

Tesis de Posgrado

Cálculo de sumas reticulares electrostáticas por el método de "suma por planos"

Massidda, Víctor Manuel M.

1982

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Massidda, Víctor Manuel M.. (1982). Cálculo de sumas reticulares electrostáticas por el método de "suma por planos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1737_Massidda.pdf

Cita tipo Chicago:

Massidda, Víctor Manuel M.. "Cálculo de sumas reticulares electrostáticas por el método de "suma por planos"". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1982. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1737_Massidda.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

CALCULO DE SUMAS RETICULARES ELECTROSTATICAS

POR EL METODO DE "SUMA POR PLANOS"

LIC. VICTOR MANUEL M. MASSIDDA

TESIS DOCTORAL PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN FISICA

DIRECTOR DE TESIS DR. HERNAN A. BONADEO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

- 1982 -

1737
fj. 2

A Pilar

A la memoria de mis padres

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Hernán Bonadeo, por su interés en este trabajo y por sus valiosas sugerencias durante la elaboración de esta Tesis.

A la Dra. María A. Rodríguez de Benyacar, por la oportunidad de realizar el trabajo de investigación que ha dado lugar a esta Tesis.

Al Dr. Mario A. J. Mariscotti, a la Dra. Benyacar y a todos los miembros de la División de Física del Sólido de la Comisión Nacional de Energía Atómica, gracias a quienes el trabajo de investigación en esta División se realiza en un ambiente de cooperación, amistad y eficiencia.

Al Prof. Dr. Valdemar Kowalewski, por su constante apoyo.

INDICE

Capítulo 1. El problema del cálculo de sumas reticulares.	1
Capítulo 2. Propiedades de convergencia de las sumas reticulares.	8
Capítulo 3. El potencial en un cristal de cargas puntuales y el método de Ewald.	19
Capítulo 4. El método de suma por planos.	26
Capítulo 5. Energía electrostática de cristales iónicos.	71
Capítulo 6. El cálculo de la configuración de energía electrostática mínima en el ferrocianuro de potasio trihidratado.	83
Bibliografía	91
Lista de los símbolos de uso más común, con la indicación de las páginas donde se define su significado.	93

CAPITULO 1. EL PROBLEMA DEL CALCULO DE SUMAS RETICULARES

1.1 Introducción

Las interacciones electrostáticas desempeñan un papel fundamental en la determinación de las propiedades físicas de los materiales, y en particular de los sólidos cristalinos. Muchas de esas propiedades sólo pueden estudiarse en el marco de la Mecánica Cuántica, pero para otras puede usarse una descripción clásica en términos de la interacción coulombiana entre distribuciones de carga. Entre éstas citaremos la contribución electrostática a la energía de cohesión y a la energía de los defectos, el campo eléctrico local y su gradiente, las constantes elásticas, etc..

Al evaluar una cantidad física originada en las interacciones electrostáticas que existen en un cristal es necesario sumar las contribuciones de un número muy grande de celdas. Ello se debe a que el potencial coulombiano es de largo alcance, de modo que el resultado de la suma no puede de ninguna manera aproximarse calculando las contribuciones de las celdas más cercanas. El cálculo de estas sumas, que llamaremos "sumas reticulares", presenta dos clases de problemas: uno es la lentitud de la convergencia; el otro es que para algunas sumas la convergencia es condicional, lo cual implica que el valor de la magnitud en cuestión depende de la forma del cristal.

Dado que sumar estas series término a término insume un tiempo muy largo, se han propuesto muchos métodos para acelerar su convergencia. Uno de ellos, llamado "de suma por planos", ha sido extendido por nosotros en varios artículos, ampliando considerablemente su campo de aplicación y su practicidad. Desde el punto de vista computacional este método se compara favorablemente con los de otros autores, incluyendo el conocido método de Ewald.

El principal objeto de esta Tesis es el de describir extensamente el método de suma por planos, con especial referencia a nuestras contribuciones al mismo.

Otro objeto de la Tesis es el de ofrecer una discusión exhaustiva de las propiedades de convergencia de las sumas reticulares, cuyo conocimiento es necesario para un correcto empleo de los métodos de cálculo. Un tratamiento unificado como el desarrollado aquí no se encuentra en la literatura corriente, pues por sus características no es adecuado para un trabajo de investigación. Por eso creemos que su inclusión en esta Tesis se justifica de por sí, y no solamente como una introducción al método de suma por planos.

Dentro del mismo espíritu, también hemos incluido discusiones aclaratorias de aquellos puntos sobre los cuales existe cierta confusión en la literatura (dependencia de la energía electrostática con respecto a la forma, significado físico de la fórmula de Ewald). Estas discusiones se basan en el tratamiento de las propiedades de convergencia recién mencionado.

La Tesis está estructurada de la siguiente manera.

En el capítulo 1 trazamos un panorama general de los métodos propuestos para el cálculo de sumas reticulares. Este tratamiento no pretende ser exhaustivo, pero una revisión completa de la literatura excedería ampliamente el marco de esta Tesis, pues los trabajos sobre el tema se cuentan por decenas.

En el capítulo 2 estudiamos las propiedades de convergencia de las sumas reticulares electrostáticas y discutimos su interpretación física.

En el capítulo 3 tratamos el método de Ewald y las dificultades asociadas con el mismo.

En el capítulo 4 desarrollamos en detalle el método de suma por planos.

En los capítulos 5 y 6 consideramos dos aplicaciones de las fórmulas obtenidas: en el primero hallamos una expresión de uso práctico para la energía electrostática de los cristales iónicos; en el segundo describimos un estudio de las propiedades ferroeléctricas del ferrocianuro de potasio trihidratado, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, en el cual hemos supuesto que éstas se deben a las fuerzas electrostáticas que actúan sobre las moléculas de agua.

1.2 Métodos para el cálculo de sumas reticulares

Los métodos propuestos para acelerar la convergencia de las sumas reticulares pueden, grosso modo, dividirse en dos clases. Algunos, llamados "de suma directa", consideran contribuciones de grupos de iones elegidos en forma tal que la parte de convergencia más lenta se cancele. Otros en cambio efectúan una transformación matemática (aplicada a toda la serie o sólo a su parte de convergencia más lenta) que lleva a una sumatoria sobre la red recíproca. Una variante de los primeros la constituyen los que denominaremos "métodos mixtos": en éstos las contribuciones de los iones cercanos son sumadas directamente y las restantes son reemplazadas por una integral, que luego es transformada en otra expresión más fácil de calcular.

Las sumas a las cuales nos referiremos en este capítulo son del tipo

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} |\vec{r} - \vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\lambda}|^{-1} \quad (\text{con } \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} = 0) \quad (1)$$

o bien

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} \frac{\partial^n}{\partial x_{\lambda_1} \cdots \partial x_{\lambda_n}} |\vec{r} - \vec{r}_{\lambda}|^{-1} \quad (n > 0) \quad (2)$$

donde $\vec{r}_{\lambda} = \lambda_1 \vec{a}_1 + \lambda_2 \vec{a}_2 + \lambda_3 \vec{a}_3$ (\vec{a}_i = vectores primitivos de la red).

La expresión (1) da el potencial en un cristal formado por A subredes de cargas puntuales q_α ubicadas en \vec{r}_α ; la (2) da el campo de una red de cargas puntuales y sus derivadas sucesivas*.

En la literatura han sido tratadas sumas reticulares electrostáticas más generales que la (1) o la (2): por ejemplo, en el estudio de los modos normales de vibración de un cristal aparece la suma (2) en la cual cada sumando está multiplicado por el factor de fase $\exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r})$; en otro contexto se han considerado cristales formados por distribuciones espaciales de carga no puntuales. Estos casos no serán tratados en esta Tesis.

1.2.1 Métodos de suma directa.

En cristales de alta simetría los momentos multipolares de orden más bajo de la celda elemental suelen ser nulos: esto permite obtener una serie de convergencia mucho más rápida que la dada, mediante el expediente de sumar las contribuciones de las celdas enteras en lugar de las contribuciones de los iones individuales. Para ello naturalmente hay que poder hallar una expresión explícita de la contribución de una celda genérica.

Uno de los primeros trabajos en los que se emplea este método es el de Evjen (1932), que se refiere al cálculo del así llamado "potencial propio", o sea el potencial en un sitio de la red (ec.(1) con $\vec{r}=0$, omitiendo el término $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$). Un inconveniente muy conocido del método de Evjen es el hecho de que cuando la celda elemental es tal que sus caras tienen una carga neta no nula el límite de la serie no es único, pues depende de la elección de la celda. Por ejemplo, en el caso del CsCl para el potencial en un sitio Cs^+ se obtienen dos valores distintos según que las caras de la celda elegida tengan iones Cs^+ o Cl^- . Para evitar esta dificultad otros autores (Højendal 1938, Frank 1950, Roy 1954, Dahl 1965) introdujeron nuevas maneras de agrupar los iones para formar la celda elemental. Una variante consiste en elegir como celda un agrupamiento lineal de iones con momentos dipolar y cuadrupolar nulos (Calara y Miller 1976). Todo lo anterior se refiere al potencial propio en estructuras cúbicas. Resultados para el potencial en puntos cualesquiera de la celda por un método de suma directa fueron obtenidos por Hajj en una serie de

* Nótese que la serie (2) con $n=0$ diverge. Esta es la razón por la cual hubo que escribir el caso $n=0$ por separado (expresión(1)), imponiendo además la condición de neutralidad del cristal.

trabajos referidos al NaCl y al CsCl (1972), estructuras cúbicas cualesquiera (1973a y b), ortorrómbicas simples (1974a), hexagonales (1974b) y triclinicas (1979). Hajj logró acelerar la convergencia de las sumatorias construyendo una serie alternada y aplicando un teorema demostrado por él mismo.

1.2.2 Métodos "mixtos"

Una variante de los métodos de suma directa consiste en sumar las contribuciones de los puntos-fuente más cercanos al punto-campo y reemplazar la suma sobre los demás puntos-fuente por una integral. Este procedimiento ha sido empleado por Jones e Ingham (1925) para $\vec{r}=0$ en redes cúbicas, con $3 < n < 31$ (para $n=1,2,3$ la convergencia de los términos sumados directamente es demasiado lenta), y fue mejorado por Misra (1940), quien además determinó el error de la aproximación.

Recientemente Redlack y Grindlay (1972) han encarado el cálculo de la expresión (2) con $n=0$ para un cristal finito de una manera original, hallando una solución en términos de una suma directa sobre los puntos-fuente más cercanos, más un desarrollo polinomial, más términos que dependen de la forma y del tamaño del cristal. Al considerar un cristal iónico los términos que dependen del tamaño (y que divergen cuando éste tiende a infinito) se cancelan debido a la neutralidad de la celda elemental. En el artículo citado se considera una red cúbica; en un trabajo posterior (Redlack y Grindlay 1975) el método es extendido a una red ortorrómbica.

Cabe notar que el método de Evjen citado en la sección anterior es en realidad del tipo "mixto", aunque al considerar las estructuras del NaCl, CsCl y ZnS el mismo es usado como si fuera de suma directa, pues la contribución de la integral resulta despreciable.

1.2.3 Métodos que emplean una transformación matemática

Según ya dijimos, los métodos de suma directa son en su mayoría aplicables solamente a situaciones de alta simetría. Por otro lado, existe una amplia gama de métodos que se basan en alguna transformación matemática, y por lo general no adolecen de esta limitación. En la gran mayoría de los casos la transformación empleada lleva a expresar el resultado como una suma sobre la red recíproca. Debido a su mayor flexibilidad en cuanto a las aplicaciones estos métodos en la actualidad han desplazado casi por completo a los de suma directa. A esta clase pertenecen el método de Ewald, que es el más universalmente conocido y empleado, y el de "suma por planos", del cual nos ocuparemos en esta Tesis. Los métodos más importantes de esta clase están

estrechamente relacionados entre sí, siendo a menudo el uno una generalización o una extensión del otro.

Una forma general de tratar sumas reticulares en un espacio de m dimensiones, del tipo

$$S^{(m,n)}(\vec{r}, \rho; \vec{k}) = \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_m} \frac{\exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_\lambda)}{\{(\vec{r} - \vec{r}_\lambda)^2 + \rho^2\}^{(n+1)/2}} \quad (n \geq 0) \quad (3)$$

fue desarrollada por Epstein (1903, 1907). Obsérvese que para $m=1$ ($m=2$) el parámetro ρ representa la distancia a la recta en la cual (al plano en el cual) se encuentra la red de puntos-fuente. Epstein usa la relación

$$\Gamma(n/2) x^{-n/2} = \int_0^\infty t^{n/2-1} e^{-xt} dt$$

y la así llamada "transformación theta":

$$\sum_{\lambda_1 \dots \lambda_m} \exp\{-(\vec{r} - \vec{r}_\lambda)^2 t + 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_\lambda\} = \frac{1}{v_m} \left(\frac{\pi}{t}\right)^{m/2} e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\mu_1 \dots \mu_m} \exp\{-\pi^2 (\vec{k}_\mu + \vec{k})^2 / t + 2\pi i \vec{k}_\mu \cdot \vec{r}\} \quad (4)$$

(v_m es el "volumen" de la celda unidad y \vec{k}_μ un vector de la red recíproca). De esta manera se puede expresar el resultado en forma de dos sumatorias rápidamente convergentes, una sobre la red directa y otra sobre la recíproca. Este procedimiento, sin embargo, no puede aplicarse para $n \ll m$ cuando $\rho=0$ y $\vec{k}=0$. Dado que para una red tridimensional el caso $\rho \neq 0$ carece de sentido físico, los resultados de Epstein no pueden aplicarse a la suma (1) o a la (2) con $n=1,2$.

La primer aplicación de un procedimiento de este tipo al cálculo de lo que más tarde se llamó "constante de Madelung" de un cristal fue llevada a cabo por Madelung (1918). Este autor halló el potencial de todos los iones que se encuentran sobre una recta o sobre un plano en puntos externos a los mismos mediante una transformación de Fourier (la contribución de los iones de la recta que contiene el punto-campo es hallada por suma directa). Una condición bastante restrictiva requerida por este método es que las cargas puedan agruparse en rectas o planos eléctricamente neutros.

Más o menos al mismo tiempo Ewald (1917, 1921) encontró una fórmula muy conveniente para el cálculo del potencial de una red de cargas q sumergida en una distribución espacial uniforme $-q/v$ (v = volumen de la celda), que también emplea la transformación theta (ec.4). La fórmula de

Ewald omite el término $\vec{k}_\mu = 0$ en la suma sobre la red recíproca, de modo que el potencial queda determinado a menos de una constante aditiva. Sobre este punto y las ambigüedades que surgen en conexión con el mismo volveremos en el Capítulo 3. Aquí nos limitaremos a decir que en los casos de interés práctico dicha fórmula lleva al resultado correcto lo cual, junto con su relativa sencillez, explica que sea la más usada en esta clase de cálculos. Por derivación de la fórmula de Ewald, Kornfeld (1924) encontró expresiones para las series del tipo (2) con $n=1$. Dado que el número de sumatorias a calcular aumenta con el orden de la derivación las fórmulas de Ewald-Kornfeld no son de uso muy práctico salvo para n pequeño. La extensión del método de Ewald a sumas con $n > 0$ fue tratada también por Aung y Strauss (1973), Philpott y Lee (1973) y Cummins et al. (1976 a, b).

Otro método muy conocido para el cálculo de la expresión (1) es el de Bertaut (1952). Este autor reemplaza las cargas puntuales por distribuciones esféricamente simétricas, logrando con esto una mejor convergencia para la serie sobre la red recíproca. El resultado de Bertaut queda expresado en términos del así llamado "factor de estructura", muy usado en cristalografía.

Una variante con respecto al método de Ewald fue sugerida por Nijboer y de Wette (1957) para la serie (3) con $\rho=0$, y consiste en introducir una función auxiliar $u(\lambda)$ para mejorar la convergencia de la serie dada:

$$\sum_{\{\lambda\}} s(\lambda) = \sum_{\{\lambda\}} s(\lambda) u(\lambda) - \sum_{\{\lambda\}} s(\lambda) \{ 1 - u(\lambda) \}$$

Dicha $u(\lambda)$ debe elegirse de modo que la primera de las sumas del segundo miembro converja rápidamente, que ninguna de ellas tenga términos infinitos y que la segunda suma pueda transformarse analíticamente al espacio recíproco. Con la $u(\lambda)$ elegida en dicho trabajo se llega al mismo resultado que Epstein. Posteriormente, Nijboer y de Wette (1958) modificaron su enfoque, pasando a considerar por separado la contribución de cada plano cristalino. Si el plano en cuestión no contiene el punto-campo su contribución tiene una expresión muy sencilla, que para el caso del potencial coincide con la de Madelung (1918); de lo contrario se introduce la $u(\lambda)$ recién mencionada. El procedimiento de Nijboer y de Wette (1958), que pasó a ser denominado "método de suma por planos", fue posteriormente extendido y generalizado por los mismos y por otros autores, incluyendo al que escribe. Este método es el tema principal de esta Tesis y será desarrollado en el Capítulo 4. Una generalización del trabajo de Nijboer y de Wette (1957) fue propuesta por Williams (1971). Una de las fórmulas obtenidas por este autor coincide

con la correspondiente de Bertaut (1952), lo cual constituye un ejemplo de los muchos casos en que los métodos de transformación al espacio recíproco resultan estar interrelacionados.

Para finalizar, citaremos el método de Pis'mennyi (1980) (para sumas del tipo (1)), que es uno de los pocos en los cuales la transformación matemática empleada lleva a una suma sobre una red que no es la recíproca.

CAPITULO 2. PROPIEDADES DE CONVERGENCIA DE LAS SUMAS RETICULARES

2.1 El potencial en un cristal perfecto: notación a emplear

Un cristal perfecto está constituido por un número muy grande de unidades idénticas, llamadas celdas, que se repiten en forma periódica en las tres dimensiones, y puede caracterizarse dando los siguientes elementos:

- una red ideal de puntos (red primitiva) espaciados regularmente de acuerdo con la fórmula

$$\vec{r}_\lambda = \lambda_1 \vec{a}_1 + \lambda_2 \vec{a}_2 + \lambda_3 \vec{a}_3 \quad (5)$$

que da el vector posición de uno cualquiera de ellos. Los λ_i son enteros cuyo rango de variación está determinado por el tamaño y la forma del cristal, y los \vec{a}_i son tres vectores no coplanares llamados "vectores primitivos de la red" (el subíndice λ es en toda esta Tesis una notación abreviada para el conjunto de enteros $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$).

- Una distribución de materia que ocupa el espacio del paralelepípedo determinado por los \vec{a}_i , y que compone la celda elemental del cristal.

Dados estos dos elementos, el cristal resulta de asociar una celda a cada punto de la red primitiva de manera que puntos homólogos de las celdas (por ejemplo los centros, o determinado vértice de cada una) coincidan con los puntos de la red, y que todas las celdas tengan la misma orientación*.

Desde el punto de vista electrostático lo que interesa es la distribución de carga en la celda elemental, o sea la densidad $\rho(\vec{r})$. La función $\rho(\vec{r})$

* En conexión con la notación cristalográfica usual conviene hacer una aclaración. Supongamos que la distribución de materia que forma la celda elemental consiste de dos átomos idénticos ubicados el uno en el origen de la red y el otro en $\frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$. La estructura resultante es una red centrada, que ya no es primitiva: los verdaderos vectores primitivos serían ahora $\frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3)$, $\frac{1}{2}(-\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$ y $\frac{1}{2}(\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$. En este caso sin embargo nosotros seguiríamos usando los vectores convencionales \vec{a}_i como vectores primitivos. Si se tiene presente esta aclaración no hay inconveniente en usar la nomenclatura recién descripta.

tiene, obviamente, la misma periodicidad de la red:

$$\rho(\vec{r} + \vec{r}_\lambda) = \rho(\vec{r}) \quad (6)$$

(aquí, por supuesto, tanto \vec{r} como $\vec{r} + \vec{r}_\lambda$ corresponden a puntos pertenecientes al cristal).

Para los cristales reales la celda es eléctricamente neutra, de modo que $\rho(\vec{r})$ satisface la condición

$$\int_{V_\lambda} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (7)$$

Aquí V_λ indica que el volumen de integración es el de la celda caracterizada por $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (que en este caso por supuesto son arbitrarios). En esta Tesis llamaremos v al volumen de la celda primitiva:

$$v = |(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3| \quad (8)$$

En este capítulo emplearemos la siguiente notación (ver fig.2.1):

\vec{R} = vector posición del punto-campo P con respecto al centro O de la celda a la cual pertenece;

\vec{R}' = vector posición del punto-fuente Q con respecto al centro O' de la celda a la cual pertenece;

\vec{r}_λ = vector posición de O' con respecto a O (ver ec.5).

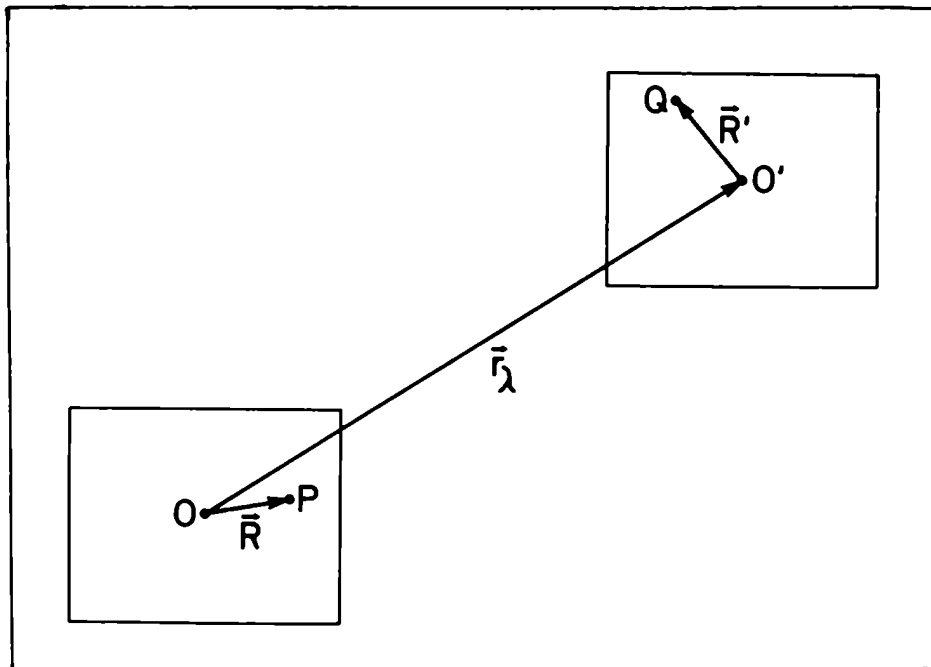


Fig.2.1. Posiciones del punto-campo P, del punto-fuente Q y de los centros O y O' de sus respectivas celdas.

El potencial en P está dado por

$$4\pi\epsilon_0 V(\vec{R}) = \sum_{\lambda} \int_{V_{\lambda}} \frac{\rho(\vec{R}')}{|\vec{r}_{\lambda} + \vec{R}' - \vec{R}|} d\vec{R}' \quad (9)$$

Nótese que si en el punto-campo hubiese un multipolo puntual (o sea si $\rho(\vec{R}')$ contuviese un término $q\delta^{(n)}(\vec{R}' - \vec{R})$) debería excluirse del volumen de integración correspondiente a la celda con $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$.

Las derivadas sucesivas del potencial se obtienen fácilmente a partir de la ec.(9). Por ejemplo, para el campo eléctrico tenemos

$$4\pi\epsilon_0 E_i(\vec{R}) = - \sum_{\lambda} \int_{V_{\lambda}} \frac{(r_{\lambda,i} + R'_i - R_i)}{|\vec{r}_{\lambda} + \vec{R}' - \vec{R}|^3} \rho(\vec{R}') d\vec{R}' \quad (10)$$

y para el gradiente del campo eléctrico

$$4\pi\epsilon_0 \partial_i E_k(\vec{R}) = - \sum_{\lambda} \int_{V_{\lambda}} \frac{3(r_{\lambda,i} + R'_i - R_i)(r_{\lambda,k} + R'_k - R_k) - \delta_{ik} |\vec{r}_{\lambda} + \vec{R}' - \vec{R}|^2}{|\vec{r}_{\lambda} + \vec{R}' - \vec{R}|^5} \rho(\vec{R}') d\vec{R}' \quad (11)$$

(i,k representan componentes cartesianas).

2.2 Dependencia de las sumas reticulares con respecto a la forma del cristal

Antes de empezar a discutir las propiedades de convergencia de las sumas reticulares conviene aclarar los términos del problema desde el punto de vista físico.

El hecho fundamental es que nosotros estamos considerando el caso ideal de un cristal formado por un número entero de celdas idénticas, apiladas en forma perfectamente regular. Por supuesto, esta situación no se da en la realidad, pues los cristales suelen tener toda clase de imperfecciones en su volumen y de irregularidades en su superficie. Con respecto a éstas últimas, de particular importancia a los efectos de nuestra discusión son las distribuciones de carga que aparecen en la superficie de un cristal cuya celda tiene momento dipolar no nulo. Bertaut (1958) ha demostrado que para una muestra perfecta de un tal cristal la energía asociada con la superficie es muy grande (diverge con el tamaño). Por lo tanto dicha superficie es inestable, y tiende a apartarse de la configuración ideal por reacomodación o desorción de los iones de la estructura, o por adsorción de los iones presentes en la atmósfera. Estas cargas superficiales, como veremos más

adelante, hacen que la dependencia de muchas magnitudes físicas con respecto a la forma de la muestra, que teóricamente debería manifestarse en cristales perfectos, no sea observable experimentalmente*.

A pesar de que tales efectos, que son el reflejo de las propiedades matemáticas de un modelo ideal, no se den en la realidad, es obvio que un conocimiento riguroso de dichas propiedades resulta necesario, pues de todos modos las series que aparecen en los cálculos corresponden al caso ideal: por lo tanto es importante entender estas propiedades para explicar resultados que de otra manera parecerían absurdos, o para mejorar los métodos de cálculo. Además, no se puede descartar a priori que en situaciones especiales (por ejemplo, para una transición paraeléctrica-ferroeléctrica que tuviera lugar en el vacío) la dependencia con respecto a la forma pueda llegar a observarse. De hecho eso ha sido intentado (Schacher 1966), aunque hasta ahora sin éxito.

Hecha esta aclaración, volvamos a nuestro problema, o sea al cálculo de una dada magnitud electrostática en un punto dado de una celda dada en un cristal perfecto con un tamaño y una forma dados. En principio el resultado dependerá de la posición del punto-campo dentro de su celda (que llamaremos "celda-campo"), de la ubicación de ésta dentro del cristal, y del tamaño y forma del mismo. Estos últimos parámetros (es decir, la ubicación de la celda-campo y el tamaño y la forma del cristal) determinan el rango de variación de los λ_i en las sumas (9-11). A continuación vamos a estudiar de qué manera el potencial depende de dichos parámetros.

Veamos primero la dependencia con respecto al tamaño del cristal. Vamos a considerar únicamente cristales macroscópicos (o sea, de dimensiones no menores que algunas décimas de milímetro); asimismo, nos ocuparemos de calcular propiedades referidas al interior del cristal y no a su superficie (en otras palabras, supondremos que el punto-campo no está demasiado próximo a ésta). De este modo los límites superior e inferior para cada λ_i son, en valor absoluto, varios órdenes de magnitud mayores que la unidad (típicamente, 10^5 o más). Ahora bien, el valor de una suma reticular no varía apreciablemente cuando los límites de la misma tienen ese orden de

* Este es el motivo por el cual muchos resultados obtenidos por autores que no se han preocupado mayormente por tomar en cuenta la dependencia con respecto a la forma de la muestra concuerdan con los datos experimentales. Un ejemplo de ello es la energía electrostática de cohesión de los cristales iónicos (Campbell 1963, Colpa 1971, Redlack y Grindlay 1972, Massidda 1978a, Smith 1981; capítulo 5 de esta Tesis).

magnitud, por más lenta que sea su convergencia. Por lo tanto en los casos que nos interesan las magnitudes a calcular son prácticamente independientes del tamaño del cristal.

Por otro lado, el resultado del cálculo de una suma reticular correspondiente a un punto dado de una celda dada puede depender de la forma del cristal y de la ubicación de la celda, como veremos en la parte 2.3. Esta cuestión debe discutirse con cuidado para aclarar cuál debe ser el procedimiento de cálculo a seguir y a qué situación física se refiere el correspondiente resultado (Nijboer y de Wette 1957, Campbell 1963, Colpa 1971).

Desde el punto de vista matemático la mencionada dependencia se debe a que las series correspondientes son condicionalmente convergentes. Esto implica que la serie dada puede hacerse tender a cualquier valor prefijado eligiendo convenientemente el orden en que se efectúa la suma. Para cristales perfectos como los que estamos considerando esta elección no puede ser totalmente arbitraria, pues no se pueden saltar celdas (el cristal no tiene "huecos"). Por ejemplo, en el caso de un cristal unidimensional el orden de suma no puede ser otro que el natural, y el resultado queda unívocamente determinado aun para series condicionalmente convergentes. Para cristales bi- y tridimensionales, sin embargo, aun queda un margen de arbitrariedad: en efecto, puede sumarse sobre todas las celdas encerradas por una superficie (o una curva) de forma arbitraria, y después hacer tender a infinito las dimensiones de la misma sin alterar su forma. Conviene observar que cuando el valor de una dada magnitud depende de la forma de la muestra, para que el resultado esté unívocamente determinado debe especificarse no solamente la forma de la superficie exterior (por ejemplo, lámina circular), sino también la orientación de los ejes cristalográficos con respecto a aquella (por ejemplo, eje *c* perpendicular al plano de la lámina) y, en principio, también la ubicación de la celda-campo. De ahora en adelante, al decir que una magnitud depende de la forma de la muestra sobreentenderemos que también depende de la orientación de los ejes cristalográficos con respecto a la superficie.

Es fácil mostrar que si (a) el resultado no depende de la forma de la muestra y (b) la celda-campo no está demasiado próxima a la superficie, entonces el resultado tampoco depende de la ubicación de la celda-campo. En efecto, por la hipótesis (a) la sumatoria puede efectuarse sobre las celdas contenidas en una región esférica, centrada en la celda-campo,

perteneciente en su totalidad al cristal dado. Por la hipótesis (b) el radio de la misma puede hacerse suficientemente grande como para que el resultado sea prácticamente igual al que se obtendría para la celda central de una esfera infinita. Dado que este razonamiento se aplica cualquiera sea la ubicación de la celda-campo, queda demostrado que el resultado de la sumatoria es independiente de aquélla.

El teorema recíproco no es cierto: en otras palabras, si el resultado no depende de la ubicación de la celda-campo no es necesariamente independiente de la forma de la muestra. Para demostrar esta afirmación basta con dar un contraejemplo, para lo cual consideraremos el campo eléctrico $\vec{E}_{el}(\vec{p})$ de una red de dipolos puntuales en una muestra de forma elipsoidal. Este está dado por

$$\vec{E}_{el}(\vec{p}) = -(N_x P_x \vec{e}_x + N_y P_y \vec{e}_y + N_z P_z \vec{e}_z) + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} + \sum_{\lambda, esf} \vec{E}(\vec{p}_\lambda) \quad , \quad (12)$$

donde $\vec{P} = \vec{p}/v$ es la polarización, los N_i son constantes llamadas "factores de depolarización" que dependen de la forma del elipsoide, y el último término es la suma de las contribuciones de los dipolos interiores a una superficie esférica que contiene al punto-campo (el radio de esta esfera debe ser suficientemente grande como para que dicha suma haya alcanzado prácticamente su valor límite) (Kittel 1971, pp.454-8). En la ec.(12) se ve que todos los términos son independientes de la ubicación de la celda-campo, a la vez que el primero depende de la forma de la muestra. Con esto queda completado el contraejemplo.

De todas las discusiones anteriores surge que para series condicionalmente convergentes el resultado depende de la forma de la muestra y eventualmente de la ubicación de la celda-campo. En tales casos la manera correcta de efectuar el cálculo es la siguiente. Se empieza sumando las contribuciones de las celdas contenidas en una región pequeña que tenga la misma forma que la muestra y cuya posición con respecto al punto-campo sea análoga a la del cristal (más exactamente, la superficie de la región considerada se obtiene a partir de la superficie del cristal mediante una homotecia de razón menor que la unidad, con centro en el punto-campo). Posteriormente se repite el cálculo para regiones análogas a la recién descrita, con un volumen cada vez mayor. Para cristales macroscópicos el resultado es independiente del volumen, de modo que para fines prácticos (por ejemplo, para efectuar una transformación de Fourier) los índices λ_i pueden hacerse tender a infinito, teniendo cuidado con que el orden en que se los hace variar corresponda a la forma de la muestra considerada. La expresión

"cristal infinito" tiene pues sentido en esta clase de cálculos solamente si se especifica la forma del cristal, en cuyo caso es equivalente a "cristal macroscópico". Este punto no siempre está debidamente aclarado en la literatura.

