

## ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ



Михаил Маркович Местечкин любезно согласился написать для Вестника Харьковского университета обзорное исследование по одной из проблем квантово-химической теории твердого тела.

Доктор физико-математических наук, профессор Местечкин - основатель украинской школы квантовой химии. Он родился в Киеве 2 июня 1932 года. Окончил физико-математический факультет Одесского университета (1955 г.) и после двухлетней работы учителем (ст. Ясиноватая) поступил в аспирантуру Ленинградского университета – к проф. М. Г. Веселову, ученику прославленного академика Фока. В аспирантуре зародилось основное направление работ Михаила Марковича – теория матриц плотности с акцентом на молекулярной проблематике.

После защиты в ЛГУ кандидатской диссертации работал доцентом в Мордовском университете в Саранске. Счастливые стечение обстоятельств – создание в 1964-1965 г. Донецкого научного центра – возвратило Михаила Марковича в Украину. Немаловажную роль в этом переходе сыграл бывший декан нашего факультета проф. Е. В. Титов. В 1969 Михаил Маркович закончил работу над докторской диссертацией, которая вылилась в фундаментальную монографию:

М. М. Местечкин Метод матрицы плотности в теории молекул. Наукова Думка. 1977. 351 с.

Затем последовали книги

М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, Й. Тиньо Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам. Наукова думка. 1983. 133 с.

М. М. Местечкин Нестабильность уравнений Хартри-Фока и устойчивость молекул. Наукова думка. 1986. 174 с., а также различные обзоры, в том числе в международных изданиях.

Более 30 лет возглавлял отдел теоретической химии Института физико-органической химии и углехимии. Долгое время профессор Местечкин был членом редколлегии журнала «Теоретическая и экспериментальная химия» и руководителем республиканского украинского семинара по квантовой химии с начала его основания (1980 г.). Входил в состав оргкомитетов всесоюзных и республиканских совещаний по квантовой химии. С 1996 г. живет и работает в Сан-Диего (США).

К числу важнейших достижений Михаила Марковича относятся результаты по матричной формулировке и численным алгоритмам для принципиальных электронных моделей основного состояния (расширенный по спине метод Хартри-Фока и геминальная модель типа БКШ), возбужденных состояний (метод матрицы стабильности), нелинейно-оптическим свойствам и теории поляризационного взаимодействия в ионных кристаллах, а также работы по обоснованию полуэмпирических теорий и реакционной способности. Глубокие результаты Местечкина по общей теории матриц плотности (проблема N-представимости) и теории квазибозонной конденсации фермионных составных частиц [М. М. Mestechkin, JCMSE, 11, 127-142 (2011)] ждут своих новых, возможно, неожиданных применений. Ряд важных результатов Местечкина был переоткрыт впоследствии (см. статью про правило Арнольда в этом выпуске). Автор около 200 работ в престижных академических изданиях. Среди учеников Михаила Марковича - три профессора.

В этом году Михаилу Марковичу исполнилось 80 лет, и редколлегия журнала искренне желает юбиляру неутомимости, здоровья и дальнейших творческих успехов.

УДК 537.29+537.531

**ЭЛЕКТРОСТАТИКА ИОННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ****М. М. Местечкин**

Представлены обзор и новые результаты по теории нелинейно-оптических и поляризаационных характеристик ионных и молекулярных кристаллов. Обобщена на любой порядок нелинейности формула Бломбергера-Армстронга для первой нелинейной восприимчивости (НВ) молекулярного кристалла в терминах гиперполяризуемости (ГП) его молекул. Она учитывает дисперсию ГП и представлена через те же величины, что и оригинальная формула. Развита графическая техника выражения тензора НВ через молекулярные ГП рангов, не превосходящих ранг НВ. Диаграммная техника основана на картине графов корневых деревьев. Дерево отвечает отдельному члену разложения НВ - произведению ГП и однозначно определяет набор аргументов ГП в их полном обозначении, их ранги, кратности частот и т.п., а также целочисленный множитель при данном члене.

Подробно излагаются методы вычисления тензора Лоренца и потенциала Маделунга в ионных и молекулярных кристаллах на основе разложений по функции МакДональда с нарастающим аргументом. Приводятся примеры вычислений обеих величин в разнообразных ионных и молекулярных кристаллах и их слоях. Полученные значения градиента поля, показателя преломления, диэлектрической проницаемости поверхностных и тонких слоёв, зависимостей локального потенциала от формальных зарядов ионов и т.п. использованы для сравнения с экспериментом и описания других специфических свойств кристаллов.

Формула Лоренца, служащая основой феноменологической теории реактивного поля, выведена из микроскопической временной теории Хартри-Фока для кристаллической молекулярной поляризуемости (ПЛ) на примере сопряжённых углеводов. Использовано второе приближение для поляризующего маделунговского потенциала по межэлектронному расстоянию, выраженное через тензор Лоренца. С такой поправкой к кулоновскому взаимодействию электронов хартри-фоковские уравнения для ПЛ молекулы в кристалле решаются без дальнейших упрощений и ведут к соотношению между ПЛ молекулы в кристалле и ПЛ свободной молекулы, приобретающему форму уравнения Лоренца.

**Ключевые слова:** гиперполяризуемость, нелинейная восприимчивость, тензор Лоренца, потенциал Маделунга, теория реактивного поля и временной Хартри-Фоковкий подход.

**I. Введение**

Расчёты и теоретические оценки нелинейных оптических параметров молекулярных кристаллов относятся к пограничной области между молекулярной квантовой механикой (квантовой химией) и теорией твёрдого тела. Представляется, что эти главы современной теории вещества, описывающие эксперименты, относимые обычно даже к разным отраслям науки – химии и физике – имеют между собой гораздо больше общего, чем принадлежность обеих к квантовой теории многих тел. Их сближают колоссальные достижения каждой в области приложений: успехи электроники, оптики, коммуникации, промышленной химии и органического синтеза, требующего количественного теоретического описания деталей реакционной способности молекул. Стремительное развитие нанотехнологий, биохимии, фармакологии, молекулярной генетики – все это невозможно представить без использования подходов, представлений и результатов квантовой теории кристаллов, полупроводников и диэлектриков, без расчётов молекулярных уровней, электрических, магнитных и других свойств и количественного теоретического описания деталей реакционной способности молекул.

В методическом плане для этих разделов теории характерно, что опора на принципы квантовой механики и её результаты является только одной из основ успехов. Не меньшую роль играет и прямое применение идей, возникающих на основе феноменологического обобщения данных экспериментов, очень часто проторяющих дорогу для новых микроскопических подходов, поиска новых эффектов и т.п. Другой общей чертой этих разделов науки является обилие полупырических теорий, применение моделей, основанных на сочетании квантовых и классических представлений и описывающих ограниченный круг явлений. Подобные особенности ведут к утверждениям и правилам, которые легче изменяются под влиянием новых опытных данных, чем это происходит при экспериментах, касающихся основ физики. Отсюда же вытекает, что

отказ от очередной полуэмпирической теории не ведёт к «подрыву основ». Широко известным примером такой ситуации является теория сверхпроводимости, насчитывающая до 38 «равноправных» подходов.

Интерес к нелинейным эффектам электромагнитного поля возник в начале прошлого столетия в связи с исследованием происхождения электродинамической массы электрона. К первым значительным достижениям здесь принадлежат статьи Борна и Инфельда [1]. Будучи посвящёнными одной из фундаментальных проблем физики, эти работы, вместе с тем имеют много общих черт с современной теорией нелинейных диэлектриков. Почти тогда же М. Гипперт-Майер была создана теория многофотонного излучения, несомненно являющаяся составной частью нелинейной оптики [2]. Эти результаты были включены в первую фундаментальную монографию В. Гайтлера [3] по квантовому описанию электромагнитного излучения. Оба эти начинания имели многочисленные продолжения в прошлом столетии, см. например, [4, 5] и другие; каждая из этих монографий развивает соответственно первое и второе направление и имеет отношение к подходам, развиваемым в данной статье.

Интенсивное развитие нелинейной оптики в собственном смысле этого слова последовало в шестидесятых годах после изобретения лазеров, которые обеспечили получение сильных световых полей, достаточных для наблюдения нелинейных оптических эффектов. Первые фундаментальные монографии, обобщающие результаты, достигнутые в начале «эпохи» лазеров, принадлежат Н. Бломбергену [6] и С. А. Ахманову и Р. В. Хохлову [7]. Дальнейшее развитие получило отражение, например, в исследованиях [8, 9], опубликованных спустя 30 лет, охватывающих различные аспекты, появившиеся за прошедший период, когда число публикаций по нелинейной оптике возросло в сотни раз. Скажем, список книг, содержащих в названии слова «нелинейная оптика» в Amazon web site list включает более 2300 названий.

