

1 Oцени Madelungovo konstanto za kristal NaCl z Ewaldovo metodo.

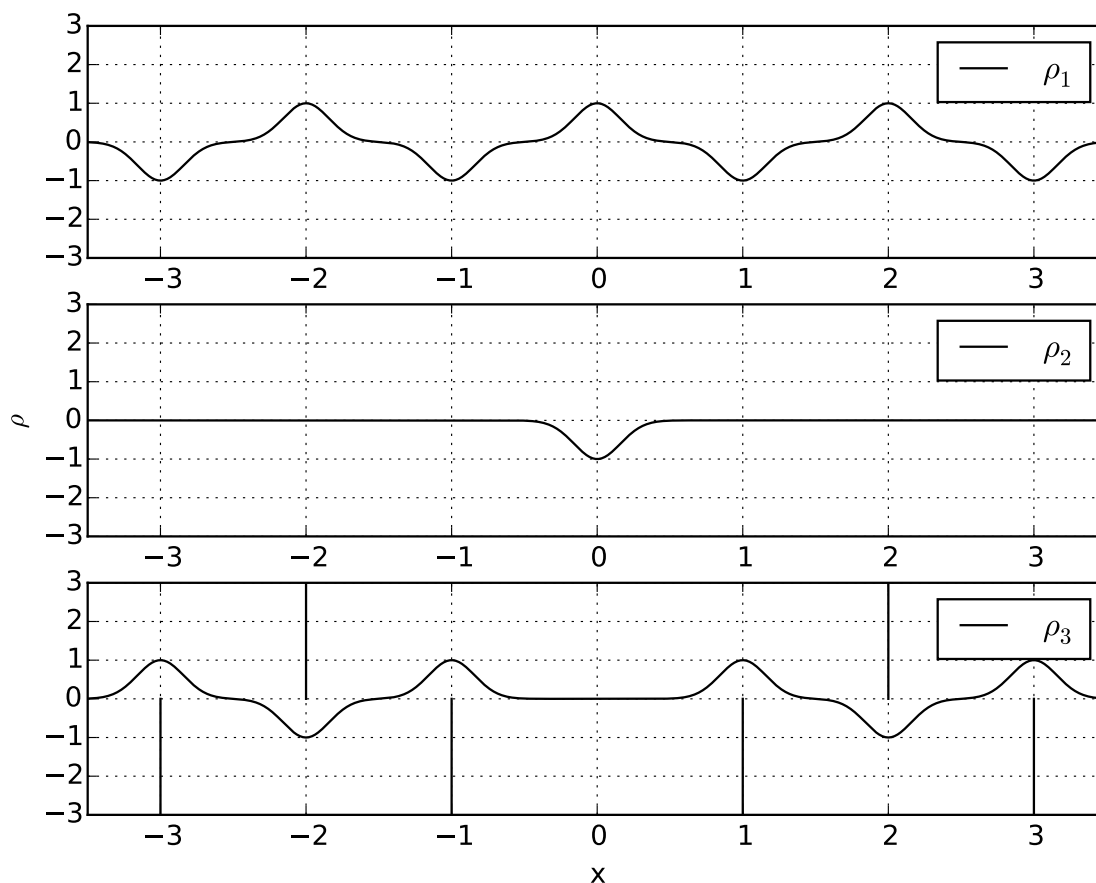
Tako kot v prejšnji nalogi želimo izračunati Madelungovo konstanto za kristal NaCl. Problema se lotimo z Ewaldovo metodo.

Celotni elektrostatski potencial zapišemo kot vsoto treh prispevkov (glej sliko 1), ki jih povzročajo tri porazdelitve nabojev. Prva je sestavljena iz Gaussovih porazdelitev na lokaciji vseh ionov, druga je nasprotno predznačena Gaussova porazdelitev na referenčnem ionu, ter zadnja je nasprotno predznačena Gaussova porazdelitev plus pravilno predznačena δ -funkcija na vseh ionih razen referenčnega.

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 \quad (1)$$

Vsota vseh porazdelitev nabojev se sešteje ravno v naboje vseh ionov v kristalu (razen referenčnega), tako da se tudi vsota potencialov sešteje v potencial vseh ionov (razen referenčnega).

