УДК 539.2:530

А.И. Нажалов, М.А. Нажалов

О сходимости функции Грина уравнения Лапласа

Для нахождения кулоновского потенциала в кристаллах широко используется функция Грина (ФГ) уравнения Лапласа. Она удовлетворяет уравнению

$$\Delta G_L(r,r') = \delta(r-r'), \tag{1}$$

где δ – дельта функция Дирака; G_L – функция Грина.

Явный вид этой функции хорошо известен

$$\Delta G_L(r,r') = -\frac{1}{\Omega}\sum_{n\neq 0}\frac{\exp\{iK_n(r-r')\}}{K_n^2}, \tag{2}$$

В этом выражении Ω – объем элементарной ячейки кристалла, K_n – вектор обратной решетки.

Сумма по решетке в (2) сходится условно, и в таком виде она для практических целей непригодна. Чтобы ряд стал абсолютно сходящимся, применяются различные методы улучшения их сходимости. Здесь мы не будем обсуждать эти методы, а сразу воспользуемся результатами работы [1], где это улучшение проведено. Результат можно представить в виде

$$G_L(r,r') = G_K + G_R, \tag{3}$$

где

$$G_K = \frac{\pi^2}{12\Omega\kappa_0^2} - \frac{\pi^2}{4\Omega\kappa_0^2}\sum_n \frac{\exp\{iK_n(r-r')\}}{Sh^2\dfrac{\pi|K_n|}{2\kappa_0}} \tag{4}$$

$$G_R = \frac{\pi^2}{4\pi}\sum_R \frac{p\kappa_0 - \exp(-p\kappa_0)Sh(\kappa_0 p)}{pSh^2(p\kappa_0)} \tag{5}$$

В этих выражениях $p = |R-r-r'|$ – вектор прямой решетки; κ_0 – параметр сходимости.

Как видно из (4), сходимость суммы по обратной решетке обеспечивается экспоненциальным множителем. Чтобы выяснить сходимость суммы по прямой решетке, выражение (5) преобразуем к виду

$$G_R(r,r') = -\frac{1}{4\pi}\sum_R \frac{1}{p}\left[1 + \frac{y - Sh(y)}{Ch(y)-1} + \right] \tag{6}$$

где $y = 2p\kappa_0$.

При больших значениях векторов решетки R переменной y в числителе и единицей в знаменателе по сравнению с гиперболическими функциями можно будет пренебречь, тогда выражение в квадратных скобках под знаком суммы примет вид $\frac{2\exp(-2py)}{p}$, т.е. и сумма по прямой решетке имеет экспоненциальную сходимость.

Цель настоящей работы – определение параметра сходимости таким образом, чтобы он обеспечивал примерно одинаковый объем вычислений как по прямой решетке, так и по обратной. Кроме того, окончательное значение результата суммирования функции Грина не должно зависеть от параметра сходимости.

Выбор параметра сходимости осуществим для двух типов решеток: кубических и гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Это позволит распространить выводы о сходимости решеточных сумм на другие типы кристаллов. Начнем с кубических решеток.

Из трех типов кубических решеток – простой кубической (ПК), объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) – наихудшей сходимостью обладают решеточные ряды для (ПК), так как радиусы ее координационных сфер убывают медленнее, чем у других кубических решеток. Кроме того, число узлов, а следовательно, и число слагаемых в сумме также растет быстрее с ростом номера координационной сферы. В прямом пространстве длины векторов будем измерять в единицах постоянной решетки a, в обратном – в единицах $2\pi/a$. Сходимость суммы по обратной решетке: выражение (4) будет определяться множителем $\exp(-\pi\sqrt{n}/\kappa_0)$, а по прямой решетке (5) – множителем $\exp(-4\pi\kappa_0\sqrt{n})$. В обоих случаях n – номер координационной сферы.

Если выбирать параметр κ_0 из условия одинаковой сходимости рядов как по прямой, так и по обратной решетке, то необходимо приравнять показатели обеих экспонент, что для параметра κ_0 дает теоретическое значение, равное 0.5. Практически сходимость исследовалась следующим образом:

а) простая кубическая решетка.

Вычисления выполнялись в 10^3 точках для трех направлений [100], [110], [111], которые в дальнейшем будем обозначать цифрами 1, 2, 3 соответственно. Для каждой координаты независимо от направления выбирался одинаковый шаг $H = 5.10^{-4}$.