В отличие от работ Борна – Инфельда, упомянутых выше, где исследованы нелинейные электромагнитные эффекты в вакууме, дальнейшее развитие касалось в основном нелинейных явлений взаимодействия света с веществом, как с отдельными молекулами и атомами, так и с конденсированной средой, в частности, с периодическими структурами, молекулярными и ионными кристаллами. Имеется множество монографий и сборников статей, относящихся к этой проблематике, например [10, 11]. Однако с учётом статей Борна – Инфельда и Гипперт-Майер трудно согласиться с весьма распространённым мнением [9], что нелинейная оптика появилась вместе с лазерами. Это становится очевидным, если учесть, что эффекты Керра и Погкельса были открыты в 1875 и 1894 годах, а эти явления, как хорошо известно, описываются второй и первой оптической гиперполяризуемостями (ГП), как и генерация третьей и второй гармоник, наблюдавшаяся впервые с помощью лазерных источников света.

В данной статье освещаются некоторые проблемы нелинейной оптики, относящиеся к взаимодействию света с периодическими структурами, такими как ионные и молекулярные кристаллы и их слои. Поэтому она принадлежит к пограничной области между двумя разделами теории, упомянутыми в первом абзаце. Все эти структуры являются композициями элементов (молекул и ионов) волновые функции которых в первом приближении не перекрываются в отличие от ковалентных кристаллов и металлов. Поэтому образующие кристалл молекулы и ионы возможно наделить индивидуальными оптическими свойствами. Аналогичные свойства изолированных молекул и ионов описываются методами квантовой химии. Однако эти же параметры молекул и ионов, образующих кристалл, вследствие взаимного влияния будут отличаться от подобных величин для свободных молекул и ионов. Поправки к электрооптическим параметрам, однако, не могут быть вычислены по теории возмущений для отдельной молекулы, так как включают действие электрического поля остального кристалла, состоящего из таких же молекул, как целого. Это ведёт к необходимости следовать методу Лоренца в рамках квантовой механики.

Пример подобной задачи даёт установление связи между динамическими гиперполяризуемостями (ГП) молекул кристалла и его нелинейными восприимчивостями (НВ), описывающими отклик кристалла на действие света. Решение такой проблемы может быть достигнуто классическими методами, если её отделить от квантово-механического расчёта ГП отдельных молекул, образующих кристалл. После этого НВ кристалла строится из ГП с использованием метода Лоренца. Образец такого подхода даёт пионерская работа Бломбергера и коллег [12], где рассматривается первая НВ. Хёрст и Манн распространили этот подход на вторую НВ [13, 14]. В

последнее время исследование генерации высших гармоник выделились в отдельное направление нелинейной оптики [15-16]. «Гребешки», получаемые в экспериментах, содержат десятки гармоник. Одна из целей данной работы – распространить способ решения задачи [12] на НВ любого порядка (Глава 2), хотя теория этих проблем иногда требует применения временного уравнения Шредингера [17] и выходит за рамки метода Лоренца. На первом этапе (как и в случаях [12-14]) задача решается с помощью классического подхода теории реактивного поля, когда каждая молекула рассматривается как точечный диполь, а поле, индуцированное в кристалле падающим светом, описывается тензором Лоренца для соответствующей кристаллической решётки.

Следующий этап требует учёта реальной структуры молекул. Это означает, что необходимо стартовать с рассмотрения периодической структуры квантово-механически, например, методом Хартри-Фока, учитывая кулоновское взаимодействие всех её электронов и ядер. Распадение на отдельные молекулы с учётом малости взаимодействия этих ингредиентов периодической среды должно всплыть естественно. Тогда само квантовое рассмотрение периодической структуры в присутствии внешнего электрического поля,  $E$ , должно привести к появлению фактора (тензора) Лоренца,  $L$ , при получении выражения индуцированного дипольного момента,  $P$ , единицы объема среды. Если при этом для него возникнет уравнение Лоренца  $P = \alpha(E + LP)$ , подобное построение можно было бы считать квантово-механическим выводом теории «реактивного поля» [11], [18]. Однако не следует ожидать, что прямое применение теории возмущений по внешнему полю  $E$  (как при выводе формулы для поляризуемости  $\alpha$ ) может привести к уравнению Лоренца, где  $P$  появляется в *обеих* частях уравнения. Тем не менее такая чисто геометрическая безразмерная (в Гауссовой системе) характеристика решётки, как тензор Лоренца, и само уравнение  $P = \alpha(E + LP)$  естественным образом возникают в приближении Хартри-Фока, как показано в Разделе III.5.6. Отклик периодической структуры на внешнее воздействие состоит из суммы вкладов всех молекул одной кристаллической ячейки. Эти вклады вычисляются в приближении Хартри-Фока и суммируются с помощью того же тензора Лоренца, что и в решётке из точечных диполей. Доказанное устраняет двойственность, характерную для полуэмпирических теорий – опору как на классические, так и квантовые представления, выясняя микроскопическую основу подхода Лоренца. Разумеется, это только подчёркивает значимость, классических расчётов параметров решётки, характеризующих кулоновское взаимодействие в ней, таких как постоянные Маделунга и тензоры Лоренца.

Способы расчёта параметров маделунговского взаимодействия [19] и тензоров Лоренца [20] в периодической решётке рассматриваются в Главе 3. Стоит подчеркнуть, что упомянутое выше получение уравнения Лоренца в молекулярном кристалле ведёт к появлению именно тензора Лоренца, а не изотропного фактора типа  $4\pi/3$ , который пригоден только для газов и простейших кристаллов типа NaCl, CaF<sub>2</sub> и подобных. Тем не менее факторы Лоренца иногда используют для любых кристаллов ([9], стр. 494). Другой сомнительный путь обхода вычислений тензоров составляет так наз. «анизотропное приближение Лоренца», заменяющее тензор Лоренца диагональным тензором с элементами, вычисленными из измеренных главных значений показателя преломления кристалла ([14], стр. 7929). Подобные приближения применяют иногда и для расчётов нелинейных оптических свойств плёнок Ленгмюра-Блодже [21] вместо тензоров для моноклинной ячейки слоя [22]. Поэтому в Главе III будет уделено внимание технике расчёта тензоров Лоренца для любых кристаллов и их слоёв, в частности, таких как перовскит, закись меди и др., а также для поверхностных слоёв ограниченных кристаллов [20]. В цитированных монографиях [9, 11 и др.] этим проблемам не уделяется достойного внимания.

В данном рассмотрении мы ограничиваемся случаем, когда внешнее поле является однородным и монохроматическим [23]. Другие ситуации часто можно получить модификацией окончательного результата. Появление  $p$ -ой степени поля вносит временной фактор  $e^{ip\omega t}$ . Учёт дисперсии существенен для нелинейных эффектов, поскольку полюса нелинейных восприимчивостей  $\omega/p$  смещены в сторону низших частот, что сильно влияет на значения восприимчивостей в обычно исследуемой области частот. Например, при расчётах восприимчивостей фуллерена [24] дисперсия позволяет объяснить значительный разброс экспериментальных данных по генерации третьей гармоники и причину появления второй гармоники от слоя фуллерена на силиконовой плёнке [22]. Формулы для статических нелинейных восприимчивостей, выведенные с помощью формализма «степенного индикатора» [25], могут быть получены при этом, как

частный случай  $\omega=0$ . По-видимому, графо-теоретический комбинаторный подход, основанный на подсчётах корневых деревьев [26, 27], использованный при рассмотрении дисперсии, может оказаться полезным и в других подобных ситуациях, когда величины, определяются параметрами, зависящими от тех же величин, входящих в произведения свёрток симметричных тензоров.

## II. Нелинейные восприимчивости и гиперполяризуемости

### II. 1. Линейный отклик

Как восприимчивости, так и поляризуемости характеризуют отклик системы на внешнее поле. В случае молекулярного кристалла или слоя первая определяет вектор индуцированной поляризации единицы объёма кристалла, характеризуемый вектором  $\mathbf{P}$ , тогда как вторая – вектор дипольного момента молекул отдельной кристаллической ячейки. Весь кристалл иногда удобно рассматривать, как одну молекулу (несмотря на то, что по определению волновые функции молекул в молекулярном кристалле считаем неперекрывающимися).

