$

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{m=0}^{\infty} [U_m(\mathbf{r}) - U_{m-1}(\mathbf{r})] \xi^m, \quad (57)$$

где $U_{-1}(\mathbf{r}) = 0$, $0 < \xi \leq 1$. Формируя аппроксимант Падé вида [246]

$$[p/q] \mathcal{U}(\mathbf{r}, \xi) \equiv \frac{P(\mathbf{r}, \xi)}{Q(\mathbf{r}, \xi)} = \mathcal{U}(\mathbf{r}, \xi) + \mathcal{O}(\xi^{p+q+1}), \quad (58)$$

$$P(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{m=0}^p P_m(\mathbf{r}) \xi^m, \quad Q(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{m=0}^q Q_m(\mathbf{r}) \xi^m \quad (59)$$

при $Q_0 = 1$, набор значений $U_0(\mathbf{r}), \dots, U_{2m}(\mathbf{r})$ позволяет определить $[m/m] \mathcal{U}(\mathbf{r}, \xi)$. Эти значения могут использоваться для последующих итераций по m в (57). При учете в первой итерации $m \leq 12$ monoатомных оболочек вторая итерация дает ионные потенциалы для NaCl и CsCl с точностью до восьмого знака [245], а при рассмотрении $m \leq 31$ достигается точность до 20-го знака [247], причем первые 16 знаков соответствуют результатам Сакамото [195]. При этом исходные частичные суммы в ряде исследованных случаев образуют наборы расходящихся последовательностей.

Отметим также эффективность применения аппроксимантов Падé в схемах разностных оценок при самосогласованном описании дефектных структур, более сложных с точки зрения условий сходимости [247]. Общий вывод состоит в том, что при использовании аппроксимантов Падé абсолютные объемные потенциалы получаются как не зависящее от удаленных границ автомодельное решение. Естественно, что метастабильные состояния, будучи проявлением граничных эффектов, в этом подходе не возникают.

В общем случае появление метастабильных состояний является физическим следствием условной сходимости кулоновских рядов. Поучительный пример того, как эффект метастабильности исключается из объемного решения, возникает при расчете некоторого класса решеточных сумм, вытекающих из формулы суммирования Пуассона

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha n^2) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\alpha}\right), \quad (60)$$

где n — целые числа. Обобщение (60) для m измерений целесообразно представить как

$$\sum_{\mathbf{N}}' \left[\exp(-\alpha |\mathbf{N}|^2) - \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{m/2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{N}|^2}{\alpha}\right) \right] = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{m/2} - 1, \quad (61)$$

где $|\mathbf{N}|^2 = n_1^2 + \dots + n_m^2$, штрих у знака суммы обозначает отсутствие члена с $\mathbf{N} = 0$, который выделен в правой части. В области $0 < \alpha < \infty$ сходимость рядов в (61) равномерна, так что можно провести интегрирование обеих частей (61) по α при любом m . При этом появляется постоянная интегрирования \tilde{C}_m , не зависящая от α [248]. Частный случай $m = 3$ дает

$$\sum'_{\mathbf{N}} \left[\frac{\exp(-\alpha|\mathbf{N}|^2)}{|\mathbf{N}|^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{|\mathbf{N}|} \Gamma\left(\frac{1}{2}, \frac{\pi^2|\mathbf{N}|^2}{\alpha}\right) \right] = \frac{2\pi^{3/2}}{\alpha^{1/2}} + \alpha + \tilde{C}_3, \quad (62)$$

где введена неполная гамма-функция

$$\Gamma(x, y) = \int_y^\infty t^{x-1} \exp(-t) dt. \quad (63)$$

Согласно правой части (61) правая, а значит, и левая части (62) имеют минимум при $\alpha = \pi$. Это значение соответствует некоторому оптимуму, при котором ряды в (62) могут быть эффективно рассчитаны и тем самым определена величина \tilde{C}_3 . С другой стороны, как очевидное следствие (62)

$$\tilde{C}_3 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\sum'_{\mathbf{N}} \frac{\exp(-\alpha|\mathbf{N}|^2)}{|\mathbf{N}|^2} - \frac{2\pi^{3/2}}{\alpha^{1/2}} \right]. \quad (64)$$

Отметим, что каждый из стоящих внутри скобок в (64) членов в пределе расходится, а их разность при произвольном стремлении α к нулю в каждом из этих членов может, вообще говоря, принимать любое значение, поскольку в точке $\alpha = 0$ условие равномерной сходимости рядов (61) и (62) нарушается подобно случаю (32). Существование и постоянство \tilde{C}_3 во всей области изменения α , когда границы не важны, определяет предпочтительность предельного решения (64) по сравнению с прочими возможными при описании равновесных объемных свойств. Этот вывод становится очевидным, если сравнить (64) с выражением (44) для C в случае простой кубической решетки с периодом a . Вводя надлежащие экспоненциальные множители под знаки суммы и интеграла в (44) для обеспечения единой области интегрирования и суммирования, после интегрирования получаем $C = 2\pi\tilde{C}_3/a$. При этом численная оценка $\tilde{C}_3 = -8,913633$ [248], естественно, согласуется с результатом, отмеченным в разделе 2.4.

Вариации соотношения (60) посредством включения в него косинусоидальных зависимостей позволяют распространить данный подход с интегрированием формул Пуассона на более сложные решеточные суммы, определяющие потенциалы решеток точечных зарядов [39, 220].

Конечно, суммирование по оболочкам из ячеек с нулевыми низшими мультипольями заведомо более универсально в (55). Причем, следуя Хаджу [239], поверхностный эффект можно исключить геометрическим путем, рассматривая $\rho(\mathbf{r})$ в форме составленного из зарядов параллелепипеда, а также шесть дополнительных зарядовых распределений $\rho_p(\mathbf{r})$, получаемых из $\rho(\mathbf{r})$ путем общей деформации параллелепипеда, соответствующей сдвигу одной из каждой пары параллельных граней на ее длину вдоль каждой параллельной ей главной оси (при этом острые двугранные углы становятся тупыми и наоборот). Далее потенциальный эффект (55), связанный с $\rho(\mathbf{r})$, арифметически усредняется с каждым аналогичным вкладом $\rho_p(\mathbf{r})$. Конечный резуль-

тат представляет собой среднее арифметическое этих шести промежуточных средних. Легко видеть, что возникающий эффект связан с инверсией величин моментов $\rho_p(\mathbf{r})$ относительно моментов $\rho(\mathbf{r})$, приводящей к их взаимной компенсации. Поэтому вклад последнего члена в (55) при указанных усреднениях действительно исключается.

В рамках процедуры суммирования по оболочкам из нейтральных ячеек исследование потенциального эффекта, порожденного дробными зарядами Эвьена и Франка, нескомпенсированными на границе кристалла, позволяет выделять поверхностные вклады (55) в общем случае [240]. Аналогичные результаты получаются и при применении формализма фиктивных диполей [63]. Возможность представления всех этих результатов в форме (53) строго доказывается на основе детального рассмотрения периодических граничных условий в бесконечном кристалле [249].

Предельный характер (55) проявляется также при послойном суммировании при увеличении числа формирующих стопку параллельных слоев, каждый из которых неограничен в плоскости и в среднем нейтрален. Результат для предельной стопки сходится только в отсутствие нескомпенсированного перпендикулярного дипольного момента бесконечно тонких слоев [31, 33]. Если каждый трансляционный слой представляет собой совокупность заряженных слоев, то объемные потенциальные характеристики возникают при поверхностной зарядовой реконструкции [31, 190], что можно связать с частичной компенсацией дробных зарядов Эвьена, подобно указанному выше случаю суммирования по оболочкам [29, 32, 139]. При этом вклад ненулевого второго поперечного момента заряда трансляционного слоя в общем случае произвольной ориентации стопки отличается от (38) [63]. Подобно случаю (53) он исключается при выделении $U_b(\mathbf{r})$ либо на эвристической основе как нескомпенсированный дипольный вклад поверхности [63, 67], либо на основе учета результата Эвальда (20) [32, 33, 59]. Очевидно, что этот эффект отсутствует в случае нейтральных монослоев Маделунга, составленных из точечных зарядов [166]. Таким образом, потенциальные эффекты точечных зарядов и сферических зарядовых локальных распределений в объеме кристалла различаются [83, 117, 249].

3.3. Методы функций Грина и сферические гармоники в проблеме самосогласования

Дополнительная специфика описания потенциалов появляется, когда равновесное состояние определяется в результате взаимного согласования зарядового и потенциального распределений [20–22, 250]. Это, в частности, предполагает совместное решение уравнения Пуассона и уравнений Шрёдингера, описывающих электронные конфигурации, что, в свою очередь, обусловливает интерес к локальным разложениям по базису из сферических гармоник, использование которых типично при электронных расчетах [19, 43, 83, 128, 251, 252].

Обсуждение специфики возникающих проблем целесообразно начать с широко распространенного метода присоединенных плоских волн Слэттера [253], в котором локальные решения в сферически симметричных потенциалах с центрами на ядрах сшиваются с плоскими волнами за пределами ограничивающих эти ядра сферических областей [19, 254]. Электронная дисперсия тогда

может быть получена либо из рассмотрения непосредственно стационарных состояний Корринги [255], либо в рамках эквивалентного вариационного подхода Кона и Ростокера [256]. Важно, что волновая область соответствует тогда некоторому постоянному потенциалу U_0 и частный случай $U_0 = 0$ имеет особое значение, так как при этом исчезает гибридизация локальных состояний, обусловленная недиагональными матричными элементами потенциала в волновой области [253]. В результате условие $U_0 = 0$ принимается в данном подходе как конвенция [19].

Здесь, однако, надо сделать два замечания. Во-первых, указанное условие соответствует метастабильному состоянию. Это очевидно в случае простого металла, поскольку условие $\bar{U} > 0$ тогда прямо следует из положительности потенциала в неволновых областях. Во-вторых, обращение потенциала в нуль на сферической границе каждой внутренней области может отражать общую нейтральность внутреннего зарядового распределения, когда природа упрощающих условий на электронный спектр становится тривиальной.

Вейнерт, ограничиваясь чисто потенциальной стороной вопроса, предложил противоположный подход [221], в котором для расчета объемных потенциалов используется метод граничной задачи. Напомним, что обычный кулоновский потенциал является лишь частным решением для функции Грина, описывающим решение уравнения Пуассона в объеме без границ, тогда как общее решение для функции Грина в случае граничной задачи допускает добавление к кулоновскому потенциальному произвольного решения уравнения Лапласа [42]. Таким образом, задача о распределении потенциала внутри некоторой сферы радиусом \mathcal{R}_i , где имеется распределение заряда $\rho(\mathbf{r})$ и наложены граничные условия Дирихле, т.е. задан потенциал на границе этой сферы, определяется функцией Грина, разложение которой по нормированным сферическим гармоникам Y_{lm} имеет вид [42]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}') Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})}{2l+1} \left[\frac{r_-^l}{r_>^{l+1}} - \frac{(rr')^l}{\mathcal{R}_i^{2l+1}} \right], \quad (65)$$

где векторы \mathbf{r} и \mathbf{r}' лежат внутри сферы с радиусом \mathcal{R}_i и отсчитываются от ее центра, $\hat{\mathbf{r}}$ и $\hat{\mathbf{r}}'$ обозначают совокупность сферических углов для \mathbf{r} и \mathbf{r}' соответственно, $r = |\mathbf{r}|$, $r' = |\mathbf{r}'|$, $r_- = \min\{r, r'\}$, $r_> = \max\{r, r'\}$. При этом потенциал внутри данной сферы определяется выражением

$$U_i(\mathbf{r}) = \int_{V_i} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \frac{\mathcal{R}_i^2}{4\pi} \oint_{S_i} U_{S_i}(\mathbf{r}') \frac{\partial G}{\partial n'} d\Omega_i, \quad (66)$$

где в первом члене правой части интегрирование идет по объему сферы, а во втором — по угловым переменным по ее поверхности; $U_{S_i}(\mathbf{r}')$ — заданное значение потенциала на границе; частная производная от функции Грина, обращающейся в нуль на этой поверхности, берется по внешней нормали к данной границе по переменной \mathbf{r}' [42].

Используя результаты (66) применительно к каждой сферической области в построении Слэтера, Вейнерт восстанавливает потенциалы внутри этих упорядоченных сфер, определяя $U_{S_i}(\mathbf{r}')$ через потенциалы в волновой области, разложенные по векторам обратной решетки с исключением нулевой компоненты. При

этом, однако, возникает проблема скачка потенциала на границах сфер, связанная с тем, что в волновой зоне суммирование по векторам обратной решетки распространяется до бесконечности и, в свою очередь, распространяется до бесконечности разложение по сферическим гармоникам для каждого такого вектора, тогда как внутри сфер сшиваемое решение ограничивается при практических расчетах конечным по l набором гармоник [19, 43, 221]. В связи с этим возникает необходимость развития дополнительных приближенных процедур интерполяционного сглаживания на границах сшивки [257, 258].