2.3 Propiedades de convergencia y momentos multipolares de la celda

Las propiedades de convergencia (o sea, el carácter divergente, absolutamente convergente o condicionalmente convergente) de las sumas (9-11) están regidas por las contribuciones de las celdas que se encuentran a distancias grandes del punto-campo. Más exactamente, ellas dependen de cómo varía la contribución de cada celda con los ángulos $\theta_\lambda, \phi_\lambda$ que caracterizan la dirección de su vector posición con respecto al punto-campo, y de cómo dichas contribuciones tienden a cero al aumentar la distancia. Para estudiarlas conviene hacer el desarrollo multipolar de $\rho(\vec{R}')$, conservando sólo la serie correspondiente al multipolo no nulo de orden más bajo. Por otra parte, en el estudio de los cristales es muy común considerar modelos según los cuales la celda elemental está formada, ya sea exclusivamente o en parte, por distribuciones puntuales de carga (multipolos puntuales). Por ejemplo, para estudiar las propiedades electrostáticas de los cristales iónicos suele usarse modelos de cargas puntuales. Como segundo ejemplo, puede considerarse un cristal formado por átomos cuya distribución de carga en ausencia de campo eléctrico es esféricamente simétrica. Si el campo local en el sitio de los átomos no es nulo, entonces aquéllos adquirirán un momento dipolar inducido. El desplazamiento del núcleo relativamente a la nube electrónica es usualmente mucho menor que las distancias interatómicas, de modo que el momento dipolar inducido puede con buena aproximación representarse como un dipolo puntual. Análogamente, si el gradiente del campo local no es nulo, puede decirse que en el sitio atómico considerado aparece un cuadrupolo puntual inducido. Por todo esto, las series correspondientes a redes de multipolos puntuales merecen ser consideradas de por sí, y no solamente en conexión con el estudio de la convergencia de las series correspondientes a distribuciones de carga más generales.

Como punto de partida, vamos a considerar la expresión para el potencial, ec.(9), en la cual desarrollamos $|\vec{r}_\lambda + \vec{R}' - \vec{R}|^{-1}$ en serie de potencias de R'_i :

$$\frac{1}{|\vec{r}_\lambda + \vec{R}' - \vec{R}|} = \frac{1}{|\vec{r}_\lambda - \vec{R}|} - \frac{(\vec{r}_\lambda - \vec{R}) \cdot \vec{R}'}{|\vec{r}_\lambda - \vec{R}|^3} + \frac{1}{2} \sum_{i,k} R'_i R'_k \frac{3(r_{\lambda,i} - R_i)(r_{\lambda,k} - R_k) - |\vec{r}_\lambda - \vec{R}|^2 \delta_{ik}}{|\vec{r}_\lambda - \vec{R}|^5} + \dots \quad (13)$$

Reemplacemos esta expresión en la ec.(9) y efectuemos las integraciones sobre $d\vec{R}'$. El primer término del desarrollo es de la forma

$$\sum_{\lambda} \frac{1}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|} \int \rho(\vec{R}') d\vec{R}' \quad (14)$$

y se anula por la condición (7). El segundo queda expresado en función del momento dipolar de la celda, cuyas componentes son

$$p_i = \int_V \rho(\vec{R}') R'_i d\vec{R}' \quad (15)$$

Análogamente, el tercero contiene las componentes del tensor cuadrupolar eléctrico*, definido por

$$Q_{ik} = \int_V \rho(\vec{R}') R'_i R'_k d\vec{R}' \quad (16)$$

El potencial queda pues expresado en términos de los momentos multipolares de la distribución de carga de la celda unidad:

$$4\pi\epsilon_0 V(\vec{R}) = \sum_{\lambda} \left\{ - \sum_i \frac{(r_{\lambda,i} - R_i) p_i}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|^3} + \frac{1}{2} \sum_{i,k} Q_{ik} \frac{3(r_{\lambda,i} - R_i)(r_{\lambda,k} - R_k) - \delta_{ik} |\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|^2}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|^5} + \dots \right\} \equiv 4\pi\epsilon_0 \left\{ \sum_i V(\vec{R}; p_i) + \sum_{i,k} V(\vec{R}; Q_{ik}) + \dots \right\} \quad (17)$$

De la ec.(17) puede verse cuál es la expresión del potencial de una red de multipolos puntuales de orden n . En realidad, las sumatorias que aparecen en la ec.(17) también sirven para expresar otras magnitudes electrostáticas. Para ver esto consideremos el potencial de una red de cargas puntuales q :

$$4\pi\epsilon_0 V(\vec{R}; q) = \sum_{\lambda} \frac{q}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|}$$

El campo eléctrico producido por dicha red estará dado por

$$4\pi\epsilon_0 E_i(\vec{R}; q) = - \frac{\partial}{\partial R_i} \sum_{\lambda} \frac{q}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|} = - q \sum_{\lambda} \frac{r_{\lambda,i} - R_i}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}|^3}$$

* Nuestra definición de Q_{ik} coincide con la de Panofsky y Phillips (1962) (ec.1-48). Estos autores introducen además el "tensor momento cuadrupolar", definido por

$$D_{ik} = 3 Q_{ik} - \delta_{ik} \sum_{\ell} Q_{\ell\ell}$$

Otros autores usan para esta última cantidad el símbolo Q_{ik} (ver, p.ej., ec.(4.9) de Jackson (1962)).

Comparando esta ecuación con la (17) vemos que $V(\vec{R}; p_i)/p_i = E_i(\vec{R}; q)/q$; dicho en palabras, la componente i del campo de una red de cargas puntuales es igual, a parte un factor constante, al potencial de una red de dipolos puntuales paralelos a la dirección i . Más generalmente puede escribirse

(derivada de orden n del potencial de una red de multipolos puntuales de orden m) \propto (derivada de orden $n+1$ del potencial de una red de multipolos puntuales de orden $m-1$) $\propto \dots \propto$ (derivada de orden $n+m$ del potencial de una red de cargas puntuales) (18)

Cada miembro de las relaciones (18) es igual, a parte un factor constante, a la serie

$$S_{\lambda_1 \dots \lambda_n}(\vec{R}) \equiv \sum_{\lambda} \left. \frac{\partial^n \{ |\vec{r}' - \vec{R} |^{-1} \}}{\partial x'_{\lambda_1} \dots \partial x'_{\lambda_n}} \right|_{\vec{r}' = \vec{r}_{\lambda}} \quad (19)$$

Esta es la expresión general de las sumas reticulares de las cuales nos ocupamos en esta Tesis (ver ec.2). Para estudiar las propiedades de convergencia de esta serie observemos que las mismas están dictadas por las contribuciones de las celdas alejadas del punto-campo, y que para r' suficientemente grande los multipolos puntuales pueden ser reemplazados por una distribución multipolar continua uniforme. Por lo tanto la serie (19) tendrá las mismas propiedades de convergencia que la integral

$$I_{\lambda_1 \dots \lambda_n}(\vec{R}) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\partial^n \{ |\vec{r}' - \vec{R} |^{-1} \}}{\partial x'_{\lambda_1} \dots \partial x'_{\lambda_n}} d\vec{r}' \quad (20)$$

(r_0 es una cantidad no nula arbitraria). Resulta más conveniente trabajar con las cantidades $S_{nm}(\vec{R})$ definidas por

$$S_{nm}(\vec{R}) = \sum_{\lambda} \frac{Y_{nm}(\theta_{\lambda, \vec{R}}, \phi_{\lambda, \vec{R}})}{|\vec{r}' - \vec{R}|^{n+1}} \quad (21)$$

Las $S_{\lambda_1 \dots \lambda_n}(\vec{R})$ son combinaciones lineales de éstas (ver parte 4.2):

$$S_{\lambda_1 \dots \lambda_n}(\vec{R}) = \sum_{m=-n}^n a_{nm} S_{nm}(\vec{R}) \quad (22)$$

Por analogía con lo anterior, las propiedades de convergencia de las $S_{nm}(\vec{R})$ serán las mismas que las de la integral

$$I_{nm}(\vec{R}) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{Y_{nm}(\theta'', \phi'')}{r''^{n+1}} d\vec{r}'' \quad (23)$$

(aquí $\vec{r}'' = \vec{r}' - \vec{R}$). Consideremos ahora la integración llevada a cabo en

un ángulo sólido $\delta\Omega$, alrededor de la dirección θ_0, ϕ_0 , entre $r'=r_m$ y $r'=r_M$ ($r_0 < r_m < r_M$):

$$\int_{\delta\Omega} \int_{r_m}^{r_M} \frac{Y_{nm}(\theta', \phi')}{r'^{n+1}} d\vec{r}' = Y_{nm}(\theta_0, \phi_0) \sin\theta_0 \delta\theta \delta\phi \int_{r_m}^{r_M} \frac{r'^2 dr'}{r'^{n+1}} \quad (24)$$

Es obvio que cuando el volumen de integración tiende a infinito la contribución del ángulo sólido considerado es infinita para $n < 2$ y finita para $n > 2$. Observemos que la serie (17) no contiene el término con $n=0$, que correspondería a una red de cargas puntuales: este caso, para el cual la contribución del ángulo sólido tiende a $+\infty$ en todas las direcciones, de modo que la integral es divergente cualquiera sea la forma de la región de integración, será tratado más adelante. Para $n > 0$ el signo de $Y_{nm}(\theta_0, \phi_0) \cdot \sin\theta_0$ puede ser positivo o negativo, según la dirección considerada. Entonces para $n=1$ y $n=2$ la integral puede hacerse tender a cualquier valor prefijado, eligiendo la forma de la región de integración de manera de asignarle a cada dirección θ', ϕ' el peso adecuado. Los términos con $n > 2$ en cambio tienden a un límite finito, independiente de la forma del volumen de integración.

Para completar esta discusión consideraremos el caso de una muestra bidimensional. Este caso es de mucha importancia pues uno de los métodos más prácticos para el cálculo de sumas reticulares (el método de "suma por planos", que discutiremos detalladamente en el Capítulo 4) se refiere justamente a muestras laminares. La expresión análoga a la (24) es ahora

$$\int_{\delta\phi} \int_{r_m}^{r_M} \frac{Y_{nm}(\theta', \phi')}{r'^{n+1}} r' dr' d\phi' = Y_{nm}\left(\frac{\pi}{2}, \phi_0\right) \delta\phi \int_{r_m}^{r_M} r'^{-n} dr' \quad (25)$$

(pues puede tomarse r_m suficientemente grande como para que $\theta = \frac{\pi}{2}$ en todo el rango de la integral anterior). Ahora la integral converge para $n > 1$ y diverge para $n=0$ y $n=1$. Si $n=0$ el límite es siempre $+\infty$, mientras que si $n=1$ la integral puede tender a $+\infty$ o $-\infty$, según cuál sea el valor de ϕ_0 . Por lo tanto el resultado es infinito para $n=0$, depende de la forma para $n=1$ y no depende de la forma para $n > 1$.

Los resultados de la discusión anterior se resumen en las Tablas 1 y 2.

	Potencial	Campo	Gradiente del campo	Derivadas de orden superior
Cargas	Divergente	Dependiente de la forma	Dependiente de la forma	Independ. de la forma
Dipolos	Dependiente de la forma	Dependiente de la forma	Independ. de la forma	Independ. de la forma
Cuadрупolos	Dependiente de la forma	Independ. de la forma	Independ. de la forma	Independ. de la forma
Multipolos de orden superior al cuadrupolar	Independ. de la forma	Independ. de la forma	Independ. de la forma	Independ. de la forma

Tabla 1. Propiedades de convergencia de las series correspondientes a las derivadas sucesivas del potencial de una red tridimensional de multipolos.

	Potencial	Campo	Derivadas de orden superior
Cargas	Divergente	Dependiente de la forma	Independiente de la forma
Dipolos	Dependiente de la forma	Independiente de la forma	Independiente de la forma
Multipolos de orden superior al dipolar	Independiente de la forma	Independiente de la forma	Independiente de la forma

Tabla 2. Propiedades de convergencia de las series correspondientes a las derivadas sucesivas del potencial de una red bidimensional de multipolos.

CAPITULO 3. EL POTENCIAL EN UN CRISTAL DE CARGAS PUNTUALES Y EL METODO DE EWALD

3.1 El modelo de cargas puntuales

El conocimiento del potencial electrostático como función de posición en una estructura cristalina formada por cargas puntuales es de la mayor importancia en el estudio de los cristales iónicos, dado que para éstos la energía coulombiana es por lejos el término dominante de la energía de cohesión (Kittel 1971, pp. 111-5). Ahora bien, un cristal formado por cargas puntuales es un modelo muy adecuado para representar a un cristal iónico, pues el potencial creado por una carga q distribuida en forma esféricamente simétrica en una dada región es igual, en el espacio exterior a la misma, al de una carga puntual q ubicada en el centro de dicha región. La condición de simetría esférica se verifica, con buena aproximación, en los cristales iónicos.

El cálculo del potencial en un cristal de cargas puntuales presenta problemas de convergencia que en el pasado han dado lugar a considerable confusión. En este capítulo examinaremos algunos de estos problemas, y en particular aquéllos que surgen al trabajar con el más conocido de los métodos para el cálculo de sumas reticulares, el método de Ewald (1917). Dado que éste, como todos los que emplean una transformación de Fourier, trata cada subred por separado, vamos a discutir el caso del potencial creado por una red de cargas puntuales.

3.2 El potencial de una red de cargas puntuales

El caso del potencial de una red de cargas no ha sido incluido en la discusión de la parte 2.3 debido a que la celda de un cristal real es neutra, de modo que el desarrollo (17) empieza con el término dipolar. Sin embargo, si se levanta la condición de neutralidad dicho tratamiento se puede extender de inmediato al presente caso.

El potencial en el punto-campo está dado por

$$V(\vec{r};q) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_{\lambda}|} \quad (26)$$

La suma se extiende a todas las cargas del cristal, salvo que el punto-campo coincida con un sitio de la red*, en cuyo caso éste debe excluirse. Es evidente que la serie (26) es divergente: para verlo basta con repetir el razonamiento de la parte 2.3 poniendo $n=m=0$ en la ec.(21). En este caso la integral sobre $d\vec{r}$ además de ser divergente es positiva para todo θ y ϕ , de modo que al integrar sobre todos los ángulos el resultado diverge. Para un cristal infinitamente grande el potencial creado por cada subred de cargas es infinito. Por supuesto, en un cristal real las contribuciones divergentes se cancelan debido a la neutralidad de la celda elemental, pero la divergencia de la serie (26) impide tratar cada subred por separado, a menos que se recurra a algún artificio.

Un recurso muy usado para calcular el potencial en un cristal formado por varias subredes de cargas puntuales en términos de series rápidamente convergentes consiste en introducir para cada subred una distribución espacial uniforme tal que en promedio neutraliza las cargas de dicha subred: más concretamente, si cada sitio de la subred α tiene una carga q_α , a esa subred se le asocia una distribución uniforme $\rho_{N,\alpha}$ (llamada "nube neutralizadora") igual a $-q_\alpha/v$. Para el sistema "subred α de cargas más nube neutralizadora" el potencial es finito, pues la serie correspondiente,

$$V_{M,\alpha}(\vec{r}) = \frac{q_\alpha}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda} \left\{ \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_\alpha-\vec{r}_\lambda|} - \frac{1}{v} \int \frac{d\vec{R}'}{|\vec{r}-\vec{R}'-\vec{r}_\alpha-\vec{r}_\lambda|} \right\} \quad (27)$$

(ver fig.3.1) es convergente: de este modo, la contribución de cada subred puede calcularse por separado.

Un cristal con una red de cargas q más su nube neutralizadora es un modelo aproximado para un metal simple (por lo cual lo llamaremos "modelo metálico" o simplemente "metal"), de modo que el potencial creado por el mismo tiene interés de por sí y no solamente para el estudio de los cristales iónicos.

* En esta Tesis, al considerar un cristal formado por una red de cargas (o de multipolos puntuales) identificaremos a las posiciones de éstas con los puntos determinados por los \vec{r}_λ , y las llamaremos "sitios de la red".

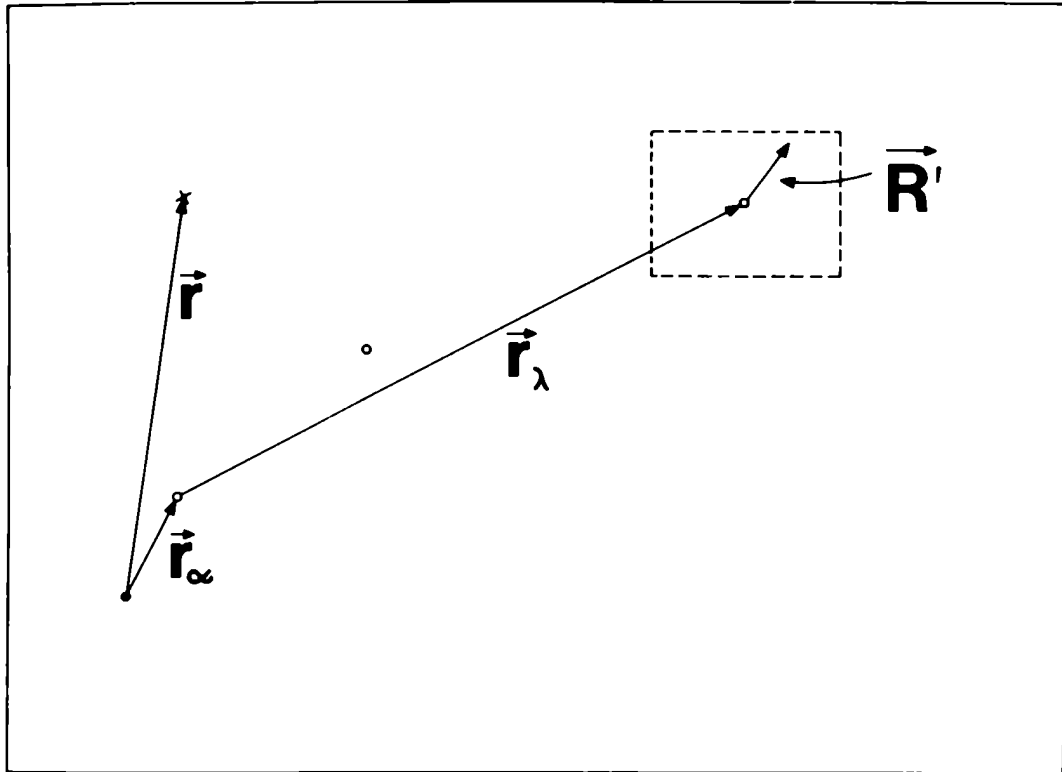


Fig.3.1. Ubicación de la subred α y del punto-campo (proyección bidimensional). La línea de trazos delimita la celda genérica λ .
 ● : origen; ○ : sitios de la subred α ; x : punto-campo.

3.3 El método de Ewald

Por ser relativamente sencilla, por contener series rápidamente convergentes y por aplicarse a un punto cualquiera de una celda de simetría arbitraria, la fórmula de Ewald es sin duda la de más amplio uso para el cálculo del potencial en un cristal de cargas puntuales. El procedimiento de Ewald permite obtener el potencial en un punto cualquiera de un cristal "metálico" y consiste de los siguientes pasos (Tosi 1964, Ap.I).

1) A la distribución de cargas puntuales $\rho_q(\vec{r}) = q \sum_{\lambda} \delta(\vec{r}-\vec{r}_{\lambda})$ y a su nube neutralizadora $\rho_N(\vec{r}) = -q/v$ se le suma y se le resta un conjunto de distribuciones gaussianas, cada una de las cuales está centrada en una de las cargas:

$$\rho_G(\vec{r}) = \frac{q}{D^3 \pi^{3/2}} \sum_{\lambda} \exp\{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}_{\lambda})^2}{D^2}\}$$

La función ρ_G está normalizada en forma tal que su promedio espacial es q/v .

2) Se calculan por separado los potenciales creados por $\rho_G - \rho_N$ y por $\rho_G - \rho_N$, que denotaremos respectivamente $V_1(\vec{r})$ y $V_2(\vec{r})$. El potencial $V_1(\vec{r})$ resulta ser

$$V_1(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{\lambda} \frac{1 - F(|\vec{r} - \vec{r}_{\lambda}|/D)}{|\vec{r} - \vec{r}_{\lambda}|} - \frac{\pi D^2}{v} \right\} \quad (28)$$

donde $F(x)$ es la función error:

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (29)$$

3) Se aplica a $V_2(\vec{r})$ la así llamada transformación theta (ec.4). Mediante ésta el potencial queda expresado como una suma sobre los puntos de la red recíproca, excluyendo el origen*:

$$V_2(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\pi v} \sum'_{\mu} \frac{1}{k_{\mu}^2} \exp(-\pi^2 D^2 k_{\mu}^2 + 2\pi i \vec{k}_{\mu} \cdot \vec{r}) \quad (30)$$

Aquí $\vec{k}_{\mu} = \mu_1 \vec{b}_1 + \mu_2 \vec{b}_2 + \mu_3 \vec{b}_3$, siendo $\vec{b}_i = \frac{1}{v} \vec{a}_j \times \vec{a}_k$ con $(i,j,k) = (1,2,3), (2,3,1)$ o $(3,1,2)$.

El resultado de Ewald está dado entonces por

$$V_E(\vec{r}) = V_1(\vec{r}) + V_2(\vec{r}) \equiv q v_E(\vec{r}) \quad (31)$$

Esta ecuación vale para puntos-campo no coincidentes con un sitio de la red. El potencial en un sitio de la red se obtiene por un procedimiento análogo y resulta ser

$$V_E(0) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum'_{\lambda} \frac{1 - F(r_{\lambda}/D)}{r_{\lambda}} - \frac{\pi D^2}{v} - \frac{2}{\sqrt{\pi D}} \right\} + V_2(0) \equiv q v_E(0) \quad (32)$$

El parámetro D puede ser elegido de forma tal que las dos sumatorias converjan rápidamente (es fácil comprobar que las expresiones (31) y (32) son independientes de D).

* En toda esta Tesis el símbolo $\sum'_{n_1 \dots n_g}$ representa una sumatoria que no incluye al término $n_1 = n_2 = \dots = n_g = 0$.

Es importante observar que el método de Ewald sólo permite determinar $V_2(\vec{r})$ a menos de una constante aditiva, pues el término $\vec{k}_u=0$ que debería aparecer en la ec.(30) es indeterminado. La elección hecha al omitir dicho término implica que el promedio espacial de $V_E(\vec{r})$ es cero. En cambio en la ec.(27) el potencial está definido con respecto a su valor en el infinito. Obviamente, será

$$V_E(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) - \bar{V}_M \quad (33)$$

3.4 Dificultades asociadas con la fórmula de Ewald

En conexión con el uso de la fórmula de Ewald, y en general con la introducción de nubes neutralizadoras, existen algunos puntos delicados que si no son tenidos en cuenta pueden dar lugar a resultados incorrectos. Conviene subrayar que a los efectos de la comparación con los datos experimentales el uso del potencial relativo a su valor medio lleva a resultados correctos, debido al efecto de las imperfecciones que aparecen en la superficie de los cristales reales (ver parte 2.2). Los problemas que aquí discutimos aparecen al considerar cristales perfectos.

Según vimos en la parte 3.1, la introducción del modelo metálico se debió al deseo de calcular por separado la contribución al potencial en un cristal iónico debida a cada subred de cargas. El empleo de dicho modelo para estos cristales suele justificarse observando que al superponer las distintas subredes las nubes neutralizadoras se cancelan debido a la neutralidad de la celda. Al hacer eso se supone implícitamente que las contribuciones de dichas nubes al resultado final se cancelan, de manera que ellas a la vez que eliminan las divergencias asociadas con las subredes no alteran el valor del potencial resultante. El uso indiscriminado de esta hipótesis es una de las causas de las situaciones confusas que pueden encontrarse en la literatura, pues la misma no tiene por qué cumplirse siempre. En efecto, así como las distintas subredes que forman el cristal están desplazadas la una con respecto a la otra, lo mismo ocurre con sus nubes neutralizadoras (Massidda 1976). Por lo tanto dichas nubes se cancelan mutuamente en todo el espacio ocupado por el cristal, excepto en una región muy delgada en la superficie del mismo, donde su superposición es incompleta. La contribución de esta carga superficial no compensada no tiene por qué anularse cuando el volumen tiende a infinito, y más adelante veremos que ella puede efectivamente

ser distinta de cero cuando la celda elemental tiene momento dipolar no nulo. A pesar de que esta afirmación sea muy elemental, no la hemos encontrado en ninguno de los trabajos que han tratado esta clase de problemas, previamente a nuestro artículo de 1976. Esto es tanto más sorprendente por cuanto varios autores (Gurney 1953, Roy 1954, Campbell 1963, Tosi 1964, Dahl 1965) han reconocido que el cálculo del potencial presenta problemas cuando las caras del cristal considerado tienen carga neta no nula. Campbell (1963) encuentra un caso particular en el que la fórmula de Ewald da el resultado correcto: se trata de un cristal con forma de paralelepípedo, cortado de modo tal que sus caras son eléctricamente neutras. Por supuesto, no cualquier estructura cristalina permite obtener una muestra como ésta. Vemos pues que las ambigüedades asociadas con la no cancelación de las nubes neutralizadoras desaparecen si se toma debidamente en cuenta la contribución de la densidad superficial no compensada. El cálculo de esta contribución, que es prácticamente imposible para cristales de forma arbitraria, es elemental en el caso de muestras laminares.

Otra cuestión que tampoco está debidamente aclarada en la literatura es la que se refiere a la independencia de las fórmulas de Ewald (ecs. 31 y 32) con respecto a la forma de la muestra, en oposición a lo que cabría esperar para el modelo metálico. En efecto, si aplicamos las conclusiones de la parte 2.3 referentes a la ec.(17) teniendo presente que la celda elemental de la red "metálica" tiene carga y momento dipolar nulos, pero momento cuadrupolar no nulo, vemos que el potencial en dicho modelo depende de la forma de la muestra. Para resolver esta contradicción conviene recordar que en la fórmula (30) para el potencial $V_2(\vec{r})$ la constante aditiva (que el método de Ewald no permite determinar) correspondiente al término $\vec{k}_\mu=0$ fue tomada igual a cero. La contradicción quedaría resuelta admitiendo que dicha constante (que no es otra cosa que el potencial promedio \bar{V}_M) depende de la forma del cristal, y lo hace de manera tal que cancela la dependencia de $V_M(\vec{r})$ (ver ec.33). Esta explicación requiere que el potencial $V_M(\vec{r})$ sea independiente de la ubicación de la celda-campo dentro del cristal, pues únicamente así podría diferir de $V_E(\vec{r})$ en una constante. Que esto se cumple puede verse recordando los siguientes resultados del Capítulo 2:

- a los efectos de las propiedades de convergencia da lo mismo que los cuadrupolos sean puntuales o no;
- la serie para el potencial de una red de cuadrupolos puntuales es la misma que la correspondiente al campo de una red de dipolos puntuales (ec.18 con $n=0$, $m=2$);

- dicho campo depende de la forma del cristal pero no de la ubicación de la celda-campo.

En la sección 4.6.4 hallaremos \bar{V}_M para un caso particular (el de una muestra laminar cortada de distintas maneras con respecto a los ejes cristalográficos) y comprobaremos que la explicación propuesta es correcta. Es interesante notar que recientemente Tupizin y Abarenkov (1977) consideraron la aplicación del método de Ewald a un cristal iónico cuya celda tiene carga y momento dipolar nulos y momento cuadrupolar no nulo, encontrando una expresión para la constante aditiva. En concordancia con lo anterior, dicha expresión resulta depender de la forma de la muestra pero no de la ubicación de la celda-campo.

Una situación análoga a la recién discutida ocurre al calcular la energía electrostática por unidad de fórmula de un cristal iónico mediante la fórmula de Ewald (ver ec.28 y ec.A12 de Tosi (1964)):

$$E_{UF} = \frac{1}{2 n_{UF}} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \left\{ q_{\alpha} v_E(0) + \sum_{\alpha' \neq \alpha} q_{\alpha'} v_E(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\alpha'}) \right\} \quad (34)$$

(aquí n_{UF} es el número de unidades de fórmula por celda y $v_E(0)$ y $v_E(\vec{r})$ están dados por las fórmulas (32) y (31) respectivamente). Este resultado es independiente de la forma del cristal. Por otro lado ha sido demostrado (Colpa 1971, Redlack y Grindlay 1972, Massidda 1978a, Smith 1981) que si la celda elemental tiene momento dipolar no nulo la energía electrostática para el caso ideal depende de la forma del cristal (ver también parte 5.1). Vemos pues que en este caso la fórmula de Ewald no da el resultado correcto. Si en la ec.(34) se hubiera introducido el potencial relativo al infinito (V_M) en lugar del relativo al potencial promedio (V_E) el resultado hubiera sido el mismo, pues los términos con \bar{V}_M se cancelan por la neutralidad de la celda. La explicación a esta contradicción debe buscarse en el efecto de las nubes neutralizadoras, que según vimos más arriba no se cancelan del todo en la superficie del cristal cuando la celda tiene momento dipolar no nulo. La energía electrostática por unidad de fórmula en el caso ideal puede calcularse en forma explícita para muestras laminares juntamente con la contribución de las distribuciones superficiales no compensadas (Massidda 1978a), pudiéndose comprobar que la explicación que acabamos de dar es correcta (ver el Capítulo 5). Cálculos análogos fueron realizados por Smith (1981) para estructuras cúbicas y muestras cúbicas o elipsoidales.

CAPITULO 4. EL METODO DE SUMA POR PLANOS

4.1 Idea del método

En este capítulo desarrollaremos un método para el cálculo de sumas reticulares que en la mayoría de los casos es más práctico que todos los que han sido propuestos hasta ahora: nos referimos al así llamado "método de suma por planos", que de aquí en adelante será abreviado como MSP. Las fórmulas obtenidas por este método son relativamente sencillas y las series que en ellas aparecen son generalmente de convergencia rápida. El MSP fue propuesto por primera vez para un caso particular por Nijboer y de Wette (1958), extendido por de Wette y Schacher (1965) y generalizado por Sholl (1966). Otros aportes al MSP fueron hechos por el mismo Sholl (1967), por Brown y Lo (1971) y por nosotros (Massidda 1976, 1977, 1978a). Recientemente hemos generalizado el método hasta abarcar todas las situaciones posibles (Massidda y Hernando 1980). Posteriormente, basándonos en este trabajo, hemos escrito un programa de computación para el cálculo de las sumas electrostáticas reticulares hasta el orden $n=4$ (Hernando y Massidda 1981).

Según vimos en la parte 1.3, el MSP se originó a partir de una manera general de calcular sumas reticulares en n dimensiones propuesta por Nijboer y de Wette (1957), que emplea una transformación de Fourier para acelerar la convergencia de la serie. En el MSP la transformación de Fourier se efectúa sobre dos de las tres dimensiones del cristal, a saber en el plano xy , lo cual es equivalente a sumar primero sobre los índices λ_1, λ_2 entre $-\infty$ y $+\infty$ y después sobre λ_3 . Esta manera de sumar significa físicamente que se está considerando un cristal en forma de lámina infinita cortada paralelamente al plano determinado por los vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . Las sumas a calcular corresponden a cantidades electrostáticas tales como el potencial de una red de dipolos puntuales y sus derivadas sucesivas. De acuerdo con la Tabla 2, el resultado es independiente de la forma de la lámina*, excepto en el caso $n=1$. Para éste nuestro cálculo se referirá a una lámina circular.

* Desde el punto de vista de la convergencia, un cristal laminar de espesor finito ($-N \leq \lambda_3 \leq M$) equivale a un cristal bidimensional (λ_3 fijo).

El MSP, al igual que todos los métodos que usan transformaciones de Fourier, trata cada subred por separado. Por lo tanto en lo que sigue consideraremos una sola red. Por otra parte, también es de mucho interés calcular el potencial en un cristal iónico. En este caso las series correspondientes a cada subred divergen, a pesar de lo cual también aquí es posible aplicar el MSP, como se verá en la parte 4.4.

En este capítulo vamos a hallar la expresión de las sumas reticulares dada por el MSP para una red ortorrómbica simple con dos de los ejes cristalinos paralelos al plano de la lámina; cuando se trate de calcular el potencial de una red de cargas puntuales consideraremos una red ortorrómbica simple inmersa en una distribución espacial neutralizadora, o bien un cristal formado por varias subredes ortorrómbicas simples interpenetrantes con una celda elemental eléctricamente neutra. Los resultados para redes de simetría mayor se obtienen de los anteriores como casos particulares. La deducción para el caso más general (red triclinica) es esencialmente la misma, pero las fórmulas correspondientes son algo más complicadas: por lo tanto en esta Tesis consideraremos solamente subredes ortorrómbicas.