Таблица 1

Значения составляющих функции Грина для ПК решетки $k_0 = 0.25$

	N	i	1	7	9	11
G_K	1	1	0.3332487	0.3332487	...	...
		2	0.3332487	0.3332487	...	...
		3	0.3332487	0.3332487	...	...
	10^3	1	0.3333057	0.3333057	...	...
		2	0.3333615	0.3333615	...	...
		3	0.3334612	0.3334161	...	...
G_R	1	1	–159.24055	–159.25995	–159.261555	–159.26195
		2	–112.62515	–112.64455	–112.646158	–112.64655
		3	–91.97376	–91.99316	–91.994769	–91.995160
	10^3	1	–0.2968489	–0.322368	–0.3245311	–0.3250639
		2	–0.2515340	–0.282707	–0.2855016	–0.2861946
		3	–0.2277178	–0.264115	–0.2676635	–0.2685483
G_L	1	1	–158.907309	–158.926704	–158.928309	–158.928701
		2	–112.291909	–112.311304	–112.312909	–112.313301
		3	–91.640521	–91.659915	–91.661520	–91.661912
	10^3	1	0.03645681	0.010937386	0.008775	0.0082418
		2	0.08182750	0.050653692	0.04785984	0.0471167
		3	0.1056182	0.069301050	0.065752555	0.0648677

Численно параметр сходимости принимался равным трем значениям 0.25, 0.5, 0.75. Для первого значения результаты расчета представлены в таблице 1.

В первой колонке записаны составляющие функции Грина, во второй – номера N-точек (первой и последней), которым соответствуют строки направлений (1, 2, 3) – третья колонка i. Колонки, обозначенные цифрами 1, 7,..., дают число сфер, которые включались в суммы, причем первые две «строки» G_k дают сумму по обратной решетке, вторые две – сумму по прямой решетке, последние две «строки» – суммарный результат. Многоточие в 9 и 11-й колонках обозначает совпадение результатов с предыдущими колонками.

Обсудим результаты этого расчета.

Во-первых, следует отметить очень хорошую сходимость суммы по обратной решетке: при заданном значении κ_0. Слагаемые в сумме убывают по экспоненциальному закону $\exp(-4\pi\sqrt{n})$. Эта хорошая сходимость видна и из результатов расчета, которые показывают их незначительное изменение при суммировании от первой сферы до девятой. В то же время результаты расчета по прямой решетке показывают их плохую сходимость – особенно для граничных точек (см. «строку» G_R). Действительно, сходимость по прямой решетке определяется множителем только $\exp(-\pi\sqrt{n})$. Поэтому и окончательные ре-

Таблица 2

Значения составляющих функции Грина ПК решетки $k_0 = 0.5$

	N	i	1	7	9	11
G_K	1	1	0.07208673	0.07023080	0.07023053	0.07023052
		2	0.07208675	0.07023082	0.07023057	0.07023055
		3	0.07208676	0.07023085	0.07.023060	0.07023057
	10^3	1	0.07958445	0.08026239	0.08026234	0.08026236
		2	0.08708220	0.08747233	0.08747241	0.08747239
		3	0.09457995	0.09306246	0.09306265	0.09306262
G_R	1	1	–158.997724	–158.999376	–158.999376	–158.999376
		2	–112.382324	–112.383976	–112.383976	–112.383976
		3	–91.730935	–91.732587	–91.732588	–91.732588
	10^3	1	–0.06878756	–0.07262748	–0.07262821	–0.07262828
		2	–0.02897386	–0.04111476	–0.04111657	–0.04111674
		3	–0.01436645	–0.02924194	–0.02924611	–0.02924647
G_L	1	1	–158.925637	–158.929145	–158.929146	...
		2	–112.310237	–112.313745	–112.313746	...
		3	–91.658849	–91.662356	–91.662357	...
	10^3	1	0.01079689	0.007634956	0.007634138	0.00763407
		2	0.05810833	0.04635757	0.04635584	0.04635564
		3	0.08021350	0.06382051	0.06381649	0.06381615

зультаты суммирования неустойчивы. Отсюда можно сделать вывод, что значение κ_0 = 0.25 не является удовлетворительным. Приведем таблицу для κ_0 = 0.5.

Анализ таблицы позволяет сделать вывод, что для данного параметра сходимости суммирование по обратной решетке для достижения точности не менее пяти значащих цифр как для начальной точки, так и граничной можно вести до восьмой координационной сферы. Эта точность, даже несколько лучше, обеспечивается и для прямой решетки.

При использовании методики улучшения сходимости решеточных рядов как в настоящей работе, так и любой другой окончательная сумма ряда не должна зависеть от параметра сходимости – результаты расчета в последних двух клетках обеих таблиц должны совпадать. Однако удовлетворительное согласие наблюдается только для первой точки. Чтобы выяснить эту проблему до конца, приведем еще таблицу для κ_0 = 0.75 и координационных сфер с 5-й по 13-ю.

Данные последней таблицы позволяют сделать два вывода.

Во-первых, увеличение параметра κ_0 приводит к ухудшению сходимости суммы по обратной решетке. Из первых двух «строк» таблицы видно, что устойчивого результата суммирования не получается даже при учете тринадцатой координационной сферы (всего пять – шесть значащих цифр). В то же время по прямой решетке для достижения этой же точности достаточно включать в сумму только пять сфер.