Альтернативное описание состоит в непосредственном рассмотрении ячеек, целиком заполняющих пространство. Функция Грина соответствует в этом случае неограниченной области и описывается формулой (65) в пределе $\mathcal{R}_i \rightarrow \infty$. При этом ее фактическое разложение проводится по полному базису из объемных гармоник

$$J_{lm}(\mathbf{r}) = r^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad H_{lm}(\mathbf{r}) = r^{-l-1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (67)$$

регулярных и нерегулярных при $\mathbf{r} = 0$ соответственно. Разложение потенциала $U(\mathbf{r})$, обусловленного некоторым зарядовым распределением $\rho_0(\mathbf{r})$, принимает тогда вид [42, 43, 128]

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm}(\mathbf{r}) J_{lm}(\mathbf{r}) + B_{lm}(\mathbf{r}) H_{lm}(\mathbf{r})], \quad (68)$$

$$A_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{2l+1} \int_{V_0(r' > r)} \rho_0(\mathbf{r}') H_{lm}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (69)$$

$$B_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{2l+1} \int_{V_0(r' < r)} \rho_0(\mathbf{r}') J_{lm}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (70)$$

где векторы \mathbf{r} и \mathbf{r}' определены по отношению к общему центру разложения, а интегралы берутся по объему V_0 , занимаемому $\rho_0(\mathbf{r}')$.

Здесь следует выделить две важные особенности использования мультипольных разложений при описании свойств кристалла. Первая из них состоит в том, что равновесные распределения заряда и потенциала характеризуются тождественным представлением точечной группы, принадлежащей группе симметрии кристалла [235, 259], так что сферические гармоники комбинируются при этом в инвариантные решеточные гармоники

$$W_{l,n}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m=-l}^l w_m(l, n) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (71)$$

которые модифицируют вклад (67) как в случае (68)–(70), так и в других подобных случаях [19, 43, 221].

Другая особенность заключается в том, что разложения по гармоникам целесообразно определять относительно центров различных ячеек, разделенных вектором \mathbf{R}_i . В результате возникает проблема двуцентровых разложений. Типичные случаи, приводящие к появлению степеней \mathbf{R}_i в знаменателе разложений, соответствуют условиям

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < |\mathbf{R}_i|, \quad (72)$$

$$|\mathbf{r}| < |\mathbf{R}_i + \mathbf{r}'|, \quad |\mathbf{r}'| < |\mathbf{R}_i|, \quad (73)$$

$$|\mathbf{r}'| < |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|, \quad |\mathbf{r}| < |\mathbf{R}_i|. \quad (74)$$

Очевидно, что условия (72)–(74) не являются равнозначными. Кроме того, возможны еще шесть других условий

с вариацией обратных неравенств, приводящих к степеням \mathbf{R}_i в числителе.

Разложения первого уровня, соответствующие (72) и первому условию (73), следуют из первого члена правой части (65) и имеют соответственно вид

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{J_{lm}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') H_{lm}(\mathbf{R}_i)}{(2l+1)}, \quad (75)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{J_{lm}^*(\mathbf{r}) H_{lm}(\mathbf{R}_i + \mathbf{r}')}{(2l+1)}. \quad (76)$$

В случае (74) разложение получается из (76) с помощью замен $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ и $\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$.

Второй уровень разложения, приводящий к полному разделению переменных, проводится, естественно, внутри уже обозначенных сумм и согласно (67) описывается конечной суммой в случае (75) или бесконечным рядом для (76) и его аналога, соответствующего (74). При этом применяется теорема сложения для объемных гармоник [260, 261], вследствие чего коэффициенты разложения в зависимости от используемой нормировки выражаются либо через числа Гаунта [262], определяемые интегралами на отрезке $[-1, 1]$ от произведений трех присоединенных функций Лежандра с варьируемыми индексами, но совпадающим аргументом [19, 128, 252, 263, 264], либо через связанные с ними З-символы Вигнера (коэффициенты Клебша–Гордана) [19, 261, 263–265].

Здесь следует напомнить, что произвольная функция, разложенная в бесконечный ряд, задается этим рядом только в пределах круга его сходимости [54]. Поэтому двуцентровые разложения имеют неприятные особенности вблизи границы круга сходимости разложения первого уровня, связанные с указанным выше порядком суммирования [128, 251, 266]. Причина заключается в том, что величина, раскладываемая под знаком суммы в правой части (75) или (76), входит в определение круга сходимости внешнего разложения, так что ее собственное разложение не должно выводить внешнее разложение (разложение первого уровня) за пределы круга его сходимости.

Этот вопрос уточняется в рамках систематизации, в которой в отличие от систематизаций, определяемых условиями (72)–(74) и им подобными [252], при заданном $|\mathbf{R}_i|$ выделяются четыре области S_j :

$$S_0 : \begin{cases} ||\mathbf{R}_i| - |\mathbf{r}'|| \leq |\mathbf{r}| \leq |\mathbf{R}_i| + |\mathbf{r}'| & \text{или} \\ ||\mathbf{R}_i| - |\mathbf{r}'| \leq |\mathbf{r}| \leq |\mathbf{R}_i| + |\mathbf{r}'| & \text{или} \\ ||\mathbf{r}'| - |\mathbf{R}_i|| \leq |\mathbf{r}| \leq |\mathbf{r}'| + |\mathbf{R}_i|; \end{cases}$$

$$S_1 : |\mathbf{r}| > |\mathbf{R}_i| + |\mathbf{r}'|; \quad S_2 : |\mathbf{r}'| > |\mathbf{r}| + |\mathbf{R}_i|;$$

$$S_3 : |\mathbf{R}_i| > |\mathbf{r}| + |\mathbf{r}'|,$$
(77)

которые, не пересекаясь полностью, покрывают всю область возможных изменений $|\mathbf{r}|$ и $|\mathbf{r}'|$ [260, 264], причем все три указанные определения S_0 идентичны друг другу. В этом случае, например, в области S_3 возникает разложение первого уровня (75). Однако условия в области S_3 являются более сильными, чем (72), и одновременно обеспечивают совместность условий (73) и (74). Поэтому в S_3 возникает полностью симметричное по \mathbf{r} и \mathbf{r}' двуцентровое представление [260, 263–265], в котором допустимо изменение порядка суммирования, переводя-

щее (76) в (75) с конечной внутренней суммой. Аналогичным образом доказывается независимость результата от порядка суммирования в областях S_1 и S_2 [263].

В итоге область S_0 является единственной, где порядок суммирования обусловлен требованием сходимости, что и решает общую проблему сходимости обсуждаемых кратных рядов [252, 260, 264]. Важно, что область S_0 частично охватывает разложения (75) и (76) и им подобные, соответствующие обратным по отношению к (72)–(74) неравенствам [261].

Подстановка (68)–(70) и (76) со вторым уровнем разложения в (39) порождает типичную трехчленную формулу для локальных потенциалов [251]

$$U(\mathbf{r}) = U_{\text{cell}}(\mathbf{r}) + U'_{\text{latt}}(\mathbf{r}) + U_{\text{corr}}(\mathbf{r}). \quad (78)$$

Здесь величина $U_{\text{cell}}(\mathbf{r})$ описывается выражениями (68)–(70), где V_0 — объем ячейки, в которой находится точка наблюдения \mathbf{r} [128]. Вклад $U'_{\text{latt}}(\mathbf{r})$ в (78) соответствует суммированию по прочим ячейкам при условии, что сферы, описанные вокруг этих ячеек, в согласии с (73) не захватывают точку наблюдения \mathbf{r} . Штрих обозначает исключение из данной суммы ближайших ячеек, для которых первое условие (73) при заданном \mathbf{r} нарушается [128, 251].

Эти нерегулярные вклады соседних ячеек задаются корректирующим членом $U_{\text{corr}}(\mathbf{r})$. Конечно, такие случаи могут быть охвачены соотношениями (68)–(70), если включить данных соседей в объем интегрирования V_0 . Кроме того, существование хотя бы одной точки \mathbf{r} в элементарном многограннике, для которой условие (73) удовлетворяется по отношению ко всем соседним многогранникам, позволяет также избавиться от нерегулярных вкладов соответствующим сдвигом системы элементарных многогранников относительно структуры кристалла применительно к каждой точке наблюдения \mathbf{r} [128]. Тот же эффект в терминах мультиполей заданной ячейки достигается с помощью тождественного представления кулоновского знаменателя в виде

$$|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}| \equiv |\mathbf{r}' + (\mathbf{R}_i - \mathbf{r} - \mathbf{b}) + \mathbf{b}|, \quad (79)$$

где вектор \mathbf{b} выбирается таким образом, чтобы удовлетворять условиям

$$|\mathbf{b}| < |\mathbf{r}' + (\mathbf{R}_i - \mathbf{r} - \mathbf{b})|, \quad |\mathbf{r}'| < |\mathbf{R}_i - \mathbf{r} - \mathbf{b}|, \quad (80)$$

которые и лежат, подобно условиям (73) и (74), в основе дальнейшего двуцентрового разложения [251].

Характерно, что величина $U_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ определяется преимущественно вкладом S_0 , хотя дополнительные вклады областей S_1 и S_2 при возрастании анизотропии кристалла также возможны [252]. Заметим, что случаи, когда степени \mathbf{R}_i оказываются в числителе мультипольных разложений, присущи и S_0 , хотя их удельный вес невелик, по крайней мере для высокосимметричных решеток, и потому, как правило, ими просто пренебрегают при регулярных построениях самосогласованных решений [128, 265, 267].

При рассмотрении $U_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ проявляется и второе неприятное свойство двуцентровых разложений, связанное с каждым уровнем разложения и состоящее в резком замедлении сходимости ряда по соответствующему l при приближении к границе круга его сходимости [128]. В

плане практического суммирования $U_{\text{corr}}(\mathbf{r})$ это означает, что внутренние суммы следует ограничивать большими значениями l , чем внешнюю сумму [128, 251, 252, 266, 268] и при заданной точности вычислений минимальные предельные значения граничных моментов находятся в сильной зависимости от положения точки наблюдения \mathbf{r} [128, 266]. В этой связи неоднозначность определения параметра \mathbf{b} в подходе (79), (80) оказывается полезной для оптимизации счета [251, 268]. Однако общим свойством является то, что при ограничениях внутренних сумм по l ряд первого уровня из абсолютно сходящегося превращается в асимптотический, так что точность результата начинает снижаться при внешнем суммировании до значений l , превышающих некоторый предел [128, 251, 268].

Мультипольные разложения специфичны и для другой классической задачи взаимодействия кристаллических полей с мультипольными моментами атомных ядер: такое взаимодействие описывается первым членом в разложении (68), центрированном на заданном ядре, при условии, что интегрирование в (69) распространяется на весь кристалл [254, 269–272]. При этом, как и в предыдущей задаче, когда интерес ограничивается некоторым конечным числом низших локальных мультиполей [128, 264], достаточно практическим оказывается прямое разложение корня, описывающего знаменатель кулоновского потенциала, в ряд Тейлора

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{1}{|\mathbf{R}_i|} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n-1)!}{2^{2n-1} (n-1)! n!} X^n \right], \quad (81)$$

$$X = \frac{2[(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{r}') - (\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{r})] + |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^2}{|\mathbf{R}_i|^2}, \quad |X| < 1, \quad (82)$$

с последующей факторизацией зависимостей X^n от \mathbf{r} , \mathbf{r}' и \mathbf{R}_i с помощью биномиальных разложений [250]. Подчеркнем, однако, что применение указанного в (82) условия сходимости ряда (81) к случаю, когда направления векторов \mathbf{r} , \mathbf{r}' и \mathbf{R}_i не скоррелированы, соответствует неравенству [263]

$$|\mathbf{r}| + |\mathbf{r}'| < (\sqrt{2} - 1)|\mathbf{R}_i|, \quad (83)$$

которое гораздо сильнее, чем условие (77) на область S_3 , хотя двуцентровое разложение в S_3 [265] может быть, естественно, получено перегруппировкой членов в (81). Другими словами, круг сходимости оказывается зависящим от вида разложения.

Что касается собственно расчета мультипольных сумм по решетке в обеих упомянутых задачах, то согласно (75) их отличительной особенностью является факторизация зависимости от \mathbf{R}_i в знаменателе, которая, обособляя решеточное суммирование по \mathbf{R}_i , на фоне выделенных величин мультиполей, сохраняется во всей области, где имеются проблемы сходимости данных решеточных рядов [128, 250]. В этом случае при расчете решеточных рядов используются как метод Берто для непересекающихся зарядовых распределений [221, 269], так и прямое суммирование [250, 269–271]. Откладывая обсуждение возникающих в последнем случае особенностей дипольных сумм до раздела 4, отметим только, что величина градиента электрического поля, взаимодействующего с квадрупольным ядерным моментом [273], тоже зависит от порядка суммирования [138, 254, 270]. Суммирование по кристаллическим оболочкам и здесь

дает объемное решение, не зависящее от поверхности [138, 243], тогда как суммирование по расширяющимся сферическим областям, игнорирующее топологию структуры кристалла, заведомо является одной из причин отклонения рассчитанных при таком подходе данных от экспериментальных [270, 271, 274]. Отметим, что метод послойного суммирования [272, 275], несмотря на высокую эффективность счета, также не контролирует степень метастабильности получаемого решения. Универсальным остается распространенный на мультипольные суммы метод Эвальда [19, 257], который в пределе больших η снова соответствует непересекающимся зарядовым распределениям. Кроме того, при повышении порядка мультиполей происходит ускорение сходимости прямых сумм, тогда как переход к суммированию в обратном пространстве становится все менее эффективным [257].