4.2 Notación

Vamos a referirnos a la fig.4.1. Elijamos el origen de coordenadas, Q ,

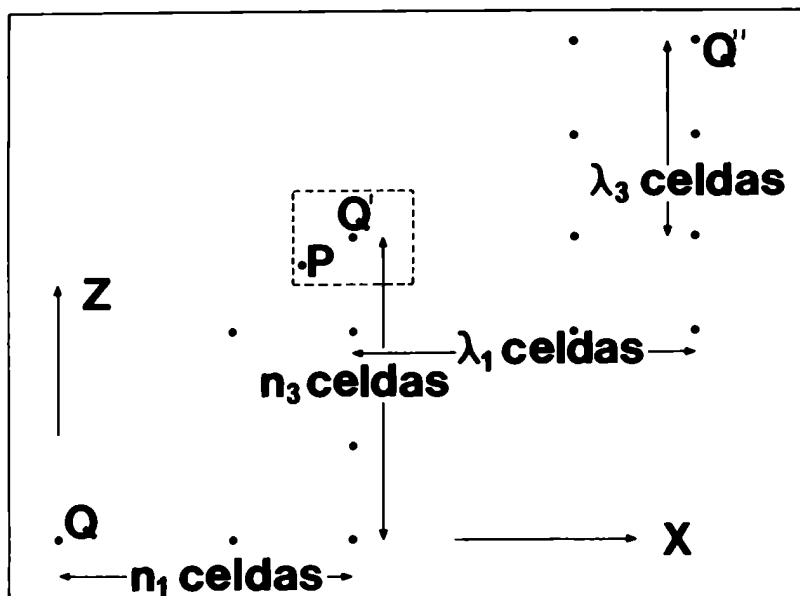


Fig.4.1. Ubicación del punto-campo y del punto-fuente (proyección sobre el plano xz). Q : origen de coordenadas; P : punto-campo; Q' : sitio de la red más cercano a P en las direcciones $+x$, $+y$, $+z$; Q'' : punto-fuente genérico.

en un sitio de la red* (usualmente el centro del cristal). Sea P el punto-campo, Q' el sitio de la red más cercano que se encuentra en las direcciones +x, +y, +z con respecto a P y Q'' un punto-fuente genérico. Supondremos que Q'' está desplazado en $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ celdas en las direcciones $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ respectivamente con respecto a Q' y que éste lo está en n_1, n_2, n_3 con respecto al origen. Cada celda se supone centrada en el sitio de la red asociado con ella. Sea \vec{r}_{AB} el vector posición de un punto B con respecto a un punto A. Tendremos

$$\vec{r}_{Q'Q''} = \lambda_1 \vec{a}_1 + \lambda_2 \vec{a}_2 + \lambda_3 \vec{a}_3 \equiv \vec{r}_\lambda \quad (35)$$

$$\vec{r}_{QQ''} = (\lambda_1 + n_1) \vec{a}_1 + (\lambda_2 + n_2) \vec{a}_2 + (\lambda_3 + n_3) \vec{a}_3 \equiv \vec{r}_{\lambda, n} \quad (36)$$

En el MSP la posición del punto-campo con respecto a la red de puntos-fuente está caracterizada por tres coordenadas fraccionarias j_1, j_2, j_3 ($0 \leq j_i < 1$) definidas por

$$\vec{r}_{PQ'} = j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3 \equiv \vec{r}_j \quad (37)$$

El vector posición del punto-fuente con respecto al punto-campo será pues

$$\vec{r}_{PQ''} = \vec{r}_\lambda + \vec{r}_j = (\lambda_1 + j_1) \vec{a}_1 + (\lambda_2 + j_2) \vec{a}_2 + (\lambda_3 + j_3) \vec{a}_3 \equiv \vec{r}_{\lambda, j} \quad (38)$$

En esta Tesis denotamos por \vec{R} al vector posición del punto-campo con respecto al centro de su celda. La convención del MSP con respecto a los j_i (o sea, la condición $0 \leq j_i < 1$) hace que no haya una relación entre \vec{r}_j y \vec{R} válida para todos los puntos de la celda. En efecto, tenemos

$$\vec{R} = -\vec{r}_j + m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad , \quad (39)$$

donde cada m_i vale 1 o 0, según cuál sea la posición de P dentro de la celda. Para el ejemplo bidimensional de la figura 4.2 tenemos: para P_A , $m_1 = m_2 = 0$; para P_B , $m_1 = 1$ y $m_2 = 0$; para P_C , $m_1 = m_2 = 1$; para P_D , $m_1 = 0$ y $m_2 = 1$.

* Para uniformizar (en lo posible) la notación empleada en esta Tesis hemos elegido el origen en una posición corrida en $(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)/2$ con respecto a la de Massidda y Hernando (1980).

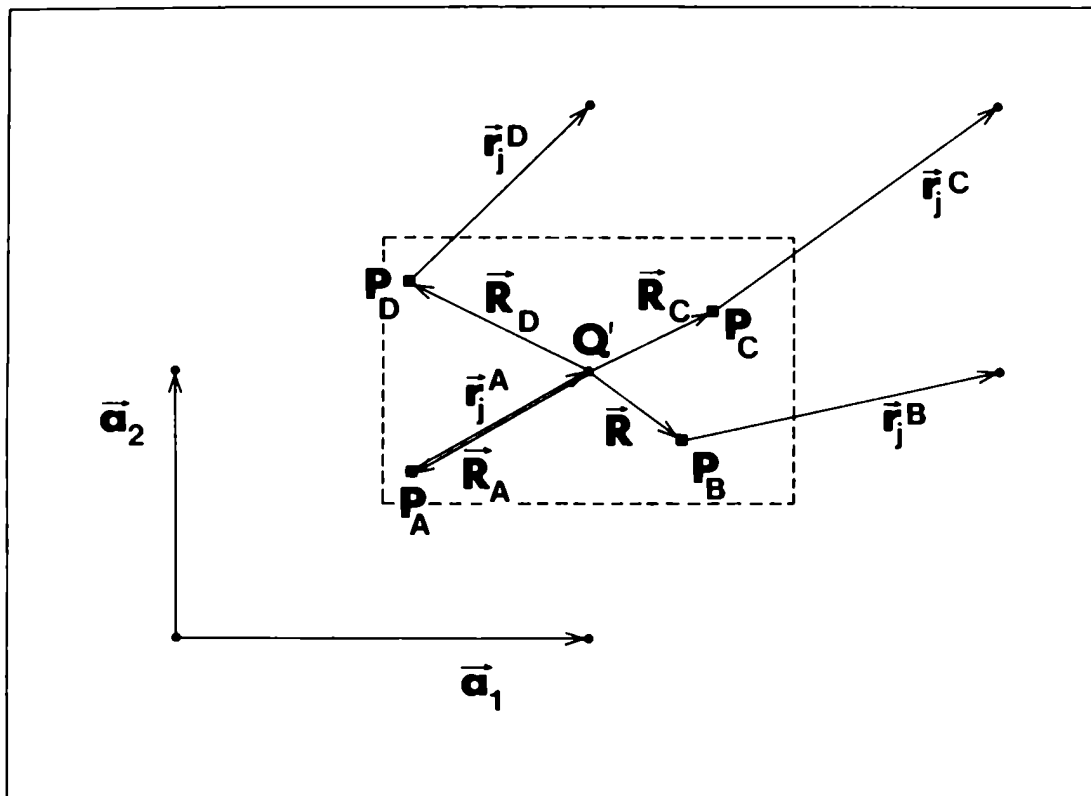


Fig.4.2. Ejemplo bidimensional de la relación entre los vectores \vec{R} y \vec{r}_j .
 ● : sitios de la red; ■ : puntos-campo; la línea de trazos delimita la celda-campo.

Vamos ahora a introducir un sistema cartesiano con origen en Q y con los ejes x,y,z en las direcciones $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ respectivamente. De este modo,

$$\vec{a}_1 = a_1 \vec{e}_x, \quad \vec{a}_2 = a_2 \vec{e}_y, \quad \vec{a}_3 = a_3 \vec{e}_z, \quad (40)$$

$$\vec{r}_{QP} = (n_1 - j_1) \vec{a}_1 + (n_2 - j_2) \vec{a}_2 + (n_3 - j_3) \vec{a}_3 \equiv x \vec{e}_x + y \vec{e}_y + z \vec{e}_z \equiv \vec{r} \quad (41)$$

Las sumas reticulares de las cuales nos ocupamos en esta Tesis se escriben, en la presente notación,

$$S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) \equiv \sum_{\lambda} \frac{\partial^n (1/r')}{\partial x_{\ell_1}^{\ell_1} \dots \partial x_{\ell_n}^{\ell_n}} \Bigg|_{\vec{r}' = \vec{r}_{\lambda, j}} \quad (42)$$

Comparemos esta expresión con la ec.(19) que aquí transcribimos*:

* En toda esta Tesis denotaremos $f(\vec{r})$, $f(\vec{j})$ o $f(\vec{R})$ el valor de una misma magnitud física f en un punto P, según querramos expresarla en términos de las coordenadas x,y,z, las j_1, j_2, j_3 , o las R_x, R_y, R_z de P.

$$S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{R}) \equiv \sum_{\lambda} \frac{\partial^n (1/|\vec{r}' - \vec{R}|)}{\partial x'_{\ell_1} \dots \partial x'_{\ell_n}} \Big|_{\vec{r}' = \vec{r}_{\lambda}} \quad (43)$$

Por la ec.(39) tenemos $\vec{r}_{\lambda} - \vec{R} = \vec{r}_{\lambda,j} + m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$: vemos pues que las sumas (42) y (43) expresan la misma cantidad, siempre que en cada caso se elijan correctamente los límites de las mismas.

La derivada n-sima del potencial de una red de cargas puntuales es

$$\frac{\partial^n V(\vec{r}; q)}{\partial x_{\ell_1} \dots \partial x_{\ell_n}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda} \frac{\partial^n (1/|\vec{r} - \vec{r}_{\lambda,n}|)}{\partial x_{\ell_1} \dots \partial x_{\ell_n}} \quad (44)$$

De las ecs.(35-41) resulta $\vec{r} - \vec{r}_{\lambda,n} = -\vec{r}_{\lambda,j}$. Comparando pues las ecs.(42) y (44) entre sí obtenemos

$$S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) = (-1)^n \frac{4\pi\epsilon_0}{q} \frac{\partial^n V(\vec{j}; q)}{\partial x_{\ell_1} \dots \partial x_{\ell_n}} \quad (45)$$

(el cambio de signo asociado con cada derivación se debe a que en la ec.(42) se deriva con respecto a las coordenadas de los puntos-fuente, mientras que en la (44) se deriva con respecto a las del punto-campo). Por otra parte, una derivación con respecto al punto-fuente equivale a un aumento en el orden de multipolaridad (ver ec.18), de modo que

$$\begin{aligned} S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) &= (-1)^n \frac{4\pi\epsilon_0}{q} \frac{\partial^n V(\vec{j}; q)}{\partial x_{\ell_1} \dots \partial x_{\ell_n}} = (-1)^{n-1} \frac{4\pi\epsilon_0}{P_{\ell_1}} \frac{\partial^{n-1} V(\vec{j}; P_{\ell_1} \vec{e}_{\ell_1})}{\partial x_{\ell_2} \dots \partial x_{\ell_n}} = \\ &= (-1)^{n-2} 2! \frac{4\pi\epsilon_0}{Q_{\ell_1 \ell_2}} \frac{\partial^{n-2} V(\vec{j}; Q_{\ell_1 \ell_2} \vec{e}_{\ell_1} \vec{e}_{\ell_2})}{\partial x_{\ell_3} \dots \partial x_{\ell_n}} = \\ &= n! \frac{4\pi\epsilon_0}{T_{\ell_1 \dots \ell_n}} V(\vec{j}; T_{\ell_1 \dots \ell_n} \vec{e}_{\ell_1} \dots \vec{e}_{\ell_n}) \end{aligned} \quad (46)$$

donde $T_{\ell_1 \dots \ell_n}$ es el tensor multipolar eléctrico de orden n. De ahora en adelante, para fijar ideas, toda vez que discutamos el significado físico de alguna suma reticular de orden n supondremos (salvo que se diga explícitamente lo contrario) que ella se refiere a la derivada n-sima del potencial de una red de cargas.

El MSP no se aplica directamente a las $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$, sino a las S_{nm} que

introducimos en el Capítulo 2 (ecs.24-5):

$$S_{nm}(\vec{j}) = \sum_{\lambda} \frac{Y_n^m(\theta_{\lambda,j}, \phi_{\lambda,j})}{r_{\lambda,j}^{n+1}} \quad (47)$$

con

$$S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) = \sum_{m=-n}^n a_{nm} S_{nm}(\vec{j}) \quad (48)$$

Aquí $r_{\lambda,j}$, $\theta_{\lambda,j}$, $\phi_{\lambda,j}$ son las coordenadas polares correspondientes a $\vec{r}_{\lambda,j}$. Para el cálculo de los coeficientes a_{nm} ver Massida y Hernando (1980). Los armónicos esféricos están dados por

$$Y_n^m(\theta, \phi) = P_n^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (49)$$

donde

$$P_n^{|m|}(x) = (-1)^m (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_n(x)}{dx^{|m|}} \quad (|x| \leq 1), \quad (50)$$

siendo

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n \{(x^2-1)^n\}}{dx^n}$$

4.3 Técnica de la transformación

En esta deducción seguiremos esencialmente los procedimientos de Wette y Schacher (1965) y de Sholl (1966). Empezaremos por considerar el caso $n > 0$.

Tal como lo adelantáramos en la parte 4.1, en el MSP la sumatoria (47) se efectúa de la siguiente manera:

$$S_{nm}(\vec{j}) = \lim_{M, N \rightarrow \infty} \sum_{\lambda_3=-N}^M \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{Y_n^m(\theta_{\lambda,j}, \phi_{\lambda,j})}{r_{\lambda,j}^{n+1}} \equiv \lim_{M, N \rightarrow \infty} \sum_{\lambda_3=-N}^M S_{nm}(\vec{j}; \lambda_3). \quad (51)$$

Para trabajar con variables adimensionales pondremos

$$\vec{r}_{\lambda,j} = a_1 \{(\vec{\sigma}_{\lambda} + \vec{\sigma}_j) + \zeta \vec{e}_z\} \quad (52)$$

con

$$\vec{\sigma}_\lambda = \lambda_1 \vec{e}_x + \lambda_2 (a_2/a_1) \vec{e}_y \quad (53)$$

$$\vec{\sigma}_j = j_1 \vec{e}_x + j_2 (a_2/a_1) \vec{e}_y \quad (54)$$

$$\zeta = (\lambda_3 + j_3)(a_3/a_1) \quad (55)$$

Escribamos S_{nm} de la siguiente manera:

$$S_{nm}(\vec{j}; \lambda_3) = \frac{1}{a_1^{n+1}} \int \left\{ \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_\lambda - \vec{\sigma}_j) \right\} \left\{ \frac{P_n^{|m|} \{ \zeta / \sqrt{(\sigma^2 + \zeta^2)} \}}{(\sigma^2 + \zeta^2)^{(n+1)/2}} e^{im\phi} \right\} d\vec{\sigma} \quad (56)$$

(aquí introducimos las variables adimensionales $\sigma_x \equiv x/a_1$ y $\sigma_y \equiv y/a_1$; $\phi = \arctg \sigma_y / \sigma_x$). Esta integral puede ser calculada haciendo uso del teorema de Parseval para transformadas de Fourier:

$$\int f^*(\vec{\sigma}) g(\vec{\sigma}) d\vec{\sigma} = \int F^*(\vec{h}) G(\vec{h}) d\vec{h} \quad (57)$$

siendo $F(\vec{h})$ y $G(\vec{h})$ las transformadas de Fourier de $f(\vec{\sigma})$ y $g(\vec{\sigma})$ respectivamente:

$$F(\vec{h}) = \int f(\vec{\sigma}) e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{\sigma}} d\vec{\sigma} \quad (58)$$

y análogamente para $G(\vec{h})$. Elijamos

$$f(\vec{\sigma}) \equiv \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_\lambda - \vec{\sigma}_j) = f^*(\vec{\sigma}) \quad (59)$$

y

$$g(\vec{\sigma}) \equiv (\sigma^2 + \zeta^2)^{-(n+1)/2} P_n^{|m|} \{ \zeta / \sqrt{(\sigma^2 + \zeta^2)} \} e^{im\phi} \quad (60)$$

La integración en el plano σ_x, σ_y será efectuada en coordenadas polares, de acuerdo con

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R \sigma d\sigma \int_0^{2\pi} d\phi g(\sigma, \phi)$$

De esta manera, en los casos en que el resultado depende de la forma de la lámina (ver Tabla 2) éste corresponderá a una lámina circular.

De las ecs.(58-9) tenemos

$$F(\vec{h}) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} e^{2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{\sigma}_\lambda + \vec{\sigma}_j)} \quad (61)$$

Los vectores del plano h_x, h_y conviene sean escritos en términos de los vectores primitivos de la red recíproca, \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , definidos por

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = a_i \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2) \quad (62)$$

Ellos son

$$\vec{b}_1 = \vec{e}_x \quad (63a)$$

$$\vec{b}_2 = (a_1/a_2) \vec{e}_y \quad (63b)$$

Entonces pondremos

$$\vec{h} = h_x \vec{e}_x + h_y \vec{e}_y \equiv \mu_1 \vec{b}_1 + \mu_2 \vec{b}_2 \quad (64)$$

y la ec.(61) toma la forma

$$F(\vec{h}) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \exp\{\mu_1(\lambda_1 + j_1) + \mu_2(\lambda_2 + j_2)\} \quad (65)$$

Esta expresión puede ser transformada en

$$F(\vec{h}) = \frac{1}{O_a} \sum \exp(2\pi i \vec{\sigma}_j \cdot \vec{h}_\mu) \delta(\vec{h} - \vec{h}_\mu) = \frac{1}{O_a} \sum \exp(iJ_\mu) \delta(\vec{h} - \vec{h}_\mu) \quad (66)$$

(Nijboer y de Wette 1957), donde

$$J_\mu = 2\pi(j_1\mu_1 + j_2\mu_2) \quad (67)$$

y

$$O_a = \omega/a_1^2 = (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)/a_1^2 \quad ; \quad (68)$$

la relación $\vec{\sigma}_j \cdot \vec{h}_\mu = j_1\mu_1 + j_2\mu_2$ sale de las ecs.(54), (63) y (64); μ_1 y μ_2 son enteros, y \vec{h}_μ indica el valor de la ec.(64) cuando $(\mu_1', \mu_2') = (\mu_1, \mu_2)$:

$$\vec{h}_\mu = \mu_1 \vec{e}_x + \mu_2 (a_1/a_2) \vec{e}_y \equiv h_{\mu,x} \vec{e}_x + h_{\mu,y} \vec{e}_y \quad (69)$$

aquí y en lo siguiente el índice μ representará el par de índices (μ_1, μ_2) , del mismo modo que λ y j representan $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ y (j_1, j_2, j_3) respectivamente.

El cálculo de $G(\vec{h})$ sólo puede efectuarse si $\tau \neq 0$, pues para $\tau = 0$ la función $g(\vec{\sigma})$ no tiene transformada de Fourier. El caso $\tau = 0$ ocurre cuando $j_3 = 0$ y $\lambda_3 = 0$ (o sea cuando el punto-campo pertenece a un plano cristalino paralelo a la lámina y se calcula la contribución de dicho plano).

4.3.1 El caso $\zeta \neq 0$

Para $\zeta \neq 0$ $G(\vec{h})$ está dada por

$$G(\vec{h} \neq 0) = (2\pi)^n \frac{i^{|m|} (-1)^\ell}{(n-|m|)!} e^{im\psi} h^{n-1} e^{-2\pi h|\zeta|} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (70a)$$

$$G(0) = 2\pi \operatorname{sgn}\zeta \delta_{n1} \delta_{m0} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (70b)$$

con $\ell = |m|$ si $\zeta > 0$ y $\ell = n$ si $\zeta < 0$ (Massidda y Hernando 1980); ψ es el ángulo en coordenadas polares del vector \vec{h} , o sea

$$e^{im\psi} = \{(h_x + ih_y)/h\}^m$$

Reemplazando las ecuaciones (66) y (70) en (57) tenemos

$$S_{nm}(\vec{j}; \lambda_3) = \frac{(2\pi)^n}{a_1^{n+1} 0_a} \{\delta_{n1} \delta_{m0} \operatorname{sgn}(\lambda_3 + j_3) + \frac{i^{|m|} (-1)^\ell}{(n-|m|)!} \sum_{\mu} e^{-iJ_{\mu}} e^{im\psi_{\mu}} h_{\mu}^{n-1} \exp(-H_{\mu} |\lambda_3 + j_3|)\} \quad (71)$$

donde

$$\exp(\pm i|m|\psi_{\mu}) = \{[\mu_1 \pm i(a_1/a_2)\mu_2]/h_{\mu}\}^{|m|} \quad (72)$$

y

$$H_{\mu} = 2\pi(a_3/a_1)h_{\mu} \quad (73)$$

Antes de seguir conviene destacar cuál es la interpretación física de los dos términos de la ec.(71). Para ello hay que recordar que nuestro método implica efectuar una descomposición en serie de Fourier de la distribución de carga que está en el plano λ_3 . En particular, el primer término de la ec.(71) será igual a la contribución a S_{nm} creada por una distribución uniforme de carga

$$\Gamma \equiv q/\omega \quad (74)$$

ubicada en dicho plano. Esta distribución crea un campo eléctrico

$$\vec{E}(\vec{j}; q; \lambda_3) = -\frac{q}{2\epsilon_0} \operatorname{sgn}(\lambda_3 + j_3) \vec{e}_z$$

De aquí vemos que las contribuciones a las $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}; \lambda_3)$ provenientes

de $\vec{h}=0$ (para $n>0$) son todas nulas excepto $S_z(\vec{j};\lambda_3)$, que está dada por

$$S_z(\vec{j};\lambda_3) = \frac{4\pi\epsilon_0}{q} E_z(\vec{j};q;\lambda_3)$$

(ver ec.45). Dado que $S_z(\vec{j}) = -S_{10}(\vec{j})$ (ec.48), relación que obviamente vale para las contribuciones de cada plano por separado, se comprueba que el primer término de la ec.(71) es efectivamente la contribución de la distribución de carga (74). De lo anterior se deduce que el segundo término de dicha ecuación es creado por la red de cargas puntuales q a la cual se le ha superpuesto una distribución $\Gamma_N = -q/\omega$. En lo que sigue las distribuciones Γ y $\Gamma_N = -\Gamma$ serán llamadas "capa promediada" y "capa neutralizadora" respectivamente. La separación

$$\text{red de cargas} = (\text{capa promediada}) + (\text{red de cargas} + \text{capa neutralizadora}) \quad (75)$$

aparece pues en todas las fórmulas del MSP debido a la transformación a la red recíproca que allí se efectúa.

Volvamos a la ec.(71), recordando que vale para λ_3 y/o j_3 no nulos. Para $j_3 \neq 0$ el valor de $S_{nm}(\vec{j})$ se obtiene directamente reemplazando la ec.(71) en la (51) y efectuando la suma sobre todos los λ_3 ; para $j_3=0$ la ec.(71) permite calcular la contribución a $S_{nm}(\vec{j})$ de todos los planos con $\lambda_3 \neq 0$. En ambos casos el orden de las sumas sobre los μ_i y sobre λ_3 puede intercambiarse debido a que ambas son absolutamente convergentes. La suma sobre λ_3 puede calcularse explícitamente por ser una serie geométrica. Los resultados buscados son entonces los siguientes.

Para $j_3 \neq 0$ tenemos

$$\begin{aligned} S_{nm}(\vec{j}) &= \lim_{M, N \rightarrow \infty} \sum_{\lambda_3 = -N}^M S_{nm}(\vec{j}; \lambda_3) = \\ &= \frac{1}{a_1^{n+1} 0_a} \lim_{M, N \rightarrow \infty} \left\{ 2\pi \delta_{n1} \delta_{m0}^{(M-N+1)} + \frac{(2\pi)^n i^{|m|}}{(n-|m|)!} \sum_{\mu} e^{-iJ_{\mu}} e^{im\psi_{\mu}} h_{\mu}^{n-1} \cdot \right. \\ &\cdot \left. \left\{ (-1)^m e^{-H_{\mu} j_3} \frac{1 - e^{-(M+1)H_{\mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} + (-1)^n e^{-(1-j_3)H_{\mu}} \frac{1 - e^{-NH_{\mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \right\} \right. \\ &= \frac{(2\pi)^n i^{|m|}}{a_1^{n+1} 0_a (n-|m|)!} \left\{ \delta_{n1} \delta_{m0}^{(K+1)} + \sum_{\mu} e^{-iJ_{\mu}} e^{im\psi_{\mu}} h_{\mu}^{n-1} \cdot \right. \\ &\cdot \left. \frac{(-1)^m e^{-H_{\mu} j_3} + (-1)^n e^{-(1-j_3)H_{\mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \right\} \end{aligned} \quad (76)$$

Aquí hemos supuesto que al tomar el límite $M, N \rightarrow \infty$ la diferencia $M-N$ (que llamamos K) se mantiene constante. Conviene notar que tomar el límite $M, N \rightarrow \infty$ implica considerar puntos-campo alejados de la superficie del cristal; para puntos-campo cercanos a la superficie el valor de la suma $S_{nm}(\vec{j})$ se obtiene de la ec.(76) omitiendo el paso al límite. Por otra parte, si al tomarse dicho límite K se mantiene finito esto implica que el punto-campo está muy cerca del plano medio de la lámina. Podría suceder que K tendiera a infinito juntamente con M y N : en ese caso el primer término de la ec.(76) tendería a infinito para $n=1, m=0$. Si la magnitud que se está calculando es el campo de una red de cargas, para un cristal eléctricamente neutro los términos divergentes se cancelan cuando se suman los campos creados por todas las subredes. Si dicha magnitud es el potencial de una red de dipolos, debe tenerse presente que en la realidad un cristal con un momento dipolar macroscópico no nulo tiende a acumular sobre su superficie una distribución de carga que compensa, en promedio, los efectos de dicho momento dipolar, y por consiguiente la divergencia del primer término de la ec.(76). En una situación ideal en la que no hubiera cargas externas el potencial sería efectivamente divergente.

Para $j_3=0$ la contribución de los planos con $\lambda_3 \neq 0$ está dada por

$$S_{nm}^{(1)}(0) = \lim_{M, N \rightarrow \infty} \sum_{\lambda_3=-N}^M S_{nm}(0; \lambda_3) = \quad (77)$$

$$= \frac{1}{a_1^{n+1} 0_a} \left\{ 2\pi K \delta_{n1} \delta_{m0} + \frac{(2\pi)^n i^{|m|}}{(n-|m|)!} \{ (-1)^n + (-1)^m \} \sum_{\mu} e^{im\psi_{\mu}} h_{\mu}^{n-1} \frac{e^{-H_{\mu}}}{1-e^{-H_{\mu}}} \right\}.$$

4.3.2 El caso $\zeta = 0, \vec{j} = 0$

Consideremos ahora el caso $\zeta=0$, o sea calculemos la contribución del plano $\lambda_3=0$ para un punto-campo con $j_3=0$. Para ello deberemos emplear otro procedimiento, pues al no existir la transformada de Fourier de $g(\vec{\sigma})$ no es posible aplicar el teorema de Parseval a la ec.(56). Aquí pueden darse dos situaciones diferentes, según que j_1 y/o j_2 sean distintos de cero o bien que $j_1=j_2=0$. En ambos casos existen formas de hallar $S_{nm}^{(0)}(\vec{j})$ que llevan a fórmulas bastante más complicadas que la ec.(76). En el primer caso sin embargo no es necesario usar este tipo de fórmulas, pues según veremos más adelante se puede seguir usando la ec.(76) mediante una nueva elección de los ejes coordenados. En esta sección calcularemos la contri-

bución del plano $\lambda_3=0$ para el segundo caso, o sea $j_1=j_2=j_3=0$. La expresión a evaluar es

$$S_{nm}^{(0)}(0) = \frac{P_n^{(|m|)}(0)}{a_1^{n+1}} \sum'_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{e^{im\phi_\lambda}}{\sigma_\lambda^{n+1}} \equiv \sum'_{\lambda_1, \lambda_2} s(\vec{\sigma}_\lambda) \quad (78)$$

Notemos que esta expresión se anula tanto para $n+m$ impar como para m impar (lo cual equivale a decir que se anula para n y/o m impares). En efecto, para $n+m$ impar $P_n^{(|m|)}(0) = 0$, pues

$$P_n^{(|m|)}(0) = \frac{2^{|m|}}{\sqrt{\pi}} \cos\{\pi(n+|m|)/2\} \frac{\Gamma\{(n+|m|+1)/2\}}{\Gamma\{(n-|m|)/2+1\}} \quad (79)$$

(Abramowitz y Stegun 1965, ec.8.6.1, p.334) (para la función $\Gamma(x)$ ver ec.83). Por otra parte, si las contribuciones de los puntos de la red se toman de a pares opuestos con respecto al origen (o sea al punto-campo), entonces para un punto-fuente de coordenadas polares $(\sigma_\lambda, \phi_\lambda)$ estará también el punto $(\sigma_\lambda, \phi_\lambda + \pi)$. Sumando las dos contribuciones se tiene

$$\frac{e^{im\phi_\lambda}}{\sigma_\lambda^{n+1}} + \frac{e^{im\phi_\lambda} e^{im\pi}}{\sigma_\lambda^{n+1}} = \frac{e^{im\phi_\lambda}}{\sigma_\lambda^{n+1}} \{1 + (-1)^m\} ,$$

que se anula si m es impar.

A continuación hallaremos la expresión general de la ec.(78) para una red ortorrómbica en términos de dos sumas rápidamente convergentes. Para ello introducimos una función $u(\vec{\sigma})$ que cumpla con las siguientes condiciones:

- $u(\vec{\sigma})$ tiende rápidamente a cero para $\sigma \rightarrow \infty$;
- el límite para $\vec{\sigma} \rightarrow 0$ de $\{1-u(\vec{\sigma})\}s(\vec{\sigma})$ es finito e independiente de la dirección en la cual $\vec{\sigma}$ se acerca al origen;
- la transformada de Fourier de $\{1-u(\vec{\sigma})\}$ puede expresarse en términos de funciones conocidas.

Escribamos entonces la sumatoria (78) en la forma

$$S_{nm}^{(0)}(0) = \sum'_{\lambda_1, \lambda_2} s(\vec{\sigma}_\lambda) = \sum'_{\lambda_1, \lambda_2} s(\vec{\sigma}_\lambda) u(\vec{\sigma}_\lambda) + \sum'_{\lambda_1, \lambda_2} \{1-u(\vec{\sigma}_\lambda)\} s(\vec{\sigma}_\lambda) \equiv \Sigma_1 + \Sigma_2 \quad (80)$$

La primera sumatoria converge rápidamente (por la condición a)) y puede evaluarse por suma directa. En cuanto a la segunda podemos escribir, usando la condición b),

$$\Sigma_2 = \sum'_{\lambda_1, \lambda_1} \{1-u(\vec{\sigma}_\lambda)\} s(\vec{\sigma}_\lambda) = \sum'_{\lambda_1, \lambda_2} \{1-u(\vec{\sigma}_\lambda)\} s(\vec{\sigma}_\lambda) - \lim_{\vec{\sigma} \rightarrow 0} \{1-u(\vec{\sigma})\} s(\vec{\sigma}) \equiv \Sigma_3 - L . \quad (81)$$

La sumatoria que aparece aquí puede ser transformada usando la igualdad de Parseval, tal como se hizo para $j_3 \neq 0$, obteniéndose, por la condición c), una expresión que contiene funciones conocidas. Una función que cumple con todas las condiciones es

$$u(\vec{\sigma}) = \frac{\Gamma(\alpha, \pi\sigma^2)}{\Gamma(\alpha)} \quad (82)$$

donde α es una constante a determinar. $\Gamma(\alpha)$ y $\Gamma(\alpha, x)$ son las funciones gamma y gamma incompleta respectivamente, y están dadas por

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (\text{Re}(\alpha) > 0) \quad (83)$$

$$\Gamma(\alpha, x) = \int_x^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (84)$$

(ver ecs. 6.1.1 p.255 y 6.5.3 p.260 de Abramowitz y Stegun 1965). Por otra parte,

$$1 - u(\vec{\sigma}) = 1 - \frac{\Gamma(\alpha, \pi\sigma^2)}{\Gamma(\alpha)} = \frac{\gamma(\alpha, \pi\sigma^2)}{\Gamma(\alpha)}$$

donde

$$\gamma(\alpha, x) = \Gamma(\alpha) - \Gamma(\alpha, x) = \int_0^x t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (\text{Re}(\alpha) > 0) \quad (85)$$

(ecs. 6.5.2 y 6.5.3, loc. cit.). Asintóticamente $\Gamma(\alpha, x)$ se comporta como $x^{\alpha-1} e^{-x}$ (ec.6.5.32, loc. cit.), con lo cual queda satisfecha la condición a) de convergencia rápida. Para la condición b) tenemos

$$\frac{1}{\Gamma(\alpha)} \lim_{x \rightarrow 0} \gamma(\alpha, x) = \frac{1}{\alpha} O(x^\alpha) \quad (86)$$

(ecs. 6.5.4 y 6.5.29, loc. cit.), de modo que

$$L = \lim_{\vec{\sigma} \rightarrow 0} \{ \{1 - u(\vec{\sigma})\} s(\vec{\sigma}) \} = \frac{P^{|m|}(0) \pi^\alpha}{\alpha_1^{n+1} \alpha \Gamma(\alpha)} \lim_{\sigma \rightarrow 0} (\sigma^{2\alpha-n-1} e^{im\phi}) \quad (87)$$

Para $m=0$ este límite es independiente de la dirección en la cual $\vec{\sigma}$ se acerca al origen, no así para $m \neq 0$, salvo que dicho límite sea nulo. Por lo tanto hay que requerir

$$2\alpha - n - 1 \geq 0 \quad \text{si } m = 0 \quad (88a)$$

$$2\alpha - n - 1 > 0 \quad \text{si } m \neq 0 \quad (88b)$$

Si estas condiciones se cumplen también lo hará la b).