Будем использовать косоугольную систему координат  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ , особенно удобную для выяснения вариантности тензоров. Вектор поляризации определяется своими контравариантными координатами

$$\mathbf{P} = P^1 \mathbf{a}_1 + P^2 \mathbf{a}_2 + P^3 \mathbf{a}_3, \quad (1)$$

а вектор внешнего поля - ковариантными

$$\mathbf{E} = E_1 \mathbf{b}^1 + E_2 \mathbf{b}^2 + E_3 \mathbf{b}^3. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{b}^i$  – векторы обратной решётки:

$$\mathbf{b}^1 = [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / v, \mathbf{b}^2 = [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] / v, \mathbf{b}^3 = [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] / v, v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad (3)$$

$v$  – объём элементарной ячейки, и выбраны обычные позиции ко- и контравариантных индексов. Эйнштейново условие суммирования по одинаковым верхним и нижним (немым, без знака суммы) индексам диктует верхнее (контравариантное) расположение индексов тензора линейной восприимчивости  $\chi^{ik}$

$$P^i = \chi^{ik} E_k \quad (4)$$

Тензор  $\chi^{ik}$  – безразмерная величина, поскольку вектор поляризации и вектор поля имеют одинаковые размерности в гауссовой системе, используемой в данной статье. Если, наряду с поляризуемостью молекулы  $\alpha$  (ПЛ) с размерностью объёма, для удобства ввести и безразмерную «нулевую гиперполяризуемость» (ГП)  $\gamma$

$$\gamma^{ik} = \alpha^{ik} / v \quad (5)$$

то связь с действующим на молекулу полем  $\mathbf{F}$  выглядит аналогично (4)

$$p^i = \alpha^{ik} F_k, P^i = \gamma^{ik} F_k, P^i = p^i / v. \quad (6)$$

«Теория реактивного поля», описывающая линейный отклик молекулярного кристалла на внешнее поле постулирует, что электрическое поле, действующее на каждую молекулу в кристалле, однородно, несмотря на то, что реально оно является суммой неоднородных напряжённостей, порождённых точечными диполями остальных молекул кристалла, (и внешнего однородного поля). Оно принимается линейно зависящим от вектора поляризации  $\mathbf{P}$ .

$$F_i = E_i + L_{ik} P^k. \quad (7)$$

Здесь  $L_{ik}$  – безразмерный, как и два введённых выше тензора  $\gamma$  и  $\chi$ , ковариантный тензор Лоренца. Это предположение будет подтверждено ниже прямым вычислением тензора Лоренца для различных кристаллических решёток, от геометрии которых он зависит. Именно данное предположение обеспечивает линейную связь между микроскопической молекулярной ПЛ и макроскопической восприимчивостью после подстановки (4, 7) в (6):

$$\chi^{ik} E_k = \gamma^{ik} E_k + \gamma^{in} L_{nm} \chi^{mk} E_k, \quad (8)$$

где была использована возможность обозначать немые индексы любыми буквами (кроме применённых для свободных индексов). Приравнивание коэффициентов при  $E_k$  даёт

$$\chi^{ik} = \gamma^{ik} + \gamma^{in} L_{nm} \chi^{mk}. \quad (9)$$

Соотношению (9) можно придать более удобную форму, учитывая эквивалентность свёртки тензоров второго порядка матричному умножению, если ввести смешанный тензор локального поля

$$[(\mathbf{I} - \mathbf{L}\gamma)^{-1}]_{mn} = c_m^n, \quad (10)$$

превращающий (9) в

$$\chi^{ik} = \gamma^{im} c_m^k \quad (11)$$

Какой из индексов  $c_m^i$  является первым, какой вторым при матричной интерпретации, определяется позицией  $c_m^i$  в произведении, а транспонирование сводится к перенумерации индексов, так как  $\mathbf{L}$ ,  $\chi$ , и  $\gamma$  – симметричные тензоры (матрицы). Матричная форма соотношения (11) и других приведенных выше, отличаемая жирным шрифтом, имеет вид

$$\chi = \gamma(\mathbf{I} - \mathbf{L}\gamma)^{-1} = (\gamma^{-1} - \mathbf{L})^{-1} = (\mathbf{I} - \gamma\mathbf{L})^{-1} \gamma; \quad \chi = \mathbf{c}'\gamma = \gamma\mathbf{c}; \quad \mathbf{c}' = \mathbf{I} + \chi\mathbf{L}, \quad \mathbf{L}\mathbf{c}' = \mathbf{c}\mathbf{L}. \quad (12)$$

Т.к.  $(\mathbf{I} - \gamma\mathbf{L})^{-1}$  – транспонированная форма  $c_m^k$  (10), тензорная версия (12) аналогична (11):  $\chi^{ik} = c_m^i \gamma^{mk}$ . Однако здесь верхний индекс  $c_m^i$  – первый матричный индекс, а нижний – второй, тогда как в (11) – наоборот. В отличие от тензора Лоренца, определяемого только природой кристаллической решётки, тензор локального поля согласно (10) зависит (через ПЛ) от частоты внешнего поля, которую будем отмечать в (10) множителем  $p$  при  $\omega$  (опуская  $\omega$ ):  $c_m^k(1)$ . Соотношение микроскопического параметра  $\gamma$ , характеризующего отдельную молекулу, и макроскопической характеристики кристалла  $\chi$  (11), представленное, как произведение первого на параметр кристаллической решётки  $c_m^k(1)$ , дает пример зависимостей, которые предстоит установить и в нелинейном случае.

## II. 2. Нелинейный отклик (одномерный случай)

Соотношение между первой нелинейной ГП и нелинейной восприимчивостью (НВ), выведенное Бломбергенем с коллегами [12], содержит те же параметры, что присутствуют в формуле (11), и не требует введения новых характеристик решётки:  $\chi^{ijk} = c_m^i \gamma^{mnl} c_n^j c_l^k$ . Наша цель здесь – установить подобную связь в любом порядке нелинейности.

Предположение (6) о линейной зависимости индуцированного дипольного момента молекулы от действующего поля фактически является только первым приближением: квантовая механика ведёт к степенной зависимости, что влечёт за собой и степенную зависимость компонент вектора поляризации от внешнего поля. Каждая из них представляется тройным рядом по всем компонентам векторов действующего  $\mathbf{F}$  или внешнего  $\mathbf{E}$  поля. Чтобы не затемнять механизм возникновения связи НВ и ГП множеством необходимых индексов, рассмотрим сначала одномерный случай, который потом обобщим на реальную пространственную ситуацию.

$$P = \sum_{k=1} \gamma_{(k)} F^k, \quad P = \sum_{k=1} \chi_{(k)} E^k \quad (13)$$

Можно считать, что в этих формулах все координатные (тензорные) индексы временно опущены. Верхний индекс обретает свой изначальный смысл показателя степени, равный ему нижний при коэффициентах (в скобках) одновременно характеризует частоту ( $k\omega$ ) временного сомножителя и, в векторном случае – ранг тензоров ГП (НВ), который на 1 больше, чем  $k$ . (Прежние  $\gamma$  и  $\chi$  теперь следовало бы обозначать  $\gamma_{(1)}$  и  $\chi_{(1)}$ ).

