

# Ewaldova metoda za izračun Madelungove konstante NaCl

Simon Jesenko  
(Dated: 17.1.2008)

## I. EWALDOVA METODA

Izračunavamo elektrostatični potencial, kot ga občuti izbrani (referenčni) ion v kristalu v prisotnosti vseh ostalih ionov. Posamezni ion obravnavamo kot točkast delec s pozitivnim oziroma negativnim nabojem. Celotni potencial razdelimo na vsoto dveh delov,

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2,$$

kjer  $\varphi_1$  predstavlja potencial, kot ga povzročja porazdelitev  $\rho_1$  (slika 1), ki jo določimo kot vsoto Gaussovskih porazdelitve naboja na vsakem ionu,  $\varphi_2$  pa potencial, kot ga povzročja porazdelitev  $\rho_2$  (slika 2), katero definiramo kot nasprotno predznačeno porazdelitev  $\rho_1$  z dodanimi  $\delta$  funkcijami na položaju vsakega iona. Če si ogledamo vsoto porazdelitev  $\rho = \rho_1 + \rho_2$  se seštejeta ravno v ustrezno predznačene  $\delta$ -funkcije na vsakem ionu kristala.

Prispevek k potencialu smo razdelili na dva dela zato, ker vsota za  $\varphi_1$  zelo hitro konvergira, če jo seštevamo v Fourierovem prostoru,  $\varphi_2$  pa hitro konvergira v realnem prostoru. Seveda je hitrost konvergence odvisna od izbrane širine Gaussovsk na posameznih ionih.

Izračunajmo najprej prispevek zaradi  $\varphi_1$ . K potencialu  $\varphi_1$  ne prispeva ion, na položaju katerega računamo potencial. Zaradi Fourierovega razvoja potencial  $\varphi_1$  ponovno razdelimo na vsoto dveh potencialov,

$$\varphi_1 = \varphi_a + \varphi_b,$$

kjer je  $\varphi_a$  potencial zaradi Gaussovskih porazdelitev na vseh ionih (vključno z referenčnim ionom),  $\varphi_b$  pa potencial zaradi negativne Gaussovske porazdelitve na referenčnem ionu. Zapišemo Fourierovo vrsto za  $\varphi_a$  in ustrezno porazdelitev naboja  $\rho_a$ :

$$\varphi_a = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (1)$$

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

kjer je  $\mathbf{K}$  vektor recipročne mreže kristala, vsoti pa tečeta po vseh vektorjih recipročne mreže. Povezavo med porazdelitvijo naboja in potencialom nam določa Poissonova enačba

$$\nabla^2 \phi_a = -\frac{\rho_a}{\epsilon_0}$$

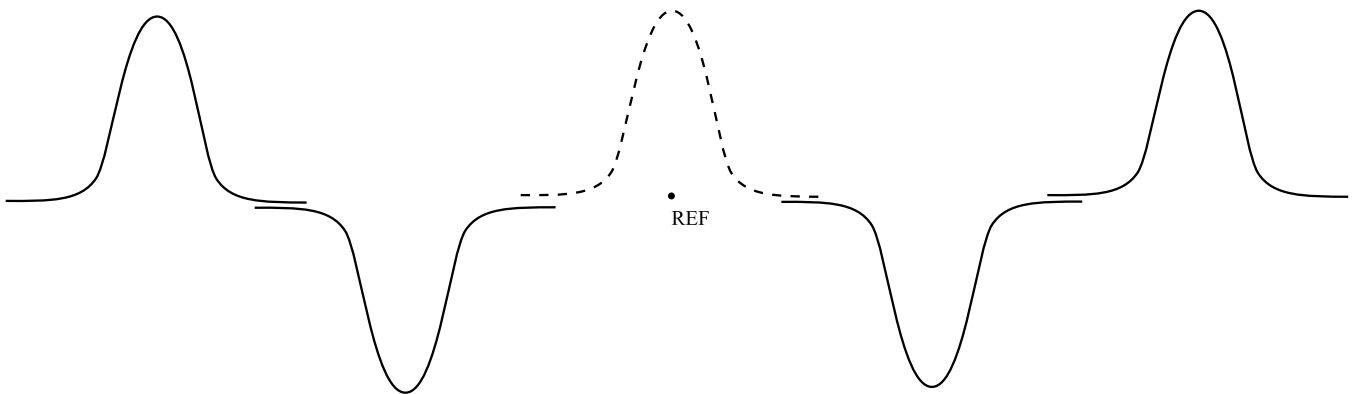


FIG. 1: Porazdelitev naboja  $\rho_1$ , ki generira potencial  $\varphi_1$ . S polno črto je označen  $\rho_1 = \rho_a - \rho_b$ , s črtkano pa  $\rho_b$ .