В связи с формализмом функций Грина в пространстве неограниченного кристалла следует отметить, что (66) при учете (33) и (39) принимает вид

$$U_b(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_c(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (84)$$

где $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ описывает кулоновский потенциал. Представление $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ в виде разложения по \mathbf{h} , описываемое последним членом либо формулы (29), либо формулы (43),

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{\pi v} \sum_{\mathbf{h}}' \frac{\exp[2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{|\mathbf{h}|^2} \quad (85)$$

гарантирует периодичность этой функции Грина, что не является, однако, собственным свойством $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, требующим неспецифического для нее доопределения [83], а лишь отражает заложенную в (84) связь периодичностей $\rho_c(\mathbf{r})$ и $U_b(\mathbf{r})$ [43, 254]. При этом член с $\mathbf{h} = 0$ в (85), естественно, отсутствует, поскольку дискретность векторов \mathbf{h} исключает возможность рассмотрения такого предела в зависимости от трансляционно-инвариантного зарядового распределения $\rho_c(\mathbf{r})$, которое по определению не имеет отношения к случаям метастабильности. Интересно, что ускорить сходимость ряда в (85) можно непосредственным введением вспомогательных ускоряющих функций типа (31) под знак суммы (85). При гауссовой ускоряющей функции, естественно, воспроизводится результат Эвальда (18) [43].

Отметим также, что представление потенциала в некоторой точке \mathbf{r} в виде суммы вкладов локальных мультиполей окружающих зарядовых распределений можно получить непосредственно мультипольным разложением каждой из сумм (18) [83], хотя такое разложение не носит характера мультиполь-мультипольного. Зависимость вида вкладов ближайших ячеек от соотношения взаимных расстояний при этом, конечно, сохраняется.

Подчеркнем, что прямое суммирование само по себе существенно ускоряется при использовании мультипольных разложений [271], эффективно представляющих пространственные зарядовые распределения в элементарных ячейках [221]. Основанный на этом алгоритм быстрого мультипольного суммирования [276], в котором учитываются также проблемы выхода за пределы области S_3 , применяется как в методе молекулярной динамики, так и в методе Монте-Карло. Искомая величина описывается при этом мультипольными вкладами

ячеек, следующих за ближайшими к данной. На каждом итерационном шаге неучтенные прежде "центральная" ячейка и ближайшие к ней разбиваются на более мелкие [269], и процедура повторяется, все более приближая внутреннюю границу суммирования к точке наблюдения. Специфика метода, связанная с использованием итераций, обуславливает его эффективность в режиме параллельного счета, когда рассчитываются структуры со сложными молекулами [277]. Однако этот метод оказывается гораздо менее эффективным по сравнению с подходом Эвальда при решении задач молекулярной динамики для более простых систем [214].

4. Прямое суммирование и поле Лоренца

Важным объектом исследования, предполагающим решеточное суммирование, является удельная кулоновская энергия кристалла, которая может быть представлена достаточно разнообразно, в том числе в терминах мультиполей [251, 268]. Если объемные потенциалы $U_b(\mathbf{r})$ известны, то эту энергию можно сразу записать в виде

$$\mathcal{E}_b = \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}) U_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \Rightarrow \frac{1}{2} \sum_j q_j U_b(\mathbf{b}_j). \quad (86)$$

Последнее соотношение здесь описывает энергию решетки точечных зарядов и соответствует (51), что равносильно также подстановке в подынтегральное выражение в (86) потенциалов в форме (18), (24) либо (43). Соотношение (86) может быть получено и с помощью подхода (31), если, следя Вильямсу [278], применить этот подход непосредственно к функции Паттерсона вида [94]

$$\mathcal{W}(\mathbf{R}) = \int_{V_1} \rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (87)$$

Здесь в определение $\mathcal{W}(\mathbf{R})$ суммирование по j уже включено как внутреннее. Функция $\mathcal{W}(\mathbf{R})$ является аналогом (46) и описывает кроме того эффект зарядового перекрытия [97]. Локальные распределения $\rho_1(\mathbf{r})$ и $\rho_2(\mathbf{r})$ соответствуют $\rho_c(\mathbf{r})$ при условиях (34), но могут различаться между собой [106]. Последнее следует из универсальности объемного потенциального поля $U_b(\mathbf{r})$, сопряженного с $\rho_c(\mathbf{r})$, и сохраняется в общем случае (86) [9, 249], где $U_b(\mathbf{r})$ задается также формулой (53). Как пример использования \mathcal{E}_b отметим оптимизацию конфигураций в ячейке Борна, подтверждающую энергетическую предпочтительность ОЦК-решетки для электронных распределений [175].

4.1. Энергии кулоновского и дипольного взаимодействий

Функционал энергии в расчете на элементарную ячейку можно конструировать исходя непосредственно из первых принципов, в рамках которых учитывается парный характер кулоновского взаимодействия разнесенных зарядов. При этом неизбежно рассмотрение прямого суммирования. С учетом (39) и (55) такой функционал приобретает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \lim_{\mathcal{I} \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \sum'_{i \in \mathcal{I}} \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \mathcal{E}_b + \left\{ \frac{2\pi|\mathbf{M}|^2}{3v} \right\}_{\text{cubic}}, \end{aligned} \quad (88)$$

где \mathbf{M} — вектор дипольного момента элементарной ячейки, который описывается первым из соотношений (36); \mathcal{I} — напоминающая \mathcal{P} в (44) ограниченная область точек решетки Браве; предельный переход в первом соотношении, распространяющий \mathcal{I} на всю бесконечную решетку, обусловлен предположением о полном нарушении условий (37) [36, 126, 150, 279]. При переходе ко второму выражению в (88) используется соотношение (55) с поверхностным членом в форме (35). В результате подстановки его в первое выражение (88) вклад $U_b(\mathbf{r})$ приводит к выделению объемной величины (86), а разложение экспонент в остатке по \mathbf{h} с учетом (36) и последующего сферического усреднения \mathbf{h} дает указанный второй член [126, 134]. Такая форма члена с \mathbf{M} , соответствующая сферическому суммированию (с изотропным ϵ), неявно предполагает кубичность структуры и справедлива также при суммировании по кубическим оболочкам, но изменяется при других формах поверхности [279, 280]. Подчеркнем, что энергетический вклад поверхности в объемную энергию возникает как следствие эффекта нулевой фурье-гармоники потенциала в объеме, что ясно из процедуры вывода (88). Смысл этой связи также очевиден, поскольку при $\mathbf{M} \neq 0$ предел $\mathbf{h} \rightarrow 0$ в (29) порождает помимо U_0 также градиентный член с полем \mathbf{E} , который исключается из трансляционно-инвариантного решения [150, 281].

Если размер области V распределения $\rho(\mathbf{r})$ в (34) и (36) устремить к нулю, то первое соотношение (88) при разложении знаменателя по мультиполям будет описывать удельную энергию взаимодействия точечных мультиполей. При этом для взаимодействия высших мультиполей, начиная с квадруполь-квадрупольного, не существует проблем с пределом сумм [53, 73, 74, 127, 170], хотя обращение к импульсным представлениям [62, 278] и здесь может быть полезно для оптимизации скорости сходимости. Соответствующее ускорение сходимости, естественно, достигается и при непосредственном использовании преобразований тета-функций при разбиении области интегрирования в интегральном представлении степенных знаменателей [88, 282, 283].

Однако в случае чисто дипольной системы второе соотношение (88) сохраняет силу, так что объемная энергия дипольного взаимодействия параллельных диполей имеет вид

$$\mathcal{E}_b = \mathcal{E}_{Md}^O - \frac{1}{2} \mathbf{ML}^O(\mathbf{M}), \quad (89)$$

где

$$\mathcal{E}_{Md}^O = -\frac{1}{2} \sum'_{\{i\}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_i) M_\mu M_\nu, \quad (90)$$

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_i) = \nabla_\mu^i \nabla_\nu^i \frac{1}{|\mathbf{R}_i|} = \frac{3R_{i\mu}R_{i\nu}}{|\mathbf{R}_i|^5} - \frac{\delta_{\mu\nu}}{|\mathbf{R}_i|^3}, \quad (91)$$

$$L_\mu^O(\mathbf{M}) = \mathcal{L}_{\mu\nu}^O M_\nu \Rightarrow \begin{cases} \left\{ \frac{4\pi(\mathbf{M}\mathbf{e}_\perp)e_\perp\mu}{v} \right\}_{\text{slab}} \\ \left\{ \frac{4\pi M_\mu}{3v} \right\}_{\text{sphere}} \end{cases}. \quad (92)$$

Здесь штрих у знака суммы в (90) вновь обозначает исключение несущественного для проблемы решеточного суммирования вклада $\mathbf{R}_i = 0$, т.е. энергии самодействия (в расчете на элементарную ячейку), которая расходится в пределе точечных диполей, но остается

конечной при их размазке [44, 284]. Первое равенство (91), выраженное через операторы градиента ∇^i , действующего на \mathbf{R}_i , определяет связь дипольных сумм с кулоновскими [126, 127, 186, 269, 285–289], лежащую в основе соответствия между (89) и (88). Величина $\mathbf{L}^\circ(\mathbf{M})$ описывает поле Лоренца [290] с тензором $\mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ$ [52, 281, 291–293], так что связанный с ним вклад в (89) является топологическим дополнением к прямой сумме $\mathcal{E}_{\text{Md}}^\circ$ (эта связь отмечена верхним индексом в виде кружка), обеспечивая инвариантность \mathcal{E}_b при сколь угодно экстравагантном выборе конечного множества точек суммирования $\{i\}$ в $\mathcal{E}_{\text{Md}}^\circ$. Если суммарный объем элементарных ячеек, соответствующих множеству $\{i\}$, представляет собой односвязную область, ограниченную кусочно-гладкой поверхностью, то поле Лоренца приобретает свой классический смысл поверхностной имитации вклада регулярно расположенных прочих диполей [42]. Это обстоятельство имеет непосредственное отношение к формализму суперячеек с периодическими граничными условиями [134, 179, 294], где учет поля Лоренца исключает переоценку корреляционного эффекта [186, 295]. Подчеркнем, что коэффициенты $1/2$ в (89) и (90) имеют общую природу [50, 286, 296–298].

Случай сферического суммирования по кубической решетке приводит к указанному в (92) результату в естественном согласии с (88). При этом, как отметил сам Лоренц [42, 299], прямая сумма $\mathcal{E}_{\text{Md}}^\circ$ с параллельными диполями при сферическом суммировании обращается в нуль [138, 296, 297, 300–303], так что удельная объемная энергия определяется только вкладом поля Лоренца [47]:

$$\mathcal{E}_b = -\frac{\mathbf{M}\mathbf{L}^{\text{sphere}}(\mathbf{M})}{2} = -\frac{2\pi|\mathbf{M}|^2}{3v}. \quad (93)$$

Корнфельд [304] получил этот результат численно, непосредственно вычисляя \mathcal{E}_b с помощью распространенного им на дипольные суммы метода Эвальда [301], причем ввиду сложности возникающих выражений коэффициент $2\pi/3$ был представлен лишь пятью десятичными знаками. В данном специальном случае стоит также отметить, что из инвариантности (93) относительно формы области прямого суммирования и обращения $\mathcal{E}_{\text{Md}}^{\text{cubic}}$ в нуль при суммировании по кубическим оболочкам следует равенство полей Лоренца при сферическом и кубическом суммировании [297]. Другими словами, способ прямого суммирования однозначно определяет поле Лоренца, тогда как при постановке обратной задачи [301] такая однозначность соответствия отсутствует.

Нетривиальный топологический характер полученного результата становится очевидным, если формулу (89) переписать в обобщенном виде как

$$\mathcal{E}_b = -\frac{1}{2} \mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}} M_\mu M_\nu = -\frac{1}{2} (\mathcal{K}_{\mu\nu}^\circ + \mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ) M_\mu M_\nu, \quad (94)$$

где смысл и вид тензора прямой суммы $\mathcal{K}_{\mu\nu}^\circ$ следуют непосредственно из (90). Из свойства локального дипольного тензора $D_{\mu\mu}(\mathbf{R}_i) = 0$ и конечности суммы по i , определяющей $\mathcal{K}_{\mu\nu}^\circ$, вытекает, что $\mathcal{K}_{\mu\mu}^\circ = 0$ [286]. С другой стороны, компоненты тензора $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$ являются структурными параметрами, не зависящими от границ. При этом из (94) получаем

$$\mathcal{D}_{\mu\mu}^{\text{dip}} = \mathcal{L}_{\mu\mu}^\circ = T_{\text{struc}} = \frac{4\pi}{v}, \quad (95)$$

т.е. след тензора Лоренца также оказывается не зависящим от формы границы и определяется лишь структурой решетки [291]. Очевидное в частном случае ромбических решеток [291, 292] соотношение (95) сохраняется и в общем случае, по крайней мере, для любой односвязной области суммирования, соглашаясь, естественно, с результатами (92) и (93). Таким образом, ненулевое значение T_{struc} нарушает тензорную специфику локальных характеристик $D_{\mu\mu}(\mathbf{R}_i)$ при переходе к трансляционно-инвариантному решению $\mathcal{D}_{\mu\mu}^{\text{dip}}$.