Второе уравнение (13) является следствием первого, поскольку (7) остаётся справедливым и в нелинейном случае. Если (13) подставить в (7) появляется алгебраическое уравнение для  $F$ , которое Херст и Манн решали (ограничиваясь третьей степенью  $F$ ) с помощью некоторой приближённой процедуры после отделения линейной части [13], получив выражения для  $\chi_2$  и  $\chi_3$ . Более естественно действовать также, как в линейном случае, образуя, из (7) и (13) тождество относительно  $E$  (или  $F$ ), подобное (8), но нелинейное. Приравнявая в нём коэффициенты при одинаковых степенях  $E$ , сразу получаем связь НВ с ГП:

$$\sum_{k=1} \chi_{(k)} E^k = \sum_{k=1} \gamma_{(k)} (E + \mathbf{L} \sum_{q=1} \chi_{(q)} E^q)^k; \quad \sum_{k=1} \gamma_{(k)} F^k = \sum_{k=1} \chi_{(k)} (F - \mathbf{L} \sum_{q=1} \gamma_{(q)} F^q)^k \quad (14)$$

В первом порядке воспроизводим линейное уравнение (9)

$$\chi = \gamma + \gamma L\chi; \chi = (1 - \gamma L)^{-1} \gamma; \chi = \gamma c; 1 + L\chi = c. \quad (15)$$

С его учётом нелинейные уравнения приобретают вид

$$\sum_{k=2} L\chi_{(k)} E^k + L\chi E = \sum_{k=2} L\gamma_{(k)} E^k (1 + \sum_{q=1} L\chi_{(q+1)} E^q + L\chi)^k + L\gamma E + L\gamma \cdot L\chi E + L\gamma \sum_{k=2} L\chi_{(k)} E^k \quad (16)$$

Параметры  $\gamma$  и  $\chi$  благодаря (15) исключаются не только в линейном члене, но и во всех высших порядках после введения фактора локального поля  $c(k)$ .

$$\sum_{k=2} \chi_{(k)} E^k = \sum_{k=2} c(k) \gamma_{(k)} (c(1)E + L \sum_{q=2} \chi_{(q)} E^q)^k; c(k) \equiv c(k\omega). \quad (17)$$

Первый нелинейный случай, отвечающий  $k=2$ , ведёт к индуцированному дипольному моменту удвоенной частоты. В общем случае первый член справа в (17) описывает то же действие, которое производит в  $k^{\text{ом}}$  порядке внешнее поле частоты  $\omega$  на свободную молекулу: внутренние процессы в ней добавляют  $(k-1)\omega$  к его частоте. Однако в кристалле этим оно не исчерпывается. Другие молекулы, подверженные эффектам всех низших порядков, порождают поля частот  $2\omega, 3\omega, \dots, (k-1)\omega$ , которые бороздят кристалл и вместе с внешним полем воздействуют на данную молекулу. Этот механизм влияния нелинейно-индуцированных полей, содержащийся в соотношении (17), препятствует прямому расчёту т.н. каскадных членов НВ.

Выделение эффектов  $k^{\text{оро}}$  порядка в уравнении (17), которое назовём нелинейным уравнением Лоренца, даёт

$$\chi_{(k)} E^k = c(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} (c(1)E + \sum_{q=2}^{k-p+1} L\chi_{(q)} E^q)^p; B(k) = c(k)L. \quad (18)$$

Зависимость фактора локального поля  $c(k)$  от частоты (от  $k$ ), исчезающая в статическом случае, является дополнительной причиной дисперсии НВ, кроме дисперсии ГП. Фактически специфика решения (18) заключена не в самом  $c(k)$ , а в величине  $B(k)$ , которую будем называть связующим фактором (тензором). Решения (18) легко получать последовательно одно за другим до любого необходимого порядка:

$$\begin{aligned} \chi_{(2)} &= c(2)\gamma_{(2)}c^2(1); \chi_{(3)} = c(3)(\gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)})c^3(1); \\ \chi_{(4)} &= c(4)(\gamma_{(4)} + \gamma_{(2)}(B(2)\gamma_{(2)})^2 + 2\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(3)} + 4\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)})c^4(1); \\ \chi_{(5)} &= c(5)(\gamma_{(5)} + 2\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(4)} + 4\gamma_{(4)}B(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}B(3)\gamma_{(3)} + 4\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(3)} + \\ &6\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)} + 6\gamma_{(3)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + \\ &4\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 8\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)})c^5(1)... \end{aligned} \quad (19)$$

Такое расположение сомножителей  $B$  оказывается естественным в пространственном случае, где оно определяется однозначно. В статической ситуации существенны только ранги ГП в каждом члене, которыми он фиксируется, а степень  $B$  меньше на 1 числа сомножителей  $\gamma$ . При учёте частотной зависимости отдельные члены отвечают упомянутой картине возникновения нелинейных эффектов. Например, пятая гармоника появляется в результате смешивания удвоенной частоты с исходной, порождающего утроенную частоту, и дальнейшего смешивания утроенной частоты с двумя исходными. Этот процесс описывается членом, который при подробном обозначении ГП выглядит так:  $\gamma_{(3)}(-5\omega; 3\omega, \omega, \omega)B(3)\gamma_{(2)}(-3\omega; 2\omega, \omega)B(2)\gamma_{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ . Смешивание  $2\omega$  с  $3\omega$  также даёт  $5\omega$ , но описывается произведением  $\gamma_{(2)}(-5\omega; 3\omega, 2\omega)B(3)\gamma_{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)B(2)\gamma_{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  с  $\gamma$  тех же рангов. Оба члена присутствуют в (19), произведение величин  $B$  в них тоже одинаково, однако частотные зависимости  $\gamma_{(3)}$  и  $\gamma_{(2)}$  различны, что выясняется при использовании их полных обозначений. Прежде, чем вдаваться дальше в эти проблемы, завершим рассмотрение одномерного случая, учитывая необходимость полного обозначения каждой из  $\gamma$ , следующую из сказанного.

Рассмотренные примеры наталкивают на общую форму решения:  $L\chi_{(k)} = \xi_k (c(1))^k$  с новыми неизвестными  $\xi_k$  в качестве НВ. Продемонстрируем самовоспроизводимость этого предположения. Биномиальная и полиномиальная теоремы ведут последовательно к таким формам соотношения (18):

$$\chi_{(k)} E^k = c(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} \sum_{t=0}^p \binom{p}{t} (c(1)E)^t \left( \sum_{q=2}^{k-p+1} L\chi_{(q)} E^q \right)^{p-t}; \quad L\chi_{(k)} = \xi_k (c(1))^k; \quad (20)$$

$$\chi_{(k)} E^k = c(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} \sum_{t=0}^p \binom{p}{t} (c(1)E)^t \left( \sum_{u_{\{k-t|p-t\}}} \frac{(p-t)! (L\chi_{(2)})^{u_2} (L\chi_{(3)})^{u_3} \dots (L\chi_{(k-p+1)})^{u_{k-p+1}}}{u_2! u_3! \dots u_{k-p+1}!} \right) E^{k-t}$$

Чтобы получить справа ту же  $k^{\text{ю}}$  степень  $E$ , что и слева, и одновременно такую же степень  $c(1)$  при  $\xi_k$ , последнее суммирование должно проходить по таким значениям показателей степеней  $u_2, u_3, \dots, u_{k-p+1}$  величин  $L\chi_{(j)}$ , которые удовлетворяют двум условиям  $2u_2 + 3u_3 + \dots + (k-p+1)u_{k-p+1} = k-t$  и  $u_2 + u_3 + \dots + u_{k-p+1} = p-t$ . Для этого нужно не более, чем  $k-p+1$  ненулевых целых  $u_j$ . Первое условие обеспечивает появление множителя  $E^{k-t}$  в каждом члене суммы. Второе вытекает из полиномиальной теоремы. Разбиение целого  $p-t$  на  $k-p$  частей  $u_i$  с соблюдением постоянства и второй суммы обозначено, как  $u_{\{k-t|p-t\}}$ . В (20) оно указывает, что сумма берётся по разбиениям, где первое условие  $\sum_i u_i = k-t$  на  $u_i$  имеет значение  $k-t$ , а второе  $\sum_i u_i = p-t$  – значение  $p-t$ .