Ahora vamos a calcular, usando la igualdad de Parseval, la sumatoria Σ_3 que aparece en la ec.(81). Al hacerlo comprobaremos que la función $u(\vec{\sigma})$ elegida en la ec.(82) satisface también la condición c).

$$\Sigma_3 = \frac{P_n^{(|m|)}(0)}{a_1^{n+1} \Gamma(\alpha)} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{\gamma(\alpha, \pi \sigma_\lambda^2)}{\sigma_\lambda^{n+1}} e^{im\phi_\lambda} \quad (89)$$

Procediendo como se hizo para $j_3 \neq 0$ tenemos

$$\Sigma_3 \equiv \frac{1}{a_1^{n+1}} \int f^*(\vec{\sigma}) g(\vec{\sigma}) d\vec{\sigma} = \frac{1}{a_1^{n+1}} \int F^*(\vec{h}) G(\vec{h}) d\vec{h} \quad (90)$$

con

$$f^*(\vec{\sigma}) = f(\vec{\sigma}) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_\lambda)$$

y

$$g(\vec{\sigma}) = \frac{P_n^{(|m|)}(0)}{\Gamma(\alpha)} \frac{\gamma(\alpha, \pi \sigma^2)}{\sigma^{n+1}} e^{im\phi} \quad (91)$$

La transformada $F(\vec{h})$ está dada por (ver ec.66)

$$F(\vec{h}) = \frac{1}{0_a} \sum_{\mu} \delta(\vec{h} - \vec{h}_\mu) \quad (92)$$

El cálculo de $G(\vec{h})$ es distinto según sea $\vec{h} \neq 0$ o $\vec{h} = 0$, y su resultado es el siguiente (Massidda y Hernando 1980).

Para $\vec{h} = 0$

$$G(\vec{h} \neq 0) = P_n^{(|m|)}(0) \frac{\pi^n i^{|m|} e^{im\psi}}{\Gamma\{(n+|m|+1)/2\}} h^{n-1} \Gamma\{(-n+|m|+1)/2, \pi h^2\} \quad (n \geq 1) \quad (93)$$

A esto se llega tomando

$$\alpha = (n+|m|+1)/2 \quad , \quad (94)$$

lo cual satisface las relaciones (88) y la condición $\text{Re}(\alpha) > 0$ requerida en las ecs.(83) y (85).

Para $h = 0$

$$G(0) = \frac{2 \pi^{n/2} \cos(\pi n/2)}{(n-1) \Gamma(n/2 + 1)} \delta_{m0} \quad (n > 1) \quad (95)$$

Si $n=1$ la suma $S_{nm}^{(0)}(0)$ se anula, según vimos que ocurre para todo n impar.

Con el valor de α dado por la ec.(94) el límite definido en la ec.(87) resulta ser

$$L = \frac{1}{a_1^{n+1}} \frac{\cos(\pi n/2)}{\Gamma(n/2+1)} \frac{2\pi^{n/2}}{(n+1)} \delta_{m0} \quad (96)$$

Ahora podemos reemplazar las ecuaciones (92-3) y (95) en la (90), ésta y la (96) en la (81) y finalmente ésta última en la ec.(80). Con esto obtenemos

$$\begin{aligned} S_{nm}^{(0)}(0) = & \frac{P_n^{(|m|)}(0)}{a_1^{n+1} \Gamma\{(n+|m|+1)/2\}} \left\{ \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{e^{im\phi_\lambda}}{\sigma_\lambda^{n+1}} \Gamma\{(n+|m|+1)/2, \pi\sigma_\lambda^2\} + \right. \\ & + \frac{\pi^n i^{|m|}}{0_a} \sum_{\mu} e^{im\psi_\mu} h_\mu^{n-1} \Gamma\{(-n+|m|+1)/2, \pi h_\mu^2\} + \\ & \left. + 2\pi^{(n+1)/2} \left(\frac{1}{(n-1)0_a} - \frac{1}{(n+1)} \right) \delta_{m0} \right\} \quad (n \text{ y } m \text{ pares}) \quad (97a) \end{aligned}$$

$$S_{nm}^{(0)}(0) = 0 \quad (n \text{ y/o } m \text{ impares}) . \quad (97b)$$

La suma reticular para $j_1 = j_2 = j_3 = 0$ es entonces

$$S_{nm}(0) = S_{nm}^{(0)}(0) + S_{nm}^{(1)}(0) ,$$

donde $S_{nm}^{(0)}(0)$ y $S_{nm}^{(1)}(0)$ están dados por las ecuaciones (97) y (77) respectivamente.

4.3.3 El caso $\zeta = 0, \vec{j} \neq 0$

La deducción de la sección anterior puede aplicarse al caso de un punto-campo perteneciente a un plano cristalino $a_1 a_2$ y no coincidente con un sitio de la red ($j_3=0, j_1$ y/o $j_2 \neq 0$) (de Wette y Schacher 1965, Brown y Lo 1971).

La contribución de los planos $\lambda_3 \neq 0$ es

$$\begin{aligned} S_{nm}^{(1)}(j_3=0, \vec{j} \neq 0) = & \frac{(2\pi)^n i^{|m|}}{a_1^{n+1} 0_a} \left\{ K \delta_{n1} \delta_{m0} + \right. \\ & \left. + \frac{(-1)^n + (-1)^m}{(n-|m|)!} \sum_{\mu} e^{-iJ_\mu} e^{im\psi_\mu} h_\mu^{n-1} \frac{e^{-H_\mu}}{1-e^{-H_\mu}} \right\} \quad (98) \end{aligned}$$

Para la contribución del plano $\lambda_3=0$ la serie a evaluar es

$$S_{nm}^{(0)}(j_3=0, \vec{j} \neq 0) = \frac{P_n^{(|m|)}(0)}{a_1^{n+1}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{e^{im\phi_{\lambda_2, j}}}{\sigma_{\lambda, j}^{n+1}}$$

(aquí pusimos $\sigma_{\lambda, j} \equiv |\vec{\sigma}_\lambda + \vec{\sigma}_j|$). Según ya dijimos, $P_n^{(|m|)}(0)$ se anula si $n+m$ es impar (ver ec.79). La suma sobre λ_1, λ_2 se descompone de acuerdo con las ecuaciones (80) y (82), obteniéndose

$$S_{nm}^{(0)}(j_3=0, \vec{j} \neq 0) = \frac{P_n^{(|m|)}(0)}{a_1^{n+1} \Gamma\{\frac{1}{2}(n+|m|+1)\}} \left\{ \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{e^{im\phi_{\lambda_2, j}}}{\sigma_{\lambda, j}^{n+1}} \Gamma\{(n+|m|+1)/2, \pi\sigma_{\lambda, j}^2\} + \right. \\ \left. + t_{nm} + \frac{\pi^n i^{|m|}}{0_a} \sum_{\mu} e^{-iJ_\mu} e^{im\psi_\mu} h_\mu^{n-1} \Gamma\{(-n+|m|+1)/2, \pi h_\mu^2\} \right\}$$

con

$$t_{nm} = \frac{2\pi^{(n+1)/2}}{(n-1)0_a} \delta_{m0} \quad \text{si } n > 1$$

$$t_{nm} = 0 \quad \text{si } n=1$$

Desde el punto de vista práctico, el cálculo de las sumas reticulares para los puntos con $j_3=0, \vec{j} \neq 0$ se efectúa más convenientemente en términos de las fórmulas válidas para $j_3 \neq 0$ (para ello se considera una lámina cortada paralelamente al plano a_1a_3 o al a_2a_3 , según se verá en la sección 4.6.5): no solamente estas fórmulas son más sencillas que las que acabamos de dar, sino además el formalismo de la parte 4.6 permite hallar directamente las componentes cartesianas de las sumas electrostáticas (o sea las $S_{\ell_1 \dots \ell_n}$) sin pasar por las S_{nm} .

4.4 El potencial en un cristal con cargas puntuales

Hasta ahora al considerar el cálculo de las sumas reticulares hemos tomado $n > 0$, pues para $n = 0$ (potencial de una red de cargas) la sumatoria diverge. En la práctica, según vimos en el capítulo 3, lo que se precisa es el potencial en un cristal iónico o en un metal, que suelen representarse respectivamente por una estructura de varias subredes de cargas puntuales (neutra en su conjunto) o por una red de cargas puntuales inmersa en una nube neutralizadora. En ambos casos las divergencias se cancelan. Dado que el MSP trata cada subred por separado parecería que su extensión al caso $n = 0$ no fuera posible. Sin embargo, en la sección 4.3.1 vimos que el método introduce implícitamente distribuciones neutralizadoras planas, y para el sistema "red plana más capa neutralizadora" el potencial es finito. En las secciones que siguen describiremos la aplicación del MSP al cálculo del potencial en un metal (Sholl 1967) y en un cristal iónico (Massidda 1978a).

4.4.1 El potencial en un metal por el MSP

Consideremos un cristal cuya celda elemental es un paralelepípedo de aristas \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 mutuamente perpendiculares, con una carga puntual q en su centro y una distribución espacial uniforme $-q/v$ en todo su volumen. La densidad de carga de la celda está entonces dada por

$$\rho_M(\vec{R}) = q \delta(\vec{R}) - (q/v) \theta(R_x, a_1) \theta(R_y, a_2) \theta(R_z, a_3) \quad (99)$$

donde la función $\theta(u, u_0)$ se define así:

$$\begin{aligned} \theta(u, u_0) &= 1 && \text{si } |u| \leq |u_0|/2 \\ \theta(u, u_0) &= 0 && \text{si } |u| > |u_0|/2 \end{aligned} \quad (100)$$

Supondremos que el cristal es una lámina cortada paralelamente al plano $a_1 a_2$. Se trata de calcular*

* El cristal metálico que tratamos aquí es un caso particular del que fue tratado en el capítulo 3, pues al emplear el MSP nos restringimos a muestras laminares. Para denotar el potencial en una muestra metálica laminar usaremos el subíndice S (por Sholl) en lugar de M. Notemos que V_S es el potencial relativo al infinito (el que está dado por la ec. 3.11 de Sholl (1967), no la 3.15, que expresa el potencial relativo a su valor medio).

$$\frac{4\pi\epsilon_0}{q} V_S(\vec{j}) = \sum_{\lambda} \frac{1}{r_{\lambda,j}} - \frac{1}{v} \int \frac{d\vec{r}'}{r'} \quad (101)$$

para lo cual vamos a seguir el procedimiento de Sholl (1967), con algunas modificaciones en cuanto al tratamiento de la parte divergente.

Recordando que al tratar el caso $n>0$ encontramos que las fórmulas del MSP contienen dos términos, correspondientes al reagrupamiento de cargas descrito por la ec.(75), vamos a sumar y restar a la ec.(101) para cada plano cristalino paralelo a la lámina la contribución de una distribución plana $\Gamma = q/\omega$. Reagrupando los términos tendremos

$$\begin{aligned} \frac{4\pi\epsilon_0}{q} V_S(\vec{j}) &= \left\{ \sum_{\lambda} \frac{1}{r_{\lambda,j}} - \frac{1}{\omega} \sum_{\lambda_3} \int \frac{a_1^2 d\vec{\sigma}}{a_1(\sigma^2 + \zeta^2)^{1/2}} \right\} + \\ + \left\{ \frac{1}{\omega} \sum_{\lambda_3} \int \frac{a_1^2 d\vec{\sigma}}{a_1(\sigma^2 + \zeta^2)^{1/2}} - \frac{1}{v} \int \frac{d\vec{r}'}{r'} \right\} &\equiv \frac{4\pi\epsilon_0}{q} \{V'(\vec{j}) + V_1(\vec{j})\} . \end{aligned} \quad (102)$$

Aquí la cantidad que se ha sumado y restado ha sido expresada en términos de las variables adimensionales σ_x, σ_y para las cuales el diferencial de superficie es $dx dy = a_1^2 d\sigma_x d\sigma_y$; cada integración se efectúa sobre un plano $\lambda_3 = \text{constante}$; la integración sobre $d\vec{r}'$ se lleva a cabo sobre todo el espacio ocupado por la lámina.

Calculemos primero $V'(\vec{j})$, que es el potencial de una estructura reticular de cargas en forma de lámina, con capas neutralizadoras en los planos cristalinos paralelos a ésta. La cantidad $V'(\vec{j})$ tiene mucha importancia en el MSP, pues también aparece cuando se calcula el potencial de un cristal iónico.

Empecemos por suponer $\zeta \neq 0$ (o sea $j_3 \neq 0$ y/o $\lambda_3 \neq 0$) y consideremos la contribución de un plano λ_3 genérico.

$$\begin{aligned} \frac{4\pi\epsilon_0}{q} V'(\vec{j}; \lambda_3) &= \frac{1}{a_1} \left\{ \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{1}{(\sigma_{\lambda,j}^2 + \zeta^2)^{1/2}} - \frac{1}{a} \int \frac{d\vec{\sigma}}{(\sigma^2 + \zeta^2)^{1/2}} \right\} \\ &\quad - \frac{1}{a_1} \int f^*(\vec{\sigma}) g(\vec{\sigma}) d\vec{\sigma} \end{aligned} \quad (103)$$

con

$$f(\vec{\sigma}) = f^*(\vec{\sigma}) \equiv \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_{\lambda} - \vec{\sigma}_j) - \frac{1}{a} \quad (104)$$

y

$$g(\vec{\sigma}) \equiv (\sigma^2 + \zeta^2)^{-1/2} \quad (105)$$

Recordando las ecs. (61) y (66) tenemos ahora

$$F(\vec{h}) = \frac{1}{0} \left\{ \sum_{\mu} e^{iJ_{\mu}} \delta(\vec{h} - \vec{h}_{\mu}) - \delta(\vec{h}) \right\} = \frac{1}{0} \sum'_{\mu} e^{iJ_{\mu}} \delta(\vec{h} - \vec{h}_{\mu}) \quad (106)$$

Con respecto a $G(\vec{h})$, para $\vec{h} \neq 0$ su cálculo es el mismo que para $n > 0$, pues la deducción de las ecs.(70) es formalmente válida para $n > -1/2$. Poniendo $n=m=0$ en la ec.(70a) tenemos

$$G(\vec{h} \neq 0) = \frac{1}{h} e^{-2\pi h |\zeta|} \quad (107)$$

Para $\vec{h}=0$ la transformada de Fourier de $g(\vec{\sigma})$ diverge, pero ese término no aparece en la fórmula de Parseval pues está excluido de la sumatoria de la ec.(106). Físicamente, se trata de la contribución de la densidad superficial promedio, que fue justamente cancelada por la capa neutralizadora. Reemplazando las ecs.(106-7) en la (103) tenemos

$$V'(\vec{j}; \lambda_3) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_1 0_a} \sum'_{\mu} e^{-iJ_{\mu}} h_{\mu}^{-1} e^{-H_{\mu}} |\lambda_3 + j_3| \quad (108)$$

Esto permite obtener $V'(\vec{j})$ para $j_3 \neq 0$, y la contribución a $V'(\vec{j})$ de los planos $\lambda_3 \neq 0$ para $j_3 = 0$.

Para $j_3 \neq 0$ obtenemos, procediendo en forma análoga al caso $n > 0$ (ec.76),

$$V'(\vec{j}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_1 0_a} \sum'_{\mu} \frac{e^{-iJ_{\mu}} e^{-H_{\mu} j_3} + e^{-H_{\mu} (1-j_3)}}{h_{\mu} (1 - e^{-H_{\mu}})} \quad (j_3 \neq 0) \quad (109)$$

Del mismo modo (ver ec.77) para $\vec{j}=0$ se obtiene el potencial de todos los planos de cargas con sus capas neutralizadoras exceptuando el $\lambda_3=0$:

$$V^{(1)}(0) \equiv \sum'_{\lambda_3} V(0; \lambda_3) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_1 0_a} \sum'_{\mu} h_{\mu}^{-1} \frac{2 e^{-H_{\mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \quad (\vec{j}=0) \quad (110)$$

Para hallar la contribución del plano $\lambda_3=0$ para $\vec{j}=0$ Sholl en vez de reagrupar los términos como se indica en la ec.(102) calcula directamente el potencial creado por las cargas puntuales del plano $\lambda_3=0$ más la distribución espacial $-q/v$ asociada con éste (o sea, comprendida entre los planos $z = (n_3+1/2)a_3$ y $z = (n_3-1/2)a_3$). A esta cantidad por analogía con la ec.(78) la denotaremos $V_S^{(0)}(0)$. El procedimiento de Sholl emplea una suma "por rectas" cuya idea es análoga a la del MSP. El resultado es

$$V_S^{(0)}(0) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_1} \left\{ 8 \sum_{\lambda_2=1}^{\infty} \sum_{\mu_1=1}^{\infty} K_0(2\pi a_2 \lambda_2 \mu_1 / a_1) + 2C + \right. \\ \left. + \frac{\pi a_1 a_3}{2\omega} - \log(16\pi^2 a_1^4 / \omega^2) \right\} \quad (111)$$

(aquí $K_0(x)$ es la función de Bessel modificada de orden cero y $C = 0.5772156649$ es la constante de Euler). Esta cantidad es el potencial producido en $\vec{r}=0$ por la porción de metal comprendida entre los planos $z = (n_3+1/2)a_3$ y $z = (n_3-1/2)a_3$, y por lo tanto podemos usarla directamente para hallar $V_S^{(0)}$. Antes de hacerlo, sin embargo, conviene completar el cálculo de $V'(0)$, para el cual faltaba la contribución del plano $\lambda_3=0$:

$$V'(0) = V_S^{(0)}(0) + \left\{ \text{potencial de una densidad espacial } q/v \text{ comprendida} \right. \\ \left. \text{entre } z = (n_3+1/2)a_3 \text{ y } z = (n_3-1/2)a_3 \right\} - \left\{ \text{potencial de una} \right. \\ \left. \text{densidad superficial } q/\omega \text{ distribuida sobre el plano } z = n_3 a_3 \right\} = \\ = V_S^{(0)}(0) - V_1(0; \lambda_3=0) \quad (112)$$

La cantidad $V_1(0; \lambda_3=0)$ es la contribución del plano $\lambda_3=0$ al potencial $V_1(0)$ introducido en la ec.(102):

$$V_1(j_3; \lambda_3) = \left\{ \text{potencial de una densidad espacial } -q/v \text{ comprendida entre} \right. \\ \left. \text{los planos } z = (n_3+\lambda_3+1/2)a_3 \text{ y } z = (n_3+\lambda_3-1/2)a_3 \right\} + \\ + \left\{ \text{potencial de una densidad superficial } q/\omega \text{ distribuida} \right. \\ \left. \text{sobre el plano } z = (n_3+\lambda_3)a_3 \right\} \quad (113)$$

Para calcularla se halla previamente el correspondiente campo eléctrico, para lo cual se usa el teorema de Gauss:

$$\vec{E}_1(j_3; \lambda_3) = -\frac{q}{2\epsilon_0\omega} (1-2j_3)\vec{e}_z \quad \text{para } j_3 \leq \frac{1}{2}, \lambda_3=0 \quad \text{o} \quad j_3 > \frac{1}{2}, \lambda_3=-1 \quad (114a)$$

$$\vec{E}_1(j_3; \lambda_3) = 0 \quad \text{para } j_3 \leq \frac{1}{2}, \lambda_3 \neq 0 \quad \text{o} \quad j_3 > \frac{1}{2}, \lambda_3 \neq -1 \quad (114b)$$

para puntos internos y externos, respectivamente, a la distribución de carga. De aquí resulta

$$V_1(j_3; \lambda_3) = \frac{q a_3}{2\epsilon_0\omega} \left(j_3 - \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{para } j_3 \leq \frac{1}{2}, \lambda_3=0 \quad \text{o} \quad j_3 > \frac{1}{2}, \lambda_3=-1 \quad (115a)$$

$$V_1(j_3; \lambda_3) = 0 \quad \text{para } j_3 \leq \frac{1}{2}, \lambda_3 \neq 0 \quad \text{o} \quad j_3 > \frac{1}{2}, \lambda_3 \neq -1 \quad (115b)$$

Volviendo a la ec.(112) tenemos

$$\begin{aligned} V'^{(0)}(0) &= V_S^{(0)}(0) - \frac{q a_3}{2\epsilon_0\omega} (j_3 - \frac{1}{2})^2 = \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a_1} \left\{ 8 \sum_{\lambda_2=1} \sum_{\mu_1=1} K_0(2\pi a_2 \lambda_2 \mu_1 / a_1) + 2C - \log(16\pi^2 a_1^4 / \omega^2) \right\} \end{aligned} \quad (116)$$

De esta expresión y de la ec.(110) obtenemos el potencial V' en $\vec{j}=0$:

$$V'(0) = V'^{(0)}(0) + V'^{(1)}(0) \quad (117)$$

Para completar el cálculo de $V'(\vec{j})$ faltaría considerar el caso $j_3=0$ con j_1 y/o $j_2 \neq 0$. Aquí también, igual que para las sumas con $n>0$, el resultado puede expresarse en términos de las fórmulas deducidas para $j_3 \neq 0$, y por lo tanto este caso será tratado conjuntamente con el de dichas sumas (sección 4.6.4). Nótese que para $n=0$ el procedimiento allí descrito es el único que permite efectuar el cálculo usando el MSP; para $n>0$ expresiones para las sumas reticulares en el caso $j_3=0$ con j_1 y/o $j_2 \neq 0$ fueron obtenidas, como ya vimos, por de Wette y Schacher (1965) y por Brown y Lo (1971).

Volvamos ahora al potencial $V_S(\vec{j})$ (ec.102), para el cual nos falta calcular la cantidad $V_1(\vec{j})$, o sea el potencial de las capas promediadas más la distribución espacial $-q/v$. Recordando la definición de $V_1(j_3; \lambda_3)$ (ec.115) y usando las ecs.(105) se ve de inmediato que

$$V_1(\vec{j}) = \sum_{\lambda_3} V_1(j_3; \lambda_3) = \frac{q a_3}{2\epsilon_0\omega} (j_3 - \frac{1}{2})^2 \quad (118)$$

Este resultado vale cualquiera sea j_3 .

Es conveniente resumir los resultados de esta sección para el potencial en una muestra metálica laminar.

Si $j_3 \neq 0$ se reemplazan las ecs. (109) y (118) en la (102):

$$V_S(\vec{j}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_1 0} \sum_{\mu} e^{-iJ_{\mu}} h_{\mu}^{-1} \frac{e^{-H_{\mu} j_3} + e^{-H_{\mu} (1-j_3)}}{1 - e^{-H_{\mu}}} + \frac{q a_3}{2\epsilon_0\omega} (j_3 - \frac{1}{2})^2. \quad (119)$$

Si $\vec{j}=0$ se reemplazan las ecs.(117-8) en la (102):

$$\begin{aligned} V_S(0) &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{a_1}{\omega} \sum_{\mu} h_{\mu}^{-1} \frac{2 e^{-H_{\mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{a_1} \left\{ 8 \sum_{\lambda_2=1} \sum_{\mu_1=1} K_0(2\pi a_2 \lambda_2 \mu_1 / a_1) + 2C - \log(16\pi^2 a_1^4 / \omega^2) \right\} + \frac{\pi a_3}{2\omega} \right\}. \end{aligned} \quad (120)$$

El caso $j_3=0$ con j_1 y/o $j_2 \neq 0$ será tratado en la sección 4.6.4.

Los resultados de esta sección permiten comparar entre sí los valores obtenidos mediante las fórmulas de Ewald y de Sholl para el potencial en un cristal metálico. Para una muestra laminar la ec.(33) pasa a ser

$$V_E(\vec{R}) = V_S(\vec{R}) - \bar{V}_S \quad (121)$$

El potencial promedio \bar{V}_S se calcula usando la ec.(119): el primer término, $V'(\vec{j})$, no contribuye, de modo que tenemos

$$\bar{V}_S = \frac{q a_3}{2\epsilon_0 \omega v} \int dR_x dR_y a_3 dj_3 (j_3 - \frac{1}{2})^2 = \frac{q a_3^2}{24\epsilon_0 v} \quad (122)$$

Esto puede reemplazarse juntamente con la ec.(119) o la (120) en la ec.(121), para obtener el potencial de Ewald en términos de las expresiones halladas por Sholl mediante el MSP. Nosotros hemos comprobado numéricamente que las fórmulas (31) (donde se han reemplazado las ecs. (28) y (30)) y (121) (donde se han reemplazado las ecs. (119) y (122)) dan efectivamente el mismo resultado; lo mismo vale para las fórmulas (32) (con la (30)) y (121) (con las (120) y (122)) (Massidda 1977).

4.4.2 Potencial en un cristal iónico

El potencial en un cristal laminar de cargas puntuales puede calcularse usando el resultado de Sholl para el modelo metálico, siempre que se tome en cuenta el efecto de las nubes neutralizadoras no compensadas en la superficie de la lámina. Hacer esto es elemental, aunque algo engorroso cuando el número de subredes iónicas es grande. Nosotros hemos encontrado una manera alternativa de efectuar dicho cálculo que evita el empleo de nubes neutralizadoras (Massidda 1978a). Puede demostrarse que el resultado obtenido por nosotros concuerda con el que se obtiene usando la fórmula de Sholl y efectuando la corrección por las nubes neutralizadoras.

Sea pues un cristal laminar ideal (fig.4.3) cuya celda elemental contiene A cargas puntuales q_α ($\alpha = 1, 2, \dots, A$). Los vectores de posición de éstas con respecto a un origen arbitrario los escribimos en la forma

$$\vec{r}_\alpha \equiv x_\alpha \vec{e}_x + y_\alpha \vec{e}_y + z_\alpha \vec{e}_z \equiv \chi_{\alpha,1} \vec{a}_1 + \chi_{\alpha,2} \vec{a}_2 + \chi_{\alpha,3} \vec{a}_3 \quad (123)$$

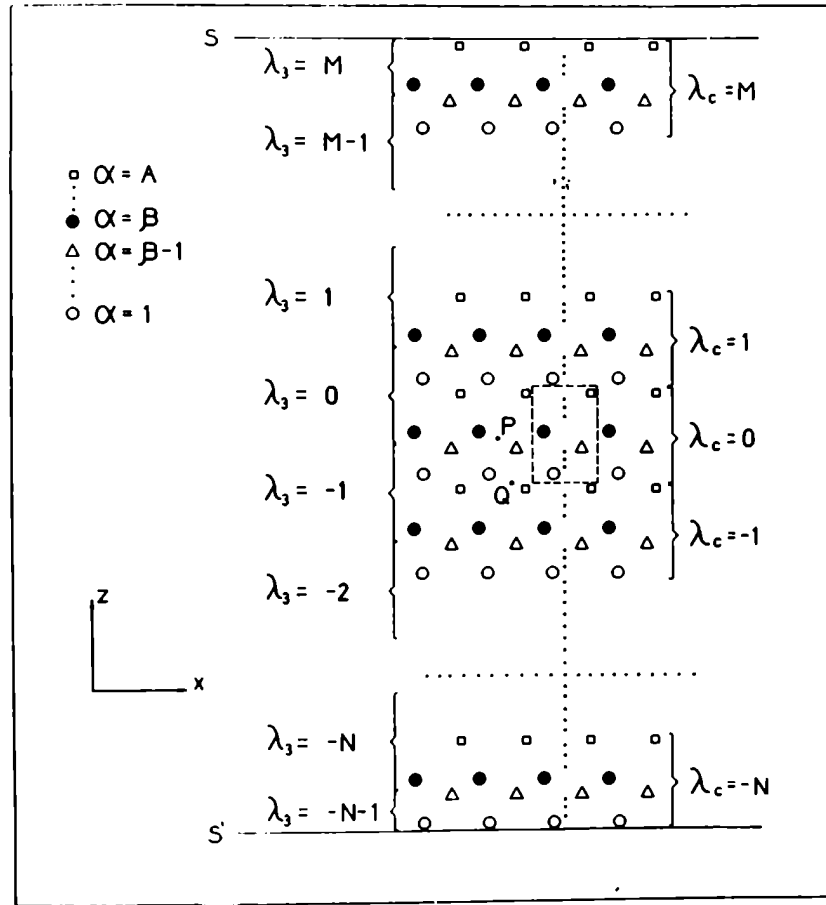


Fig.4.3. Corte según el plano xz de una muestra laminar de un cristal iónico generico (proyección sobre el plano y=0). La línea de trazos encierra la celda elemental.

La lámina tiene M capas de celdas en la dirección +z y N capas en la dirección -z con respecto a la capa a la cual pertenece el punto-campo P (por lo tanto tendrá un total de M+N+1 capas). El cristal en su conjunto es neutro:

$$\sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} = 0 \quad (124)$$

Asignamos el índice α de manera tal que sea $z_{\alpha'} \ll z_{\alpha''}$ para todo par α', α'' tales que $\alpha' < \alpha''$. Sea

$$\vec{r}_P \equiv x_P \vec{e}_x + y_P \vec{e}_y + z_P \vec{e}_z = \chi_{P,1} \vec{a}_1 + \chi_{P,2} \vec{a}_2 + \chi_{P,3} \vec{a}_3 \quad (125)$$

el vector posición del punto-campo P. Llamemos β al índice de la subred que satisface

$$z_1 \leq z_2 \leq \dots \leq z_{\beta-1} < z_P \leq z_\beta \leq \dots \leq z_A \quad (126)$$

Para un punto-campo como Q (ver fig.4.3), para el cual $z_Q \leq z_1 \leq z_2 \leq \dots \leq z_A$, será $\beta = 1$. De acuerdo con la convención del MSP el vector posición de un punto-fuente de la subred α con respecto al punto-campo será

$$\vec{r}_{\lambda, j_\alpha} = (\lambda_1 + j_{\alpha,1})\vec{a}_1 + (\lambda_2 + j_{\alpha,2})\vec{a}_2 + (\lambda_3 + j_{\alpha,3})\vec{a}_3 \quad , \quad (127)$$

donde $0 \leq j_{\alpha,i} < 1$ para todo α e i . Para el punto P vale

$$0 \leq j_{\beta,3} \leq j_{\beta+1,3} \leq \dots \leq j_{A,3} < j_{1,3} \leq \dots \leq j_{\beta-1,3} < 1 \quad (128)$$

y si $\beta = 1$ (punto Q)

$$0 \leq j_{1,3} \leq \dots \leq j_{A,3} < 1 \quad (129)$$

A los puntos-fuente pertenecientes a la misma celda no les corresponde la misma terna $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, salvo que sea $\beta=1$: en efecto, puede verse que λ_3 varía entre $-N-1$ y $M-1$ para $\alpha < \beta$ y entre $-N$ y M para $\alpha \geq \beta$. Introduzcamos la nueva notación

$$\vec{r}_{\lambda, j_\alpha} \equiv \vec{r}_{\lambda', j'_\alpha} = (\lambda_1 + j_{\alpha,1})\vec{a}_1 + (\lambda_2 + j_{\alpha,2})\vec{a}_2 + (\lambda_c + j'_{\alpha,3})\vec{a}_3 \quad , \quad (130)$$

donde λ_c es un entero que toma el mismo valor para todos los puntos-fuente pertenecientes a la misma celda, de modo que varía de $-N$ a M para todo α . Los subíndices λ' y j'_α denotan las ternas $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_c)$ y $(j_{\alpha,1}, j_{\alpha,2}, j'_{\alpha,3})$ respectivamente. Los $j'_{\alpha,3}$ que satisfacen esto son

$$\begin{aligned} j'_{\alpha,3} &= j_{\alpha,3} - 1 && \text{para } \alpha < \beta \\ j'_{\alpha,3} &= j_{\alpha,3} && \text{para } \alpha \geq \beta \end{aligned} \quad (131)$$

de modo que

$$-1 < j'_{1,3} \leq \dots \leq j'_{\beta-1,3} < 0 \leq j'_{\beta,3} \leq \dots \leq j'_{A,3} \quad (132)$$

El potencial en P está dado por

$$4\pi\epsilon_0 V(P) = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha}{r_{\lambda, j_\alpha}} = \sum_{\lambda'} \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha}{|(\lambda_1 + j_{\alpha,1})\vec{a}_1 + (\lambda_2 + j_{\alpha,2})\vec{a}_2 + (\lambda_c + j'_{\alpha,3})\vec{a}_3|} \quad (133)$$

Si P coincide con un punto de la subred α' , lo cual implica $j_{\alpha',1} = j_{\alpha',2} = j_{\alpha',3} = 0$, entonces para $\alpha=\alpha'$ el término $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$ debe ser excluido de la suma. Por tratarse de un cristal laminar debe sumarse primero sobre λ_1 y λ_2 (que van de $-\infty$ a $+\infty$) y después sobre λ_c (que va de $-N$ a M , pudiendo posteriormente tomarse $M, N \rightarrow \infty$). El análisis llevado a cabo en la parte 2.3, cuyas conclusiones se resumieron en la Tabla 2, mostró que el potencial en un cristal laminar depende de la forma del mismo si la celda elemental tiene momento dipolar \vec{p} no nulo. Para ser más exactos, hay dependencia de la forma si p_x y/o p_y son distintos de cero; que p_z sea no nulo en cambio no trae ninguna dependencia con respecto a la forma de la lámina, pues la suma reticular para el potencial de dipolos paralelos a \vec{e}_z tiene $n=1, m=0$, y siendo $Y_{10}(\frac{\pi}{2}, \phi) = \cos\frac{\pi}{2} = 0$ la contribución asintótica dada por la ec.(25) se anula. Por lo tanto si p_x y/o p_y son distintos de cero, al sumar sobre λ_1 y λ_2 debe tenerse en cuenta la forma de la lámina.