Во-вторых, из сравнения двух последних «клеток» таблиц для разных параметров сходимости можно сделать вывод, что с точностью в шесть значащих цифр для малого значения вектора r – (первая точка) результаты суммирования не зависят от параметра сходимости. Это же можно сказать и о точности для последней точки.

б) ГПУ структура.

С точки зрения исследований этой работы основной особенностью ГПУ решетки является то, что эта решетка при любом выборе основных векторов трансляции имеет базис. Кроме того, она характеризуется двумя параметрами a и c или их отношением c к a, $\gamma = \dfrac{c}{a}$.

Базисные векторы выберем в таком виде [2]

$$a_1 = ai\ ,\ a_1 = a(1{,}0{,}0),\quad a_2 = 0.5a(-i+\sqrt{3}j),$$

$$a_2 = a(-0.5{,}0.5\sqrt{3{,}0})\ ,\ a_3 = ck = a\gamma k = a(0{,}0,\gamma)\ ,$$

где i, j, k – орты декартовой системы координат. Тогда векторы целочисленных трансляций прямой решетки R_p могут быть представлены в виде $R_p = p_1a_1 + p_2a_2 + p_3a_3$,
где p_1, p_2, p_3 – целые положительные и отрицательные целые числа, включая нуль. Суммирование по этим векторам будем называть суммированием по основной решетке.

Базис, состоящий из двух узлов, обозначим векторами t_1 и t_2,
причем t_1 = (0,0,0),

а $t_2 = \dfrac{1}{3}a_1 + \dfrac{2}{3}a_2 + \dfrac{1}{2}a_3 = \dfrac{a}{\sqrt{3}}j + 0.5a\gamma k$.

Суммирование, определяемое вектором $R_p + t_2$, будем называть суммированием по сдвинутой подрешетке. Базисные векторы обратной

Таблица 3

Значения составляющих функции Грина ПК решетки κ_0 = 0.75

	N	I	5	9	11	13
G_K	1	1	–0.02304124	–0.02351801	–0.02352996	–0.02353722
		2	–0.02304109	–0.02351787	–0.02352952	–0.02353607
		3	–0.02304096	–0.02351772	–0.02352937	–0.02353692
	10^3	1	0.02951775	0.02959479	0.02960289	0.02960377
		2	0.05289110	0.05299915	0.05298750	0.05298991
		3	0.06720290	0.06681912	0.06682722	0.06682556
G_R	1	1	–158.905608	–158.905608	–158.905608	–158.905608
		2	–112.290208	–112.290208	–112.290208	–112.290208
		3	–91.638820	–91.638820	–91.638820	–91.638820
	10^3	1	–0.02196870	–0.02196872	–0.02196872	–0.02196872
		2	–0.006633888	–0.00663402	–0.00663402	–0.006634024
		3	–0.003010426	–0.00301113	–0.00301113	–0.003011134
G_L	1	1	–158.928649	–158.929126	–158.929138	–158.929145
		2	–112.313249	–112.313726	–112.313738	–112.313745
		3	–91.661861	–91.662338	–91.662349	–91.662357
	10^3	1	0.00754905	0.007626070	0.007634170	0.007635045
		2	0.04625722	0.004636512	0.004635348	0.04635589
		3	0.0641925	0.06380799	0.06381609	0.06381442

решетки также легко получаются. Им соответствуют выражения [2]

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} i, b_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3a}}(i+2j), b_3 = \frac{2\pi}{a\gamma} k .$$

Вектор же трансляции обратной решетки при заданном базисе может быть записан в виде