Наименьшая степень  $E$  в третьей сумме появляется, когда все  $u_i = 0$ , кроме  $u_2 = p-t$ . Это не противоречит второму условию, если  $2u_2 = k-t$ , откуда следует что минимальное значение  $t$  не может быть меньше  $2p-k$ , что уточняет нижний предел второй суммы по сравнению с биномиальной теоремой. Учитывая это, первое условие для  $u_i$  и  $L\chi_{(k)} = \xi_k (c(1))^k$ , замечаем, что множитель  $c(1)$  и  $E^k$  сокращаются, что даёт рекуррентную формулу для  $\xi_k$ .

$$\xi_k = B(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} \sum_{t=(0, 2p-k)}^p \binom{p}{t} \left( \sum_{u_{\{k-t|p-t\}}} \frac{(p-t)! \xi_2^{u_2} \xi_3^{u_3} \dots \xi_{k-p+1}^{u_{k-p+1}}}{u_2! u_3! \dots u_{k-p+1}!} \right); \quad \xi_k = B(k) (\gamma_{(k)} + \sum_{p=1}^{k-2} \gamma_{(k-p)} \sum_{t=1}^{(k-p)} \binom{k-p}{t} X_{p+t}^{(t)}), \quad (21)$$

где  $X_{p+t}^{(t)}$  обозначает сумму произведений степеней величин  $\xi_k$ , отличающуюся от циклового индикатора [26] отсутствием  $2^{u_2} 3^{u_3} \dots$  в знаменателе и названную [25] «степенным индикатором»:

$$X_{p+t}^{(t)} = \sum_{u_{\{p+t|t\}}} \frac{t! \xi_2^{u_2} \xi_3^{u_3} \dots \xi_{p+1}^{u_{p+1}}}{u_2! u_3! \dots u_{p+1}!} \quad (22)$$

Величины  $X_{p+t}^{(t)}$  подчиняются рекуррентной формуле и правилам свёртки, доказанным в [25].

$$X_j^{(t)} = \sum_{j=2(t-1)}^{p-2} \xi_{p-j} X_j^{(t-1)}, \quad X_j^{(m+n)} = \sum_{p=2m}^{j-2n} X_{j-p}^{(n)} X_p^{(m)}, \quad \sum_{j=2m}^{k-2n} j X_j^{(m)} X_{k-j}^{(n)} = mk X_k^{(m+n)} / (m+n),$$

$$\sum_{n=v}^N ((q-n)n)^{-1} \sum_{j=2(q-n)}^{k-2n} \binom{j}{q-n-\mu} \binom{k-j}{n-v} X_j^{(q-n)} X_{k-j}^{(n)} = \frac{\mu+v}{q\mu v} \binom{k}{N-v} X_k^{(q)}, \quad \sum_{u_{\{p+t|t\}}} \frac{t!}{u_2! u_3! \dots u_{p+1}!} = \binom{p-1}{t-1} \quad (23)$$

$$\sum_{n=v}^{m+n-\mu} (mn)^{-1} \sum_{j=2m}^{k-2n} \binom{j}{m-\mu} \binom{k-j}{n-v} \binom{j-m-1}{m-1} \binom{k-j-n-1}{n-1} = \frac{\mu+v}{(m+n)\mu v} \binom{k}{m+n-\mu-v} \binom{k-m-n-1}{m+n-1}$$

Свёртка с двойным суммированием родственна тождеству последней строки, также доказанному в [25]. Сумма полиномиальных коэффициентов в (22) и (23) отличается от их суммы  $(p+1)^t$  в разложении полинома в силу разных областей суммирования: первое условие, наложенное на  $u_i$  в (23), отсутствует в полиномиальной теореме.

После того, как система величин  $\xi_k$  построена, НВ получают простые выражения через  $\xi_{(k)}$  – промежуточные НВ (с индексом в скобках), отличающиеся множителем  $B(k)$ , где

$$\chi_{(k)} = c(k) \xi_{(k)} c^k(1), \quad \xi_k = B(k) \xi_{(k)}. \quad (24)$$

Сами «промежуточные» НВ  $\xi_{(k)}$  строятся только из ГП, разделённых связующими тензорами  $V(k)$ . Таким путём из (21) воспроизводим результаты прямого расчёта (19).

$$\begin{aligned}
 \xi_{(2)} &= \gamma_{(2)}; \quad \xi_{(3)} = \gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}\xi_2 = \gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}, \\
 \xi_{(4)} &= \gamma_{(4)} + 3\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)} + 4\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)} + \gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}, \\
 \xi_{(5)} &= \gamma_{(5)} + 4\gamma_{(4)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(4)} + 4\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)} + 6\gamma_{(3)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + \\
 &\quad 6\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 8\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + \\
 &\quad 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 4\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} \dots
 \end{aligned} \tag{25}$$

Существует заметное различие между статическим случаем, когда связывающий параметр (тензор)  $\mathbf{B}$  постоянен, и рассматриваемой ситуацией, когда он зависит от частоты, хотя на первый взгляд оно не кажется таким уж значительным. В статическом случае, вместо «промежуточных» НВ  $\xi_{(k)}$  и ГП  $\gamma_{(k)}$  удобно применять «модифицированные» НВ  $\underline{\chi}_k = \xi_k c^k$  и «модифицированные» ГП  $\underline{\gamma}_k = \gamma_{(k)} c^k$ . Подстановка этих величин в (21, 22) с учётом обоих ограничений на целые  $u_i$ , благодаря *постоянству* параметра локального поля  $c$ , ведёт к его (или  $\mathbf{B}$ , что то же) полному исключению из уравнений (21), приобретающих вид:

$$\underline{\chi}_k = \underline{\gamma}_{(k)} + \sum_{p=1}^{k-2} \underline{\gamma}_{(k-p)} \sum_{t=1}^{(k-p,p)} \binom{k-p}{t} \underline{\chi}_{\frac{t}{p+t}} \tag{26}$$

Подчёркнутый степенной индикатор  $\underline{\chi}$  строится из величин  $\underline{\gamma}_k$ . В отличие от аналогичного соотношения (21) для  $\xi_k$ , вследствие исключения  $c$ , решение данного рекуррентного уравнения можно найти в *явном виде*

$$\underline{\chi}_k = \sum_{t=1}^{k-1} \binom{k+t-1}{t-1} \underline{\gamma}_{\frac{t}{k+t-1}} \tag{27}$$

Здесь  $\underline{\gamma}$  – степенной индикатор для величин  $\underline{\gamma}_k$ . Однако техника [25], которая привела к данному решению, в случае (21) неприменима, и необходим другой подход.

### III. 3. Интерпретация формул в терминах графов корневых деревьев

Интерпретация формул для НВ становится более прозрачной при использовании терминологии теории графов корневых деревьев [26], как показано в [23]. Применение графов всё чаще встречается и в других нелинейных задачах мат.физики, в частности, в теории возмущений (см. например, работу [28] и ссылки в ней).

Величине  $\xi_k$  сопоставляем «лес» из корневых деревьев, характеризуемых целым числом  $k$ . Он состоит из  $k-1$ -ой «рощи». Корневое дерево образовано из ветвей и разветвлений. На диаграмме каждое разветвление представлено треугольником вершиной вниз, из которой исходит одна ветвь. Остальные идут вверх от основания треугольника (их число указываем внутри треугольника). Ветвей имеется два вида: ростки и «толстые ветви». Каждая толстая ветвь соединяет два разветвления. Росток одним концом уходит «в небо». Каждое дерево имеет единственный росток, принадлежащий низшему разветвлению и уходящий от вершины треугольника вниз, «в землю» – корень. Толщина корня равна  $k$  – общему числу ростков каждого дерева, которое одинаково для всех деревьев леса. Толщина ростка принимается 1 и не указывается на диаграмме; толщина толстой ветви  $t$  равна общему количеству ростков, которые несёт эта ветвь, включая и те ростки, которые несут все выросшие из неё ветви.

Каждая роща характеризуется своим номером  $n=1,2,\dots,k-1$ . Этот номер  $n$  определяет количество разветвлений на любом дереве, входящем в данную рощу. По условию не существует разветвлений с числом ветвей, меньшим 2, т.е в каждой точке ветвления зарождается хотя бы одна новая ветвь. Среди этих ветвей могут быть и ростки. Следовательно, числа ветвления пробегают значения  $2,3,\dots,m$ , где  $m$  – максимальное число ветвления в  $n$ -ой роще.

Каждое дерево  $n$ -ой рощи задаётся набором  $n$  чисел  $n_2, n_3, \dots$ , указывающих, сколько на дереве двойных, тройных, ...,  $m$ -кратных точек ветвления, и *расположением* этих точек. Т.о. общее число разветвлений со всеми возможными типами разветвления определяется числом  $n$ , т.е.  $n_2+n_3+\dots+n_m=n$ . Как бы ни были они расположены,  $n$  этих точек соединяют точно  $N=n-1$  «толстых» ветвей, которые выходят и заканчиваются на разветвлениях, поскольку последние соединяются только одной ветвью по определению дерева. Поэтому полное число всех ветвей  $f$ , толстых и ростков, фиксируется числами  $n$  и  $k$ :  $f=k+n-1=2n_2+3n_3+\dots$ , что налагает второе условие на числа точек ветвления на каждом дереве  $n$ -ой рощи. Значит, числа  $n_2, n_3, \dots$  реализуют разбиение  $f$ , полного числа ветвей дерева, на  $n$  частей (по числу разветвлений  $n$ ), а именно, из  $n_2$

точек выходят 2 ветви, из  $n_3$  выходит 3, ..., из  $n_m$  точек –  $m$  ветвей. Таким образом, числа ветвей дерева удовлетворяют тем же условиям, что индексы суммирования в формулах (21, 22),

$$n_2 + n_3 + \dots + n_m = n, \quad 2n_2 + 3n_3 + \dots + mn_m = f(=k+n-1) \quad (28)$$

откуда и проистекает возможность их «ботанической» интерпретации.