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \quad (2)$$



Slika 1: Slika vseh treh porazdelitev. Narisana je v eni dimenziji, da si lažje predstavljamo, seveda pa gre pri računu za trodimenzionalen kristal.

1.1 Potencial Gaussovskih porazdelitev - ρ_1

Potencial zaradi Gaussovskih porazdelitev na vseh ionih (vključno z referenčnim ionom) bomo izračunali v Fourierovem prostoru. Najprej porazdelitev in potencial razvijemo v Fourierovo vrsto.

$$\varphi_1 = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (3)$$

$$\rho_1 = \sum_{\mathbf{K}} d_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (4)$$

kjer je \mathbf{K} vektor recipročne mreže kristala, vsoti pa tečeta po vseh vektorjih recipročne mreže. Povezavo med gostoto naboja in potencialom dobimo s pomočjo Poissonove enačbe.

$$\nabla^2 \varphi_1 = -\frac{\rho_1}{\epsilon_0}, \quad (5)$$

ki jo zapišemo v Fourierovem prostoru kot

$$\sum_{\mathbf{K}} K^2 c_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}} d_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}. \quad (6)$$

Tako dobimo zvezo med $c_{\mathbf{K}}$ in $d_{\mathbf{K}}$

$$c_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{d_{\mathbf{K}}}{K^2}. \quad (7)$$

Sedaj moramo dobiti koeficiente $d_{\mathbf{K}}$. Za porazdelitev naboja vzamevmo Gaussovsko porazdelitev, kot smo že omenili.

$$\rho(\mathbf{r}) = q_t (\eta/\pi)^{(3/2)} \exp(-\eta r^2) \quad (8)$$

Predfaktor določa normalizacijo, da je integral po celem prostoru q_t , η pa določa širino porazdelitve. Rezultat ni odvisen od izbire η , hitrost konvergence pa je.

Koeficiente $d_{\mathbf{K}}$ dobimo iz fourierovega razvoja ρ_1 .

$$d_{\mathbf{K}} = \frac{1}{V_{OC}} \int_{V_{OC}} \rho_1 e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (9)$$

$$= \frac{1}{V_{OC}} \int_{V_{OC}} \sum_{i=0}^N \sum_{\mathbf{R}} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R} \quad (10)$$

$$= \frac{1}{V_{OC}} \int_{V_{OC}} \sum_{i=0}^N \sum_{\mathbf{R}} \rho_i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} d^3\mathbf{r}', \quad e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (11)$$

kjer gre prva vsota po vseh atomih osnovne celice in druga po vseh celicah Bravaisove mreže. Integriramo prispevke vseh atomov k gostoti in integriramo po eni osnovni celici. To je enako, kot če integriramo prispevke atomov ene celice po celem prostoru.

$$= \frac{1}{V_{OC}} \int_{\text{cel prostor}} \sum_{i=0}^N \rho_i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} d^3\mathbf{r}', \quad \mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_i \quad (12)$$

$$= \frac{1}{V_{OC}} \int_{\text{cel prostor}} \sum_{i=0}^N \rho_i(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{u}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} d^3\mathbf{u} \quad (13)$$

Upoštevamo definicijo ρ_i in vstavimo v enačbo.

$$= \frac{1}{V_{OC}} \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{(3/2)} \int_{\text{cel prostor}} \sum_{i=0}^N q_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} e^{-\eta r^2} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{u}} d^3\mathbf{u} \quad (14)$$

Tu prepoznamo strukturni faktor

$$S(\mathbf{K}) = \sum_{i=0}^N q_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_i} , \quad (15)$$

in Furierovo transformacijo Gaussove funkcije v preostanku integrala.

$$\left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{3/2} \int_{\text{cel prostor}} \exp(-\eta r^2) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{u}} d^3\mathbf{u} = \exp\left(\frac{-K^2}{4\eta}\right) \quad (16)$$

Tako dobimo

$$d_{\mathbf{K}} = \frac{1}{V_{OC}} S(\mathbf{K}) \exp\left(\frac{-K^2}{4\eta}\right) , \quad (17)$$

in lahko zapišemo potencial v realnem prostoru

$$\varphi_1 = \frac{1}{\epsilon_0 V_{OC}} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} \exp\left(\frac{-K^2}{4\eta}\right) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} , \quad (18)$$

oziroma v referenčni točki $\mathbf{r} = 0$

$$\varphi_1 = \frac{1}{\epsilon_0 V_{OC}} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} \exp\left(\frac{-K^2}{4\eta}\right) . \quad (19)$$