Отметим, что такая структурная особенность свойственна именно ядру $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$, симметрия которого отражает воздействие регулярно расположенных диполей при трансляционно-инвариантном замыкании пространства на ту же дипольную конструкцию вдали от границы такого замыкания. В этой связи интересно указать, что совершенно иной результат возникает при расчете градиента электрического поля, который описывается ядром $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{EFG}}$, формально аналогичным $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$ [272, 273, 275]. При условии внутреннего суммирования по зарядам элементарной ячейки решеточной сумма, определяющая этот градиент, оказывается абсолютно сходящейся и не содержит какого-либо топологического вклада, который соответствовал бы полю Лоренца [243]².

Решение (93) допускает еще одну, хотя, возможно, и частную трактовку, отражающую внутреннюю симметрию $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$, а также связь поля Лоренца со свойством однородности пространства. Для этого следует буквально на шаг развить концепцию Гриффита [284], заключающуюся в том, что результат дипольного суммирования не изменяется при размазке заряда, формирующего локальный диполь, по окружающей этот диполь малой сфере с радиусом r_0 , которая не пересекается со сферами соседей. Тогда энергия взаимодействия диполя с собственным полем $\mathbf{E}_{\text{self}}(\mathbf{r})$ принимает вид

$$\mathcal{E}_{\text{self}} = \frac{1}{8\pi} \int |\mathbf{E}_{\text{self}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \frac{|\mathbf{M}|^2}{2r_0^3} \Rightarrow \frac{2\pi|\mathbf{M}|^2}{3v}. \quad (96)$$

Последняя трансформация в (96) вводит, однако, сферу с объемом элементарной ячейки: $4\pi r_0^3/3 = v$, так что $\mathcal{E}_{\text{self}}$ приобретает эффективный смысл, не связанный с собственно кристаллическим порядком. Это, в свою очередь, обуславливает интерес к бесструктурному описанию

² Этот результат для $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{EFG}}$ обстоятельно обсуждается в недавно подготовленной работе [354]. Там же более подробно исследуется внутренняя связь, существующая между средним потенциалом (38) и удельной энергией (88), которые в разделах 2.3 и 4.1 выводились на основе общего разложения (35) по формально малому параметру \mathbf{h} . Как оказывается, в основе этой связи стоит тензор Лоренца $\mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ$, являющийся единственным универсальным функционалом способа суммирования по решетке. В результате, подобно тому, как топологический вклад в энергию определяется согласно (89) и (92) сверткой $\mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ$ с дипольными моментами элементарной ячейки, можно ввести топологический потенциал вида $\Phi_{\text{top}} = \mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ G_{\nu\mu}/2$, где $G_{\nu\mu}$ — квадрупольный момент, описываемый вторым соотношением (36). Добавление Φ_{top} к прямой сумме в (53) или в (55) порождает $U_b(\mathbf{r})$. Этот результат лежит в основе вывода [354] о том, что любой способ прямого суммирования по решетке оказывается сходящимся, если он приводит к ограниченным по модулю матричным элементам $\mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ$. Соответствующая процедура прямого суммирования оказывается тогда правомерной по отношению к любому распределению $\rho(\mathbf{r})$, ограниченному единственным условием (34). (Примеч. добавлено автором при корректуре.)

нию в терминах однородной поляризации $\mathbf{m} = \mathbf{M}/v$, когда полная энергия макроскопически большого сферического образца радиусом R_S , представляется формулой:

$$\mathcal{E}_S = -\frac{m_\mu m_\nu}{2} \int_{|\mathbf{r}_1|, |\mathbf{r}_2| \leq R_S} D_{\mu\nu}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (97)$$

Здесь $D_{\mu\nu}$ задается выражением (91). Подчеркнем, что интеграл (97) — несобственный, так что его значение зависит от способа интегрирования [272]. Если, следуя идею однородности и изотропности пространства, определить сферические углы \mathbf{r}_2 по отношению к \mathbf{r}_1 , тогда первоочередное интегрирование по сферическим углам \mathbf{r}_1 обращает все выражение в нуль. Это согласуется с нулевой дискретной прямой суммой в (93). Таким образом, результат (93), соответствующий комбинации (96) и (97), может рассматриваться как исключение нормированного на элементарную ячейку самодействия из удельной дипольной энергии. Вместе с тем также очевидно, что здесь речь идет об описании логарифмической сингулярности выражения (97), имея в виду, что сингулярные вклады при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow 0$ и $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow -\infty$ связаны преобразованием типа $r' = 1/r$. В духе подхода Аппеля [41] это может означать, что вычитание самодействия равносильно учету вклада вычета на бесконечности, что, однако, требует дополнительного исследования.

При описании флуктуаций в кристалле важное значение имеют также дипольные суммы с модуляцией [40, 78, 289, 305, 306]:

$$\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}(\mathbf{k}) = \sum_i' D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_i) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i), \quad (98)$$

которые задают ответственную за дисперсию фононов [45, 285] или магнонов [307–309] соответственно электростатическую либо магнитостатическую часть динамической матрицы [129, 296] и возникают также при описании фазовых переходов дипольного упорядочения [287, 310, 311]. При переходе в (98) к пределу $\mathbf{k} \rightarrow 0$ здесь вновь имеет место предельный скачок суммы к значению $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$, определяемый согласно (92) величиной $\mathcal{L}_{\mu\nu}^\circ$ [281]. Таким образом, мы снова сталкиваемся со свойством неравномерной сходимости суммы (98) по \mathbf{k} [40], аналогичным свойству (32). В результате дисперсия энергии возбуждений в пределе $\mathbf{k} \rightarrow 0$ оказывается зависящей от направления \mathbf{k} [306], а случай $\mathbf{k} = 0$ выпадает из общего спектра [307].

Что касается непосредственного расчета дипольных сумм, то здесь применяется как метод Эвальда – Корнфельда [40, 286, 289, 304, 312], так и прямое суммирование, начиная с изотропного [297]. При этом также используется разбиение сложных решеток на комбинации простых [286, 289, 292, 298], где, подобно случаю потенциалов Хунда, имеется связь между дипольными полями в различных симметричных точках элементарной ячейки [286, 298]. В связи с применением градиентного представления (90) следует, однако, иметь в виду, что операции дифференцирования и суммирования являются перестановочными лишь в области равномерной сходимости сумм [54]. Поэтому введение в описанные выше методики суммирования процедур дифференцирования [286, 289, 304] требует осторожности [40, 127, 286].

Сохраняется интерес и к классическому методу послойного суммирования Маделунга [45, 47], использо-

вание в рамках которого представлений как типа (16) [275, 288, 292, 308], так и типа (42) [285] позволяет повышать скорость сходимости возникающих сумм. Отметим, что в силу частного свойства (93) тензор $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$ иногда целиком характеризуется в литературе как фактор Лоренца, описывающий объемные свойства кристаллов, не зависящие от поверхностей [275, 288]. При этом верхнее равенство (92) полезно учитывать при численном расчете компонент $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}$. Так, недиагональные компоненты удобно вычислять в геометрии, в которой соответствующие оси ориентированы в плоскости стопки, если при этом третье кристаллографическое направление ортогонально данным. В этом случае отсутствие дипольного вклада, перпендикулярного стопке, ведет к отсутствию соответствующего поля Лоренца [288, 308]. С другой стороны, при расчете каждой из диагональных компонент $\mathcal{D}_{\mu\nu}^{\text{dip}}(0)$ полезно использовать цилиндрическую геометрию, когда толщина стопки слоев с нормалью вдоль исследуемой компоненты стремится к бесконечности быстрее, чем поперечные размеры этих слоев. Соответствующее поле Лоренца тогда вновь обращается в нуль, и результат сводится к прямой сумме [288, 293].

4.2. Термодинамический предел

Разумно предполагать, что конфигурации основного состояния и связанные с ними квазичастичные возбуждения описывают существенно объемные свойства кристаллов [129, 180]. Такие представления классической объемной термодинамики, не зависящей от границ, возникают естественно, когда решеточные суммы, определяющие динамическую матрицу, сходятся абсолютно и равномерно [313]. Существование определенного термодинамического предела при стремлении размеров системы к бесконечности следует при этом из аддитивности свободной энергии как функции объема [284].

Дипольное взаимодействие разрушает эти представления, порождая зависимость термодинамического предела однородно поляризованных сред от предельной формы границы [314], не взирая на природу диполей [286, 315, 316], которая может быть как магнитной [296], так и электрической, когда диполи возникают в результате особенностей определения элементарной ячейки. Вклад диполей, индуцированных внешним или внутренними кристаллическими полями, проявляется наряду с постоянной дипольной составляющей [52, 305, 317]. Включение в рассмотрение внешнего поля \mathbf{E}_{ext} , порожденного сторонними источниками, особенно принципиально, так как при этом явно подразумевается существование реальных границ дипольной системы. Внутреннее локальное поле, действующее на отдельный диполь, параллельный прочим, представляется тогда в виде [275, 286, 296, 298, 301, 305, 310]

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_m + \mathbf{E}_{\text{dip}}, \quad \mathbf{E}_m = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \mathbf{E}_D^S, \quad (99)$$

$$\mathbf{E}_{\text{dip}} = -\frac{\partial \mathcal{E}_b}{\partial \mathbf{M}} = \mathbf{E}_{\text{Md}}^\circ + \mathbf{L}^\circ(\mathbf{M}) \Rightarrow \frac{4\pi}{3} \mathbf{m}, \quad (100)$$

где поле \mathbf{E}_{dip} структурировано согласно (89) и в симметричном случае (93) сводится к классическому выражению через среднюю поляризацию $\mathbf{m} = \mathbf{M}/v$ [129, 186, 310]. Внешнее поле \mathbf{E}_{ext} предполагается однородным. Формула для макроскопического поля \mathbf{E}_m в образце включает в себя деполяризующее поле \mathbf{E}_D^S , порожденное

последним членом (88) в случае реальной поверхности S . В отличие от поля \mathbf{E}_{dip} , которое без потери общности может рассчитываться в центре области суммирования, \mathbf{E}_D^S зависит от координат \mathbf{R}_i точки наблюдения по отношению к границе, так что информативным в (99) оказывается лишь усредненное по узлам \mathbf{R}_i значение $\bar{\mathbf{E}}_D^S$ [318]. Исключение составляют эллипсоидальные границы [296, 301, 318, 319], когда поле $\mathbf{E}_D^{\text{ell}}$ однородно и задается величинами $\mathcal{L}_{\mu\nu}^{\text{ell}}$. Согласно (89) это соответствует описанию дальней части дипольной суммы интегралом. Таким образом, рассматриваемые совместно поле деполяризации и поле Лоренца описывают вклады внешней и внутренней границ области этого интегрирования [286, 296, 301]. Зависимость тензора $\mathcal{L}_{\mu\nu}^{\text{ell}}$ от формы однородно поляризованного эллипсоида с осями a_1, a_2 и a_3 определяется его собственными значениями [286, 319, 320]

$$\mathcal{L}_j = \frac{2\pi a_1 a_2 a_3}{v} \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a_j^2 + \lambda)\sqrt{(a_1^2 + \lambda)(a_2^2 + \lambda)(a_3^2 + \lambda)}} \quad (101)$$

и подробно затабулирована [320, 321]. Сумма $\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3$ естественно согласуется с последним равенством (95) [275], а предельные формы \mathcal{L}_j [301] следуют из (101), приводя, в частности, к соотношениям (92) при $a_1 \rightarrow \infty, a_2 \rightarrow \infty$ или $a_1 = a_2 = a_3$ соответственно.

Существенно, что термодинамическое описание эллипсоидального образца уже не претендует на строгую однозначность объемного решения, а лишь имитирует его возможную однородность. При этом термодинамические функции, выраженные в зависимости от \mathbf{E}_m , не содержат явно эффекта формы. Это свойство, полученное для восприимчивости в рамках высокотемпературных разложений [322], а также в сферической модели [305] оказывается достаточно общим для свободной энергии как в классическом, так и в квантовом случаях [323, 324]. Переход с помощью термодинамических тождеств [323, 324] к полю \mathbf{E}_{ext} как контролируемому внешнему полевому параметру [296] восстанавливает эффект формы в термодинамических производных. Зависимость \mathbf{E}_D^S от однородной поляризации, термодинамически сопряженной \mathbf{E}_m , предполагает при этом дополнительное самосогласование [52, 310].