Максимальное число ветвления  $m$  в  $n$ -ой роще определяется из того, что, если на некотором дереве есть хотя бы одна точка с таким числом, то остальные  $n-1$  разветвлений при фиксированном  $f$  должны иметь минимальное, т.е. равное 2, число исходящих ветвей:  $m+2(n-1)=k+n-1$ . Отсюда  $m=k-n+1$ . Так как по определению  $m \geq 2$ , то  $k-1 \geq n$ , что объясняет, почему в лесу имеется только  $k-1$  роща.

Также легко находится число самых высоких, «мачтовых» деревьев в роще. Это – те деревья, в которых все точки ветвления расположены на одной вертикали – «стволе» дерева. В этом случае в каждом разветвлении зарождается только одна толстая ветвь, остальное уходит в ростки. Такие деревья будут отличаться друг от друга только порядком («высотой») различных разветвлений. Их число совпадает с количеством композиций числа  $k+n-1$  из  $n$  его возможных частей, не меньших 2.

Напомним, в композиции, в отличие от разбиения, учитывается *порядок* частей. Число композиций (различимых способов составления) числа  $k$  из  $n$  частей, когда размер каждой части не меньше  $p$ , обозначаемое  $[k/n]_p$ , устанавливается индукцией по  $n$  и оказывается равным  $(k-pn+n-1|n-1)$ , так  $[k+n-1|n]_2=(k-2|n-1)$ . Здесь использовано «сплющенное» обозначение (...|...) биномиального коэффициента (для типографского удобства), который у нас часто попадает в сплошной текст.

Поскольку в мачтовых деревьях каждое разветвление даёт начало только одной толстой ветви, оно порождает ростков на 1 меньше её максимальной «порождающей способности». Это не относится к последнему разветвлению, которое порождает только ростки. Значит, этажей в мачтовых деревьях будет  $n$ .

Однако в  $n$ -ой роще, кроме самых высоких  $n$ -этажных мачтовых деревьев, есть поросль меньших этажностей, вплоть до второй. Одноэтажным может быть только пенёк, когда все ветви есть ростки. Пень и составляет первую рощу и в других в таком виде уже не встречается. Поросль образуется за счёт пересадки любого разветвления мачтового дерева на место одного из ростков; при этом освобождается аналогичное место вверх. Однако пересадка «в землю» увеличила бы общее число ростков на 1 в противоречии с определением леса. Поэтому в данном построении и используются только *корневые* деревья.

Однозначное соответствие корневых деревьев на диаграмме отдельным членам выражений для  $\xi_{(k)}$  в формуле (25) продемонстрировано на Фиг. 1. Более того, эти диаграммы определяют не только порядок, ранг и последовательность связующих тензоров, но также и аргументы  $B(k)$  и  $\gamma$  (при полном обозначении последних), а именно толщины ветвей, идущих вверх, дают коэффициенты при  $\omega$  в аргументах  $\gamma$  после «;», а толщина ветви, идущей вниз, – отрицательный коэффициент при  $\omega$  до «;». Важно, что структура диаграмм *определяет* и *коэффициент* при соответствующем члене (25). Занумеровав линии, идущие вверх от каждого треугольника, подсчитаем, сколько различных нетождественных комбинаций номеров, (т.е. отличимых копий каждого дерева) имеется. Например, в 6 дереве при  $k=5$  на первом этаже толстая ветвь может быть на 1 и 2 месте, при этом на втором этаже толстая ветвь может занимать также и первое место, что ведёт к 6 различным комбинациям. В (25) коэффициент при шестом члене действительно 6. В то же время в 9 дереве росток на первом этаже может занимать не только 2, но и 1 и 3 места, что ведёт в (25) к коэффициенту 3, а последнее дерево при  $k=4$  не имеет различных перестановок номеров линий, что даёт единичный коэффициент в (25).

Таким образом, получаем рецепт, подобный таковым в любой диаграммной технике: вместо всех вычислений, приводящих к соотношениям типа (25), можно построить все допустимые (28) деревья, а по ним написать соответствующую формулу.

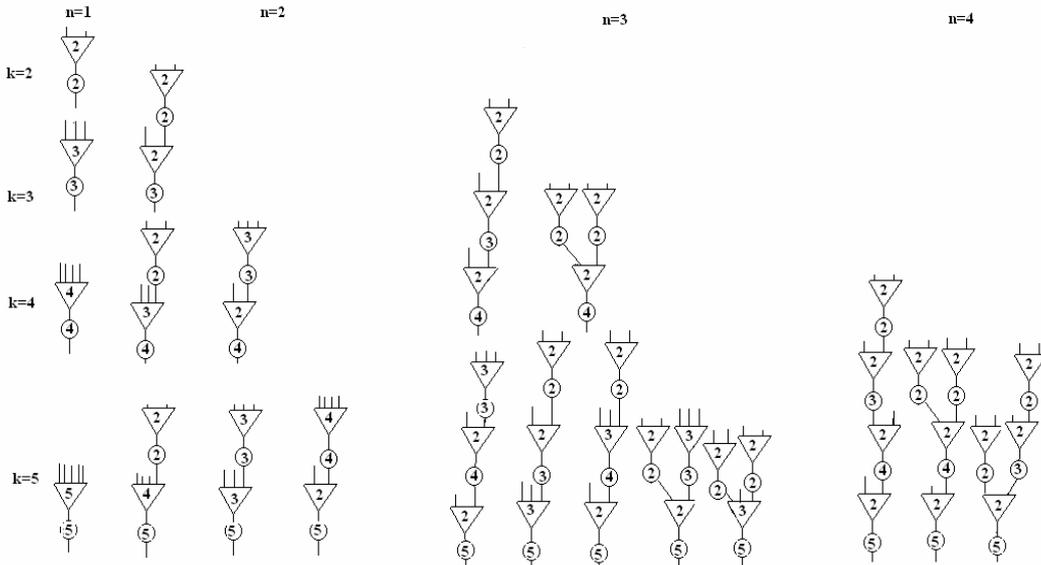
Теперь посмотрим, как выглядят эти правила в векторном случае, и покажем, что порядок связывающих тензоров  $B(k)$  в любом члене, позиции свободных тензорных индексов и т.п. в формуле для НВ определяются графом вполне однозначно. Ниже для него будет установлен перечень сопоставлений.

### II. 4. Нелинейный отклик (пространственный случай)

Все уравнения могут быть переписаны для общего нелинейного векторного случая, начиная с уравнения Лоренца (7) для действующего поля. Как ГП  $\gamma_{(k)}$ , так и НВ  $\chi_{(k)}$  становятся контравариантными симметричными в последних  $k$  индексах, поскольку они появляются в свёртках с прямой  $k$  степенью соответственно вектора действующего  $\mathbf{F}$  или внешнего  $\mathbf{E}$  поля; ещё один контравариантный (первый) свободный индекс отвечает вектору поляризации  $\mathbf{P}$ . Наряду с полным обозначением ГП и НВ мы сохраним использованное краткое, где нижний индекс в скобках теперь указывает число контравариантных индексов, в которых тензор симметричен.

$$P^i = \gamma^{i;pq\dots t} F_p F_q \dots F_t = \chi^{i;pq\dots t} E_p E_q \dots E_t; \quad \mathbf{P} = \gamma^{(k)} \mathbf{F}^k = \chi^{(k)} \mathbf{E}^k. \quad (29)$$

Как и в одномерном случае для установления связи НВ с ГП нужно приравнять коэффициенты при одинаковых степенях поля в пространственном аналоге соотношения (7), но теперь это будут мономы  $E_x^l E_y^m E_z^p$ . Произведение  $\gamma^{j;(k)} \mathbf{E}^k$ , как и  $\mathbf{E}^k$  состоит  $3^k$  членов, но  $\gamma^{j;(k)}$  с учётом симметрии  $\gamma$  в  $k$  индексах содержит только  $(k+2|2)=(k+2)(k+1)/2$  независимых компонент. Каждый моном появляется  $k!/(l!m!p!)$  раз, где  $l+m+p=k$ .