La aplicación del MSP a la serie (133) se efectúa de manera muy parecida a la empleada para la serie más general (ec.47), por lo cual no repetiremos aquí toda la deducción de la parte 4.3, sino nos remitiremos a ella, limitándonos a destacar aquellos puntos en que el procedimiento actual se aparta de aquél. Una característica de este caso es que para evitar las divergencias asociadas con cada subred hay que sumar primero sobre α y después sobre los λ . Otra diferencia menor está en la definición de las funciones $f(\vec{\sigma})$ y $g(\vec{\sigma})$ a las cuales se aplica el teorema de Parseval. Ahora tenemos

$$f(\vec{\sigma}) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_\lambda) \quad (134)$$

y

$$g(\vec{\sigma}) = \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{\{|\vec{\sigma} + \vec{\sigma}_{j_{\alpha}}|^2 + \zeta_{\alpha}^2\}^{1/2}} \quad (135)$$

La transformada de Fourier de $f(\vec{\sigma})$ ahora es

$$F(\vec{h}) = \frac{1}{a} \sum_{\mu_1, \mu_2} \delta(\vec{h} - \vec{h}_{\mu}) = F^*(\vec{h}) \quad (136)$$

(comparar con la ec.66). La transformada de $G(\vec{h})$ sólo puede calcularse si $\zeta_{\alpha} \neq 0$ para todo α ; dado que ahora $\zeta_{\alpha} = (\lambda_c + j'_{\alpha,3})a_3/a_1 = (\lambda_3 + j_{\alpha,3})a_3/a_1$, $\zeta_{\alpha} = 0$ implica estar considerando el plano $\lambda_3=0$ para la subred (o las subredes) con $j_{\alpha,3}=0$. Para estas subredes $\lambda_c = \lambda_3$.

Tomemos primero el caso $j_{\alpha,3} \neq 0$ para todo α . Para $\vec{h} \neq 0$ obtenemos, por comparación con la $g(\vec{\sigma})$ correspondiente al potencial en un metal,

$$G(\vec{h} \neq 0) = \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{h} e^{-2\pi i(j_{\alpha,1}\mu_1 + j_{\alpha,2}\mu_2)} e^{-2\pi |\zeta_{\alpha}| h} \quad (137)$$

(ver ecs.(105) y (107)). Vemos aquí que el resultado puede obtenerse tratando cada subred por separado, lo cual facilita mucho los cálculos. Desde el punto de vista físico ello se explica recordando la discusión subsiguiente a la ec.(73). Allí se mostraba que los términos con $\vec{h}_\mu \neq 0$ representan las contribuciones de las cargas puntuales más las capas neutralizadoras. Ahora bien, la serie que da el potencial de una red elemental de cargas puntuales más sus capas neutralizadoras es convergente, pues la celda de este "cristal" tiene carga neta nula. De paso, observemos que también tiene $\vec{p} = 0$, mientras en cambio $\vec{Q} \neq 0$, por lo cual las propiedades de convergencia de la serie respectiva son las correspondientes al caso $n=2$.

La dificultad inherente al caso $n=0$ surge cuando se calcula $G(0)$:

$$G(0) = \int \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{\{|\vec{\sigma} + \vec{\sigma}_{j_{\alpha}}|^2 + \zeta_{\alpha}^2\}^{1/2}} d\vec{\sigma} \quad (138)$$

De la discusión anterior se deduce que esta cantidad es proporcional al potencial de un conjunto de planos paralelos, cada uno con una densidad superficial uniforme $\Gamma_{\alpha} = q_{\alpha}/\omega$ (las capas promediadas). El potencial de cada plano es infinito, pero al sumar sobre α las contribuciones divergentes se cancelan de modo que el potencial del conjunto de planos es finito. Antes de calcular $G(0)$ observemos que allí es donde también se manifiesta la dependencia del potencial (133) con respecto a la forma de la lámina. Para ver esto hay que tener presente que cada capa promediada está centrada en su respectiva carga puntual, de modo que la celda elemental de un hipotético cristal formado por las A capas promediadas del cristal iónico dado posee el mismo momento dipolar \vec{p} que la celda de éste. Si p_x y/o $p_y \neq 0$ vimos que el potencial depende de la forma de la lámina, y lo mismo obviamente se aplica a $G(0)$, pues el argumento de la parte 2.3 vale independientemente del espesor de la lámina considerada. El cálculo de $G(0)$ debe efectuarse con cuidado, a fin de cancelar correctamente los términos divergentes. Nosotros suponemos que la lámina es circular, lo cual se manifiesta en la manera de llevar a cabo la integración en el plano $\vec{\sigma}$. El resultado es válido a menos de términos del orden $O(d/R)$, siendo d la distancia entre el punto-campo y el eje de revolución de la lámina y R el radio de la misma:

$$G(0) = -2\pi \sum_{\alpha} q_{\alpha} |\zeta_{\alpha}| \quad (139)$$

Reemplazando las ecs.(136-7) y (139) en (57) obtenemos el potencial $V(P; \lambda_c)$ de la capa de celdas λ_c , cuando todos los ζ_{α} son distintos de cero:

$$V(P; \lambda_c) = V'(P; \lambda_c) + V''(P; \lambda_c) \quad (140)$$

con

$$V'(P; \lambda_c) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \sum_{\mu_1, \mu_2} \frac{1}{h_{\mu}} e^{-iJ_{\alpha, \mu}} e^{-|\lambda_c + j'_{\alpha, 3}| H_{\mu}} \quad (141)$$

($j_{\alpha, 3} \neq 0$ para todo α y/o $\lambda_c \neq 0$) y

$$V''(P; \lambda_c) = -\frac{a_3}{2\epsilon_0 \omega} \sum_{\alpha} q_{\alpha} |\lambda_c + j'_{\alpha, 3}| \quad (j_{\alpha, 3} \text{ y } \lambda_c \text{ arbitrarios}) \quad (142)$$

($J_{\alpha, \mu}$ se define por analogía con la ec.(67)). Sumemos ahora sobre λ_c . Para $V'(P; \lambda_c)$ tenemos dos series geométricas (una para $\lambda_c > 0$ y la otra para $\lambda_c < 0$) que se pueden sumar explícitamente:

$$V'(P; M, N) \equiv \sum_{\lambda_c = -N}^M V'(P; \lambda_c) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^2} \cdot \quad (143)$$

$$\cdot \left\{ \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_{\alpha} \sum_{\mu_1, \mu_2} \frac{h_{\mu}^{-1} e^{-iJ_{\alpha, \mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \left((1 - e^{-MH_{\mu}}) e^{-j_{\alpha, 3} H_{\mu}} + (1 - e^{-(N+1)H_{\mu}}) e^{-(1-j_{\alpha, 3})H_{\mu}} \right) + \right.$$

$$\left. + \sum_{\alpha=\beta}^A q_{\alpha} \sum_{\mu_1, \mu_2} \frac{h_{\mu}^{-1} e^{-iJ_{\alpha, \mu}}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \left((1 - e^{-(M+1)H_{\mu}}) e^{-j_{\alpha, \mu} H_{\mu}} + (1 - e^{-NH_{\mu}}) e^{-(1-j_{\alpha, 3})H_{\mu}} \right) \right\}.$$

Las sumas en las cuales α va de 1 a $\beta-1$ desaparecen cuando β vale 1.

Para puntos suficientemente alejados de la superficie (a los cuales nos limitaremos de ahora en adelante) tenemos $M, N \gg 1$, con lo cual*

* Con respecto a la notación conviene observar lo siguiente. En las secciones anteriores, en las que tratábamos una estructura formada por una sola red, cada punto de la celda elemental estaba caracterizado por una terna (j_1, j_2, j_3) , de modo que el potencial podía expresarse como $V(\vec{j})$. Para la estructura considerada en esta sección a cada punto le corresponden A ternas $(j_{\alpha, 1}, j_{\alpha, 2}, j_{\alpha, 3})$, de modo que una notación análoga a la anterior sería demasiado complicada: por este motivo se prefirió escribir simplemente $V(P)$. Sin embargo, dado que al término $V'(P)$ cada subred contribuye en forma separada, para cada una de estas contribuciones puede usarse la notación $V'_{\alpha}(\vec{j}_{\alpha})$, que tiene además la ventaja de recalcar la dependencia funcional de V'_{α} con respecto a las variables $j_{\alpha, 1}, j_{\alpha, 2}, j_{\alpha, 3}$.

$$V'(P) = \lim_{M,N \rightarrow \infty} V'(P;M,N) \equiv \sum_{\alpha=1}^A V'_\alpha(\vec{j}_\alpha) \quad (j_{\alpha,3} \neq 0) \quad (144)$$

con

$$V'_\alpha(\vec{j}_\alpha) = \frac{q_\alpha}{4\pi\epsilon_0 a_1 O_a} \sum_{\mu_1, \mu_2} h_\mu^{-1} e^{-iJ_{\alpha,\mu}} \frac{e^{-j_{\alpha,3} H_\mu} + e^{-(1-j_{\alpha,3}) H_\mu}}{1 - e^{-H_\mu}} \quad (145)$$

Por otro lado,

$$V''(P;M,N) = -\frac{a_3}{2\epsilon_0 \omega} \sum_{\lambda_C = -N}^M \sum_{\alpha} q_\alpha |\lambda_C + j'_{\alpha,3}|$$

Recordando las desigualdades (132) y teniendo en cuenta la ec.(124) y

$$P_Z = a_3 \sum_{\alpha=1}^A q_\alpha j'_{\alpha,3} \quad (146)$$

resulta

$$a_3 \sum_{\lambda_C = -N}^M \sum_{\alpha} q_\alpha |\lambda_C + j'_{\alpha,3}| = a_3 \left\{ \sum_{\lambda_C = 1}^M \sum_{\alpha} q_\alpha (\lambda_C + j'_{\alpha,3}) - \sum_{\lambda_C = -N}^{-1} \sum_{\alpha} q_\alpha (\lambda_C + j'_{\alpha,3}) + \sum_{\alpha=\beta}^A q_\alpha j'_{\alpha,3} - \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_\alpha j'_{\alpha,3} \right\} = (M-N+1)P_Z + 2a_3 \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_\alpha (1-j_{\alpha,3}) ,$$

o sea

$$V''(P) = -\frac{1}{2\epsilon_0 \omega} \left\{ (M-N+1)P_Z + 2a_3 \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_\alpha (1-j_{\alpha,3}) \right\} \quad (j_{\alpha,3} \text{ arbitrarios}). \quad (147)$$

Aquí se supuso que la diferencia $M-N$ se mantiene fija para $M, N \rightarrow \infty$, de modo que $V''(P)$ no es afectado por el paso al límite:

$$V''(P) \equiv \lim_{M,N \rightarrow \infty} V''(P;M,N) = V''(P;M,N) \quad (\text{para } M-N=K \text{ fijo})$$

El primer término de la ec.(147) representa el potencial de $M+N+1$ capas planas infinitas con momento dipolar por unidad de área $(p_z/\omega)\vec{e}_z$, para N de las cuales dicho momento apunta hacia el punto-campo y para $M+1$ en la dirección opuesta (Panofsky y Phillips 1962, p.20); el segundo término representa la corrección debida a que, salvo que sea $\beta=1$, el punto-campo está entre distintos planos de cargas de la misma capa de celdas, de modo que dicha capa no es vista desde aquél como una capa dipolar.

Pasemos ahora a los casos en que $j_{\alpha,3}=0$ para un dado valor de α , que de acuerdo con nuestra convención (ec.128) denotaremos β . El caso en que

$j_{\beta,3}=0$ con $j_{\beta,1}$ y/o $j_{\beta,2} \neq 0$ será tratado en la sección 4.6.4*. Aquí trataremos el caso $j_{\beta,1}=j_{\beta,2}=j_{\beta,3}=0$, o sea hallaremos el potencial en un sitio de la subred β .

Empecemos por notar que la expresión hallada para $V''(P)$ (ec.147) es válida incluso si alguno de los $j_{\alpha,3}$ es nulo.

En cuanto a $V'(P)$, según ya vimos podemos tratar cada subred por separado. Si $\alpha \neq \beta$ $V'_\alpha(\vec{j}_\alpha)$ está dado por la ec.(145). Por otro lado, para la subred β la contribución de las celdas con $\lambda_c \neq 0$ sigue estando dada por la ec.(141), de modo que

$$V'_\beta(1)(\vec{j}_\beta=0) \equiv \sum_{\lambda_c} V'_\beta(0; \lambda_c) = \frac{q_\beta}{4\pi\epsilon_0 a_1} \sum_{\mu} h_\mu^{-1} e^{-iJ_{\beta,\mu}} \frac{2 e^{-H_\mu}}{1 - e^{-H_\mu}} \quad (148)$$

Lo único que falta es la contribución de las cargas q_β con su capa neutralizadora $-\Gamma_\beta$ que están sobre el plano $\lambda_c=0$. Esta es la cantidad $V'^{(0)}(0)$ calculada en la sección anterior (ec.116):

$$V'_\beta(0)(\vec{j}_\beta=0) = \frac{q_\beta}{4\pi\epsilon_0 a_1} \left\{ 8 \sum_{\lambda_2=1} \sum_{\mu_1=1} K_0\left(\frac{2\pi a_2 \lambda_2 \mu_1}{a_1}\right) + 2C - \log \frac{16\pi^2 a_1^4}{\omega^2} \right\} \quad (149)$$

Podemos resumir los resultados de esta sección diciendo que el potencial en un cristal con forma de lámina** se obtiene de la siguiente expresión:

$$V(P) = V'(P) + V''(P) \quad (150)$$

Si $j_{\alpha,3} \neq 0$ para todo α , $V'(P)$ está dado por la ec.(144). Si $\vec{j}_\alpha=0$ para un cierto $\alpha=\beta$ y $j_{\alpha,3} \neq 0$ para $\alpha \neq \beta$ tenemos

$$V'(P) = \sum_{\alpha \neq \beta} V'_\alpha(\vec{j}_\alpha) + V'_\beta(1)(\vec{j}_\beta=0) + V'_\beta(0)(\vec{j}_\beta=0) \quad (151)$$

donde $V'_\alpha(\vec{j}_\alpha)$ está dado por la ec.(145), $V'_\beta(1)(\vec{j}_\beta=0)$ por la (148) y $V'_\beta(0)(\vec{j}_\beta=0)$ por la (149). Si $j_{\alpha,3}=0$ con $j_{\alpha,1}$ y/o $j_{\alpha,2} \neq 0$ para uno o más valores de α hay que emplear los procedimientos que se describen en la sección 4.6.4 (ver ec.194).

En todos los casos $V''(P)$ está dado por la ec.(147).

* Por supuesto, podría tenerse $j_{\alpha,3}=0$ con $j_{\alpha,1}$ y/o $j_{\alpha,2} \neq 0$ para más de un valor de α , pero el tratamiento sería esencialmente el mismo.

** Si el momento dipolar de la celda elemental no tiene componente según el plano de la lámina la forma de ésta puede ser cualquiera, de lo contrario nuestros resultados valen para una lámina circular.

4.4.3 El potencial en un cristal iónico y las fórmulas de Ewald

En las páginas anteriores hemos insistido sobre el hecho de que las cantidades electrostáticas de las cuales nos ocupamos se refieren a situaciones ideales y no siempre pueden compararse directamente con los datos experimentales. Un ejemplo de esto lo constituye el resultado que acabamos de obtener para el potencial $V(P)$ en una muestra laminar de un cristal iónico. La celda que hemos considerado tendrá en general un momento dipolar neto \vec{p} dado por

$$p_i = a_i \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} \chi_{\alpha,i} \quad (152)$$

El potencial de una lámina paralela al plano a_1a_2 contendrá pues un término dependiente de p_z (ver ec.147). En un cristal real, si $\vec{p} \neq 0$ es inevitable que sobre la superficie se acumule una distribución de carga tal que anule el campo eléctrico que ve una carga externa. Para una muestra laminar ello ocurre cuando una densidad superficial $\Gamma_s = p_z/a_3\omega$ se acumuló sobre la cara que mira hacia la dirección $-z$ y una densidad opuesta sobre la cara opuesta. Estas capas están separadas por una distancia $(M+N+1)a_3$, y el potencial que ellas crean en el punto P está dado por*

$$V_{\Gamma}(P) = \frac{\Gamma_s}{2\epsilon_0} \{ (M+N+1)a_3 - 2(N + \chi_{P,3})a_3 \} + V_{C'} \quad , \quad (153)$$

donde $V_{C'}$ es una constante que depende de la ubicación exacta de las capas superficiales $\pm\Gamma_s$. El potencial en la lámina sobre cuyas caras se han acumulado las capas $\pm\Gamma_s$ será pues

$$V_{\text{real}}(P) = V(P) + V_{\Gamma}(P)$$

donde $V(P)$ está dado por la ec.(150). Usando las ecuaciones (102), (118), (121-2) y (147) obtenemos

$$V_{\text{real}}(P) = V_E(P) + \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}a_3}{\epsilon_0\omega} \left\{ \frac{1}{24} - \frac{1}{2}(j_{\alpha,3} - \frac{1}{2})^2 \right\} - \quad (154)$$

$$- \frac{1}{2\epsilon_0\omega} \{ (M-N+1)p_z + 2a_3 \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_{\alpha} (1-j_{\alpha,3}) \} + \frac{p_z}{2\epsilon_0\omega} \{ (M+N+1) - 2(N+\chi_{P,3}) \} + V_{C'} \quad .$$

* El potencial entre las placas de un condensador plano está dado por $(\Gamma/2\epsilon_0)(d-2z)$, donde Γ es la densidad superficial de carga, d la distancia entre placas y z la distancia entre el punto-campo y la placa positiva.

Esta expresión se simplifica drásticamente si se reemplazan los $j_{\alpha,3}$ de acuerdo con

$$j_{\alpha,3} = 1 + \chi_{\alpha,3} - \chi_{P,3} \quad (\alpha < \beta)$$

$$j_{\alpha,3} = \chi_{\alpha,3} - \chi_{P,3} \quad (\alpha > \beta)$$

y se toman en cuenta las fórmulas (124) y (152). El resultado es

$$V_{\text{real}}(P) = V_E(P) + V_C \quad (155)$$

donde

$$V_C = V_{C'} + \frac{1}{2\epsilon_0\omega} (p_z - a_3 \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} \chi_{\alpha,3}^2) \quad (156)$$

En este ejemplo vemos pues que en un caso realista el potencial está dado por la fórmula de Ewald (a menos de una constante aditiva).

4.5 Componentes cartesianas de las sumas reticulares electrostáticas

Las cantidades electrostáticas que en la práctica interesa calcular son proporcionales a las $S_{l_1 \dots l_n}$ que definimos con anterioridad (ec.42), o sea

$$S_{l_1 \dots l_n}(\vec{j}) = \sum_{\lambda} \frac{\partial^n (1/r)}{\partial x_{l_1} \dots \partial x_{l_n}} \Big|_{\vec{r}=\vec{r}_{\lambda,j}} \quad (157)$$

Aquí las x_l son coordenadas cartesianas, de modo que las $S_{l_1 \dots l_n}(\vec{j})$ para un n dado son las componentes de un tensor de rango n . Las fórmulas que dedujimos anteriormente mediante el MSP se aplican a las $S_{nm}(\vec{j})$, que son combinaciones lineales de las $S_{l_1 \dots l_n}(\vec{j})$ (ecs.47-8). Ahora bien, si bien no es difícil escribir una $S_{l_1 \dots l_n}$ en términos de las S_{nm} para cualquier n , sería útil tener una expresión general sencilla que diera directamente las $S_{l_1 \dots l_n}$. Esto puede efectivamente hacerse para las expresiones correspondientes a los puntos-campo con $j_3 \neq 0$, según veremos a continuación (Massidda y Hernando 1980).

4.5.1 El operador gradiente

Para empezar, expresaremos el gradiente en coordenadas cartesianas en términos de las derivadas con respecto a las coordenadas fraccionarias j_i :

$$\frac{\partial}{\partial x_k} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial j_i}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial j_i} \quad (158)$$

($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$). De la ec.(41) resulta de inmediato, para una red ortorrómbica,

$$\frac{\partial j_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{a_i} \delta_{ik} \quad (159)$$

Las expresiones que queremos derivar (sumas reticulares para puntos-campo con $j_3 \neq 0$) son del tipo

$$S_{\mu}^{\pm}(\vec{j}) \equiv \sum_{\mu} S_{\mu}^{\pm}(\vec{j}) = \sum_{\mu} e^{-iJ_{\mu}} (A_{\mu} e^{-H_{\mu} j_3} \pm B_{\mu} e^{-H_{\mu} (1-j_3)}) \quad (160)$$

(ecs. 76 y 119), donde A_{μ} y B_{μ} no dependen de las j_i . De las ecs.(158-60) resulta de inmediato

$$\frac{\partial S_{\mu}^{\pm}(\vec{j})}{\partial x} = \frac{2\pi i}{a_1} h_{\mu, x} S_{\mu}^{\pm}(\vec{j}) \quad (161a)$$

$$\frac{\partial S_{\mu}^{\pm}(\vec{j})}{\partial y} = \frac{2\pi i}{a_1} h_{\mu, y} S_{\mu}^{\pm}(\vec{j}) \quad (161b)$$

$$\frac{\partial S_{\mu}^{\pm}(\vec{j})}{\partial z} = \frac{2\pi}{a_1} h_{\mu} S_{\mu}^{\pm}(\vec{j}) \quad (161c)$$

4.5.2 Las derivadas del potencial en componentes cartesianas

Las sumas $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ pueden ahora hallarse fácilmente por aplicación reiterada de las ecs.(161) a la expresión de Sholl (ec.119) para el potencial en un metal. Para ello naturalmente hay que tener en cuenta el efecto de la nube neutralizadora. Tenemos

$$V_S(\vec{j}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{a_1}{\omega} \sum_{\mu} h_{\mu}^{-1} \Omega_{\mu}(j_3) + \frac{q}{2\epsilon_0\omega} a_3 (j_3 - \frac{1}{2})^2, \quad (162)$$

donde

$$\Omega_{\mu}(j_3) = e^{-iJ_{\mu}} \frac{e^{-H_{\mu} j_3} + e^{-H_{\mu} (1-j_3)}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \quad (163)$$

El campo eléctrico en un metal por supuesto está dado por $\vec{E}_S(\vec{j}) = -\vec{\nabla} V_S(\vec{j})$. Aplicando las ecs.(161) a la (162) tenemos

$$E_{S,x}(\vec{j}) = -\frac{qi}{2\epsilon_0\omega} \sum_{\mu} h_{\mu,x} h_{\mu}^{-1} \Omega_{\mu}(j_3) \quad (164a)$$

$$E_{S,y}(\vec{j}) = -\frac{qi}{2\epsilon_0\omega} \sum_{\mu} h_{\mu,y} h_{\mu}^{-1} \Omega_{\mu}(j_3) \quad (164b)$$

$$E_{S,z}(\vec{j}) = -\frac{q}{2\epsilon_0\omega} \sum_{\mu} \bar{\Omega}_{\mu}(j_3) + \frac{q}{\epsilon_0\omega} (j_3 + \frac{1}{2}) \quad (164c)$$

con

$$\bar{\Omega}_{\mu}(j_3) = e^{-iJ_{\mu}} \frac{e^{-H_{\mu}j_3} - e^{-H_{\mu}(1-j_3)}}{1 - e^{-H_{\mu}}} \quad (165)$$

El campo en una red de cargas se obtiene a partir del campo en un metal descontando la contribución de la nube neutralizadora:

$$\vec{E}(\vec{j};q) = \vec{E}_S(\vec{j}) - \vec{E}_N(\vec{j}) \quad (166)$$

Observemos que de acuerdo con la Tabla 2 el campo de una red de cargas (sin la nube neutralizadora) depende de la forma de la lámina, contrariamente a lo que ocurre con el campo en el modelo metálico. La diferencia se debe, obviamente, a que el campo en el interior de una distribución espacial uniforme que ocupa una región laminar infinita depende de la forma de la misma. Nosotros nos limitaremos al caso de una lámina elíptica o rectangular, de espesor finito y superficie tendiendo a infinito, con una distribución espacial uniforme $-q/v$ en su interior, y consideraremos puntos-campo cercanos al centro de la misma. Puede demostrarse que para éstos se tiene

$$\vec{E}_N(\vec{j}) = -\frac{q}{\epsilon_0\omega} (n_3 - j_3) \vec{e}_z, \quad (167)$$

a menos de términos de orden $O(d/L)$, siendo d la distancia al centro de la lámina y L una dimensión característica de su superficie, y de términos $O(L_z/L)$, con L_z = espesor de la lámina. En un trabajo anterior obtuvimos este mismo resultado (ec.(166) donde se han reemplazado las (164) y la (167)) mediante otro método (Massidda 1976).

Las derivadas de orden superior, para $j_3 \neq 0$, pueden ahora obtenerse aplicando las ecs.(161) a las (164) o (166) en forma iterativa.

Para $n=2$ tendremos

$$\frac{\partial E_{S,x}(\vec{j})}{\partial x} = \frac{\pi q}{\epsilon_0 \omega a_1} \sum'_{\mu} h_{\mu,x}^2 h_{\mu}^{-1} \Omega_{\mu}(j_3) \quad (168a)$$

$$\frac{\partial E_{S,y}(\vec{j})}{\partial y} = \frac{\pi q}{\epsilon_0 \omega a_1} \sum'_{\mu} h_{\mu,y}^2 h_{\mu}^{-1} \Omega_{\mu}(j_3) \quad (168b)$$

$$\frac{\partial E_{S,z}(\vec{j})}{\partial z} = -\frac{\pi q}{\epsilon_0 \omega a_1} \sum'_{\mu} h_{\mu} \Omega_{\mu}(j_3) - \frac{q}{\epsilon_0 v} \quad (168c)$$

$$\frac{\partial E_{S,x}(\vec{j})}{\partial y} = \frac{\partial E_{S,y}(\vec{j})}{\partial x} = \frac{\pi q}{\epsilon_0 \omega a_1} \sum'_{\mu} h_{\mu,x} h_{\mu,y} h_{\mu}^{-1} \Omega_{\mu}(j_3) \quad (168d)$$

$$\frac{\partial E_{S,x}(\vec{j})}{\partial z} = \frac{\partial E_{S,z}(\vec{j})}{\partial x} = -\frac{\pi q i}{\epsilon_0 \omega a_1} \sum'_{\mu} h_{\mu,x} \bar{\Omega}_{\mu}(j_3) \quad (168e)$$

$$\frac{\partial E_{S,y}(\vec{j})}{\partial z} = \frac{\partial E_{S,z}(\vec{j})}{\partial y} = -\frac{\pi q i}{\epsilon_0 \omega a_1} \sum'_{\mu} h_{\mu,y} \bar{\Omega}_{\mu}(j_3) \quad (168f)$$

Para una red de cargas puntuales resulta de inmediato

$$\frac{\partial E_i(\vec{j};q)}{\partial x_k} = \frac{\partial E_{S,i}(\vec{j})}{\partial x_k} + \frac{q}{\epsilon_0 v} \delta_{i3} \delta_{k3} \quad (169)$$

Para $n > 2$ las derivadas del potencial son las mismas para una red de cargas que para un metal. En general puede escribirse

$$\frac{\partial^n V(\vec{j})}{\partial x^p \partial y^s \partial z^t} = \frac{q a_1}{4\pi \epsilon_0 \omega} \left(\frac{2\pi}{a_1}\right)^n i^{p+s} \sum'_{\mu} h_{\mu,x}^p h_{\mu,y}^s h_{\mu}^{t-1} \Omega_{\mu}^{(t)}(j_3) + f(n_3, j_3) \quad (170)$$

($p+s+t = n$; $n = 0, 1, 2, \dots$; $j_3 \neq 0$). Aquí $V(\vec{j})$ puede ser $V_S(\vec{j})$ o $V(\vec{j};q)$, excepto si $n=0$, en cuyo caso tiene que ser $V_S(\vec{j})$; $\Omega_{\mu}^{(t)}(j_3)$ es igual a $\Omega_{\mu}(j_3)$ o a $\bar{\Omega}_{\mu}(j_3)$ según que t sea par o impar; $f(n_3, j_3)$ se obtiene de la ec.(119), las (164) y las (168) para $n = 0, 1$ y 2 respectivamente, cuando $V(\vec{j}) = V_S(\vec{j})$, de las (166) y (169) para $n = 1$ y 2 respectivamente, cuando $V(\vec{j}) = V(\vec{j};q)$, y es nula para $n > 2$ cualquiera sea $V(\vec{j})$.

4.6 Relaciones entre sumas reticulares en láminas cortadas según distintas orientaciones

En esta parte vamos a mostrar de qué manera se relacionan entre sí las sumas reticulares que expresan una cierta magnitud física en un punto de la celda unidad en láminas cortadas según distintas orientaciones. Dichas relaciones fueron halladas por nosotros (Massidda y Hernando 1980) generalizando resultados anteriores nuestros (Massidda 1976, 1977). Los resultados presentan mucho interés por las razones que discutimos brevemente a continuación.

4.6.1 Interés del problema

En las secciones 4.3.1 y 4.4.1 hemos encontrado fórmulas relativamente sencillas para el cálculo de sumas reticulares en cristales con forma de lámina cortada paralelamente a dos ejes cristalográficos (a_1 y a_2), para puntos-campo no pertenecientes a un plano cristalino a_1a_2 (o sea, con $j_3 \neq 0$). Posteriormente, mediante una deducción algo modificada, encontramos expresiones para dichas sumas para puntos-campo coincidentes con un sitio de la red ($\vec{j}=0$). Si $n > 0$ expresiones de este tipo, que son más complicadas que las obtenidas para $j_3 \neq 0$, también existen para puntos-campo pertenecientes a un plano cristalino a_1a_2 pero no coincidentes con un sitio de la red ($j_3=0$, j_1 y/o $j_2 \neq 0$). Las relaciones que vamos a hallar en esta parte, al expresar una suma reticular en una dada lámina en términos de sumas correspondientes a una lámina cortada según otros ejes permiten efectuar el cálculo en un punto con $j_3=0$, j_1 y/o $j_2 \neq 0$ utilizando fórmulas que valen para $j_3 \neq 0$. Si se quiere usar el MSP esto constituye, para $n=0$, la única manera de efectuar dicho cálculo, y para $n > 0$ una manera más ventajosa.