$$K_n = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3.$$

Поскольку длины векторов ГПУ решетки определяются отношением γ, то и сходимость решеточных сумм, очевидно, будет зависеть от этого параметра. Имея в виду, что дальнейшие вычисления для решеток этого типа предполагается выполнить для Ti, Co и Zn и так как каждый из металлов имеет свою величину γ, сходимость исследуем на примере Ti. Для него $\gamma = 1.587306$ [3]. Из-за этого параметра в кристаллах ГПУ квадраты длин векторов трансляций не обязаны быть целочисленными. Поэтому все суммирования по решетке выполняют, как правило, внутри сферы заданного радиуса. В нашем случае этот радиус принимался равным нескольким значениям. Во-первых, для кубических решеток необходимо было вычислять по векторам, находящимся в области до десяти координационных сфер, что соответствовало радиусу прямой решетки равным 5.0 в единицах постоянной решетки. Здесь поступали аналогично: перебирали целые значения совокупности p_1, p_2, p_3 от −11 до 11, так чтобы $\left|R_p\right| \le 5.0$, что давало в сумме по двум подрешеткам 868 узлов. Точно так же поступали и с обратной решеткой – получали 710 узлов. Параметр сходимости κ_0 так же, как и для кубических решеток, равнялся трем значениям: 0.25, 0.5, 0.75. Вычисления функции Грина велись в четырех направлениях: первое направление – вдоль оси x, второе – вдоль оси y, третье – вдоль оси z, четвертое – вдоль вектора t_2. Эти направления будем обозначать цифрами 1, 2, 3 и 4 соответственно. Для всех направлений использовался один и тот же шаг $H = 5.0 \cdot 10^{-4}$, но с разным их количеством. Так, для первого направления $N_1 = 1000$, второго – $N_2 = 1732$, третьего – $N_3 =$ целая часть 1000γ, четвертого направления – $N_4 =$ целая часть $\frac{|t_2|}{2H}$. Такое число шагов обеспечивает вычисления вплоть до середины расстояния между узлами в каждом из направлений. Следует заметить, что для четвертого направления шаги h_y, h_z вдоль осей y и z выбирались так, чтобы имело место соотношение $\sqrt{h_y^2 + h_z^2} = H$. Результаты для $\kappa_0 = 0.25$ представлены в таблице 4. В первой колонке таблицы приведены номера точек, в которых проводились вычисления: первая последняя, во второй – номера направлений, в третьей – результат суммирования функции Грина по прямой решетке, в четвертой – по обратной решетке, в пятой колонке – полная сумма.

Таблица 4

Значения составляющих функции Грина для ГПУ решетки $\kappa_0 = 0.25$

N	i	G_R	G_K	G_L
1	1	–159.3794992	0.484963494	–158.8945357
	2	–159.3794992	0.484963494	–158.8945357
	3	–159.3794992	0.484963494	–158.8945357
	4	–159.3795291	0.484963494	–158.8945656
N_1	1	–0.45005495	0.484973943	0.0349189892
N_2	2	–0.45004724	0.484973942	0.0349266980
N_3	3	–0.41635845	0.484976435	0.0433459028
N_4	4	–0.45378068	0.484971525	0.3119084080

Аналогичные результаты представлены в таблицах 5 и 6, но для $\kappa_0 = 0.5$ и 0.75 соответственно.

Таблица 5

Значения составляющих функции Грина для ГПУ решетки $\kappa_0 = 0.5$

N	i	G_R	G_K	G_L
1	1	–159.0096602	0.115115962	–158.894544
	2	–159.0096602	0.115115962	–158.894544
	3	–159.0096602	0.115115961	–158.894544
	4	–159.0096901	0.115115962	–158.894574
N_1	1	–0.086955700	0.121862557	0.0349068572
N_2	2	–0.086955905	0.121862449	0.0349065445
N_3	3	–0.078576731	0.121892677	0.0433159465
N_4	4	–0.090187518	0.121348447	0.0311796634

Таблица 6

Значения составляющих функции Грина для ГПУ решетки $\kappa_0 = 0.75$

N	i	G_R	G_K	G_L
1	1	–158.9063832	0.0118390288	–158.894544
	2	–158.9063832	0.0118390288	–158.894544
	3	–158.9063832	0.0118396263	–158.894544
	4	–158.9064131	0.0118390271	–158.894774
N_1	1	–0.023566793	0.058467654	0.0349068669
N_2	2	–0.023560847	0.058467396	0.0349065433
N_3	3	–0.017720496	0.061036432	0.0433159354
N_4	4	–0.025360450	0.056540083	0.0311796332

Внимательное сравнение всех трех таблиц показывает, что хотя результаты суммирования по прямой и обратной решетке для различных значений параметров сходимости заметно отличаются друг от друга, суммарный результат (последняя колонка) уже проявляет признаки сходимости. Особенно это заметно для первой точки. Кроме того, отчетливо проявляется независимость результатов суммирования от параметра сходимости. Дальнейшее увеличение числа узлов по прямой решетке до 1448 – $\left|R_p\right| \le 6.0$ и по обратной решетке до 1224 узлов – $\left|K_n\right| \le 6.0$ показало несущественное изменение результатов в приведенных выше таблицах. Это изменение главным образом проявилось в большей устойчивости (совпадении большего числа значащих цифр) сходимости суммарного результата. Еще один вариант вычисления $\left|R_p\right| \le 5.5$ и числом узлов 1138 и $\left|K_n\right| \le 5.0$ позволил остановить выбор на значении параметра сходимости $\kappa_0 = 0.5$. Аналогичные результаты были получены для Co и Zn, но уже с другим количеством узлов как по прямой, так и по обратной решетке.

Литература

1. Нажалов А.И. Преобразование функции Грина уравнений Шредингера и Лапласа для кристаллов // Известия вузов. Физика. Томск, 1996. (Рукопись депонирована в ВИНИТИ рег. №1603–В99)
2. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М., 1968.
3. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979.