Описание непосредственно в терминах \mathbf{E}_{loc} , без выделения \mathbf{E}_m , также правомерно для исключения эффекта формы, что подчеркивает типичность деполяризации в комбинации с полем Лоренца в \mathbf{E}_{loc} [323]. Эта особенность сохраняется и при $\mathbf{E}_{\text{ext}} = 0$, когда формализм эффективных полей теряет свою универсальность ввиду неравномерной сходимости лежащих в его основе термодинамических разложений [323].

В связи с проявившейся неоднозначностью термодинамического описания в зависимости от формы образца [126, 134, 150, 279, 280, 286, 302, 314, 318] является принципиальным замечание Гриффита [284] о том, что понятие термодинамического предела определено только для абсолютно равновесной объемной конфигурации, что не исключает возможности метастабильных состояний, но характеризует энергию равновесного состояния как нижний предел допустимых значений энергии термодинамической системы [44, 47]. По сути, речь идет об устранении эффекта деполяризации, связанного с проигрышем в объемной энергии, в процессе

релаксации поверхности ограниченной термодинамической системой к равновесию [295, 310]. Для кулоновских систем это означает, что равновесная поверхность в общем случае не сводится к модельному обрыву объемной структуры вдоль некоторой плоскости, а характеризуется некоторыми "дробными" зарядами, порождаемыми условием минимизации энергии в объеме [47, 280, 325]. Другими словами, подразумевается переход к объемному суммированию по неполяризованным элементарным ячейкам, исключающим эффект деполяризации. Зарядовая перестройка поверхности неизбежна, когда структура исходной поверхности входит в противоречие с данным объемным требованием [326]. Таким образом, всегда возможно достижение термодинамического предела для реальных кристаллов произвольной формы. Как впервые отметил Лармор [327, 328], находящиеся в равновесии диэлектрики не обнаруживают каких-либо однородных объемных дипольных свойств, так что эффект деполяризации в них также отсутствует [285, 297].

Следует все же отметить, что кулоновская подстройка поверхностной конфигурации происходит в металлах практически мгновенно [49, 319, 328, 329], тогда как в диэлектриках характерные времена формирования свободной равновесной поверхности могут быть достаточно велики [330], для того чтобы успевал включиться альтернативный, уменьшающий объемную неравновесность механизм спонтанной доменизации кристалла, хотя природа этого явления иная и связана с подавлением энергии поля, индуцированного диполеноупорядоченным кристаллом за его пределами [328, 330–332]. В этой связи интересен случай интерфейса, который выполняет ту же функцию подстраиваемой поверхности, приводя, в частности, к мгновенной релаксации на границе кристалла с жидким электролитом. Очевидно отличие такой подстройки в направлениях, перпендикулярных к элементам неравновесной поверхности, от флукутирующей поляризации электролита вдоль равновесной поверхности ионного кристалла [333].

Другой, сходный по смыслу с предыдущим, практически важный случай участия внешних зарядов в уравновешивании поверхности связан со спецификой экспериментальной схемы измерения поляризационных эффектов, где образец в форме плоской пластины плотно зажимается между обкладками плоского конденсатора, которые затем закорачиваются [326, 328, 329, 332, 334, 335]. Индуцируемые на обкладках конденсатора заряды эффективно участвуют в релаксации метастабильного состояния образца с неполной собственной релаксацией поверхности, завершая ее.

Отсутствие в природе магнитных монополей существенно снижает реконструкционную способность поверхности магнитных образцов, хотя и здесь можно, в принципе, допустить наличие мощной магнитной поляризации поверхностных атомов, обусловленной влиянием со стороны объема. Тем не менее в более традиционном варианте переход к термодинамическому пределу ферромагнитных систем опирается на учет зависимости эффекта деполяризации от внешней формы кристалла, реализуясь в иглообразных образцах с осью вдоль намагниченности [296–298]. Другая возможность, связанная, как и в кулоновских системах, с двойникование [47, 284], приводит лишь к уменьшению эффекта деполяризации и имеет ограничения снизу на размеры кристаллов, поскольку для достаточно малых образцов

спонтанное разбиение на домены оказывается энергетически невыгодным [300].

Таким образом, несмотря на существенно различные способы достижения равновесия в электрических и магнитных веществах, можно утверждать, что термодинамический предел дипольных систем, по крайней мере в нулевом внешнем поле, принципиально определен и описывается удельной объемной энергией E_b , задаваемой формулами (88), (89) и (93), которые для кулоновских систем равносильны (86).

4.3. Равновесие и метастабильность

Далеко не всегда метастабильные состояния, о которых идет речь, могут быть связаны с абсолютно равновесными состояниями путем некоторого непрерывного адиабатического преобразования. Это наиболее выпукло проявляется в топологическом различии дипольных конфигураций основного состояния, возникающих во всех подобных случаях как следствие чисто дипольного взаимодействия.

Прежде всего следует отметить, что анализ упорядочения диполей в рамках теоретико-группового подхода [298] предсказывает в простых кубических решетках основное состояние с антиферроупорядочением. При этом обсуждение обычно ограничивается классической конфигурацией Зауэра [297], в которой диполи направлены вдоль некоторой оси четвертого порядка и параллельно упорядочены вдоль нее, тогда как в перпендикулярной плоскости ориентации соседних диполей противоположны. Такая конфигурация типична и для простых тетрагональных структур [289, 307, 316], однако в триклинических решетках характер антиферроупорядочения может быть более сложным [316]. Другой случай равновесного антиферроупорядочения в кристаллах с кубической симметрией характерен для диполей, упакованных в структуру алмаза [336]. Следует подчеркнуть, что, как и в случае простой кубической решетки, коллинеарная ориентация диполей в упорядоченной фазе [336] не является здесь единственно возможной. Напротив, имеет место полное сферическое вырождение по углам ориентации произвольно выбранного диполя при условии, что ориентации окружающих диполей подстроены к данному вполне определенным образом так, что средний дипольный момент элементарной ячейки равен нулю [337]. Стоит отметить, что антиферроупорядоченное основное состояние типично и для всех типов гексагональных решеток, по крайней мере, когда отношение их структурных параметров близко к соответствующим идеальным значениям [286, 292]. Важно, что во всех указанных выше случаях выигрыш в энергии антиферроупорядоченного состояния по сравнению с параллельным исключает проблемы деполяризации, связанные с термодинамическим пределом [286, 297, 316].

Но в сложных решетках Браве может складываться и другая базовая ситуация [243, 297, 298, 307, 316]. Так, для ГЦК- и ОЦК-решеток в случае объемного равновесия эффект поля Лоренца (93) доминирует, приводя к параллельному упорядочению диполей в направлении, определяемом эффектами следующего порядка малости [307]. Влияние метастабильности, связанной с деполяризацией, противодействует полю Лоренца, полностью нейтрализуя его в сферических образцах при условии, что поверхностная параллельная конфигурация диполей совпадает с объемной. Именно при таких неравновесных конфигу-

рациях поверхностных диполей эффект деполяризации максимален в случае плоской пластины с поперечной поляризацией [293]. В результате основное состояние ГЦК- и ОЦК-решеток в форме указанных пластин предсказывается антиферроупорядоченным [297]. В промежуточном случае эллипсоида вращения (сферида) с неравновесными границами изменение основного состояния от ферроупорядоченного к антиферроупорядоченному возникает при соотношении осей сферида порядка 6 [298]. Что касается равновесной объемной конфигурации в решетках с базисом, задающим расположение нескольких диполей в элементарной ячейке, то она определяется параллельной [281, 306, 338] или антиферроупорядоченной [250] конфигурацией локальных диполей в зависимости от степени близости к одной из ситуаций, указанных выше.

Зависимость энергии дипольного упорядочения от деполяризационного вклада в метастабильном состоянии оказывает естественное влияние и на критическую термодинамику упорядочения. При этом поле Лоренца, редуцированное вкладом деполяризации, играет роль молекулярного поля Вейсса [339], сохраняя свой самосогласованный характер даже на фоне короткодействующего обменного взаимодействия в магнетиках [296, 307, 310]. В результате предсказываемая в теории среднего поля температура параллельного упорядочения диполей в метастабильном состоянии зависит от формы образца [316]. Представления о фазовом переходе как точке бифуркации, в которой термодинамическое решение расщепляется, неизбежно предполагают сингулярность восприимчивости в точке фазового перехода [296, 305, 310, 311, 318]. В этой связи неожиданная возможность проявления деполяризации отмечена при ренорм-групповом анализе, когда наряду с неоднозначностью критической температуры в зависимости от формы допускается, что при фазовом переходе восприимчивость остается конечной [287].

Деликатность вопроса о возможности упорядочения под действием исключительно дипольных сил [296, 315, 318] следует из построения Онсагера [317], в рамках которого некоторый диполь \mathbf{M}_i окружается пустой сферической полостью малого объема v_s , так что действующее на \mathbf{M}_i поле $\mathbf{E}_{loc}^{(i)}$ имеет вид

$$\mathbf{E}_{loc}^{(i)} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{E}_m + \frac{8\pi(\epsilon - 1)}{3v_s(2\epsilon + 1)} \mathbf{M}_i, \quad (102)$$

где оба внешнесферных поля в правой части: $\epsilon \mathbf{E}_m$ с диэлектрической проницаемостью ϵ и поляризующее поле от \mathbf{M}_i являются решениями граничной задачи электростатики внутри данной сферы [42]. Когда все \mathbf{M}_i параллельны \mathbf{E}_m , а v_s задает объем, приходящийся на диполь ($\mathbf{M}_i/v_s = \mathbf{m}$), общее равенство $(\epsilon - 1)\mathbf{E}_m = 4\pi\mathbf{m}$ трансформирует (102) в (99) с кубическим вариантом (100) [296]. Если же провести усреднение по ориентациям \mathbf{M}_i в поле (102), то в силу очевидного отсутствия корреляций [305, 315] возникает термодинамика без фазового перехода [296, 302, 317].

Применительно к полярным жидкостям [301, 317] этот результат разумно объясняет отсутствие в них дальнего структурного порядка, следствием чего являются сильные локальные флуктуации. Действительно, сам по себе флуктуационный эффект, рассматриваемый на фоне молекулярного поля, связанного с одно-

родной поляризацией, обусловливает лишь тенденцию понижения температуры Кюри [315]. Вместе с тем отмеченная выше возможность драматического изменения упорядоченной конфигурации основного состояния даже при сохранении решеточной сингонии свидетельствует об отсутствии выделенного дипольного порядка в структурно неупорядоченных средах. Отсюда следует ограниченная применимость структурного конкретизированных решеточных моделей для описания дипольных свойств таких объектов.

Касаясь проявления дипольного взаимодействия в магнетиках, отметим, что его вклад обычно мал по сравнению с обменной энергией, так что связанные с ним особенности критического поведения проявляются лишь в узкой окрестности температуры фазового перехода [340]. Это не исключает, однако, порождаемого им эффекта анизотропии упорядочения при изотропном обмене [289, 309]. Помимо классической ситуации разбавленных магнетиков [296] к случаям низкотемпературных упорядочений дипольной природы относится, например, ферромагнетизм LiTbF_4 ($T_c = 2,86$ К), в котором дипольное взаимодействие превосходит обменную энергию [306]. Заметный вклад дипольной энергии характерен для церий-магниевого нитрата ($T_c \approx 0,019$ К). Другая возможность проявления упорядочивающего дипольного взаимодействия возникает, когда прямой обмен антиферромагнитного типа модифицируется эффектом фruстрации, как это происходит в $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T_c = 0,97$ К). Общая для двух последних случаев тенденция связана с ростом отношения величины дипольного взаимодействия к энергии обмена и соответствует переходу от антиферромагнитного порядка к ферромагнитному через промежуточную фазу слоистого антиферромагнетика [341], которая может проявляться как несоразмерная [309, 342].