Desde el punto de vista computacional el procedimiento recién mencionado tiene otras dos ventajas. La primera procede del hecho de que las series que aparecen en las fórmulas válidas para $j_3 \neq 0$ convergen tanto más rápidamente cuanto más cerca de $1/2$ se encuentra j_3 y cuanto más grande sea el factor a_3/a_1 que aparece en H_μ (ec.73). Los resultados de esta parte permiten optimizar la convergencia mediante una adecuada elección de ejes. Además, el poder calcular una misma cantidad de varias maneras independientes constituye una ayuda invaluable para detectar los errores que en forma casi inevitable suelen deslizarse en todo programa de computación.

Las relaciones que vamos a deducir revisten mucho interés también desde el punto de vista conceptual. En efecto, ellas ejemplifican de manera cuantitativa la dependencia de las sumas reticulares con respecto a la

forma del cristal que fue discutida en el Capítulo 2 (recordemos que la especificación de la forma de una muestra incluye la de la orientación de los ejes cristalográficos con respecto a la superficie). Finalmente, el procedimiento empleado en la deducción permite hallar una nueva interpretación física del potencial de Ewald.

4.6.2 Planteo del problema

Supongamos que se quiera calcular una cierta suma* $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$, para una red cuyos vectores primitivos son \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} . Nosotros estamos considerando cristales en forma de láminas cortadas paralelamente a dos de estos vectores, lo cual implica que hay tres posibilidades: (1) la lámina es paralela a \vec{a} y \vec{b} ; (2) idem a \vec{b} y \vec{c} ; (3) idem a \vec{c} y \vec{a} . De acuerdo con nuestra notación los vectores primitivos se identifican con los \vec{a}_i , en los tres casos, de la siguiente manera: (1) $\vec{a}_1 = \vec{a}$, $\vec{a}_2 = \vec{b}$, $\vec{a}_3 = \vec{c}$; (2) $\vec{a}_1 = \vec{b}$, $\vec{a}_2 = \vec{c}$, $\vec{a}_3 = \vec{a}$; (3) $\vec{a}_1 = \vec{c}$, $\vec{a}_2 = \vec{a}$, $\vec{a}_3 = \vec{b}$. De aquí en adelante los tres casos se llamarán abc, bca y cab, respectivamente. Es conveniente introducir dos maneras distintas de escribir el vector \vec{r}_j que caracteriza el punto-campo:

$$\vec{r}_j = j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3 \quad , \quad (171a)$$

$$\vec{r}_j = j_a \vec{a} + j_b \vec{b} + j_c \vec{c} \quad (171b)$$

Obviamente, j_a , j_b y j_c se identifican con los j_i de la misma manera que \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} lo hacen con los \vec{a}_i . La ec.(171a) es igual a la (37) y se emplea en el caso genérico; la ec.(171b) se emplea cuando se quiere especificar a qué dirección cristalográfica corresponde cada j_i . A los efectos de la dependencia de las sumas reticulares con respecto a la forma, láminas cortadas de distinta manera con respecto a los ejes cristalográficos deben ser consideradas como muestras de forma distinta. Por lo tanto, el valor de $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ para $n=1,2$ en un punto dado de la celda elemental depende de la manera en que está cortada la lámina; lo mismo ocurre para $V(P)$ en un cristal iónico cuya celda tiene un momento dipolar y/o cuadrupolar no nulo y para $V_S(\vec{j})$. Nosotros supondremos que la lámina para la cual queremos hallar las sumas reticulares está cortada paralelamente a \vec{a} y \vec{b} (orientación abc). Entonces deberemos tomar

$$\vec{a}_1 = \vec{a} \quad , \quad \vec{a}_2 = \vec{b} \quad , \quad \vec{a}_3 = \vec{c} \quad (172)$$

* Aquí conviene trabajar con las $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ en vez que con las $S_{nm}(\vec{j})$.

con lo cual

$$j_1 = j_a, \quad j_2 = j_b, \quad j_3 = j_c \quad (173)$$

Para la suma $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ usaremos la notación $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(j_a, j_b, j_c; abc)$ o, más simplemente, $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}; abc)$. Supongamos ahora que queremos considerar una lámina cortada paralelamente al plano bc o al ac . En otras palabras, queremos calcular $S_{\ell_1' \dots \ell_n'}(j_b, j_c, j_a; bca)$ o $S_{\ell_1'' \dots \ell_n''}(j_c, j_a, j_b; cab)$, que representan sumas reticulares correspondientes al mismo punto-campo de la celda elemental, pero en muestras laminares cortadas en forma distinta a la anterior con respecto a los ejes cristalinos. Si la suma es independiente de la forma de la muestra, lo cual ocurre si $n > 2$ (ver Tabla 1), tenemos simplemente

$$\begin{aligned} S_{\ell_1' \dots \ell_n'}(j_b, j_c, j_a; bca) &= S_{\ell_1'' \dots \ell_n''}(j_c, j_a, j_b; cab) = \\ &= S_{\ell_1 \dots \ell_n}(j_a, j_b, j_c; abc) \quad (n > 2) \end{aligned} \quad (174)$$

(aquí las "primas" representan los nuevos subíndices que resultan al intercambiar los vectores primitivos: por ejemplo, $S_{xxy}(\vec{j}; abc) = S_{zzx}(\vec{j}; bca) = S_{yyz}(\vec{j}; cab)$). En cambio, si $n \leq 2$ habrá que hallar de qué manera $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ depende de la forma de la muestra.

4.6.3 Cristal con una red de cargas puntuales, cuyo potencial no depende de la forma

Para el caso $n=0$ las relaciones buscadas entre las sumas reticulares pueden deducirse directamente de las ecs.(121-2). En efecto, sabiendo que $V_E(\vec{j})$ es independiente de la forma podemos escribir

$$V_E(\vec{j}; abc) = V_E(\vec{j}; bca) = V_E(\vec{j}; cab) \quad (175)$$

de donde, reemplazando dichas ecuaciones, obtenemos

$$V_S(\vec{j}; abc) - \frac{qc^2}{24\epsilon_0V} = V_S(\vec{j}; bca) - \frac{qa^2}{24\epsilon_0V} = V_S(\vec{j}; cab) - \frac{qb^2}{24\epsilon_0V} \quad (176)$$

Sin embargo, es instructivo describir aquí el procedimiento mediante el cual dedujimos por primera vez estas relaciones (Massidda 1977). Desde el punto de vista conceptual nuestra deducción es quizás más satisfactoria que la anterior, pues no requiere el conocimiento previo de la independencia del potencial de Ewald con respecto a la forma (propiedad ésta que resulta

de las fórmulas de Ewald pero que no tiene una justificación teórica obvia), sino por el contrario permite dar una interpretación física para dicho resultado.

Introduzcamos un cristal ficticio cuya celda primitiva es la del modelo metálico más una distribución de carga tal que el potencial sea independiente de la forma de la muestra. Esto ocurre si la carga y los momentos dipolar y cuadrupolar de la celda elemental son nulos. Una manera muy sencilla de lograr esto consiste en agregar sobre las caras de la celda del modelo metálico las siguientes distribuciones superficiales de momento dipolar:

$$\vec{\tau}_a^\pm = \pm \tau_a \vec{e}_x \quad \text{sobre la cara bc orientada hacia la dirección } \pm x; \quad (177a)$$

$$\vec{\tau}_b^\pm = \pm \tau_b \vec{e}_y \quad \text{sobre la cara ac orientada hacia la dirección } \pm y; \quad (177b)$$

$$\vec{\tau}_c^\pm = \pm \tau_c \vec{e}_z \quad \text{sobre la cara ab orientada hacia la dirección } \pm z. \quad (177c)$$

(o sea, si $q > 0$ todos los vectores apuntan hacia afuera). Estas distribuciones dipolares no modifican el momento dipolar neto de la celda ni su carga. Su momento cuadrupolar en cambio es distinto de cero, y por lo tanto podemos elegir las τ_i de modo tal que también el tensor cuadrupolar neto de la celda sea nulo. Llamemos $\rho_E(\vec{R})$ a la densidad de carga de la celda del cristal ficticio*. Tendremos

$$\rho_E(\vec{R}) = \rho_S(\vec{R}) + \rho_{\tau,a}(\vec{R}) + \rho_{\tau,b}(\vec{R}) + \rho_{\tau,c}(\vec{R}) \quad (178)$$

con

$$\rho_{\tau,a}(\vec{R}) = -\tau_a \theta(Y,b) \theta(Z,c) \left\{ \delta'(X - \frac{a}{2}) - \delta'(X + \frac{a}{2}) \right\}, \quad (179a)$$

$$\rho_{\tau,b}(\vec{R}) = -\tau_b \theta(X,a) \theta(Z,c) \left\{ \delta'(Y - \frac{b}{2}) - \delta'(Y + \frac{b}{2}) \right\}, \quad (179b)$$

$$\rho_{\tau,c}(\vec{R}) = -\tau_c \theta(X,a) \theta(Y,b) \left\{ \delta'(Z - \frac{c}{2}) - \delta'(Z + \frac{c}{2}) \right\}. \quad (179c)$$

Aquí $\rho_S(\vec{R})$ es la densidad de carga de la celda metálica (ec.99), la función $\theta(u,u_0)$ está definida por la ec.(100) y $\delta'(x)$ es la derivada de la delta de Dirac. Vamos a hallar los valores de τ_a , τ_b y τ_c tales que el tensor cuadrupolar

$$Q_{E,ik} = \int_V \rho_E(\vec{R}) R_i R_k d\vec{R} \quad (180)$$

* El empleo del subíndice E se debe a que el potencial en este cristal ficticio resulta ser igual al de Ewald.

sea nulo. Obviamente,

$$\vec{Q}_E = \vec{Q}_S + \vec{Q}_{\tau,a} + \vec{Q}_{\tau,b} + \vec{Q}_{\tau,c} \equiv \vec{Q}_S + \vec{Q}_\tau \quad (181)$$

El tensor cuadrupolar de la celda del metal se calcula de inmediato, obteniéndose

$$Q_{S,ik} = - \frac{qa_i^2}{12} \delta_{ik} \quad (182)$$

Para calcular las contribuciones de las capas dipolares consideremos en primer término $\vec{Q}_{\tau,a}$. Es evidente que todas las componentes de este tensor son nulas excepto la xx . Para ésta tenemos

$$Q_{\tau,a,xx} = - \tau_a \int_{-a/2}^{a/2} X^2 \{ \delta'(X - \frac{a}{2}) - \delta'(X + \frac{a}{2}) \} dX = 2 v \tau_a \quad (183)$$

Después de un cálculo análogo para $\vec{Q}_{\tau,b}$ y $\vec{Q}_{\tau,c}$ se llega a

$$Q_{\tau,ik} = 2 v \tau_i \delta_{ik} \quad (184)$$

Comparando la ec.(184) con la (182) vemos que la condición

$$\vec{Q}_S + \vec{Q}_\tau = 0 \quad (185)$$

se cumple si los τ_i se eligen así:

$$\tau_i = \frac{qa_i^2}{24v} \quad (186)$$

De ahora en adelante supondremos que valen las ecs.(186), de modo que el potencial en nuestro cristal ficticio es independiente de la forma de la muestra. Ahora bien, a medida que las celdas de este cristal se van adosando la una a la otra para formar una muestra dada, las distribuciones dipolares que se encuentran sobre caras adyacentes se cancelan entre sí: de este modo, una muestra cualquiera de este cristal ficticio es igual a una muestra análoga de cristal metálico sobre cuya superficie se ha superpuesto una distribución dipolar determinada por las ecs. (179) y (186). El cálculo de la contribución de dicha distribución superficial para un cristal de forma arbitraria es en general muy complicado. Sin embargo, para una muestra cortada como un paralelepípedo de caras perpendiculares a los ejes cristalográficos el mismo puede realizarse en forma elemental. En efecto, en ese caso la superficie de la muestra está constituida por seis rectángulos, cada uno de los cuales tiene una distribución dipolar uniforme. El potencial

de una tal distribución es proporcional al ángulo sólido Ω que la superficie subtende con respecto al punto-campo (Panofsky y Phillips 1962, p.20):

$$V_{\tau} = - \frac{|\vec{\tau}| \Omega}{4\pi\epsilon_0} \quad (187)$$

Aquí el ángulo sólido Ω debe tomarse como negativo si el vector $\vec{\tau}$ apunta hacia el punto-campo y como positivo si apunta en la dirección opuesta. Consideremos el caso de una lámina rectangular cortada paralelamente a los ejes cristalográficos a y b (el potencial en una lámina metálica no depende de la forma de la misma: ver Tabla 2). En el límite en que las caras ab se hacen infinitas el ángulo sólido subtendido por las mismas es 2π , mientras que los subtendidos por las otras caras son cero para los puntos-campo cuya distancia al origen es finita. El potencial creado por las capas dipolares es por lo tanto

$$V_{\tau}(abc) = - \frac{qc^2}{24\epsilon_0 v} \quad (188)$$

Si la lámina es paralela a otro par de ejes cristalográficos el resultado es análogo. El potencial en un punto \vec{r}_j de una celda cualquiera en una muestra de forma cualquiera de un cristal ficticio cuya celda tiene la distribución de carga ρ_E (que, de acuerdo con la ec.(144) y con lo que acabamos de ver es igual al potencial en una lámina "metálica" con distribuciones dipolares $\vec{\tau}_c^{\pm}$ sobre las caras que miran en las direcciones $\pm z$) está dado entonces por

$$V_E(\vec{r}_j; abc) = V_S(\vec{r}_j; abc) - \frac{qc^2}{24\epsilon_0 v} \quad (189)$$

Esta ecuación coincide con la (121) escrita en la orientación abc, donde se ha reemplazado la (122), de lo cual se comprueba que el potencial de la distribución $\rho_E(R)$ coincide con el de Ewald. Sabiendo que para una lámina el potencial V_E es independiente de la manera en que la misma está cortada, de la ec.(189) se obtienen de inmediato las (175-6), que volvemos a escribir aquí:

$$V_E(\vec{r}_j; abc) = V_E(\vec{r}_j; bca) = V_E(\vec{r}_j; cab) \quad , \quad (190)$$

$$V_S(\vec{r}_j; abc) - \frac{qc^2}{24\epsilon_0 v} = V_S(\vec{r}_j; bca) - \frac{qa^2}{24\epsilon_0 v} = V_S(\vec{r}_j; cab) - \frac{qb^2}{24\epsilon_0 v} \quad . \quad (191)$$

Estas son las expresiones buscadas, que relacionan entre sí los valores del potencial en muestras metálicas cortadas de distintas maneras*.

* (Ver página siguiente)

Los resultados aquí obtenidos muestran que las fórmulas de Ewald expresan el potencial en un cristal de cargas puntuales más una nube neutralizadora más una densidad dipolar superficial dada por las ecs.(179) y (186). Esta distribución tiene el mismo efecto que las cargas acumuladas en la superficie y hace que el potencial sea independiente de la forma de la muestra.

4.6.4 Aplicación al caso $j_c = 0$ con j_a y/o $j_b \neq 0$

Las fórmulas (191) pueden aplicarse al cálculo del potencial en un metal en un punto con $j_c=0$, $\vec{j} \neq 0$. Por ejemplo, sea una lámina metálica paralela a los ejes a y b, y se quiera calcular el potencial $V_S(\vec{j};abc)$ en el punto $(j_a, j_b, j_c) = (0.4, 0.1, 0.0)$. Por la ec.(191) tendremos

$$V_S(0.4, 0.1, 0.0; abc) = V_S(0.1, 0.0, 0.4; bca) - \frac{q}{24\epsilon_0 v} (b^2 - c^2) \quad , \quad (192)$$

donde $V_S(0.1, 0.0, 0.4; bca)$ puede calcularse usando la ec.(119) con $(j_1, j_2, j_3) = (0.1, 0.0, 0.4)$, $\vec{a}_1 = \vec{b}$, $\vec{a}_2 = \vec{c}$, $\vec{a}_3 = \vec{a}$. De esta manera vemos que la ec.(191) complementa las ecs.(119-20) para el cálculo del potencial en un cristal metálico.

Las mismas ecs.(191) permiten también hallar el potencial en un cristal iónico cuando alguno de los $j_{\alpha,3}$ es nulo siendo los correspondientes $j_{\alpha,1}$ y/o $j_{\alpha,2}$ no nulos (ver sección 4.4.2). Supongamos que ello ocurre para $\alpha = \beta, \beta+1, \dots, \beta+m$. De acuerdo con la ec.(150) tenemos

$$V(P) = V'(P) + V''(P) \quad ,$$

donde $V''(P)$ está dado por la ec.(147) y $V'(P)$ es la suma de los potenciales $V'_\alpha(\vec{j}_\alpha)$ de las subredes, cada una con su capa neutralizadora. El problema pues está en hallar $V'_\alpha(\vec{j}_\alpha)$ para $\alpha = \beta, \dots, \beta+m$, casos para los cuales no se aplica la ec.(145). La solución consiste en reemplazar las ecuaciones (102) y (118) en la (191), con lo cual se obtiene un conjunto de identidades para la función $V'_\alpha(j_1, j_2, j_3; a_1, a_2, a_3)$, o mejor, independizándonos de la carga, para la función

$$v'(j_1, j_2, j_3; a_1, a_2, a_3) \equiv \frac{1}{q_\alpha} V'_\alpha(j_1, j_2, j_3; a_1, a_2, a_3) \quad (193)$$

* Es interesante notar que las ecs.(189-91) permiten deducir una conocida propiedad de la función trabajo de un metal, a saber el hecho de que la misma contiene un término proporcional al cuadrado del espaciamiento entre los planos cristalinos paralelos a la superficie (ver la discusión de Lang (1973), pp.268-70, sobre la anisotropía de la función trabajo).

Efectuando los reemplazos recién mencionados obtenemos

$$\begin{aligned} v'(\vec{j};abc) + \frac{c^2}{2\epsilon_0V} \left\{ \left(j_c - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{12} \right\} &= v'(\vec{j};bca) + \frac{a^2}{2\epsilon_0V} \left\{ \left(j_a - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{12} \right\} = \\ &= v'(\vec{j};cab) + \frac{b^2}{2\epsilon_0V} \left\{ \left(j_b - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{12} \right\} \end{aligned} \quad (194)$$

Con esto tenemos todo lo necesario para calcular $V(P)$ de acuerdo con la ec.(150), puesta en la forma

$$V(P;abc) = \sum_{\alpha} q_{\alpha} v'(\vec{j}_{\alpha};abc) + V''(P;abc) \quad (195)$$

Aquí $v'(\vec{j}_{\alpha};abc)$ está dado por la ec.(145) en forma directa si $j_{\alpha,c} \neq 0$, por las ecs.(148-9) si $\vec{j}_{\alpha} = 0$, y a través de $v'(\vec{j}_{\alpha};bca)$ o $v'(\vec{j}_{\alpha};cab)$ (ec.194) si $j_{\alpha,c} = 0$ con $j_{\alpha,a}$ o $j_{\alpha,b} \neq 0$ respectivamente.

4.6.5 El caso $n > 0$

Veamos ahora cómo se efectúa el cálculo de las derivadas sucesivas del potencial de una red de cargas, o sea de las $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j};abc)$, cuando j_c es nulo siendo j_a y/o j_b no nulos. Para fijar ideas n supondremos $j_a \neq 0$. Empecemos por notar que una $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j};abc)$ es una componente de un tensor de rango n . Este tensor está definido con respecto a los ejes cristalográficos, o sea está, por así decir, fijo al cristal. Cuando se pasa de una lámina cortada según la orientación bca a una cortada según la abc , los ejes cristalográficos rotan con respecto a la terna xyz , que está fija al laboratorio (recordemos que hemos convenido en tomar el plano de la lámina paralelo al plano xy del laboratorio). Parecería pues que el problema consiste simplemente en aplicar al tensor $\overset{\vec{j}}{S}_n = \{S_{\ell_1 \dots \ell_n}\}$ la misma rotación que lleva los ejes cristalográficos de la orientación bca a la abc . Sin embargo, ocurre que para $n=1$ o $n=2$ los tensores $\overset{\vec{j}}{S}_n(\vec{j};abc)$, $\overset{\vec{j}}{S}_n(\vec{j};bca)$ y $\overset{\vec{j}}{S}_n(\vec{j};cab)$ no representan la misma magnitud física. Para tener debidamente en cuenta esta circunstancia vamos a seguir el siguiente procedimiento.

1) Introducimos el tensor de componentes

$$S_{E, \ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) \equiv \frac{\partial^n V_E(\vec{j})}{\partial x_{\ell_1} \dots \partial x_{\ell_n}} \quad n = 1, 2, \dots \quad (196)$$

Dado que $V_E(\vec{j})$ es independiente de la forma del cristal, también $\overset{\vec{j}}{S}_{E,n}(\vec{j})$ lo es. Este tensor será igual a la suma que queremos calcular menos un término dependiente de la forma:

$$S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) = S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}; a_1, a_2, a_3) - S_{DF,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}; a_1, a_2, a_3) \quad (197)$$

En la orientación bca esta expresión toma la forma

$$S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) = S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}; bca) - S_{DF,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}; bca) \quad (198)$$

2) Calculamos las componentes $S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ en la orientación bca.

3) Rotamos el tensor $\overset{\#}{S}_E(\vec{j})$ de la orientación bca a la abc.

4) Al tensor $\overset{\#}{S}_E(\vec{j})$ rotado le sumamos el tensor $\overset{\#}{S}_{DF}(\vec{j}; abc)$.

Si $n > 2$, entonces $\overset{\#}{S}_E(\vec{j}) = \overset{\#}{S}(\vec{j})$ independientemente de la orientación, de modo que los pasos 1) y 4) pueden omitirse. Llamando R_{bca} a la matriz de rotación que lleva de la orientación bca a la abc el procedimiento recién descrito puede escribirse así:

$$\overset{\#}{S}(\vec{j}; abc) = R_{bca} \{ \overset{\#}{S}(\vec{j}; bca) - \overset{\#}{S}_{DF}(\vec{j}; bca) \} + \overset{\#}{S}_{DF}(\vec{j}; abc) \quad (199)$$

Para una red ortorrómbica la matriz R_{bca} está dada simplemente por

$$R_{bca} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (200a)$$

La matriz para la rotación que lleva de la orientación cab a la abc es

$$R_{cab} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (200b)$$

Veamos cómo se relacionan las $S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ con las $S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$. Por de pronto, dado que el potencial en un metal difiere de $V_E(\vec{j})$ en una constante (ec.189) las $S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ para $n > 0$, multiplicadas por $(-1)^n q/4\pi\epsilon_0$, coinciden con las derivadas del potencial en un metal: llamando $S_{S,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ a la suma que aparece en la ec.(45) cuando se reemplaza $V(\vec{j}; q)$ por $V_S(\vec{j})$ tenemos simplemente

$$S_{S,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) = S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) \quad (n > 0) \quad (201)$$

Las sumas correspondientes a una red de cargas puntuales se obtienen de las $S_{S,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j})$ restando la contribución de la nube neutralizadora: el

campo de ésta fue calculado con anterioridad (ec.167), y la relación entre el campo y las S_i es

$$S_i(\vec{j}) = \frac{4\pi\epsilon_0}{q} E_i(\vec{j};q) \quad (202)$$

(una relación análoga vale para $E_{S,i}$). De aquí y de la ec.(201) resulta

$$S_i(\vec{j}) = S_{E,i}(\vec{j}) - \frac{2\pi}{\omega} (M-N+2j_3) \delta_{i3} \quad , \quad (203)$$

y por derivaciones sucesivas

$$S_{ik}(\vec{j}) = S_{E,ik}(\vec{j}) - \frac{4\pi}{v} \delta_{i3} \delta_{k3} \quad (204)$$

y

$$S_{\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) = S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}(\vec{j}) \quad (n>2) \quad (205)$$

Con esto tenemos todo lo que hace falta para relacionar entre sí sumas reticulares correspondientes al mismo punto en láminas cortadas de distintas maneras (ec.199).

Lo anterior permite hallar relaciones entre las sumas sobre μ_1 y μ_1 obtenidas en la parte 4.3 que expresan, a menos de factores constantes, las derivadas del potencial $V'(\vec{j})$ de una red de cargas más sus capas neutralizadoras. Denotando con una prima las magnitudes referidas a esta estructura tendremos

$$E_i(\vec{j};q) = E'_i(\vec{j}) - (M-N+1) \frac{q}{2\epsilon_0\omega} \delta_{i3} \quad (j_3 \neq 0) \quad (206a)$$

(ver ec.76), y

$$E_i(\vec{j};q) = E'_i{}^{(1)}(\vec{j}) - (M-N) \frac{q}{2\epsilon_0\omega} \delta_{i3} + E_i^{(0)}(\vec{j};q) \quad (j_3=0) \quad (206b)$$

(ver secciones 4.3.2 y 4.3.3). De las ecuaciones (203) y (206a) resulta, si todos los j_i son distintos de cero,

$$E'_x(\vec{j};abc) = E'_z(\vec{j};bca) + \frac{qa}{\epsilon_0 v} (j_a - \frac{1}{2}) = E'_y(\vec{j};cab) \quad (207a)$$

$$E'_y(\vec{j};abc) = E'_x(\vec{j};bca) = E'_z(\vec{j};cab) + \frac{qb}{\epsilon_0 v} (j_b - \frac{1}{2}) \quad (207b)$$

$$E'_z(\vec{j};abc) + \frac{qc}{\epsilon_0 v} (j_c - \frac{1}{2}) = E'_y(\vec{j};bca) = E'_x(\vec{j};cab) \quad (207c)$$

Si alguno de los j_i es nulo valen ecuaciones análogas a éstas en las cuales se hace uso, donde corresponda, de la ec.(206b): por ejemplo, si $j_c=0$ en vez de $E'_z(\vec{j};abc) + \frac{qc}{\epsilon_0 v} (j_c - \frac{1}{2}) \delta_{i3}$ debe escribirse $E'_z{}^{(1)}(\vec{j};abc) + E_z^{(0)}(\vec{j};q;abc)$.

Para $n=2$ tenemos, de la ec.(46),

$$S_{ik}(\vec{j}) = \frac{4\pi\epsilon_0}{p} E_i(\vec{j}; p\vec{e}_k) \quad (208)$$

Llamando p_a, p_b, p_c a las componentes de \vec{p} según las direcciones $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ respectivamente y haciendo uso de la ec.(204) podemos escribir

$$E_x(\vec{j}; p_a\vec{e}_x; abc) = E_z(\vec{j}; p_a\vec{e}_z; bca) + \frac{p_a}{\epsilon_0 v} = E_y(\vec{j}; p_a\vec{e}_y; cab) \quad (209a)$$

$$E_y(\vec{j}; p_b\vec{e}_y; abc) = E_x(\vec{j}; p_b\vec{e}_x; bca) = E_z(\vec{j}; p_b\vec{e}_z; cab) + \frac{p_b}{\epsilon_0 v} \quad (209b)$$

$$E_z(\vec{j}; p_c\vec{e}_z; abc) + \frac{p_c}{\epsilon_0 v} = E_y(\vec{j}; p_c\vec{e}_y; bca) = E_x(\vec{j}; p_c\vec{e}_x; cab) \quad (209c)$$

$$E_x(\vec{j}; p_b\vec{e}_y; abc) = E_z(\vec{j}; p_b\vec{e}_x; bca) = E_y(\vec{j}; p_b\vec{e}_z; cab) \quad (209d)$$

$$E_x(\vec{j}; p_c\vec{e}_z; abc) = E_z(\vec{j}; p_c\vec{e}_y; bca) = E_y(\vec{j}; p_c\vec{e}_x; cab) \quad (209e)$$

$$E_y(\vec{j}; p_c\vec{e}_z; abc) = E_x(\vec{j}; p_c\vec{e}_y; bca) = E_z(\vec{j}; p_c\vec{e}_x; cab) \quad (209f)$$

Podrían escribirse tres relaciones más, para $E_y(\vec{j}; p_a\vec{e}_x; abc)$, $E_z(\vec{j}; p_a\vec{e}_x; abc)$ y $E_z(\vec{j}; p_b\vec{e}_y; abc)$, pero éstas son equivalentes a las (209 d, e, f) respectivamente, debido a la relación

$$E_i(\vec{j}; p\vec{e}_k) = E_k(\vec{j}; p\vec{e}_i)$$

que resulta de inmediato de la ec.(45) y vale para cada orientación por separado. Las relaciones (209) escritas en términos de las S_{ik} pueden sintetizarse así:

$$\begin{aligned} S_{ik}(\vec{j}; abc) + \frac{4\pi}{v} \delta_{i3} \delta_{k3} &= S_{i'k'}(\vec{j}; bca) + \frac{4\pi}{v} \delta_{i'3} \delta_{k'3} = \\ &= S_{i''k''}(\vec{j}; cab) + \frac{4\pi}{v} \delta_{i''3} \delta_{k''3} \end{aligned} \quad (210)$$

Aquí las primas indican las direcciones de los ejes rotados.

CAPITULO 5. ENERGIA ELECTROSTATICA DE CRISTALES IONICOS

5.1 La fórmula del MSP para la energía electrostática

Como una primera aplicación de los resultados del capítulo anterior, vamos a hallar una expresión para la contribución electrostática a la energía de cohesión de los cristales iónicos en términos de las fórmulas obtenidas para el potencial.

La energía electrostática (que abreviaremos como EE) por celda está definida por

$$E_c = \lim_{N \rightarrow \infty} E(N)/N \quad (211)$$

donde $E(N)$ es la EE total de un cristal formado por N celdas, y el paso al límite asegura que la energía asociada con la superficie sea despreciable. Consideremos un cristal iónico como el de la sección 4.4.2 (fig.4.3). La EE por celda está dada por

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} V_{\alpha} \quad , \quad (212)$$

donde V_{α} es el potencial en el sitio de la carga q_{α} (ver p.ej. sección 1.11 de Jackson (1962)). El factor $1/2$ se debe a que en la ec.(212) la energía de interacción de cada par de iones aparece dos veces. La energía E_c permite definir la constante de Madelung α , que es un parámetro adimensional característico de la estructura cristalina considerada:

$$\alpha = - \frac{4\pi\epsilon_0 d}{q^2} E_{UF} \quad (213)$$

con $E_{UF} = E_c/n_{UF}$ y n_{UF} = número de unidades de fórmula de la celda unidad. Aquí q es alguna carga característica y d alguna distancia característica de la celda unidad (por ejemplo, q es la carga del protón o el máximo común divisor de todas las cargas, y d la constante de la red o la distancia entre primeros vecinos).

Antes de empezar el cálculo conviene discutir la cuestión de la dependencia con respecto a la forma. Para ello reemplacemos V_{α} por su expresión explícita:

$$V_{\alpha} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha'=1}^A \sum_{\lambda} \frac{q_{\alpha'}}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\alpha',\lambda}|} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha'} \sum_{\lambda} \frac{q_{\alpha'}}{|\vec{r}_{\lambda} + \vec{r}_{\alpha'} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (214)$$

(\vec{r}_α es el vector posición de la carga q_α de la celda de referencia). De acuerdo con un razonamiento que ya hicimos en la parte 2.3, las propiedades de convergencia de

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\alpha'=1}^A \frac{q_\alpha q_{\alpha'}}{|\vec{r}_\lambda + \vec{r}_{\alpha'} - \vec{r}_\alpha|} \quad (215)$$

están dictadas por los términos correspondientes a las celdas muy alejadas de la de referencia. Dado que cada celda es eléctricamente neutra, el término dominante en la energía de interacción entre dos celdas muy alejadas entre sí es el que corresponde a sus momentos dipolares*, o sea

$$\sum_{i,k} P_i P_k \frac{3r_{\lambda,i} r_{\lambda,k} - r_\lambda^2 \delta_{ik}}{r_\lambda^5} + \sum_{i,k,l} P_i Q_{kl} O(r_\lambda^{-4}) + \dots \quad (216)$$

Aquí \vec{p} y \vec{Q} son por supuesto el momento dipolar y el tensor cuadrupolar de la celda elemental. Utilizando los resultados de la parte 2.3 (Tablas 2.1 y 2.2) y teniendo en cuenta que el término dominante de la ec.(216) se comporta como el de una suma reticular con $n=2$, vemos que la EE de un cristal iónico depende de la forma de la muestra si la celda elemental tiene momento dipolar neto no nulo (no está de más recordar que este cálculo se refiere al caso ideal de un cristal perfecto formado por un número entero de celdas: para un caso realista cuando $\vec{p} \neq 0$ ver la parte 5.3); también vemos que para una muestra laminar dicha energía es independiente de la forma de la lámina cualquiera sea \vec{p} . En nuestro cálculo de E_c vamos a utilizar para V_α las expresiones dadas por el MSP, que se aplican a láminas circulares.