Фиг. 1. Роци корневых деревьев, отвечающие первым пяти НВ.

Произведение  $\gamma^{j;(k)} \mathbf{E}^k$ , как и  $\mathbf{E}^k$  состоит  $3^k$  членов, но  $\gamma^{j;(k)}$  с учётом симметрии  $\gamma$  в  $k$  индексах содержит только  $(k+2|2)=(k+2)(k+1)/2$  независимых компонент. Каждый моном появляется  $k!/(l!m!p!)$  раз, где  $l+m+p=k$ .

$$\gamma^{j;(k)} \mathbf{E}^k = \sum_{l+m+p=k} \frac{k!}{l!m!p!} \gamma^{j;l,m,p} E_x^l E_y^m E_z^p, \quad \gamma^{j;l,m,p} \equiv \gamma^{j;uv\dots w}, \quad \sum_{l+m+p=k} \frac{k!}{l!m!p!} = 3^k, \quad (30)$$

а коэффициенты  $\gamma^{j;l,m,p}$  – независимые компоненты ГП, определяемые тремя (а не  $k$ ) индексами, но с суммой  $k$ . Первый из них – число  $x$ -ов среди  $\gamma$ -индексов  $u, v, \dots, w$ , второй – число  $y$ -ов, третий – число  $z$ -ов. Тройка  $[l,m,p]$  является «расшифровкой» нумерации тензорных компонент  $\gamma$ , наподобие иных методов сокращённого описания многочисленных элементов ГП, вроде способа Фогта для первой ГП [11, стр.8]. Отделённый верхний индекс остаётся обычным контравариантным дипольным индексом. Если набор из  $(k+2)(k+1)/2$  возможных произведений  $E_x^l E_y^m E_z^p$  рассматривать как  $(k+2)(k+1)/2$ -вектор, а  $\gamma^{j;l,m,p}$  – как нумерованный ( $j$ ) вектор с такими же индексами, соотношение (30) можно интерпретировать, как их скалярное произведение.

После этих замечаний произведение тензорных свёрток (30) представимо в виде такой же свёртки. Приравнявая коэффициенты при одинаковых мономах в  $a_{\mu\nu}^{(i)} \mathbf{E}^i = b_{\mu}^{(j)} \mathbf{E}^j c_{\nu}^{(k)} \mathbf{E}^k$ , получим

$$\frac{i!}{l!m!n!} a_{\mu\nu}^{[l,m,n]} = \sum_{p+q+r=j} \frac{j!k!}{p!q!r!s!t!u!} b_{\mu}^{[p,q,r]} c_{\nu}^{[s,t,u]}; \quad l+m+n=i, \quad l=p+s, \quad m=q+t, \quad n=r+u \quad (31)$$

Здесь  $\mu, \nu$  – некоторые дополнительные координатные индексы (вроде  $j$ , встретившегося выше). Ранги  $i, j$  и  $k$  тензоров  $a, b$ , и  $c$  фиксированы и удовлетворяют условию  $i=j+k$ . Поэтому неотрицательные целые  $p, q$ , и  $r$ , а также  $s, t$ , и  $u$  подчинены условиям:  $p+q+r=j$ ,  $s+t+u=k$ ; суммирование происходит по всем разбиениям целого  $j$  на 3 неотрицательных слагаемых. Выбор  $p, q$ , и  $r$  фиксирует все остальные целые однозначно. Дополнительные индексы, такие, как  $\mu, \nu$  не влияют на результат.

Формула (31) обобщается на любое число перемножаемых свёрток. Будем использовать сокращённое обозначение полиномиального коэффициента, «одноэтажное», как и в случае биномиального аналога:  $(m||n) = m! / k_1! k_2! \dots k_n!$ , где  $n$  указывает только число факториалов в знаменателе (в этих обозначениях, например,  $(m||n) = (m||2)$ ). Теперь обобщение (31) на  $n$  свёрток выглядит так (при отсутствии дополнительных индексов):

$$(k||n)a^{[l,m,p]} = \sum_{(\dots)} (l||n)(m||n)(p||n)b^{[e,g,h]}c^{[q,r,t]} \dots d^{[v,w,y]}, \quad (32)$$

$$\begin{array}{cccc} e & q & \dots & v \\ g & r & \dots & w \\ h & t & \dots & y \\ \hline i & j & \dots & u \\ & & & k \end{array} \begin{array}{l} l \\ m \\ p \end{array}$$

Формула (30) выражает все независимые компоненты тензора, возникающего в свёртке с полем, которая равна произведению  $n$  свёрток тензоров  $b, c, \dots, d$  со степенями компонент того же поля, через независимые компоненты данных тензоров. Фиксированные ранги тензоров  $k, i, j, \dots, u$  определяют суммы целых троек в квадратных скобках, что иллюстрируется нижней строкой поясняющей суммирование таблицы (32). Аналогично суммы целых в трёх строках таблицы показаны вне матрицы и также фиксированы. Однако целые внутри таблицы этими условиями определяются неоднозначно, и суммирование в (32) проводится по всем возможным целым неотрицательным решениям:  $e, g, \dots, y$ . Эта Диофантова проблема эквивалентна нахождению всех возможных способов полного заполнения  $n$  ящиков ёмкостей  $i, j, \dots, u$  с фиксированной полной ёмкостью  $k$  шарами трёх разных цветов в количестве  $l, m$  and  $n$  соответственно. Полное число шаров также равно  $k$ , так что пустых мест в ящиках не остаётся.

Таким образом, при переходе к пространственному случаю, повсюду, где в одномерном случае встречалось произведение скаляров  $b_i, c_j, \dots, d_u$ , появляется операция (31) над произведением тензоров, которую можно назвать симметричным произведением и кратко обозначать точкой:  $a^{(i+j+\dots+u)} = b^{(i)} \cdot c^{(j)} \cdot \dots \cdot d^{(u)}$ . Она коммутативна, как и произведение скаляров, которое она заменяет в формулах одномерного случая (21, 25).

Все операции над индексами, не участвующими в свёртках, при этом не изменяются. Обобщение формул (25) сведётся к использованию тензорных обозначений (жирного шрифта) и расстановке точек, симметричных тензорных произведений, причём, если некоторый тензор большего ранга умножается на несколько тензоров меньшего, число точек отвечает количеству этих тензоров, и точки действуют, как в (32), т.е. «через голову» предыдущих сомножителей.

$$\xi^{(3)} = \gamma^{(3)} + 2\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)}, \quad (33)$$

$$\xi^{(4)} = \gamma^{(4)} + 3\gamma^{(3)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} + 2\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(3)\gamma^{(3)} + 4\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(3)\gamma^{(2)} + \gamma^{(2)} : \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} \dots$$

Например, в последнем члене  $\xi^{(4)}$  второй полевой контравариантный индекс первой  $\gamma^{(2)}$  достигает второго  $\mathbf{B}(2)$  и сворачивается с его первым индексом, тогда как в четвёртом слагаемом с  $\mathbf{B}(3)$  сворачивается индекс второй  $\gamma^{(2)}$ , а в первой  $\gamma^{(2)}$  один контравариантный индекс остаётся свободным.

## II. 5. Общая связь между НВ и ГП

Записанные формулы типа (33) по существу являются промежуточными: их необходимо переписать для НВ с указанием всех необходимых индексов. Правила (32) симметричны в индексах. Тогда после возвращения к исходным величинам, если явно не выделять независимые компоненты, все  $\xi^{(k)}$ -элементы будут представлены, как симметричные произведения исходных тензоров, которые были свёрнуты со степенями поля. Поэтому тот же результат может быть получен прямой симметризацией исходного произведения тензоров по всем индексам:

$$a^{\alpha \dots \zeta} = \hat{S}_{\alpha \dots \zeta} (b^{\alpha \dots \beta} c^{\gamma \dots \delta} \dots d^{\zeta \dots \zeta}). \quad (34)$$

В результате НВ приобретает вид

$$\chi^{i;\alpha\dots\zeta} = c_j^i(k) \xi^{j;\sigma\dots\rho} c_\sigma^\alpha(1) \dots c_\rho^\zeta(1); \mathbf{B}_{ij}(k) = c_i^m(k) L_{mj} = [(\mathbf{L}^{-1} - \gamma(k\omega))^{-1}]_{ij}. \quad (35)$$

Число и смысл контравариантных индексов  $\xi^{(k)}$  – тот же, что и индексов  $\chi^{(k)}$  в (29); аргументы  $c(1)$  и  $\mathbf{B}(k)$  – это целые коэффициенты при частоте; суммирование по немым индексам подразумеваются, как и ранее.