Знание \mathcal{E}_b позволяет использовать термодинамическое определение удельной поверхностной энергии $\mathcal{E}_{\text{surf}}$ реальной поверхности кулоновской системы [4, 31, 56]. Такое определение наиболее просто формулируется для стопки параллельных трансляционно повторяющихся слоев:

$$\mathcal{E}_{\text{surf}} = \lim_{N_{\text{slab}} \rightarrow \infty} \left[\min_{\{g\}} \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{slab}}\{N_{\text{slab}}, g\} - N_{\text{slab}}\mathcal{E}_b}{2} \right) \right], \quad (103)$$

где $\mathcal{E}_{\text{slab}}\{N_{\text{slab}}, g\}$ — энергия столбика с сечением элементарной ячейки в плоскости слоя, пронизывающего стопку из N_{slab} слоев в поперечном направлении. Величина $\mathcal{E}_{\text{slab}}\{N_{\text{slab}}, g\}$ является функционалом не только N_{slab} , но и конфигурационных изменений $\{g\}$ в приповерхностных слоях, по которым проводится минимизация для достижения термодинамического равновесия в (103) [28, 125]. Нейтральные слои Маделунга оказываются при этом более оптимальными, нежели комбинации заряженных слоев [71]. В общем случае здесь мы сталкиваемся с типичной переопределенностью краевой задачи, когда величины \mathcal{E}_b и $U_b(\mathbf{r})$ задают решение в глубине кристалла [29, 32, 37] при нулевом значении потенциала в бесконечно удаленных от кристалла точках [125]. Возникающая в результате перестройка поверхности [125, 136] включает в себя ее релаксацию (адиабатические сдвиги ионов с учетом их поляризуемости [37, 70, 149, 343, 344]) и ее реконструкцию (изменение состава по отношению к идеальному в объеме [29, 31, 36,

190, 345]), в том числе, образование поверхностных вакансий [326]. В последнем случае возможно также проявление эффекта зарядового переноса вдоль ковалентных связей [12, 50, 346], когда обрыв части таких связей при образовании поверхности ведет к изменению на ней величин локальных зарядов [329]. В результате, начиная от глубинных слоев стопки, решение можно построить на основе (18), выделяя компоненты всех векторов, перпендикулярных поверхности (r_\perp , $R_{i\perp}$, $b_{j\perp}$, h_\perp) и переходя к интегрированию по h_\perp в пределах от $-\infty$ до ∞ [72, 345].

С другой стороны, поверхностное решение можно формировать, опираясь на нуль потенциала на бесконечности. В таких случаях, как исследование работы выхода на поверхностях разной ориентации [30, 37, 156], величина $U_b(\mathbf{r})$ не конкретизируется, и ее объемная специфика косвенно проявляется в положении уровня Ферми как точки отсчета в объеме [18, 28]. При этом эффекты релаксации и реконструкции поверхности можно сравнивать, вычисляя их независимо [347]. Однако такой подход допускает возможность неравновесности, которая становится ощутимой при расчете поверхностной энергии. Это очевидно, так как исключение или даже только ограничение процедуры оптимизации в (103) приводит к рассогласованию в значениях $\mathcal{E}_{\text{slab}}\{N_{\text{slab}}, g\}$ и \mathcal{E}_b , проявляющемуся в расходимости (103) по N_{slab} [348]. В качестве простого, но отнюдь не оправданного выхода из этого затруднительного положения было предложено заменить в (103) независимую величину \mathcal{E}_b сходным по размерной структуре параметром $\mathcal{E}_b^{\text{slab}}$, выделяемым как линейный по N_{slab} вклад в энергию стопки [37, 348–351]. То, что величины $\mathcal{E}_{\text{slab}}\{N_{\text{slab}}, g\}$, $\mathcal{E}_b^{\text{slab}}$ и $\mathcal{E}_{\text{surf}}^{\text{slab}}$ в этом случае неравновесны, следует из статистической особенности парного взаимодействия (действие равно противодействию), поскольку влияние объемных элементов на каждый поверхностный приводит к проигрышу в энергии, пропорциональному N_{slab} , обусловливая этим релаксационные тенденции на поверхности [349]. Другими словами, специфика кулоновского взаимодействия заключается еще и в том, что возможная метастабильность объемных состояний, соответствующая отклонениям от равновесного термодинамического предела, всегда равносильна неустойчивости поверхностных конфигураций. Таким образом, безусловное совпадение величин $\mathcal{E}_b^{\text{slab}}$ и \mathcal{E}_b является обязательным условием равновесия моделируемой поверхности по отношению к объему, который она ограничивает [36, 37, 125, 128, 349].

5. Заключение

Суммируя вышеизложенное, можно утверждать, что условие термодинамического равновесия является деликатной особенностью физических систем с дальнодействием. Корректный учет этой особенности делает рассмотренные методы суммирования равноценными с точки зрения конечного результата, так что выбор какого-либо из них может диктоваться только спецификой решаемой задачи и связанного с ней способа описания зарядового распределения. Так, при вычислениях блоховских электронных функций, методы, оперирующие со структурными факторами, представляются наиболее предпочтительными. С другой стороны, при рассмотрении ионных кристаллов в терминах сфериче-

ских зарядовых распределений, ограниченных ионными радиусами, заведомо более эффективно прямое суммирование. Этот подход непосредственно охватывает и описание дипольных систем, сводя его в кристаллах без границ к кулоновскому случаю исключения деполяризации ввиду топологической идентичности дипольных сумм.

Особенность трехмерных функциональных преобразований, имеющая принципиальное значение для получения истинно объемных решений, состоит в отделении зарядового суммирования по решетке Браве от суммирования по базису, что нивелирует произвол в выборе элементарной ячейки. Внутреннее суммирование по векторам базиса приобретает при этом смысл самосогласования, связывающего независимые в объеме фурье-компоненты различных зарядовых составляющих общими граничными условиями, инвариантными в случае равновесной поверхности. Тогда и только тогда энергетические вклады объема и ограничивающей его реальной поверхности статистически разделяются.

В подходе прямого суммирования, внутреннее суммирование по базису проявляется несколько иначе, поскольку лежит в основе определения локальных мультиполей, ответственных за сходимость рядов. В результате, значения возникающих сумм могут иметь отношение как к равновесным, так и к метастабильным системам. То, что для получения объемных потенциалов, не зависящих от поверхности, из прямой суммы следует вычесть среднее по ячейке значение потенциала в компактной форме Бете, можно рассматривать как удобный формальный прием, согласующий результаты прямого суммирования с равновесными объемными решениями, основанными на функциональных преобразованиях. В то же время этот результат оказывается прямым следствием периодических граничных условий в бесконечном кристалле, отличающихся от периодических граничных условий Борна–Кармана тем, что положение границ сшивки принципиально не может быть фиксированным [249], так что в этом смысле кристалл не сводится к суперячейке.

Что касается использования мультипольных разложений по локально ортогональным базисам, то основные проблемы здесь связаны с трудностями описания вблизи границ круга сходимости таких разложений. В результате при численном моделировании неизбежно приходится иметь дело с асимптотическими рядами, учет специфики которых, в конечном итоге, лежит в основе развивающихся интерполяционных методик в задачах самосогласования.

Следует подчеркнуть, что хотя настоящий обзор посвящен, главным образом, методическим вопросам исключения метастабильных состояний, как не отвечающих термодинамическому пределу в задачах с кулоновским дальнодействием, поэтапное рассмотрение таких состояний с учетом их последующей релаксации может иметь самостоятельное значение при описании пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрических свойств как проявлений полярности кристаллической структуры [352].

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность В.Л. Гинзбургу, предложившему написать эту работу. Я признателен Е.Г. Максимову за полезные замечания.

Список литературы

1. Sherman J *J. Chem. Rev.* **11** 93 (1932)
2. Waddington T C, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* Vol. 1 (Eds H J Emeléus, A G Sharpe) (New York: Academic Press, 1959) p. 157
3. Ladd M F C, Lee W H *Prog. Solid State Chem.* **1** 37 (1964)
4. Tosi M P, in *Solid State Physics* Vol. 16 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1964) p. 1
5. Baur W H *Acta Crystallogr.* **19** 909 (1965)
6. Trefry M G, Maslen E N, Spackman M A *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 19 (1987)
7. Van Genechten K A, Mortier W J, Geerlings P J. *Chem. Phys.* **86** 5063 (1987)
8. Sproul G J. *Phys. Chem.* **98** 6699 (1994)
9. Van Gool W, Piken A G *J. Mater. Sci.* **4** 95, 105 (1969)
10. Tsukada M *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** 1183 (1980)
11. Wang J C *J. Chem. Phys.* **73** 5786 (1980)
12. Satoh M, Taki T *Phys. Rev. B* **23** 6711, 6732 (1981)
13. Spackman M A, Stewart R F, in *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials* (Eds P Politzer, D G Truhlar) (New York: Plenum Press, 1981) p. 407
14. Kondo J, Asai Y, Nagai S *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 4334 (1988)
15. Cole R J, Weightman P *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 5609 (1997)
16. Fuchs K *Proc. R. Soc. London Ser. A* **151** 585 (1935)
17. Callaway J, Glasser M L *Phys. Rev.* **112** 73 (1958)
18. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
19. Rudge W E *Phys. Rev.* **181** 1020, 1024 (1969)
20. Harris F E, in *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives* Vol. 1 (Eds H Eyring, D Henderson) (New York: Academic Press, 1975) p. 147
21. Dovesi R et al. *Phys. Rev. B* **28** 5781 (1983)
22. Ángyán J G, Silvi B *J. Chem. Phys.* **86** 6957 (1987)
23. Ihm J *Rep. Prog. Phys.* **51** 105 (1988)
24. Alatalo M, Weinert M, Watson R E *Phys. Rev. B* **60** 7680 (1999)
25. Herzfeld C M, Meijer P H E, in *Solid State Physics* Vol. 12 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1961) p. 1
26. Hutchings M T, in *Solid State Physics* Vol. 16 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1964) p. 227
27. Faulkner J S, Wang Y, Stocks G M *Phys. Rev. B* **55** 7492 (1997)
28. Levine J D, Mark P *Phys. Rev.* **144** 751 (1966)
29. Nosker R W, Mark P, Levine J D *Surf. Sci.* **19** 291 (1970)
30. Lang N D, Kohn W *Phys. Rev. B* **3** 1215 (1971)
31. Tasker P W *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 4977 (1979)
32. Lee W W, Choi S-i *J. Chem. Phys.* **72** 6164 (1980)
33. Heyes D M, van Swol F *J. Chem. Phys.* **75** 5051 (1981)
34. Watson R E et al. *Solid State Commun.* **41** 151 (1982)
35. Becker P, Coppens P *Acta Crystallogr. A* **46** 254 (1990)
36. Wolf D *Phys. Rev. Lett.* **68** 3315 (1992)
37. Kokko K et al. *Phys. Rev. B* **52** 1536 (1995)
38. Plihal M, Langreth D C *Phys. Rev. B* **58** 2191 (1998)
39. 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
40. Cohen M H, Keffer F *Phys. Rev.* **99** 1128 (1955); *Phys. Rev. B* **10** 787 (1974)
41. Appell P *Acta Math.* **IV** 313 (1884); **VIII** 265 (1886)
42. Джексон Дж *Классическая электродинамика* (М.: Мир, 1965)
43. Oh Y et al. *Phys. Rev. B* **46** 4495 (1992)
44. Fisher M E, Ruelle D *J. Math. Phys.* **7** 260 (1966)
45. Born M, Bormann E *Ann. Phys. (Leipzig)* **62** 218 (1920)
46. Wasastjerna J A *Soc. Sci. Fennica, Comment. Phys.-Math.* **8** (21) 1 (1936)
47. Onsager L *J. Phys. Chem.* **43** 189 (1939)
48. Bradburn M *Proc. Camb. Philos. Soc.* **39** 113 (1943)
49. Devonshire A F *Philos. Mag.* **40** 1040 (1949)
50. Dick B G (Jr), Overhauser A W *Phys. Rev.* **112** 90 (1958)
51. Tripathy S K, Hopfinger A J, Taylor P L *J. Phys. Chem.* **85** 1371 (1981)
52. Frech R *Phys. Rev. B* **32** 6832 (1985)
53. Epstein P *Math. Ann.* **56** 615 (1903)
54. Уиттекер Э Т, Ватсон Дж Н *Курс современного анализа* Ч. 1, 2 (М.: Физматгиз, 1962, 1963)