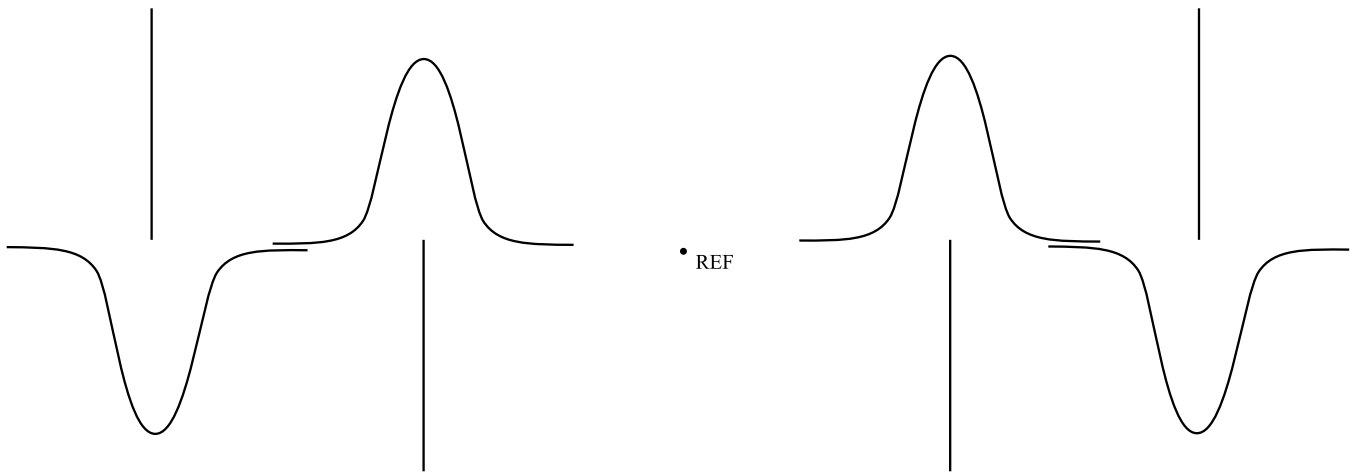


FIG. 2: Porazdelitev naboja  $\rho_2$ , ki generira potencial  $\varphi_2$ . Črte na položajih ionov predstavljajo  $\delta$ -funkcije.

oziroma v Fourierovem prostoru kot

$$\sum_{\mathbf{K}} K^2 c_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{\mathbf{K}} d_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},$$

iz česar sledi zveza za koeficiente

$$c_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{d_{\mathbf{K}}}{K^2} \quad (3)$$

Najprej poiščemo Fourierove koeficiente za porazdelitev naboja  $d_{\mathbf{K}}$ . Za vsako točko Bravaisove mreže baza vsebuje ione z nabojem  $q_t$  na položajih  $\mathbf{r}_t$ . Na položajih ionov v bazi za porazdelitev naboja vzamemo Gaussovsko porazdelitev

$$\rho(\mathbf{r}) = q_t (\eta/\pi)^{3/2} e^{-\eta r^2},$$

kjer nam predfaktor določa ustrezno normalizacijo naboja (integral po celotnem prostoru je ravno  $q_t$ ),  $\eta$  pa nam določa širino Gaussovke in določa hitrost konvergence. Koeficiente razvoja  $d_{\mathbf{K}}$  običajno dobimo z množenjem enačbe (2) z  $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$  in integracijo po volumnu  $\Delta$  ene celice. Pri tem bi morali upoštevati, da porazdelitev naboja obsega prispevke zaradi Gaussovke na ionih v osnovni celici, kot tudi repe Gaussovke vseh ionov izven celice. Integraciji po eni celici z upoštevanjem prispevkov Gaussovke po celotnem prostoru je ekvivalentna integracija po celotnem prostoru z upoštevanjem Gaussovke v eni sami osnovni celici. Tako dobimo