1.2 Gaussova porazdelitev na referenčnem ionu - ρ_2

Naslednji prespevek je od Gaussove porazdelitve na referenčnem ionu. Tega dobimo z integriranjem Poissonove enačbe (substitucija $\eta r^2 = t$, $dt = 2r dr$).

$$\varphi_2 = \int_0^\infty \frac{\rho_2(\mathbf{r})}{4\pi\epsilon_0 r} 4\pi r^2 dr = -\frac{q_0}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\eta}{\pi^3}} \quad (20)$$

1.3 Gaussova porazdelitev in δ -funkcije - ρ_3

Zadnji potencial je φ_3 , ki ga spet izračunamo v realnem prostoru z integriranjem Poissonove enačbe. Integral razdelimo na 3 dele. Na δ -funkcijo, na območje $r < r_l$ in $r > r_l$, kjer je r_l razdalja med izhodiščem in ionom, ki povzroča potencial. V delu $r < r_l$ je referenčna točka zunaj krogle z središčem v ionu in polmerom r_l . Za tak primer vemo, da je potencial v referenčni točki enak, kot če bi bil celoten naboj krogle zbran v središču krogle, ker je v krogli sferično simetrična gostota. Za preostali del integrala se spomnimo, da v sferno simetrični votlini v sferno simetrični porazdelitvi navoja ni električnega polja in je potencial konstanten. Nas zanima polje na robu votline, ampak je po prejšnji trditvi le-to enako polju v sredini votline, kar ga je lažje izračunati.

$$\varphi_3 = \sum_l \frac{q_l}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_l} - \frac{1}{r_l} \int_0^{r_l} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{r_l}^\infty \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} \right] \quad (21)$$

Integral v srednjem členu prepisemo v obliko

$$\int_0^{r_l} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_0^\infty \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{r_l}^\infty \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (22)$$

Integral gostote po celem prostoru je ravno naboj enega iona, tako da se ta prispevek odšteje s prispevkom od δ -funkcije. Preostala integrala združimo in zapišemo končni rezultat. Dobimo

$$\varphi_3 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{r_l} (1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\eta} r_l)) \quad (23)$$

Skupen potencial je torej

$$\varphi = \frac{1}{\epsilon_0 V_{OC}} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} \exp\left(\frac{-K^2}{4\eta}\right) - \frac{q_0}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\eta}{\pi^3}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{r_l} (1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\eta} r_l)) \quad (24)$$

Povezavo med potencialom in Madelungovo konstanto pa že poznamo.

$$\varphi = \alpha \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (25)$$

Dobljen rezultat je dober, ker prva vsota hitro konvergira v recipročnem prostoru, druga pa v realnem prostoru. Kar se tiče optimalne izbire parametra η pa manjši η pomeni hitrejšo konvergenco prve vsote, večji η pa hitrejšo konvergenco druge vsote. Optimalna η je nek kompromis.

1.4 NaCl

Uporabimo sedaj dobljen rezultat za izračun Madelungove konstante za NaCl. Osnovna celica je ploskovno centrirana kubična mreža s stranico a . Bazni vektorji Na ionov so

$$\mathbf{r}_1 = \frac{a}{2}(0, 0, 0) , \quad \mathbf{r}_2 = \frac{a}{2}(1, 1, 0) , \quad \mathbf{r}_3 = \frac{a}{2}(1, 0, 1) , \quad \mathbf{r}_4 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) , \quad (26)$$

Cl ioni pa so glede na Na premaknjeni za $\Delta\mathbf{r} = \frac{a}{2}(1, 0, 0)$. Prvi imajo naboj q_0 , drugi pa $-q_0$.