55. Madelung E *Phys. Z.* **19** 524 (1918)
56. Emersleben O *Z. Phys. Chem.* **204** 43 (1955)
57. Янке Е, Эмде Ф, Лёш Ф *Специальные функции* (М.: Наука, 1964)
58. Benson G C *Can. J. Phys.* **34** 888 (1956)
59. Sholl C A *Proc. Phys. Soc. London* **92** 434 (1967)
60. Маделунг Э *Математический аппарат физики* (М.: Физматгиз, 1961)
61. Stein E M, Weiss G *Introduction to Fourier Analysis on Euclidean Spaces* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1971)
62. Fumi F G, Tosi M P *Phys. Rev.* **117** 1466 (1960)
63. Massidda V, Hernando J A *Physica B+C* **101** 159 (1980)
64. McNeil M B *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** 2020 (1970)
65. Brown R D, Lo B W N *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4** 263, 277 (1971)
66. Mackenzie J K *J. Chem. Phys.* **26** 1769 (1957)
67. Massidda V *Physica B+C* **114** 327 (1982)
68. Waddington T C *Trans. Faraday Soc.* **56** 305 (1960)
69. Benson G C, Van Zeggeren F *J. Chem. Phys.* **26** 1083 (1957)
70. Shuttleworth R *Proc. Phys. Soc. London Ser. A* **62** 167 (1949)
71. Van Zeggeren F, Benson G C *J. Chem. Phys.* **26** 1077 (1957)
72. Bertaut F *CR Acad. Sci.* **246** 3447 (1958)
73. Emersleben O *Phys. Z.* **24** 73, 97 (1923)
74. Jones J E, Ingham A E *Proc. R. Soc. London Ser. A* **107** 636 (1925)
75. Crandall R E, Buhler J P *J. Phys. A: Math. Gen.* **20** 5497 (1987)
76. Ewald P P *Ann. Phys. (Leipzig)* **64** 253 (1921)
77. Krazer A, Prym F *Neue Grundlagen einer Theorie der allgemeinen Thetafunctionen* (Leipzig: Teubner, 1892)
78. Dasgupta S, Sen D, Sengupta S *Pramāna — J. Phys.* **25** 597 (1985)
79. Van der Hoff B M E, Benson G C *Can. J. Phys.* **31** 1087 (1953)
80. Письменный А А *Кристаллография* **25** 383 (1980)
81. Lekner J *Physica A* **176** 485 (1991)
82. Mestechkin M M *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 157 (1997)
83. Marshall S L *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 4575 (2000); **14** 3175 (2002)
84. Rozenbaum V M *Phys. Rev. B* **53** 6240 (1996)
85. Hautot A *J. Math. Phys.* **15** 1722 (1974)
86. Miller A R *J. Phys. A: Math. Gen.* **28** 735 (1995)
87. Poisson S D J *L'École Polytech.* **12** 420 (1823)
88. Misra R D *Proc. Camb. Philos. Soc.* **36** 173 (1940)
89. Бейтман Г, Эрдейи А *Высшие трансцендентные функции. Эллиптические и автоморфные функции, функции Ламе и Матте* (М.: Наука, 1967)
90. Medeiros e Silva J, Mokross B *J. Phys. Rev. B* **21** 2972 (1980)
91. Vohra Y K, Duclos S J, Ruoff A L *J. Phys. Chem. Solids* **46** 515 (1985)
92. Dienes G J *J. Chem. Phys.* **16** 620 (1948)
93. Bethe H A *Ann. Phys. (Leipzig)* **87** 55 (1928)
94. Bertaut F *J. Phys. Radium* **13** 499 (1952)
95. Boys S F *Proc. R. Soc. London Ser. A* **200** 542 (1950)
96. McWeeny R *Acta Crystallogr.* **6** 631 (1953)
97. Birman J *Phys. Rev.* **97** 897 (1955)
98. Jones R E, Templeton D H J *J. Chem. Phys.* **25** 1062 (1956)
99. Chatterjee S, Ghosh S, Basu A N *Phys. Status Solidi B* **106** 693 (1981)
100. Fuchizaki K *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 4051 (1994)
101. Andrés J et al. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **254** 329 (1992)
102. Darden T, York D, Pedersen L *J. Chem. Phys.* **98** 10089 (1993)
103. Petersen H G *J. Chem. Phys.* **103** 3668 (1995)
104. Templeton D H J *J. Chem. Phys.* **23** 1629 (1955)
105. Weenk J W, Harwig H A *J. Phys. Chem. Solids* **36** 783 (1975)
106. Bertaut E F *J. Phys. Chem. Solids* **39** 97 (1978)
107. Herzig P *Chem. Phys. Lett.* **68** 207 (1979)
108. Heyes D M *J. Chem. Phys.* **74** 1924 (1981)
109. Crandall R E, Delord J F *J. Phys. A: Math. Gen.* **20** 2279 (1987)
110. Johnson Q C, Templeton D H J *J. Chem. Phys.* **34** 2004 (1961)
111. Lombardi E, Jansen L *Phys. Rev.* **151** 694 (1966)
112. Su Z, Coppens P *Acta Crystallogr. A* **51** 27 (1995)
113. Jenkins H D B, Waddington T C *J. Chem. Phys.* **56** 5323 (1972)
114. Jenkins H D B *Mol. Phys.* **30** 1843 (1975)
115. Grzybowski A, Gwózdz E, Bródka A *Phys. Rev. B* **61** 6706 (2000)
116. Argyriou D N, Howard C J *Aust. J. Phys.* **45** 239 (1992)
117. Холопов Е В *Журн. структ. химии* **43** 600 (2002); Kholopov E V cond-mat/0208248
118. Nijboer B R A, De Wette F W *Physica* **23** 309 (1957)
119. Leung C H, Song K S *Physica B+C* **114** 323 (1982)
120. Sugiyama A *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** 1624 (1984)
121. Kozarzewski B *Phys. Status Solidi B* **129** 459 (1985)
122. Wheeler D R, Newman J *Chem. Phys. Lett.* **366** 537 (2002)
123. O'Keeffe M, Spence J C H *Acta Crystallogr. A* **50** 33 (1994)
124. Placzek G, Nijboer B R A, Van Hove L *Phys. Rev.* **82** 392 (1951)
125. Ewald P P, Juretschke H, in *Structure and Properties of Solid Surfaces* (Eds R Gomer, C S Smith) (Chicago: Univ. of Chicago Press, 1953, 1955) p. 82 (и сопутствующая дискуссия)
126. De Leeuw S W, Perram J W, Smith E R *Proc. R. Soc. London Ser. A* **373** 27 (1980)
127. Campbell E S *J. Phys. Chem. Solids* **24** 197 (1963)
128. Morgan J van W *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** 1181 (1977)
129. Борн М, Хуанг К *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: ИЛ, 1958)
130. Ihm J, Cohen M L *Phys. Rev. B* **21** 3754 (1980)
131. Kleinman L *Phys. Rev. B* **24** 7412 (1981)
132. Restori R *Chem. Phys.* **143** 57 (1990)
133. Bagno P, Doná dalle Rose L F, Toigo F *Adv. Phys.* **40** 685 (1991)
134. Makov G, Payne M C *Phys. Rev. B* **51** 4014 (1995)
135. Hall G L *Phys. Rev. B* **19** 3921 (1979)
136. von Laue M Z *Kristallogr.* **103** 54 (1940)
137. Evjen H M *Phys. Rev.* **39** 675 (1932)
138. Coogan C K *Aust. J. Chem.* **20** 2551 (1967)
139. Calara J V, Miller J D J *J. Chem. Phys.* **65** 843 (1976)
140. Birman J L *J. Phys. Chem. Solids* **6** 65 (1958)
141. Frenkel J *Z. Phys.* **59** 649 (1930)
142. Euwema R N, Surratt G T *J. Phys. Chem. Solids* **36** 67 (1975)
143. Coldwell-Horsfall R A, Maradudin A A *J. Math. Phys.* **1** 395 (1960)
144. Hall G L *Phys. Rev. B* **24** 7415 (1981)
145. Kleinman L *Phys. Rev. B* **3** 3083 (1971)
146. Picard E *CR Acad. Sci.* **90** 601 (1880)
147. Redlack A, Grindlay J *Can. J. Phys.* **50** 2815 (1972)
148. Smith P E, Pettitt B M *Comput. Phys. Commun.* **91** 339 (1995)
149. de Wette F W *Phys. Rev. B* **21** 3751 (1980)
150. Deem M W, Newsam J M, Sinha S K *J. Phys. Chem.* **94** 8356 (1990)
151. Rivière J C, in *Solid State Surface Science* Vol. 1 (Ed. M Green) (New York: M. Dekker, 1969) p. 179
152. Tull V F G *Proc. R. Soc. London Ser. A* **206** 232 (1951)
153. Wigner E *Trans. Faraday Soc.* **34** 678 (1938)
154. Care C M, March N H *Adv. Phys.* **24** 101 (1975)
155. Aguilera-Navarro V C, Baker G A (Jr), de Llano M *Phys. Rev. B* **32** 4502 (1985)
156. Russier V, Badiali J P *Phys. Rev. B* **39** 13193 (1989)
157. Hartford J, Hansen L B, Lundqvist B I *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 7379 (1996)
158. Shore H B, Rose J H *Phys. Rev. B* **59** 10485 (1999)
159. Wigner E *Phys. Rev.* **46** 1002 (1934)
160. Wyckoff R W G *Crystal Structures* Vol. 1, 2nd ed. (New York: Interscience Publ., 1963)
161. Carr W J (Jr) *Phys. Rev.* **122** 1437 (1961)
162. Foldy L L *Phys. Rev. B* **17** 4889 (1978)
163. de Wette F W *Phys. Rev.* **135** A287 (1964)
164. Hall G L, Rice T R *Phys. Rev. B* **21** 3757 (1980)
165. Hall G L *Phys. Rev. B* **24** 2881 (1981)
166. Redlack A, Grindlay J J *J. Phys. Chem. Solids* **36** 73 (1975)
167. Harris F E, Monkhorst H J *Chem. Phys. Lett.* **4** 181 (1969); *Phys. Rev. B* **2** 4400 (1970)
168. Reining L, Del Sole R *Phys. Status Solidi B* **162** K37 (1990)
169. Hund F Z. *Phys.* **94** 11 (1935)
170. Kihara T, Koba S *J. Phys. Soc. Jpn.* **7** 348 (1952)
171. Mohazzabi P, Behroozi F *Phys. Status Solidi B* **144** 459 (1987)
172. Kukhtin V V, Shramko O V *Phys. Lett. A* **156** 257 (1991)
173. Born M Z. *Phys.* **7** 124 (1921)
174. Chelikowsky J R, Burdett J K *Phys. Rev. Lett.* **56** 961 (1986)
175. Hunt A, Pollak M *Philos. Mag. B* **53** 353 (1986)
176. Natoli V, Martin R M, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **70** 1952 (1993)
177. Wolverton C, Zunger A *Phys. Rev. B* **51** 6876 (1995)
178. Leslie M, Gillian N J *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 973 (1985)
179. Schultz P A *Phys. Rev. B* **60** 1551 (1999)
180. Займан Дж *Электроны и фононы: теория явлений переноса в твердых телах* (М.: ИЛ, 1962)