Recordando la ec.(123), a saber

$$\vec{r}_\alpha \equiv \chi_{\alpha,1} \vec{a}_1 + \chi_{\alpha,2} \vec{a}_2 + \chi_{\alpha,3} \vec{a}_3 \quad ,$$

tendremos (ver ec.149)

$$V_\alpha = \sum_{\alpha'=1}^A V'(j_{\alpha\alpha'}) - (M-N+1) \frac{p_z}{2\epsilon_0\omega} - \frac{a_3}{\epsilon_0\omega} \sum_{\alpha'=1}^{\bar{\alpha}} q_{\alpha'} (1 - j_{\alpha\alpha',3}) \quad (217)$$

donde

* Matemáticamente se puede llegar a la misma conclusión desarrollando cada sumando de la ec.(215) con \vec{r}_λ muy grande en serie de \vec{r}_α y de $\vec{r}_{\alpha'}$, y aplicando la ec.(124) a las sumas sobre α y α' .

$$j_{\alpha\alpha',i} = \chi_{\alpha',i} - \chi_{\alpha,i} \quad \text{para } \chi_{\alpha',i} \geq \chi_{\alpha,i} \quad (218a)$$

$$j_{\alpha\alpha',i} = \chi_{\alpha',i} - \chi_{\alpha,i} + 1 \quad \text{para } \chi_{\alpha',i} < \chi_{\alpha,i} \quad (218b)$$

Aquí $\bar{\alpha}$ es tal que la última suma en la ec.(217) incluye las subredes α' para las cuales $\chi_{\alpha',3} < \chi_{\alpha,3}$ (si todos los $\chi_{\alpha,3}$ fueran distintos entre sí sería $\bar{\alpha} = \alpha - 1$)*. Sustituyendo la ec.(217) en la (212) y recordando la ec.(193) tenemos

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} \left\{ q_{\alpha} v'(0) + \sum_{\alpha' \neq \alpha} q_{\alpha'} v'(\vec{j}_{\alpha\alpha'}) \right\} - \frac{a_3}{2\epsilon_0\omega} \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} \sum_{\alpha'=1}^{\bar{\alpha}} q_{\alpha'} (\chi_{\alpha,3} - \chi_{\alpha',3}) \quad (219)$$

Una forma más práctica de esta expresión en la cual se han eliminado los términos repetidos es

$$E_C = \frac{1}{2} v'(0) \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\alpha' > \alpha} q_{\alpha} q_{\alpha'} v'(\vec{j}_{\alpha\alpha'}) - \frac{a_3}{2\epsilon_0\omega} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\alpha' > \alpha} q_{\alpha} q_{\alpha'} (\chi_{\alpha',3} - \chi_{\alpha,3}) \quad (220)$$

Esta es la expresión de la EE por celda para un cristal iónico de forma laminar deducida por nosotros (Massidda 1978a).

5.2 Algunos ejemplos: NaCl, CsCl, BaTiO₃

Resulta interesante aplicar esta fórmula al estudio de la dependencia de la EE de un cristal iónico con respecto a la forma. Anteriormente dijimos que para una muestra laminar la EE no depende de la forma de la lámina, pero esto es válido en tanto se considere una misma celda elemental. Ahora bien, es evidente que para un cristal iónico no existe una única manera de elegir la celda elemental: esto se ve más claramente si se observa que láminas de un cristal dado cortadas en forma tal que sus caras sean paralelas a distintos planos cristalinos pueden pensarse como construidas a partir de celdas elementales distintas (ver más abajo las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 para NaCl, CsCl y BaTiO₃ respectivamente). Para tales láminas la EE no tiene

* Recordemos la convención de la sección 4.4.2 sobre la asignación del índice α ($\chi_{\alpha',3} \leq \chi_{\alpha'',3}$ para todo par α', α'' tales que $\alpha' < \alpha''$).

por qué ser la misma cuando las celdas elementales a partir de las cuales han sido construidas tienen momentos dipolares distintos el uno del otro.

Como un ejemplo reciente de la confusión que existe en la literatura sobre este punto vamos a discutir brevemente los trabajos de Momany et al. (1974) y de Derissen et al. (1977) sobre la EE de tres variedades polimórficas de la glicina ($(\text{CO}_2)(\text{CH}_2)(\text{NH}_3)$), llamadas α , β y γ . Estas variedades difieren entre sí esencialmente en la orientación relativa de los grupos atómicos (o sea, se obtienen la una a partir de la otra mediante rotaciones de los grupos alrededor de las uniones C-C o C-N), y en la disposición de las moléculas en la celda unidad. Los momentos dipolares de las celdas de los polimorfos α , β y γ son 0, 4.1D y 28.9D respectivamente. Momany et al. calcularon la EE por suma directa, considerando un número muy pequeño de celdas (~ 100) y conformándose con un grado de precisión muy modesto (error del 10%). De esta manera estos autores obtuvieron para la glicina γ una energía de cohesión mucho menor que la de los otros dos polimorfos. Momany et al. tomaron este resultado por bueno y sugirieron una posible explicación en términos de la distinta ubicación relativa de las cargas en los tres polimorfos. Sin embargo, Derissen et al. enunciaron algunas razones (fundamentalmente, el valor experimental de la diferencia de entalpía para la transición $\gamma \rightarrow \alpha$) por las cuales este resultado es poco realista, y repitieron el cálculo de la EE. En primer lugar procedieron de la misma manera que Momany y colaboradores, sumando directamente las contribuciones correspondientes a una muestra muy pequeña en forma de paralelepípedo, pero considerando, contrariamente a los otros autores, muestras de distintos tamaños. La sucesión de valores obtenida para la glicina γ al aumentar gradualmente el tamaño de la región en la cual se efectúa la suma no parece converger a ningún valor. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que al aumentar el tamaño del paralelepípedo Derissen y colaboradores no cuidan que su forma se mantenga constante, y que la celda unidad de la glicina γ tiene un momento dipolar muy grande, de modo que el resultado de la sumatoria depende fuertemente de dicha forma. Sin embargo estos autores atribuyen el hecho mencionado a la lentitud de la convergencia de la sumatoria. Para superar esta dificultad ellos efectúan un segundo cálculo utilizando un método (Williams 1971, ver sección 1.2.3) que utiliza una transformación al espacio recíproco y que por lo tanto corresponde a un cristal infinito. El resultado obtenido de esta manera concuerda razonablemente con la experiencia, lo cual era de esperar pues el método de Williams, como el de Ewald, elimina implícitamente los efectos de las cargas superficiales no compensadas (ver sección 4.4.3). De este modo, vemos que

los autores citados en primer término trabajan con un caso ideal correspondiente a una muestra con un momento dipolar macroscópico no nulo, obteniendo un resultado que corresponde a una situación no realista, mientras los segundos autores, si bien obtienen el resultado correcto, evidencian no entender en qué consistió el error cometido por los anteriores, ni el motivo de la falta de convergencia de su primer método de cálculo.

Para aclarar la cuestión del cálculo de la constante de Madelung mediante el MSP (o sea, considerando muestras laminares) cuando la celda elemental tiene momento dipolar no nulo vamos a describir los resultados que obtuvimos en el trabajo citado anteriormente (Massidda 1978a) para las estructuras NaCl, CsCl y BaTiO₃ (en su fase cúbica). Para cada cristal consideramos láminas cortadas de dos maneras diferentes, a saber: (a) perpendicularmente a la dirección [001] y (b) idem, a la [110]. En todos los casos tomamos $q = e$ (carga protónica) y $d = a$ (constante de red) (ver ec.213).

NaCl. Las celdas empleadas en los casos (a) y (b) se muestran en la Fig.5.1. En el caso (a) se tienen 8 subredes cúbicas ($a_1 = a_2 = a_3 = a$), de modo que la celda elemental contiene 4 unidades de fórmula; en el (b) se tienen 16 subredes ortorrómbicas ($a_1 = a_3 = \sqrt{2}a$; $a_2 = a$), y la celda

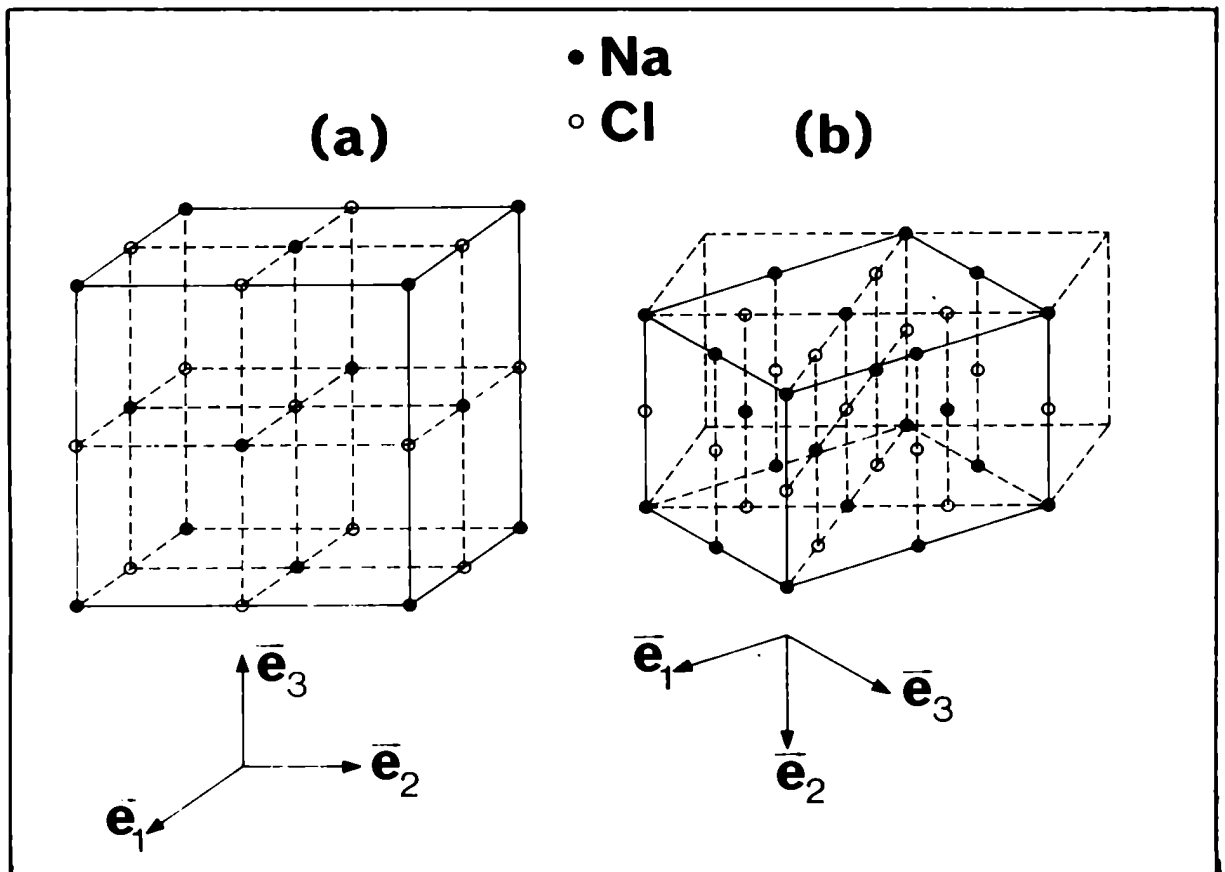


Fig.5.1. Celdas elementales y direcciones de los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 del NaCl en los casos: (a) lámina cortada perpendicularmente a la dirección [001] de la estructura cúbica; (b) idem, a la [110].

contiene 8 unidades de fórmula. Ambas celdas tienen momento dipolar nulo, de modo que la EE de las láminas construidas a partir de ellas tiene que ser la misma. Aplicando la fórmula (220) obtuvimos, tanto en el caso (a) como en el (b),

$$\alpha_{\text{NaCl}} = 3.4951292 \quad (221)$$

en perfecto acuerdo con otros autores (p.ej. Sakamoto (1958) y Redlack y Grindlay (1972)).

CsCl. Las celdas empleadas se muestran en la Fig.5.2. En el caso (a) se tienen 2 subredes cúbicas ($a_1 = a_2 = a_3 = a$), con una unidad de fórmula por celda; en el (b) 4 subredes ortorrómbicas ($a_1 = a_3 = \sqrt{2}a$; $a_2 = a$), con dos unidades de fórmula por celda. Ahora los valores obtenidos son

$$\alpha_{\text{CsCl},001} = 0.46456519 \quad (222a)$$

$$\alpha_{\text{CsCl},110} = 2.035361505 \quad (222b)$$

Esta diferencia era de esperar, pues las celdas elementales (a) y (b) tienen momentos dipolares distintos.

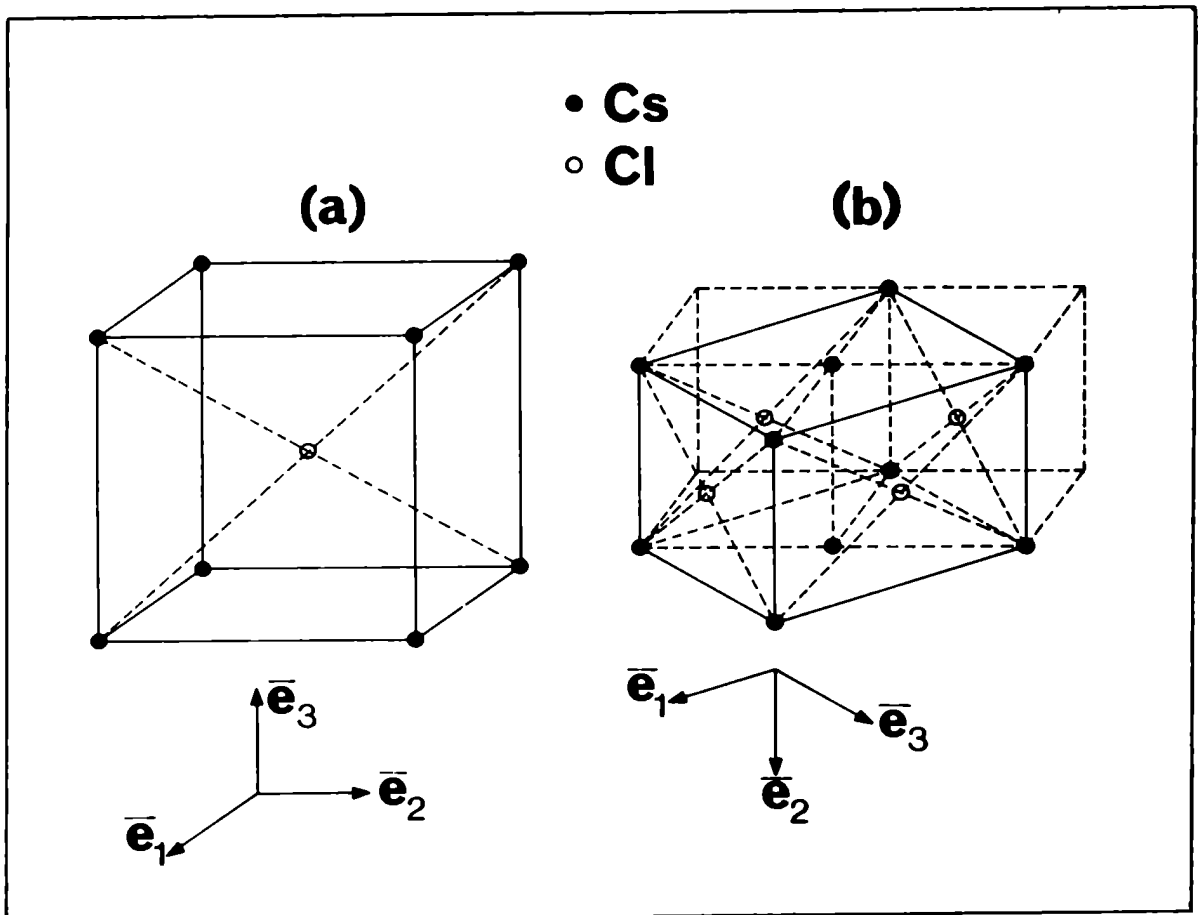


Fig.5.2. Celdas elementales y direcciones de los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 del CsCl en los casos: (a) lámina cortada perpendicularmente a la dirección [001] de la estructura cúbica; (b) idem, a la [110].

BaTiO_3 , fase cúbica. Las celdas empleadas se muestran en la Fig.5.3. En el caso (a) se tienen 5 subredes cúbicas ($a_1 = a_2 = a_3 = a$), con una unidad de fórmula por celda; en el (b) 10 subredes ortorrómbicas ($a_1 = a_3 = \sqrt{2}a$; $a_2 = a$), con dos unidades de fórmula por celda. Los valores obtenidos son

$$e^2 \alpha_{\text{BaTiO}_3,001} = 0.80505226 q_{\text{Ba}}^2 + 1.81524026 q_{\text{Ti}}^2 + 2.15572734 q_{\text{Ba}} q_{\text{Ti}} \quad (223a)$$

$$e^2 \alpha_{\text{BaTiO}_3,110} = 1.15411810 q_{\text{Ba}}^2 + 1.64070734 q_{\text{Ti}}^2 + 0.75946394 q_{\text{Ba}} q_{\text{Ti}}. \quad (223b)$$

También ahora los momentos dipolares de las dos celdas difieren entre sí, lo cual de nuevo explica la existencia de una diferencia entre los valores obtenidos para las constantes de Madelung.

Para explicar en forma cuantitativa las diferencias obtenidas para los valores de las constantes de Madelung del CsCl y del BaTiO_3 vamos a proceder análogamente a como lo hicimos en la sección 4.6.3 para encontrar el potencial independiente de la forma (V_E), agregando a las cargas de la celda dada distribuciones tales que su momento dipolar sea cero: de esta manera la EE del cristal ficticio así definido es independiente de la forma del

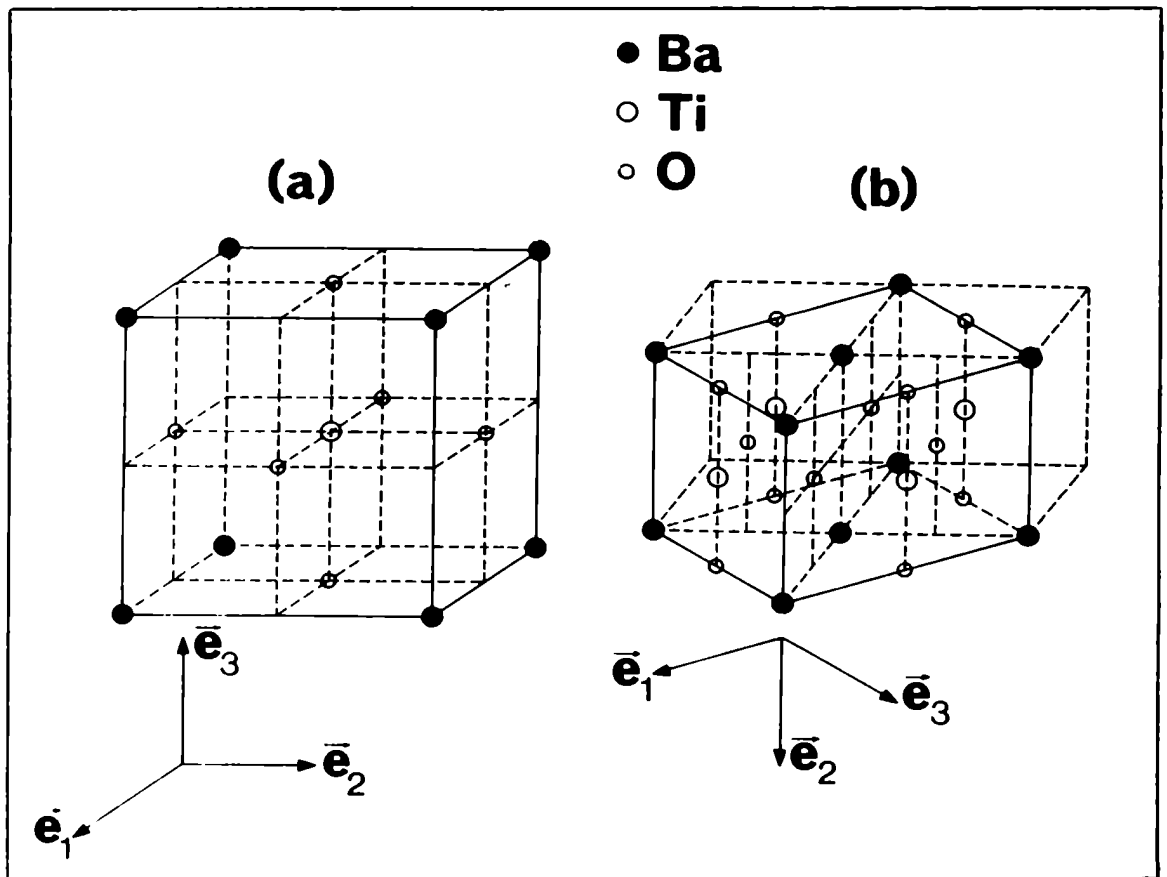


Fig.5.3. Celdas elementales y direcciones de los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 del BaTiO_3 cúbico en los casos: (a) lámina cortada perpendicularmente a la dirección [001] de la estructura cúbica; (b) idem, a la [110].

mismo. La manera más simple de conseguir esto consiste en superponer a cada carga puntual una nube uniforme neutralizadora.

Veamos por ejemplo el caso del CsCl. La celda elemental del cristal modificado tiene una carga e en $(0,0,0)$, una carga $-e$ en $(.5,.5,.5)$, y distribuciones uniformes $-e/a^3$ y e/a^3 ocupando regiones cúbicas centradas respectivamente en $(0,0,0)$ y $(.5,.5,.5)$ (las aristas de ambos cubos naturalmente son paralelas a las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$). La red primitiva por supuesto sigue siendo la cúbica simple, con constante de red a . El cristal modificado es igual al cristal iónico dado más distribuciones uniformes en la superficie del mismo. Para una lámina cortada perpendicularmente a la dirección $[001]$ las distribuciones no compensadas forman dos capas planas de espesor $a/2$, una con densidad de volumen e/a^3 en la cara $+z$ y otra con densidad $-e/a^3$ en la cara $-z$. En el espacio ocupado por la lámina estas distribuciones producen el mismo potencial que dos distribuciones superficiales $\pm\Gamma_s = (a/2)(\pm e/a^3)$ ubicadas en las caras $\pm z$ respectivamente, a saber

$$V_{\Gamma}(z) = (\Gamma_s/\epsilon_0) z + V_C \quad (224)$$

La constante V_C depende de la ubicación exacta de las capas cargadas y de la definición de $V_{\Gamma}(\infty)$, pero su valor no afecta a la energía de la celda elemental. Aquí y en las situaciones análogas que se presentarán más adelante tomaremos $V_C=0$. La contribución de $V_{\Gamma}(z)$ a la energía por celda (ec.212) se obtiene de inmediato:

$$E_{C,\Gamma} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} V_{\Gamma}(z_{\alpha}) = \frac{1}{2} \frac{\Gamma_s}{\epsilon_0} \sum_{\alpha} q_{\alpha} z_{\alpha} = \frac{\Gamma_s P_z}{2\epsilon_0} \quad (225)$$

En el caso del CsCl tenemos

$$E_{\Gamma,\text{CsCl},001} = \frac{1}{2} \frac{e}{2a^2\epsilon_0} \frac{(-ea)}{2} = - \frac{e^2}{8a\epsilon_0} \quad (226)$$

Tomando en cuenta la definición de la constante de Madelung (ec.213) vemos que $E_{\Gamma,\text{CsCl},001}$ contribuye a la misma en la cantidad $\pi/2$. Por otra parte, para una lámina de CsCl cortada perpendicularmente a la dirección $[110]$ las caras de la misma son eléctricamente neutras. Las distribuciones no compensadas son ahora prismas rectos de base triangular apoyados sobre las caras de la lámina como "techos a dos aguas". Estos prismas tienen longitud infinita, corren paralelos entre sí y tienen alternadamente densidades positiva y negativa. El valor promedio de la distribución no compensada sobre cada cara es cero, de modo que la contribución al potencial

en el interior de la lámina dada por las nubes no compensadas es nula*. De todo esto concluimos

$$\alpha_{\text{CsCl}+\text{NN}} = \alpha_{\text{CsCl},001} + \pi/2 = \alpha_{\text{CsCl},110} \quad (227)$$

(NN significa "nubes neutralizadoras"). Este resultado concuerda con nuestro cálculo anterior (ecs.222), y con el valor comúnmente aceptado para α_{CsCl} .

Para el BaTiO_3 puede procederse en forma análoga, introduciendo una nube neutralizadora para cada subred iónica. El procedimiento es algo más engorroso, sobre todo para la lámina cortada perpendicularmente a la dirección [110] (para la cual las regiones de carga no compensada tienen formas irregulares), pero directo. El resultado es

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{BaTiO}_3+\text{NN}} &= \alpha_{\text{BaTiO}_3,001} + \frac{\pi}{18} (4 q_{\text{Ba}}^2 + q_{\text{Ti}}^2 - 4 q_{\text{Ba}} q_{\text{Ti}})/e^2 \\ &= \alpha_{\text{BaTiO}_3,110} + \frac{\pi}{9} (q_{\text{Ba}}^2 + q_{\text{Ti}}^2 + 2 q_{\text{Ba}} q_{\text{Ti}})/e^2, \end{aligned} \quad (228)$$

en pleno acuerdo con los valores dados por las ecs.(223). La forma explícita de la ec.(228) es

$$\alpha_{\text{BaTiO}_3+\text{NN}} = (1.5031834 q_{\text{Ba}}^2 + 1.9897732 q_{\text{Ti}}^2 + 1.4575956 q_{\text{Ba}} q_{\text{Ti}})/e^2. \quad (228')$$

Para finalizar esta parte digamos que las cantidades estudiadas aquí fueron calculadas por Redlack y Grindlay (1972) por el método que mencionamos en la sección 1.2.1. Estos autores definen un potencial "intrínseco" (que en un trabajo posterior demuestran coincidir con el potencial de Ewald (Redlack y Grindlay 1975)) y un potencial "extrínseco", que son respectivamente independiente y dependiente con respecto a la forma de la muestra. Las constantes de Madelung son calculadas por ellos empleando el potencial intrínseco y sus resultados concuerdan con los hallados aquí para los cristales con nubes neutralizadoras. Por otra parte, la EE de láminas ideales es calculada por ellos usando el potencial total (intrínseco más extrínseco). La contribución a la EE dada por el potencial extrínseco resulta nula en los casos del NaCl (a) y (b) y del

* Para convencerse de ello hay que considerar que toda distribución plana periódica neutra puede pensarse como formada por redes de cargas puntuales con sus capas neutralizadoras, y que el potencial de éstas tiende a cero exponencialmente con la distancia entre el plano de la distribución y el punto-campo (ec.108).

CsCl (b), en los cuales la celda elemental tiene $p_z=0$ (o sea, cuando la contribución dada por las nubes no compensadas es nula). Sin embargo, los resultados de Redlack y Grindlay difieren de los nuestros en cuanto a las EE del CsCl (a) y del BaTiO_3 (a) y (b): por ejemplo, para el CsCl la diferencia que ellos obtienen entre las dos constantes de Madelung es $\pi/3$ en vez que $\pi/2$ (ec.227). El hecho de que las constantes de Madelung halladas por nosotros satisfagan las relaciones deducidas utilizando las nubes neutralizadoras prueba que nuestros resultados son los correctos, lo cual para el caso del CsCl fue confirmado recientemente por Smith (1981). Nosotros creemos que el error de Redlack y Grindlay se origina en su tratamiento de la contribución al potencial dada por las distribuciones superficiales no compensadas. En efecto, estos autores consideran una muestra elipsoidal y argumentan que para ella dicha contribución es nula. Sin embargo, aun admitiendo que esto fuera cierto, nos parece que el razonamiento no puede aplicarse a una muestra laminar, pues en una superficie plana no puede producirse ninguna cancelación de distribuciones no compensadas como puede ocurrir en superficies curvas cuando se promedia sobre muchas celdas.

5.3 Fórmula para la constante de Madelung "verdadera"

En la parte 5.1 hemos visto que para cristales cuya celda elemental tiene momento dipolar no nulo la constante de Madelung hallada a partir de la EE depende de la forma de la muestra, y en la 5.2 hemos comprobado esto considerando muestras laminares cortadas de distintas maneras. Esta situación, según hemos visto, es correcta desde el punto de vista físico, pero corresponde a un caso ideal, que no se da en la realidad. En efecto, en la práctica ningún cristal puede crecer teniendo un momento dipolar macroscópico no nulo, de modo que o bien parte de las celdas ubicadas en la superficie serán incompletas, o bien sobre ésta se adherirán iones presentes en la atmósfera: en ambos casos el momento dipolar macroscópico resultante será nulo. Entonces la EE que aparece en la energía de cohesión medida experimentalmente debe calcularse teniendo en cuenta esta circunstancia. A la constante de Madelung definida como en la ec.(213) a partir de la EE independiente de la forma la llamaremos "verdadera". En la literatura se suele dar por descontada la existencia de la "constante de Madelung verdadera", siendo raro encontrar una discusión clara de los aspectos relacionados con la manera de hallarla cuando la celda tiene $\vec{p} \neq 0$ (Campbell 1963, Colpa 1971, Redlack y Grindlay 1972, Smith 1981).

A continuación deduciremos una fórmula general para la constante de Madelung verdadera, válida para todo \vec{p} . Para ello emplearemos el artificio introducido en la parte 5.2, consistente en asociar a cada subred de cargas su nube neutralizadora, y considerar una muestra laminar (la celda del cristal ficticio así obtenido tiene $\vec{p}=0$, de modo que la EE es independiente de la forma). Dicha muestra es igual a una lámina ideal más distribuciones no compensadas en la superficie que simulan el efecto de las cargas superficiales en los cristales reales: el momento dipolar neto de éstas es igual y opuesto al de la lámina ideal. Las distribuciones en las caras laterales de la lámina, que resultan de las componentes p_x y p_y , no contribuyen al potencial en el interior de la misma, según se demuestra fácilmente para una lámina circular. Las distribuciones sobre las caras $\pm z$, que llamamos $\pm\Gamma_S$, estarán dadas por la condición $(\Gamma_S)(\bar{K}a_3) = -\bar{K}p_z$, o sea

$$\Gamma_S = -p_z/v \quad (229)$$

($\bar{K}a_3$ = espesor de la lámina). El potencial de estas distribuciones es

$$V_\Gamma(z) = -\frac{p_z}{\epsilon_0 v} z \quad (230)$$

(ver ec.224). De acuerdo con nuestro argumento, la EE que determina la constante de Madelung verdadera es la del sistema "cristal ideal + capa superficial". Esta está dada por

$$E_{c,real} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} (V_{\alpha} + V_{\Gamma,\alpha}) \quad , \quad (231)$$

donde V_{α} es el potencial producido por las cargas del cristal, que según el MSP está dado por la ec.(217), y $V_{\Gamma,\alpha}$ el valor dado por la ec.(230) en el sitio de la carga q_{α} . La presencia del factor 1/2 puede justificarse rigurosamente imaginando que el cristal se construye mediante un número infinitamente grande de pasos, en cada uno de los cuales se trae desde el infinito una fracción infinitésima $\delta\lambda$ de todas las cargas presentes (Böttcher 1952). En una etapa genérica de este proceso se habrá traído una fracción λ de las cargas dadas. El trabajo realizado en el paso siguiente es

$$\delta W = \sum_{\alpha} \{ \delta\lambda q_{\alpha} \lambda (V_{\alpha} + V_{\Gamma,\alpha}) \} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} (V_{\alpha} + V_{\Gamma,\alpha}) \lambda \delta\lambda \quad .$$

Obviamente,

$$E_{c,real} = \int_{\lambda=0}^1 \delta W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} (V_{\alpha} + V_{\Gamma,\alpha})$$

Reemplazando la ec.(230) en la (231) se obtiene de inmediato

$$E_{c,real} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} V_{\alpha} - \frac{P_z^2}{2\epsilon_0 V} = E_c - \frac{P_z^2}{2\epsilon_0 V} \quad (232)$$

Este es el valor buscado para la EE independiente de la forma. Los cálculos de la parte 5.2 resultan ser casos particulares de esta relación. Para el primer término de la ec.(232), por supuesto, puede usarse la ec.(220).

Si en la expresión anterior la cantidad $v'(\vec{j})$ que aparece en la ec.(220) se reemplaza en términos del potencial de Ewald de acuerdo con

$$v'(\vec{j}) = v_E(\vec{j}) + \frac{a_3}{2\epsilon_0 \omega} \left\{ \frac{1}{12} - \left(j_3 - \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (233)$$

(ecs. 102, 118 y 189), se encuentra que la energía electrostática "verdadera" puede obtenerse usando directamente el potencial de Ewald:

$$E_{c,real} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} q_{\alpha} q_{\alpha'} v_E(\vec{j}_{\alpha\alpha'}) \quad (234)$$

CAPITULO 6. EL CALCULO DE LA CONFIGURACION DE ENERGIA
ELECTROSTATICA MINIMA EN EL FERROCIANURO
DE POTASIO TRIHIDRATADO

En este capítulo se describe un trabajo en el cual hemos empleado el MSP para calcular los campos locales que actúan sobre las moléculas de agua del ferrocianuro de potasio trihidratado ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, que abreviaremos como KFCT) con el objeto de hallar la configuración energéticamente más favorable (Massidda 1978b). El KFCT es un material que tiene una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica cuya naturaleza no está aun del todo aclarada. La mayoría de los investigadores está de acuerdo en que se trata de una transición asociada con el desordenamiento de las moléculas de agua entre dos configuraciones de equilibrio, pero existen discrepancias con respecto a las orientaciones de las moléculas.