$$d_{\mathbf{K}} \int_{\text{ena celica}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = d_{\mathbf{K}} \Delta = \int_{\text{ves prostor}} \sum_t q_t (\eta/\pi)^{3/2} e^{-\eta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_t)^2} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

kar je enako

$$d_{\mathbf{K}} \Delta = \sum_t q_t e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_t} (\eta/\pi)^{3/2} \int_{\text{ves prostor}} e^{i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\xi} + \eta \boldsymbol{\xi}^2} d\boldsymbol{\xi} = \left( \sum_t q_t e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_t} \right) e^{-\frac{K^2}{4\eta}} = S(\mathbf{K}) e^{-\frac{K^2}{4\eta}}$$

kjer je  $S(\mathbf{K})$  kar strukturni faktor za kristalno mrežo, kot smo ga definirali pri obravnavi sipanja na kristalih.

Ko imamo izračunane Fourierove koeficiente  $d_{\mathbf{K}}$  za porazdelitev naboja, lahko z upoštevanjem enačb (1) in (3) zapišemo potencial  $\varphi_a$  v realnem prostoru kot

$$\varphi_a = \frac{1}{\epsilon_0 \Delta} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} - \frac{K^2}{4\eta}} \quad (4)$$

Na položaju referenčnega iona  $\mathbf{r} = 0$  tako znaša

$$\varphi_a = \frac{1}{\epsilon_0 \Delta} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} e^{-\frac{K^2}{4\eta}} \quad (5)$$

Izračunati moramo še potencial  $\varphi_b$  zaradi Gaussovske porazdelitve na referenčnem ionu. Potencial dobimo tako, da pointegriramo prispevek vsake lupine na oddaljenosti  $r$  po celem prostoru,

$$\varphi_b = \int_0^{\infty} \frac{\rho(r)}{4\pi\epsilon_0 r} 4\pi r^2 dr = \frac{q}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\eta}{\pi^3}}$$

Celotni prispevek k potencialu zaradi porazdelitve  $\rho_1$  se tako glasi

$$\varphi_1 = \frac{1}{\epsilon_0 \Delta} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} e^{-\frac{\mathbf{K}^2}{4\eta}} - \frac{q}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\eta}{\pi^3}}.$$

Preostane nam še izračun potenciala  $\varphi_2$ , katerega pa bomo izračunali kar v realnem prostoru. Potencial, ki ga prispeva vsak ion (prispevek zaradi  $\rho_2$ ), lahko razdelimo na tri dele - potencial zaradi  $\delta$ -funkcije, potencial zaradi dela Gaussovke, ki se ne prekriva z referenčno točko ( $r < r_l$ ), in prekrivajočim delom ( $r > r_l$ ).

$$\varphi_2 = \sum_l \frac{q_l}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_l} - \frac{1}{r_l} \int_0^{r_l} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{r_l}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} \right],$$

kjer vsota teče po vseh ionih v kristalu, razen referenčnega. Za  $\rho(\mathbf{r})$  vstavimo zgoraj definirano Gaussovsko porazdelitev naboja, in izraz za potencial se poenostavi na

$$\varphi_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{r_l} F(\eta^{1/2} r_l),$$

kjer je

$$F(x) = (2/\pi^{1/2}) \int_x^{\infty} e^{-s^2} ds = 1 - \text{erf}(x)$$

Iskani potencial na referenčni točki se tako glasi

$$\varphi = \frac{1}{\epsilon_0 \Delta} \sum_{\mathbf{K}} S(\mathbf{K}) K^{-2} e^{-\frac{\mathbf{K}^2}{4\eta}} - \frac{q}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\eta}{\pi^3}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \frac{q_l}{r_l} F(\eta^{1/2} r_l)$$

Za izračun Madelungove konstante  $\alpha$  potrebujemo še povezavo le te z izračunanim potencialom:

$$\varphi = \alpha \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R}$$

kjer je  $R$  razdalja med najbližjima ionoma v kristalu.