181. Born M, von Kármán Th *Phys. Z.* **13** 297 (1912)
182. Naor P Z. *Kristallogr.* **110** 112 (1958)
183. Jain A K, Verma M P *Phys. Status Solidi B* **102** 705 (1980)
184. Штрайтвольф Г *Теория групп в физике твердого тела* (М.: Мир, 1971)
185. Brush S G, Sahlin H L, Teller E *J. Chem. Phys.* **45** 2102 (1966)
186. Jansoone V M *Chem. Phys.* **3** 78 (1974)
187. Barandiarán Z, Seijo L, Pueyo L *J. Solid State Chem.* **55** 236 (1984)
188. He Xianguang, Huang Meichun, Lin Hong *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 5977 (1992)
189. Stefanovich E V, Truong T N *J. Phys. Chem. B* **102** 3018 (1998)
190. Kummer J T, Yao Y F Y *Can. J. Chem.* **45** 421 (1967)
191. Mark P *J. Phys. Chem. Solids* **29** 689 (1968)
192. Nafari N, Awin A M *Phys. Status Solidi A* **104** K21 (1987)
193. Sakamoto Y, Takahashi U *J. Chem. Phys.* **30** 337 (1959)
194. Gupta K C, Agrawal R M, Rathore R P S *Phys. Status Solidi B* **118** 399 (1983)
195. Sakamoto Y *J. Chem. Phys.* **28** 164 (1958)
196. Metropolis N et al. *J. Chem. Phys.* **21** 1087 (1953)
197. Barker A A *Aust. J. Phys.* **18** 119 (1965)
198. Sangster M J L, Dixon M *Adv. Phys.* **25** 247 (1976)
199. Slattery W L, Doolen G D, DeWitt H E *Phys. Rev. A* **21** 2087 (1980)
200. Danese G et al. *Comput. Phys. Commun.* **108** 211 (1998)
201. Woodcock L V, Singer K *Trans. Faraday Soc.* **67** 12 (1971)
202. Maass P et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 52 (1991)
203. Clarke J H R, Smith W, Woodcock L V *J. Chem. Phys.* **84** 2290 (1986)
204. Chadi D J, Cohen M L *Phys. Rev. B* **8** 5747 (1973); Chadi D J *Phys. Rev. B* **16** 1746 (1977)
205. Monkhorst H J, Pack J D *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976); Pack J D, Monkhorst H J *Phys. Rev. B* **16** 1748 (1977)
206. Cooley J W, Tukey J W *Math. Comput.* **19** 297 (1965)
207. Alder B J, Wainwright T W *J. Chem. Phys.* **31** 459 (1959)
208. Essmann U et al. *J. Chem. Phys.* **103** 8577 (1995)
209. Kawata M, Mikami M *Chem. Phys. Lett.* **313** 261 (1999); **317** 515 (2000)
210. Perram J W, Petersen H G, De Leeuw S W *Mol. Phys.* **65** 875 (1988)
211. Hummer G *Chem. Phys. Lett.* **235** 297 (1995)
212. Hockney R W, Goel S P, Eastwood J W *Chem. Phys. Lett.* **21** 589 (1973)
213. Luty B A, Tironi I G, van Gunsteren W F *J. Chem. Phys.* **103** 3014 (1995)
214. Pollock E L, Glosli J *Comput. Phys. Commun.* **95** 93 (1996)
215. Toukmaji A Y, Board J A (Jr) *Comput. Phys. Commun.* **95** 73 (1996)
216. Payne M C et al. *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045 (1992)
217. Roy S K *Can. J. Phys.* **32** 509 (1954)
218. Højendahl K *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-Fys. Medd.* **16** (2) 133 (1938)
219. Gurney I D C *Phys. Rev.* **90** 317 (1953)
220. Chaba A N, Pathria R K *J. Phys. A: Math. Gen.* **9** 1411, 1801 (1976)
221. Weinert M J. *Math. Phys.* **22** 2433 (1981)
222. Taylor K F J. *Comput. Chem.* **8** 291 (1987)
223. Grønbech-Jensen N, Hummer G, Beardmore K M *Mol. Phys.* **92** 941 (1997)
224. Thompson C J, Matsubara T *Prog. Theor. Phys.* **86** 1191 (1991)
225. Zeiner P, Dirl R, Davies B L *Phys. Rev. B* **58** 7681 (1998)
226. Blount E I, in *Solid State Physics* Vol. 13 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1962) p. 305
227. King-Smith R D, Vanderbilt D *Phys. Rev. B* **47** 1651 (1993)
228. Olszewski S, Dubejko M *J. Chem. Phys.* **48** 5576 (1968)
229. Gordon R G, Kim Y S *J. Chem. Phys.* **56** 3122 (1972)
230. Su Z, Coppens P *Acta Crystallogr. A* **48** 188 (1992)
231. Pendás A M, Costales A, Luaña V *J. Phys. Chem. B* **102** 6937 (1998)
232. Dahl J P *J. Phys. Chem. Solids* **26** 33 (1965)
233. Hajj F Y *J. Chem. Phys.* **56** 891 (1972)
234. Fisenko I G, Kholopov E V *Phys. Status Solidi B* **173** 515 (1992)
235. Bell D G *Rev. Mod. Phys.* **26** 311 (1954)
236. Martin R M, Ortiz G *Phys. Rev. B* **56** 1124 (1997)
237. Frank F C *Philos. Mag. Ser. VII* **41** 1287 (1950)
238. Wigner E P, Seitz F, in *Solid State Physics* Vol. 1 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1955) p. 97
239. Hajj F Y *J. Chem. Phys.* **70** 4369 (1979)
240. Coker H J. *Phys. Chem.* **87** 2512 (1983)
241. Boeyens J C A, Gafner G *Acta Crystallogr. A* **25** 411 (1969)
242. Borwein D, Borwein J M, Taylor K F J. *Math. Phys.* **26** 2999 (1985)
243. Kholopov E V, Preprint No. 2001-02 (Novosibirsk: Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russ. Acad. of Sciences, 2001)
244. Bhowmick S, Roy D, Bhattacharya R *Chem. Phys. Lett.* **148** 317 (1988)
245. Sarkar B, Bhattacharyya K *Chem. Phys. Lett.* **150** 419 (1988)
246. Baker G A (Jr) *Essentials of Padé Approximants* (New York: Academic Press, 1975)
247. Sarkar B, Bhattacharyya K *Phys. Rev. B* **48** 6913 (1993)
248. Chaba A N, Pathria R K *J. Math. Phys.* **16** 1457 (1975)
249. Kholopov E V, Preprint No. 2001-01 (Novosibirsk: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russ. Acad. of Sciences, 2001); cond-mat/0203530; cond-mat/0207396
250. Steiger D, Ahlbrandt C, Glaser R *J. Phys. Chem. B* **102** 4257 (1998)
251. Gonis A, Sowa E C, Sterne P A *Phys. Rev. Lett.* **66** 2207 (1991)
252. Schadler G H *Phys. Rev. B* **45** 11314 (1992)
253. Slater J C *Phys. Rev.* **51** 846 (1937)
254. Herzog P *Theor. Chim. Acta* **67** 323 (1985)
255. Korringa J *Physica* **13** 392 (1947)
256. Kohn W, Rostoker N *Phys. Rev.* **94** 1111 (1954)
257. Hama J *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** 116 (1982)
258. Krasovskii E E, Starrost F, Schattke W *Phys. Rev. B* **59** 10504 (1999)
259. Нокс Р, Голд А *Симметрия в твердом теле* (М.: Наука, 1970)
260. Buehler R J, Hirschfelder J O *Phys. Rev.* **83** 628 (1951); **85** 149 (1952)
261. Chiu Y N *J. Math. Phys.* **5** 283 (1964)
262. Gaunt J A *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **228** 151 (1929)
263. Carlson B C, Rushbrooke G S *Proc. Camb. Philos. Soc.* **46** 626 (1950)
264. Sack R A *J. Math. Phys.* **5** 245, 252, 260 (1964)
265. Yasuda H, Yamamoto T *Prog. Theor. Phys.* **45** 1458 (1971)
266. Zhang X-G et al. *Phys. Rev. B* **49** 13383 (1994)
267. Gonis A et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 7869 (1996)
268. Vitos L, Kollár J *Phys. Rev. B* **51** 4074 (1995)
269. Kanamori J et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **10** 93 (1955)
270. Bersohn R *J. Chem. Phys.* **29** 326 (1958)
271. Simmons W W, Slichter C P *Phys. Rev.* **121** 1580 (1961)
272. De Wette F W *Phys. Rev.* **123** 103 (1961)
273. Cohen M H, Reif F, in *Solid State Physics* Vol. 5 (Eds F Seitz, D Turnbull) (New York: Academic Press, 1957) p. 321
274. Kaufmann E N, Vianden R J *Rev. Mod. Phys.* **51** 161 (1979)
275. De Wette F W, Schacher G E *Phys. Rev.* **137** A78, A92 (1965)
276. Greengard L, Rokhlin V J. *Comput. Phys.* **73** 325 (1987)
277. Board J A (Jr) et al. *Chem. Phys. Lett.* **198** 89 (1992)
278. Williams D E *Acta Crystallogr. A* **27** 452 (1971)
279. Olives J *Phys. Status Solidi B* **138** 457 (1986)
280. Smith E R *Proc. R. Soc. London Ser. A* **375** 475 (1981)
281. Massidda V *Physica B* **145** 124 (1987)
282. Born M, Misra R D *Proc. Camb. Philos. Soc.* **36** 466 (1940)
283. Born M, Bradburn M *Proc. Camb. Philos. Soc.* **39** 104 (1943)
284. Griffiths R B *Phys. Rev.* **176** 655 (1968)
285. Lucas A A *J. Chem. Phys.* **48** 3156 (1968)
286. Colpa J H P *Physica* **56** 185, 205 (1971)
287. Aharony A, Fisher M E *Phys. Rev. B* **8** 3323 (1973)
288. Purvis C K, Taylor P L *Phys. Rev. B* **26** 4547 (1982)
289. Fujiki N M, De'Bell K, Geldart D J W *Phys. Rev. B* **36** 8512 (1987)
290. Lorentz H A *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)* **9** 641 (1880)
291. Mueller H *Phys. Rev.* **50** 547 (1936)
292. Brüesch P, Lietz M *J. Phys. Chem. Solids* **31** 1137 (1970)
293. Hartman P Z. *Kristallogr.* **161** 259 (1982)
294. Wind P, Guihóry N, Malrieu J-P *Phys. Rev. B* **59** 2556 (1999)
295. Adams D J, McDonald I R *Mol. Phys.* **32** 931 (1976)
296. Van Vleck J H *J. Chem. Phys.* **5** 320 (1937)
297. Sauer J A *Phys. Rev.* **57** 142 (1940)
298. Luttinger J M, Tisza L *Phys. Rev.* **70** 954 (1946); **72** 257 (1947)
299. Лорентц Г А *Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового излучения* (Л.-М.: ОНТИ, 1934)
300. Kittel C *Rev. Mod. Phys.* **21** 541 (1949); Киттель Ч *УФН* **41** 452 (1950)
301. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* 2-е изд. (М.: Физматгиз, 1963)
302. Nijboer B R A, De Wette F W *Physica* **24** 422 (1958)

303. Shaked H *Phys. Lett. A* **50** 385 (1974)
304. Kornfeld H *Z. Phys.* **22** 27 (1924)
305. Toupin R A, Lax M *J. Chem. Phys.* **27** 458 (1957)
306. Holmes L M, Als-Nielsen J, Guggenheim H *J. Phys. Rev. B* **12** 180 (1975)
307. Cohen M H, Keffer F *Phys. Rev.* **99** 1135 (1955)
308. Benson H, Mills D L *Phys. Rev.* **178** 839 (1969)
309. Hummel M, Schwabl F, Pich C *Phys. Rev. B* **63** 094425 (2001)
310. Lax M *Phys. Rev.* **97** 629 (1955)
311. Вакс В Г, Ларкин А И, Пикин С А *ЖЭТФ* **51** 361 (1966)
312. Lo C K, Wan J T K, Yu K W *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 1315 (2001)
313. Ledermann W *Proc. R. Soc. London* **182** 362 (1944)
314. Smith E R, Perram J W *Phys. Lett. A* **50** 294 (1974)
315. Pirenne J *Helv. Phys. Acta* **22** 479 (1949)
316. Fernández J F, Alonso J *J. Phys. Rev. B* **62** 53 (2000)
317. Onsager L *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1486 (1936)
318. Hiley B J, Joyce G S *Proc. Phys. Soc. London* **85** 493 (1965)
319. Ландau Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
320. Stoner E C *Philos. Mag.* **36** 803 (1945)
321. Osborn J A *Phys. Rev.* **67** 351 (1945)
322. Rosenberg R, Lax M *J. Chem. Phys.* **21** 424 (1953)
323. Levy P M *Phys. Rev.* **170** 595 (1968)
324. Horner H *Phys. Rev.* **172** 535 (1968)
325. Smith E R *Proc. R. Soc. London Ser. A* **381** 241 (1982)
326. Aizu K *Rev. Mod. Phys.* **34** 550 (1962)
327. Larmor J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **99** 1 (1921)
328. Cady W G *Piezoelectricity* (New York: McGraw-Hill, 1946)
329. Martin R M *Phys. Rev. B* **6** 4874 (1972)
330. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945); Ginzburg V L *J. Phys. USSR* **10** 107 (1946)
331. Kittel C *Phys. Rev.* **82** 965 (1951)
332. Лайнс М, Гласс А *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (М.: Мир, 1981)
333. Lundager Madsen H E J *Cryst. Growth* **112** 458 (1991)
334. Kallin C, Halperin B I *Phys. Rev. B* **29** 2175 (1984)
335. Таганцев А К *УФН* **152** 423 (1987)
336. White et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 3553 (1993)
337. Kholopov E V, cond-mat/0405458
338. Niemeijer Th, Blöte H W J *Physica* **67** 125 (1973)
339. Weiss P *J. Phys. (Paris)* **6** 661 (1907)
340. Bouchaud J P, Zérhal P G *Phys. Rev. B* **47** 9095 (1993)
341. Niemeyer Th *Physica* **57** 281 (1972)
342. Palmer S E, Chalker J T *Phys. Rev. B* **62** 488 (2000)
343. Smith J R *Phys. Rev.* **181** 522 (1969)
344. Alves J L A, Hebenstreit J, Scheffler M *Phys. Rev. B* **44** 6188 (1991)
345. Parry D E *Surf. Sci.* **49** 433 (1975); **54** 195 (1976)
346. Phillips J C *Rev. Mod. Phys.* **42** 317 (1970)
347. Fall C J, Binggeli N, Baldereschi A *Phys. Rev. B* **61** 8489 (2000)
348. Fiorentini V, Methfessel M *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 6525 (1996); **10** 895 (1998)
349. Yokogawa K, Nomura Y, Iwata G *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 2033 (1985)
350. Boettger J C *Phys. Rev. B* **49** 16798 (1994)
351. Boettger J C et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 893 (1998)
352. Kholopov E V, cond-mat/0307298 (v2); Comput. Mater. Sci. (to be published)
353. Васильев Б В, Каганов М И, Любопиц В Л *УФН* **164** 375 (1994)
354. Kholopov E V, in *Progress in Mathematical Physics Research* (Ed. F Columbus) (New York: Nova Science Publ.) (to be published)

Convergence problems of Coulomb and multipole crystal sums

E.V. Kholopov

A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

prosp. Akademika Lavrent'eva 3, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

Tel. (7-3832) 34-14 49

E-mail: kholopov@che.nsk.su

Different ways of calculating Coulomb and dipole sums over crystal lattices are comparatively analyzed. It is shown that the currently alleged disagreement between various approaches is due to ignoring the requirement for the self-consistency of surface conditions, which are of fundamental importance because of the long-range nature of the bulk interactions these sums describe. This is primarily true of surfaces arising when direct sums for translationally invariant infinite structures are truncated. The charge conditions for actual surfaces being self-consistently adjusted to the bulk state are formally the same as those on the truncation surface, consistent with the concept of the thermodynamic limit of the bulk state's absolute equilibrium and with the fact that the surface energy contribution in this case is, naturally, statistically small compared to the bulk contribution. Two-point multipole expansions are briefly discussed, and problems associated with their convergence boundary are pointed out.

PACS numbers: 41.20.Cv, 61.50.Lt, **75.10.-b**, 81.40.Rs

Bibliography 354 references

Received 30 July 2003, revised 22 December 2003