6.1 Modelo adoptado para el KFCT

El trabajo mencionado está motivado por el deseo de corroborar la hipótesis de que el mecanismo que origina la transición ferroeléctrica del KFCT es esencialmente un ordenamiento de las moléculas de agua debido a la interacción coulombiana entre sus momentos dipolares y de decidir cuál de los ordenamientos propuestos con anterioridad es el correcto.

Esta hipótesis está respaldada por varios datos experimentales, entre los cuales los principales indican que los átomos de hidrógeno incrementan su movilidad a medida que la temperatura se acerca a su valor crítico desde abajo y que las uniones hidrógeno que pueden formarse en el cristal son más bien débiles (para una discusión más detallada ver Massidda 1978b). Por esto es razonable considerar las moléculas de agua como unidades rígidas que al no estar fuertemente ligadas a la estructura pueden reorientarse con relativa facilidad, y suponer que las fuerzas que determinan su orientación son electrostáticas. Con respecto a esto último es importante observar que las uniones hidrógeno débiles tienen esencialmente carácter electrostático (p.305 de Coulson 1960).

De acuerdo con esta idea, aproximamos el KFCT por una estructura rígida formada por los iones del cristal y por moléculas de agua, ubicadas en lugares fijos, que pueden reorientarse libremente con respecto a sus oxígenos.

Si el modelo propuesto es físicamente razonable deberá explicar, en primer lugar, la configuración de equilibrio del sistema, o sea la orientación de las moléculas de agua a baja temperatura (fase ferro-eléctrica). Por lo tanto hay que determinar cuáles son las orientaciones de las moléculas para las cuales la energía electrostática del cristal es mínima.

Para efectuar este cálculo cada molécula de agua fue considerada como un conjunto de tres cargas puntuales de valor y distancias relativas fijos, siguiendo un modelo exitosamente introducido por Baur (1965) para un cálculo análogo al nuestro en cristales hidratados no ferro-eléctricos. Los parámetros del modelo de Baur son los siguientes. Carga sobre cada hidrógeno $\equiv q_H = 0.5e$ (por lo tanto para los oxígenos será $q_O = -e$), donde e es la carga del protón; distancia oxígeno-hidrógeno $\equiv d_{OH} = 0.97 \text{ \AA}$; ángulo H-O-H $\equiv \alpha_W = 109.5^\circ$. Para las cargas iónicas adoptamos los valores $q_K = e$, $q_{Fe} = 0.42e$, $q_C = q_N = -4.42e/12$ (Alexander y Gray 1967).

La estructura del KFCT fue resuelta por rayos X por Kiriya et al. (1964): la celda unidad puede aproximarse por un paralelepípedo recto con $a = c = 9.4 \text{ \AA}$, $b = 16.8 \text{ \AA}$, y contiene cuatro unidades de fórmula. Los iones de la estructura están dispuestos en capas dobles paralelas al plano ac , que se alternan con capas de igual dirección formadas por las moléculas de agua. En la fase de baja temperatura existen tres tipos de moléculas de agua no equivalentes desde el punto de vista cristalo-gráfico, que llamaremos 1, 2 y 3 (en la fase de alta temperatura las aguas 2 y 3 se vuelven equivalentes entre sí). La ubicación de las 12 moléculas de agua de la celda unidad se muestra en la fig.6.1 (para simplificar los cálculos, hemos modificado ligeramente la coordenada y de las moléculas del tipo 1, para que estén en el mismo plano xz que las del tipo 2 y 3)*. Las moléculas α , $\alpha+3$, $\alpha+6$ y $\alpha+9$ ($\alpha = 1,2,3$) son equivalentes entre sí. La $\beta+6$ tiene la misma orientación que la β ($\beta = 1, \dots, 6$), mientras que las orientaciones de las $\alpha+3$ y $\alpha+9$ se obtienen de las correspondientes a las α y $\alpha+6$ mediante una reflexión en el plano xz .

* Al hablar de "posición de una molécula de agua" nos referimos a la posición de su átomo de oxígeno.

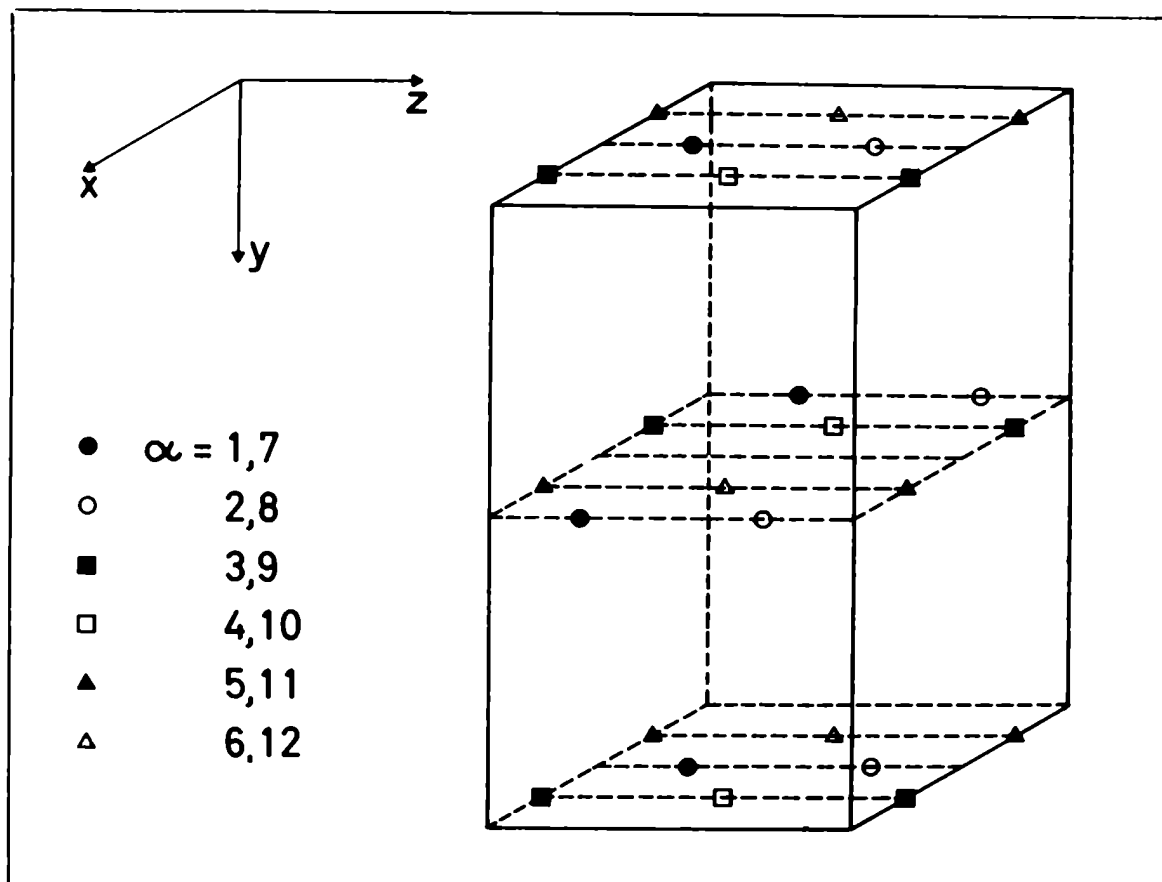


Fig.6.1. Ubicación de las moléculas de agua de la celda unidad del KFCT.

6.2 Método de cálculo

La cantidad en la cual estamos interesados es la energía electrostática por unidad de fórmula de KFCT asociada con las orientaciones de las moléculas de agua. En nuestro modelo dicha energía, W , es función de los 9 ángulos de Euler que describen las orientaciones de las moléculas 1, 2 y 3. Las rotaciones de las moléculas se efectúan dejando fijos los respectivos átomos de oxígeno. El procedimiento a seguir debería entonces ser el siguiente.

- Expresar las coordenadas de los H de las moléculas 1, 2 y 3 en función de los respectivos ángulos de Euler.

- Hallar las coordenadas relativas j_a , j_b , j_c entre cada uno de dichos hidrógenos y todos los restantes hidrógenos de la celda unidad.

- Idem, entre cada uno de los hidrógenos y todos los oxígenos y los iones de la celda (en este punto y en el anterior hay que excluir los pares H-H y H-O pertenecientes a la misma molécula).

- Expresar la energía electrostática H-H, H-O y H-ión para todas las subredes de hidrógenos, oxígenos y iones en términos de los ángulos

de Euler a través de los j_i .

- Calcular la energía correspondiente a cada par de subredes y la debida a la interacción de cada H de la celda con los demás H de su propia subred (para la cual obviamente es $\vec{j}=0$).

- Hallar por computación numérica los valores de los ángulos de Euler para los cuales la energía por celda es mínima.

Desde el punto de vista práctico este procedimiento tiene el inconveniente de requerir demasiado tiempo de computación. En efecto, para hallar el mínimo de la energía ésta debe ser calculada para algunos centenares de orientaciones: cada vez hay que hallar las coordenadas j_i entre subredes y calcular las sumas reticulares respectivas (nótese que la celda unidad contiene 24 hidrógenos, 12 oxígenos y 68 iones). Nosotros por lo tanto hicimos el cálculo de otra manera, con la cual las sumas reticulares se efectúan una sola vez.

Consideremos un modelo en el cual las moléculas de agua son representadas por dipolos puntuales ubicados en los sitios de los oxígenos. Estos dipolos tienen módulo $p = 2 q_H d_{OH} \cos(\alpha_W/2)$ y dirección

$$\vec{e}_\alpha = q_H (\vec{r}_{\alpha,1} + \vec{r}_{\alpha,2})/p, \quad (235)$$

siendo $\vec{r}_{\alpha,n}$ el vector posición del hidrógeno n de la molécula α con respecto a su oxígeno. Sean $W_{\beta\gamma;\lambda}^{(0)}(pp)$ y $W_{\beta\gamma;\lambda}(pp)$ las energías de interacción entre la molécula γ de la celda $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ y la molécula β de la celda de referencia en las aproximaciones de dipolo puntual y de tres cargas puntuales respectivamente; en forma análoga se definen las energías de interacción ión-molécula $W_{\alpha\kappa;\lambda}^{(0)}(pq)$ y $W_{\alpha\kappa;\lambda}(pq)$. Estas cuatro cantidades se expresan fácilmente en términos de los $\vec{r}_{\alpha,i}$, los cuales a su vez dependen de los ángulos de Euler. Escribamos la energía W de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} W &= \sum_{\lambda} \sum_{\alpha,\kappa} W_{\alpha\kappa;\lambda}(pq) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\gamma=1}^{12} W_{\beta\gamma;\lambda}(pp) = \\ &= W_{pq}^{(0)} + \sum_{\lambda} \sum_{\alpha,\kappa} \{W_{\alpha\kappa;\lambda}(pq) - W_{\alpha\kappa;\lambda}^{(0)}(pq)\} + \\ &+ W_{pp}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\gamma=1}^{12} \{W_{\beta\gamma;\lambda}(pp) - W_{\beta\gamma;\lambda}^{(0)}(pp)\} \end{aligned} \quad (236)$$

Las dos sumatorias del último miembro pueden calcularse por suma directa, pues su convergencia es bastante rápida*. Nosotros hemos incluido en la primer suma los pares ión-molécula cuya distancia no supera un cierto valor R , y hemos obtenido una convergencia satisfactoria (error de aproxi-

* (Ver página siguiente)

madamente el 1%) para $R = 15 \text{ \AA}$. La segunda suma converge aun más rápidamente, y es suficiente incluir en ella las moléculas de la celda de referencia y de las adyacentes. Los términos $W_{pq}^{(0)}$ y $W_{pp}^{(0)}$ están dados por las siguientes expresiones.

$$W_{pq}^{(0)} = - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{i=1}^3 E_{\alpha,i} P_{\alpha,i} = - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\kappa=1}^{68} \sum_{i=1}^3 E_{\alpha\kappa,i} P_{\alpha,i} \quad (237)$$

Aquí $\vec{E}_{\alpha\kappa}$ es el campo creado por la subred κ de iones en el sitio del agua α (i denota las componentes cartesianas).

$$W_{pp}^{(0)} = - \frac{1}{2\epsilon_0 v} \frac{1}{4} \sum_{\beta=1}^{12} \sum_{\gamma=1}^{12} \sum_{i,k=1}^3 f_{\beta\gamma,ik} P_{\beta,i} P_{\gamma,k} \quad (238)$$

La cantidad $f_{\beta\gamma,ik}$ es la componente ik del factor de Lorentz entre las subredes β y γ , y determina el campo creado en un sitio β por la subred γ de dipolos a través de

$$E_{\beta,i} = \frac{1}{\epsilon_0 v} \sum_{\gamma,k} f_{\beta\gamma,ik} P_{\gamma,k}$$

Las cantidades $E_{\alpha\kappa,i}$ y $f_{\beta\gamma,ik}$ son obviamente independientes de la orientación de las moléculas, y están relacionadas con las sumas reticulares de orden 1 y 2 respectivamente:

$$E_{\alpha\kappa,i} = \frac{q_{\kappa}}{4\pi\epsilon_0} S_i(\vec{J}_{\alpha\kappa})$$

$$f_{\beta\gamma,ik} = \frac{v}{4\pi} S_{ik}(\vec{J}_{\beta\gamma}) + \delta_{i3} \delta_{k3}$$

Los S_i y los S_{ik} fueron calculados por el método de suma por planos. Una vez hallados los valores numéricos de los $E_{\alpha\kappa,i}$ y $f_{\beta\gamma,ik}$ se los reemplaza en las ecuaciones (237) y (238) respectivamente. De esta manera

* Cada corchete de la ec.(236) puede pensarse como referido a una "molécula" obtenida superponiendo a las tres cargas del modelo de Baur un dipolo puntual igual y opuesto al de la molécula dada. Esta "molécula" tiene carga y momento dipolar nulos. Lo mismo vale para el conjunto de los iones de la celda. Por lo tanto, si se efectúa primero la suma sobre κ el término genérico de las dos sumas reticulares en la ec.(236) corresponde a una interacción cuadrupolo-cuadrupolo. La convergencia de estas sumas es absoluta, y mucho más rápida que la de las cuatro sumatorias que aparecen en la ec.(236) si se eliminan los corchetes.

tenemos

$$W_{PQ}^{(0)} + W_{PP}^{(0)} = - \sum_{\alpha,i} b_{\alpha,i} e_{\alpha,i} + \sum_{\beta,\gamma} \sum_{i,k} a_{\beta\gamma,ik} e_{\beta,i} e_{\gamma,k}$$

donde los coeficientes $b_{\alpha,i}$ y $a_{\beta\gamma,ik}$ son conocidos y los $e_{\alpha,i}$, definidos en la ec.(235) dependen de los ángulos de Euler.

Con esto podemos calcular la energía W (ec.236) en términos de los ángulos de Euler para buscar las orientaciones que la minimizan. Para efectuar el cálculo de minimización utilizamos el programa MINUIT (James y Roos 1975).

6.3 Resultados

La solución numérica del problema muestra que existen dos configuraciones de energía mínima equivalentes, relacionadas entre sí por la simetría del cristal. En la Tabla 3 damos las posiciones de los hidrógenos relativas a sus oxígenos para una de dichas configuraciones. La otra configuración

Molécula	Vector	Resultado del cálculo			Modelo (b) de Kiriyama et al.		
		x	y	z	x	y	z
1	$\vec{r}_{1,1}$	-0.19	-0.94	0.13	-0.20	-0.87	0.00 (Å)
	$\vec{r}_{1,2}$	0.69	0.10	-0.68	0.71	0.07	-0.54 (Å)
	\vec{e}_1	0.45	-0.75	-0.49	0.47	-0.73	-0.50
2	$\vec{r}_{2,1}$	0.50	0.45	0.71	0.52	0.10	0.71 (Å)
	$\vec{r}_{2,2}$	0.61	-0.49	-0.57	0.59	-0.36	-0.77 (Å)
	\vec{e}_1	0.99	-0.04	0.12	0.97	-0.23	-0.05
3	$\vec{r}_{3,1}$	-0.34	-0.43	-0.80	-0.52	-0.10	-0.71 (Å)
	$\vec{r}_{3,2}$	-0.73	0.45	0.46	-0.59	0.36	0.77 (Å)
	\vec{e}_3	-0.95	0.01	-0.30	-0.97	0.23	0.05

Tabla 3. Posición de los H con respecto a los O de las correspondientes moléculas de agua y dirección de los dipolos de las moléculas de acuerdo con nuestro resultado y con los datos experimentales de difracción de neutrones interpretados según el modelo (b) de Kiriyama et al..

está determinada por

$$(r'_{1,n,x}, r'_{1,n,y}, r'_{1,n,z}) = (-r_{1,n,x}, r_{1,n,y}, -r_{1,n,z})$$

$$\vec{r}'_{2,n} = -\vec{r}_{3,n}$$

$$\vec{r}'_{3,n} = -\vec{r}_{2,n}$$

($n = 1, 2$). Ambas configuraciones se muestran en la fig.6.2.(a). Los discos y líneas llenas se refieren a las posiciones dadas en la Tabla 3, las

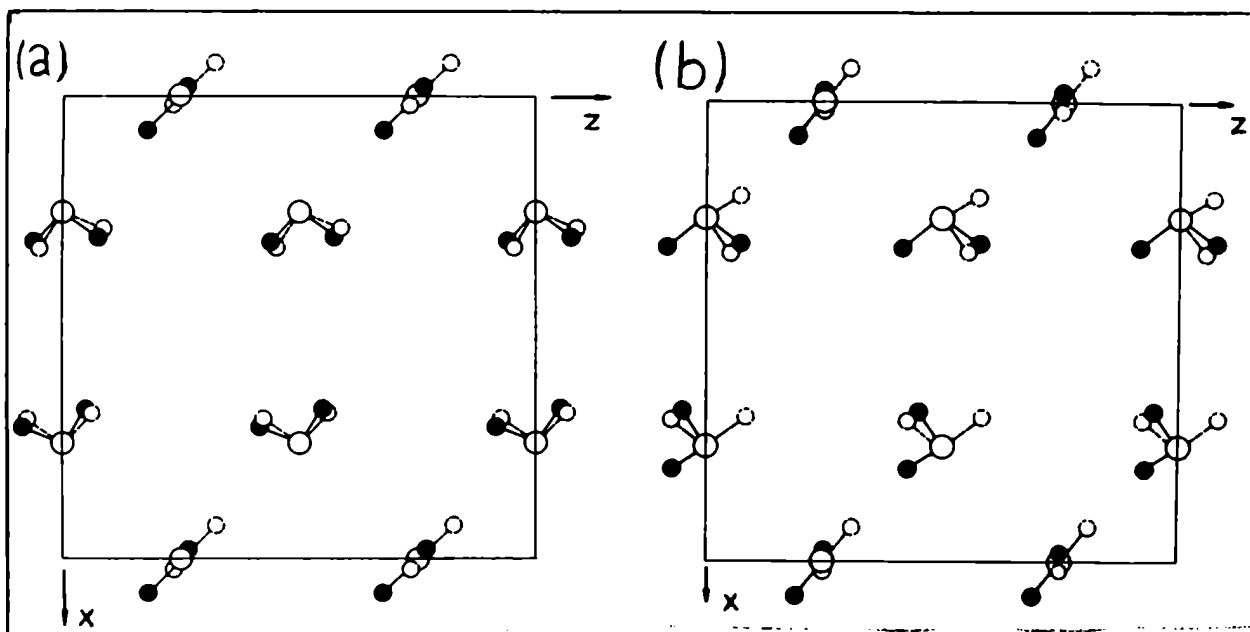


Fig.6.2. Orientaciones de las moléculas de agua de la capa ubicada en $y = 0.50$ de acuerdo con nuestros resultados (a) y con los de Kiriyama et al. y Taylor et al. (b).

líneas de trazos a las posiciones caracterizadas por los $\vec{r}'_{\alpha,n}$.

Es interesante comparar nuestros resultados con las dos configuraciones (mutuamente contradictorias) propuestas por Kiriyama et al. (1964) y por Lundin et al. (1969) en base a sus respectivos datos de resonancia magnética nuclear. Kiriyama et al. trabajaron con cristales maclados*, y sus datos admiten dos interpretaciones posibles, que describimos refiriéndonos a la fig.6.2 (b).

* El KFCT tiene una fuerte tendencia a formar maclas, de modo que las muestras con las cuales se ha efectuado la mayor parte de los trabajos están compuestas por dominios monocristalinos relacionados entre sí por una rotación en 90° alrededor del eje y .

A) Las dos configuraciones energéticamente equivalentes están dadas por
 a: círculos llenos para todas las moléculas;
 \bar{a} : círculos blancos para todas las moléculas.

B) Las dos configuraciones energéticamente equivalentes están dadas por
 b: círculos llenos para las moléculas 1 y 2, círculos blancos para las 3;
 \bar{b} : círculos llenos para las moléculas 2, círculos blancos para las 1 y 3.
 Las configuraciones b y \bar{b} concuerdan muy bien con las obtenidas por nosotros (ver Tabla 3, donde figuran los vectores correspondientes a la configuración b). Kiriyama et al. eligen la interpretación A) como la más probable, en base a argumentos cualitativos no concluyentes. Sus datos concuerdan con los de Taylor et al. (1970), quienes determinaron la posición de los hidrógenos por difracción de neutrones. También los datos de estos autores se refieren a una muestra maclada, y por lo tanto adolecen de la misma ambigüedad. Según la interpretación A) todas las moléculas de agua tomarían parte en la transición de fase.

Por otro lado, según Lundin et al. (1969) la transición se debería únicamente a las moléculas del tipo 1. Además la dirección de la polarización espontánea sería la [100], que no es la predicha por los autores anteriores y por nosotros y observada en varios experimentos (Waku et al. 1960 a y b, Toyoda et al. 1960, Tsang y O'Reilly 1965, Helwig et al. 1978). Las moléculas 2 y 3 estarían fijas, y orientadas fuera del plano xz.

De todo lo anterior se desprende que nuestros resultados concuerdan con los datos experimentales más confiables, y en particular con los de difracción de neutrones, pero que la interpretación que se suele dar de éstos es incorrecta. La reinterpretación sugerida por nuestros resultados está además respaldada por el acuerdo cualitativo con Lundin et al. en cuanto a la no participación de las moléculas 2 y 3 en la transición, y sobre todo por la relación entre las orientaciones de dichas moléculas y el campo local que experimentan. En efecto, los entornos iónicos de las aguas 2 y 3 están relacionados entre sí por una inversión, de modo que en ausencia de interacciones intermoleculares las aguas 2 y 3 deberían tener orientaciones opuestas. La energía asociada con interacciones entre moléculas es apreciablemente menor (aproximadamente la quinta parte) que la asociada con las interacciones molécula-ión, de modo que las moléculas 2 y 3 deberían tener orientaciones casi opuestas entre sí como en nuestro modelo (y no casi perpendiculares como en el modelo aceptado por Kiriyama et al. y por Taylor et al.).

Villanueva

[Signature]

BIBLIOGRAFIA

- Abramowitz M. y Stegun I.A. 1965, Handbook of Mathematical Functions (Dover, New York)
- Alexander J.J. y Gray H.B. 1967, Coord. Chem. Rev. 2, 29
- Aung S. y Strauss H.L. 1973, J. Chem. Phys. 58, 2737
- Baur W.H. 1965, Acta Cryst. 19, 909
- Bertaut F. 1952, J. Phys. Radium 13, 499
 - 1958, C. R. Acad. Sci. 246, 3447
- Böttcher C.J.F. 1952, Theory of Electric Polarisation (Elsevier, Amsterdam), p.108
- Brown R.D. y Lo B.W.N. 1971, J. Phys. C 4, 263
- Calara J.V. y Miller J.D. 1976, J. Chem. Phys. 65, 843
- Campbell E.S. 1963, J. Phys. Chem. Solids 24, 197
- Colpa J.H.P. 1971, Physica 56, 185
- Coulson C.A. 1960, Valence (University Press, Oxford)
- Cummins P.G., Dunmur D.A., Munn R.W. y Newham R.J. 1976a, Acta Cryst. A 32, 847
 - 1976b, Acta Cryst. A 32, 854
- Dahl J.P. 1965, J. Phys. Chem. Solids 26, 33
- Derissen J.L., Smit P.H. y Voogd J. 1977, J. Phys. Chem. 81, 1474
- Epstein P. 1903, Math. Ann. 56, 615
 - 1907, Math. Ann. 63, 205
- Evjen E. 1932, Phys. Rev. 39, 675
- Ewald P.P. 1917, Ann. Phys. 54, 519
 - 1921, Ann. Phys. 64, 253
- Frank F.C. 1950, Phil. Mag. [7] 41, 1287
- Gurney I.D.C. 1953, Phys. Rev. 90, 317
- Hajj F.Y. 1972, J. Chem. Phys. 56, 891
 - 1973a, J. Chem. Phys. 59, 2937
 - 1973b, J. Phys. C 6, 2757
 - 1974a, J. Phys. C 7, 1069
 - 1974b, J. Phys. C 7, 3833
 - 1979, J. Chem. Phys. 70, 4369
- Helwig J., Klöpperpieper A. y Müser H.E. 1978, Ferroelectrics 18, 257
- Hernando J.A. y Massidda V. 1981, Comput. Phys. Commun. 22, 13
- Højendahl K. 1938, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd. 16 (2), 138
- Jackson J.D. 1962, Classical Electrodynamics (J.Wiley, New York)
- James F. y Roos M. 1975, Comput. Phys. Commun. 10, 343

- Jones J.E. y Ingham A.E. 1925, Proc. Roy. Soc. A 107, 636
- Kiriyama R., Kiriyama H., Wada T., Niizeki N. y Hirabayashi H. 1964,
J. Phys. Soc. Japan 19, 540
- Kittel C. 1971, Introduction to Solid State Physics (4a. ed.) (J.Wiley,
New York)
- Kornfeld H. 1924, Z. Phys. 22, 27
- Lang N.D. 1973, Solid State Phys. 28, 225
- Lundin A.G., Gabuda S.P. y Zeer E.P. 1969, Sov. Phys. - JETP Lett. 9, 259
- Madelung E. 1918, Physik. Z. 19, 524
- Massidda V. 1976, J. Phys. C 9, 2217; Errata: 1977 J. Phys. C 10, 495
- 1977, Physica 85B, 311
- 1978a, Physica 95B, 317; Errata: 1981 Physica 103B, 365
- 1978b, J. Phys. C 11, 2865
- Massidda V. y Hernando J.A. 1980, Physica 101B, 159
- Misra R.Dh. 1940, Proc. Camb. Phil. Soc. 36, 173
- Momany F.A., Carruthers L.M. y Scheraga H.A. 1974, J. Phys. Chem. 78, 1621
- Nijboer B.R.A. y de Wette F.W. 1957, Physica 23, 309
- 1958, Physica 24, 422
- Panofsky W.K.H. y Phillips M. 1962, Classical Electricity and Magnetism
(Addison-Wesley, Reading, Mass.)
- Philpott M.R. y Lee J.W. 1973, J. Chem. Phys. 58, 595
- Pis'mennyi A.A 1980, Kristallografiya 25, 383
- Redlack A. y Grindlay J. 1972, Can. J. Phys. 50, 2815
- 1975, J. Phys. Chem. Solids 36, 73
- Roy S.K. 1954, Can. J. Phys. 32, 509
- Sakamoto Y. 1958, J. Chem. Phys. 28, 164
- Schacher G.E. 1966, J. Appl. Phys. 37, 2736
- Sholl C.A. 1966, Proc. Phys. Soc. 87, 897
- 1967, Proc. Phys. Soc. 92, 434
- Smith E.R. 1981, Proc. R. Soc. Lond. A 375, 475
- Taylor J.C., Mueller M.H. y Hitterman R.L. 1970, Acta Cryst. A 26, 559
- Tosi M.P. 1964, Solid State Phys. 16, 1
- Toyoda H., Niizeki N. y Waku S. 1960, J. Phys. Soc. Japan 15, 1831
- Tsang T. y O'Reilly D.E. 1965, J. Chem. Phys. 43, 4234
- Tupizin I.I. y Abarenkov I.V. 1977, Phys. Stat. Sol. (b) 82, 99
- Waku S., Masuno K. y Tanaka T. 1960a, J. Phys. Soc. Japan 15, 1698
- Waku S., Masuno K., Tanaka T. y Iwasaki H. 1960b, J. Phys. Soc. Japan 15, 1185
- de Wette F.W. y Schacher G.E. 1965, Phys. Rev. 137, A78; Errata: 1965
Phys. Rev. 138, AB4
- Williams D.E. 1971, Acta Cryst. A 27, 452

LISTA DE LOS SIMBOLOS DE USO MAS COMUN, CON LA INDICACION DE LAS PAGINAS DONDE SE DEFINE SU SIGNIFICADO

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	(vectores primitivos genéricos)	8
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	(vectores primitivos)	61
C	(constante de Euler)	45
\vec{E}	(campo eléctrico)	10
$\vec{E}(\vec{j}; q)$	(campo de una red de cargas)	58
$\vec{E}_N(\vec{j})$	(campo de la nube neutralizadora)	58
$\vec{E}_S(\vec{j})$	(campo de una muestra metálica laminar)	57
\vec{h}		32
\vec{h}_μ		33
H_μ		34
\vec{j}		29
j_1, j_2, j_3		28
j_a, j_b, j_c		61
$j_{\alpha,1}, j_{\alpha,2}, j_{\alpha,3}$		49
$j_{\alpha\alpha',1}, j_{\alpha\alpha',2}, j_{\alpha\alpha',3}$		73
J_μ		33
K		36,53
$K_0(x)$	(función modificada de Bessel)	45
M, N		26,48
n	(orden de una suma reticular)	2
O_a		33
\vec{p}	(momento dipolar de la celda)	15,55
P	(punto-campo)	9
$P_n^{ m }(x)$	(función asociada de Legendre)	31
\vec{Q}	(tensor cuadrupolar de la celda)	15

\vec{r}	(vector posición de un punto genérico)	2,19,29
\vec{r}_j	(vector posición del punto-campo definido por \vec{j})	2,28
\vec{r}_α	(vector posición de un sitio de la subred α)	2
\vec{r}_λ		2,8-9,28
$\vec{r}_{\lambda,j}, \vec{r}_{\lambda,n}$		28
\vec{R}		9,28
$S_{\ell_1 \dots \ell_n}$		16,29-30
$S_{E,\ell_1 \dots \ell_n}$		67
S_{nm}		16,31
$S_{nm}^{(0)}$		37
$S_{nm}^{(1)}$		36
v	(volumen de la celda)	9
V	(potencial electrostático)	10
$V(\vec{r};q), V(\vec{j};q)$	(potencial de una red de cargas)	19,30
$V(P)$	(potencial en un cristal iónico)	49
$v_E(\vec{r})$		22
$v'(\vec{j})$		66
V_E	(potencial de Ewald)	22,65
V_M	(potencial en un metal)	20
V_S	(potencial en una muestra metálica laminar)	42-42
V'	(potencial de una o más redes de cargas con sus capas neutralizadoras)	43,52
V''	(potencial de las capas promediadas de un cristal iónico)	52
$V_1(\vec{r}), V_2(\vec{r})$	(en el cap.3, potenciales auxiliares de Ewald)	22
$V_1(\vec{j})$	(en el cap.4, potencial de una red de cargas más su nube neutralizadora)	43
Y_n^m	(armónico esférico)	31
α	(índice para denotar una subred)	2,20,47
α	(parámetro auxiliar)	38
α	(constante de Madelung)	71

Γ	34
$\Gamma(\alpha), \Gamma(\alpha, x), \gamma(\alpha, x)$	38
ζ	32
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	2, 8, 26
μ	33
μ_1, μ_2	33
$\mu_1^{\downarrow}, \mu_2^{\downarrow}$	33
$\rho(\vec{r})$	8-9
$\vec{\sigma}$	32
$\vec{\sigma}_j, \vec{\sigma}_\lambda$	32
Σ'	22
ϕ_λ	37
$\chi_{\alpha, i}$	47
ψ, ψ_μ	34
ω	33
$\Omega_\mu(j_3), \bar{\Omega}_\mu(j_3)$	57, 58