## II. KRISTAL NaCl

Za osnovno celico kristala vzamemo kar ploskovno centrirano (FCC) kubično mrežo s stranico  $a$ . Bazni vektorji do Na ionov se glasijo

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

Za Cl ione pa samo zamaknjeni za polovico mrežne razdalje

$$\Delta \mathbf{r} = \frac{a}{2}(1, 0, 0)$$

$$\mathbf{r}_{Cl} = \mathbf{r}_{Na} + \Delta \mathbf{r}$$

Recipročni vektorji za FCC mrežo se zapišejo kot

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

Strukturni faktor zapišemo kot

$$S(\mathbf{K}) = q_0 \left[ 1 + e^{-i\pi(m_1+m_2)} + e^{-i\pi(m_3+m_2)} + e^{-i\pi(m_1+m_3)} \right] \left[ 1 - e^{-i\pi m_1} \right],$$

kjer smo upoštevali da imajo Na in Cl ioni nasprotno predznačen naboj. Iz gornjega izraza izluščimo:

- $m_1, m_2, m_3$  so vsi lihi,  $S(\mathbf{K}) = 8$
- sicer  $S(\mathbf{K}) = 0$

Strukturni faktor in izračunane bazne vektorje upoštevamo pri izračunu vsote za potencial  $\varphi$ . Ogledal sem si odvisnost hitrosti konvergence od parametra  $\eta$ . Pri ugodni izbiri  $\eta$  lahko že z vsoto po 3 lupinah dosežemo natančnost v okviru numerike ( $\epsilon \approx 10^{-16}$ ).

Navedimo še na 10 decimalk natančno Madelungovo konstanto:

$$\alpha = 1.7475645946$$

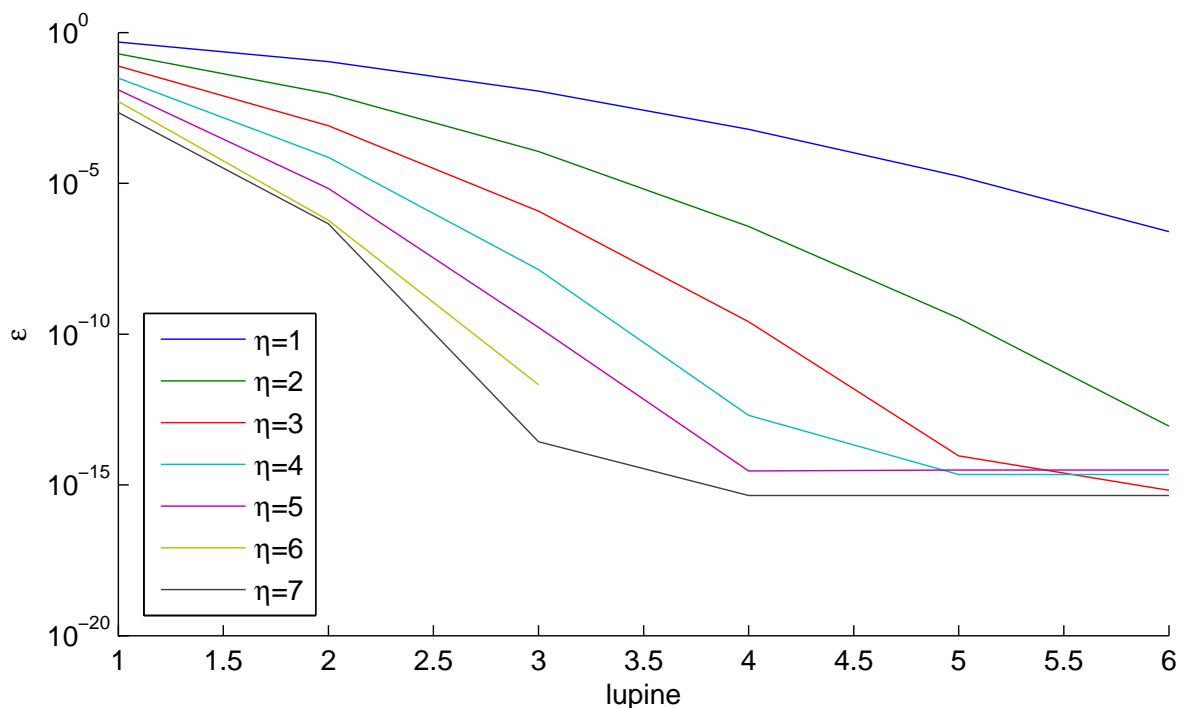


FIG. 3: Konvergenca Madelungove konstante  $|\alpha_{\text{exact}} - \alpha|$  v odvisnost od parametra  $\eta$ . Na abscisi je število lupin, ki jih upoštevamo v vsoti (v realnem in recipročnem prostoru).