Recipročni vektorji mreže so

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(m_1, m_2, m_3) . \quad (27)$$

Razpišemo vsoto strukturnega faktorja in dobimo

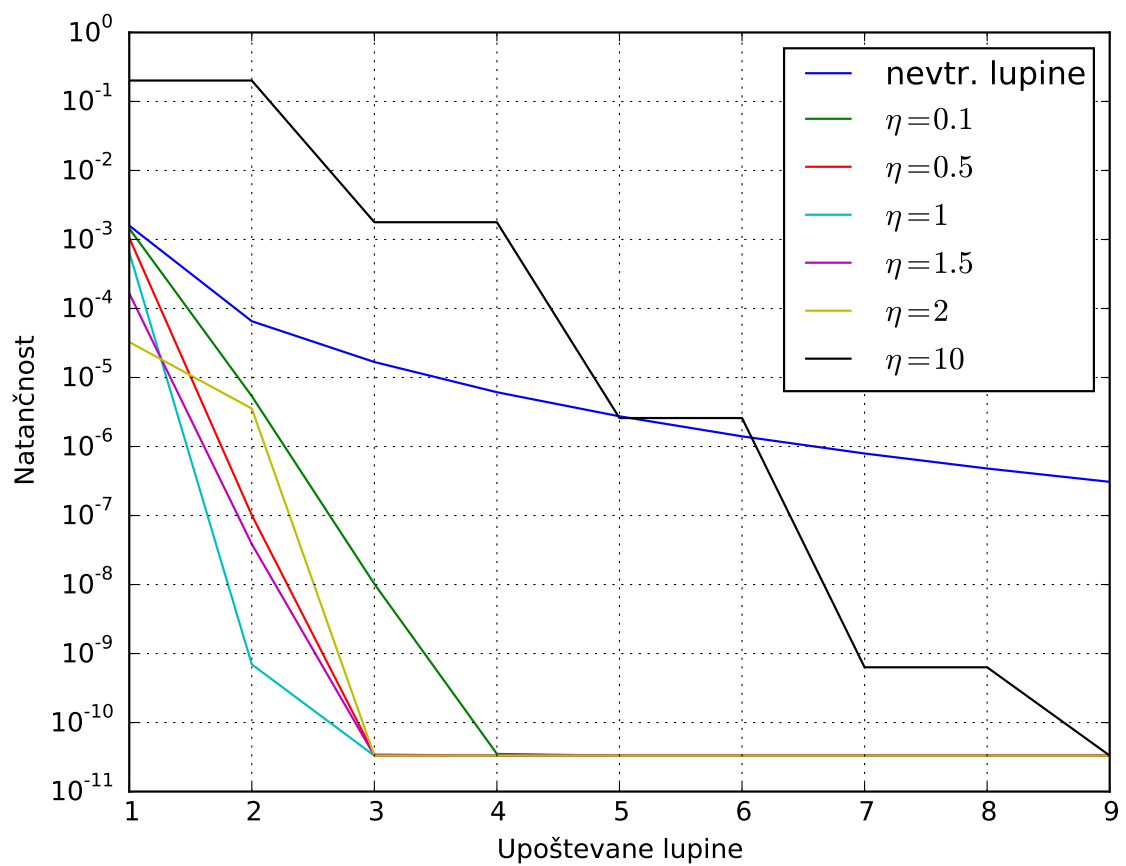
$$S(\mathbf{K}) = (q_0 - q_0 e^{-i\pi m_1}) [1 + e^{-i\pi(m_1+m_2)} + e^{-i\pi(m_2+m_3)} + e^{-i\pi(m_1+m_3)}] . \quad (28)$$

Vidimo, da je $S(\mathbf{K}) = 8q_0$ če so vsi m_1, m_2 in m_3 lihi in $S(\mathbf{K}) = 0$ sicer.

Implementiral sem Ewaldovo metodo in metodo seštevanja po nevtralnih lupinah, ter primerjal hitrost konvergence za NaCl pri različnih parametrih η . Rezultati so prikazani na sliki 2. Natančnosti boljše od okrog 10^{-10} nisem uspel doseči, ker je metoda konvergirala k različnim vrednostim za različne η zaradi numeričnih napak.

Pravilna vrednost Madelungove konstante za NaCl na 10 decimalnih mest je

$$\alpha = 1,7475645946 . \quad (29)$$



Slika 2: Natančnost izračuna Madelungove konstante z metodo seštevanja po nevtralnih lupinah in Ewaldovo metodo. Na x -osi je število upoštevanih lupin v realnem in recipročnem prostoru.