Например, в полных обозначениях  $\xi^{(3)}$  из (33) может быть представлена явно после вычисления всех  $3 \times 2$  матриц из (32) и дальнейшего суммирования, которое легко проделать в этом простом случае.

$$\begin{aligned} \xi^{i;xxx} &= \gamma^{i;xxx} + 2\gamma^{i;xm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xx}, \quad \xi^{i;xy} = \gamma^{i;xy} + 2(2\gamma^{i;xm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xy} + \gamma^{i;ym} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xx}) / 3, \\ \xi^{i;xyz} &= \gamma^{i;xyz} + 2(\gamma^{i;xm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;yz} + \gamma^{i;ym} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xz} + \gamma^{i;zm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xy}) / 3 \end{aligned} \quad (36)$$

После учёта остальных компонент возникает три формулы первого типа, 6 – второго, в дополнение к последней, десятой, а всего 30 формул для трёх значений дипольного индекса, как и требуется для  $\xi^{(3)}$ . После возвращения к стандартным тензорным обозначениям для всех 81 компонент нетрудно заметить, что численные коэффициенты в (36) – результат симметризации по полевым индексам, что позволяет записать совокупность соотношений (36) в тензорном виде при использовании операции симметризации, представив окончательный результат  $\chi^{(3)}$ , как

$$\xi^{i;\lambda\mu\nu} = \gamma^{i;\lambda\mu\nu} + 2\hat{S}_{\lambda\mu\nu} \gamma^{i;\lambda m} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;\mu\nu} \quad (37)$$

$$\chi^{i;\alpha\beta\zeta}(3) = c_j^i(3) (\gamma^{j;\sigma\rho\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) c_\tau^\zeta(1) + 2\hat{S}_{\sigma\rho\tau} \gamma^{j;\sigma m} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;\rho\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) c_\tau^\zeta(1)) \quad (38)$$

Поскольку ГП симметрична в полевых индексах, а симметризация – идемпотентная операция, когда действует на индексы ( $\sigma, \rho, \tau$ ), подлежащие в дальнейшем свёртке, возможно ввести «полномерный» тензор локального поля.

$$C_{\sigma\rho\tau}^{\alpha\beta\zeta} = \hat{S}_{\sigma\rho\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) c_\tau^\zeta(1) \quad (39)$$

В данном случае  $C$  – смешанный тензор шестого ранга, третья симметризованная степень исходного тензора локального поля. НВ  $\chi^{(3)}$  через него получает выражение

$$\chi^{i;\alpha\beta\zeta}(3) = c_j^i(3) (\gamma^{j;\sigma\rho\tau} + 2\gamma^{j;\sigma m} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;\rho\tau}) C_{\sigma\rho\tau}^{\alpha\beta\zeta}(1,1,1) \quad (40)$$

Аналогичные формулы имеют место и в общем случае. Почеркнём их существенные моменты.

$$\chi^{i;\alpha\beta\dots\zeta}(k) = c_j^i(k) \xi^{j;\sigma\dots\rho} C_{\sigma\rho\dots\tau}^{\alpha\beta\dots\zeta}(1,1,\dots,1), \quad C_{\sigma\rho\dots\tau}^{\alpha\beta\dots\zeta} = \hat{S}_{\sigma\rho\dots\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) \dots c_\tau^\zeta(1). \quad (41)$$

В формуле (33) можно «опустить все точки», иначе говоря, игнорировать Диофантову проблему, которая возникает при суммировании (32), если нет нужды пользоваться независимыми компонентами тензоров на всех стадиях расчёта. Значит, метод построения  $\xi^{(k)}$  может быть взят прямо из одномерного случая при замене скалярных операций соответствующими *стандартными* тензорными операциями.

Стоит, однако, заметить, что пространственная форма *общего* решения в статическом случае (27) представляется именно через *независимые* компоненты типа (32):

$$\chi_a^{[l,m,p]} = \sum_{n=1}^{k-1} \binom{k+n-1}{n-1} \Gamma_{k+n-1}^{(n)} / n, \quad l+m+p=k, \quad (42)$$

где  $\chi$  – модифицированная НВ с опущенным (с помощью  $L_{ai}$ ) дипольным индексом  $a$ , а в степенном индикаторе произведения модифицированных ГП вычисляются по (32),  $a$  – дипольный индекс первой из них, в остальных дипольные индексы свёрнуты с одним из контравариантных (полевых) индексов предшествующей ГП [25].

Симметризация по  $k$  полевым индексам тензора  $\xi^{(k)}$  и одинаковым с ними индексам произведения тензоров локального поля – существенная часть построения формул для НВ, содержащих каскадные члены. Попытки [14] исправить выражение  $\chi^{(3)}$  [13] симметризацией его по *частотам* внешнего поля (когда они неодинаковы), а не по полевым индексам, не могут достичь цели.

Графический метод корневых деревьев особенно адекватен именно в векторном случае. В тензорном аналоге (21) каждой  $\gamma_{(j)}$  сопоставляется разветвление с  $j$  исходящими ветвями и ветвью прикрепления, каждой ветви – связующий тензор  $\mathbf{B}(p\omega)$ . Её толщина  $p$  – его аргументу и аргументу  $\gamma$ , отвечающей данному разветвлению, после «;» в её полном обозначении, когда

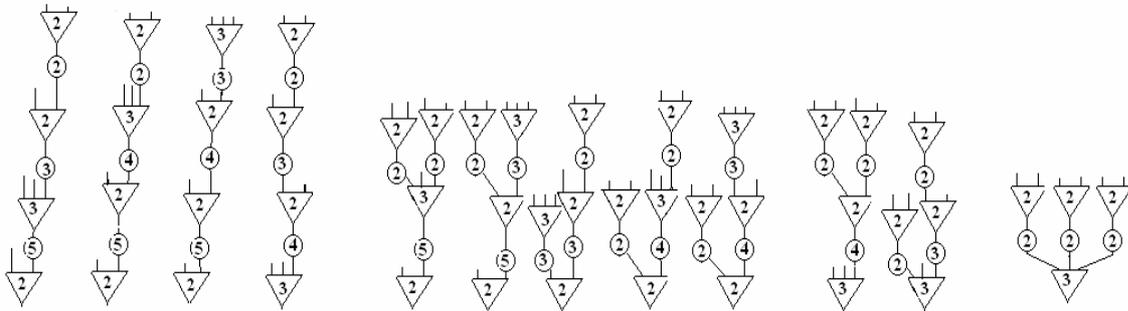
соответствующая ветвь идёт вверх. Когда ветвь идёт от вершины вниз,  $-p\omega$  есть аргумент  $\gamma$  перед «;». Теперь каждая точка сочленения треугольника разветвления с ветвями отвечает *паре индексов*, общих для ГП и связующего тензора  $\mathbf{V}$ , по которым проводится свёртка. Число внутри треугольника есть число полевых индексов  $\mu \dots \nu$  ГП  $\gamma^{\mu \dots \nu}$ . Эквивалентность всех точек сочленения следует в результате «исчезновения» их номеров после свёртки. Все точки на основании треугольника – индексы полевого типа, тогда как индекс вершины – дипольного.

Полное число ветвей на дереве  $n+k-1$ , но числа  $n$  и  $k$  определяют дерево неоднозначно. Построение деревьев начинается с поиска всех разбиений  $f=n+k-1$  на  $n$  частей, не меньших 2. В первых, среди них могут быть выделены самые высокие матчевые деревья, отвечающие произведениям ГП; множители в естественной последовательности соединяются  $\mathbf{V}$ -тензорами. Полное число матчевых деревьев в «лесу» ( $\xi^{(k)}$ ) очевидно –  $2^{k-2}$ , а в роце – число композиций:  $[fn]_2=(f+n-1-2n|n-1)=(k-2|n-1)$ . Эти числа согласуются, т.к. сумма матчевых деревьев по всем роцам от  $n=1$  до  $n=k-1$  есть  $2^{k-2}$ . Остальные деревья получаются из матчевых последовательной «пересадкой» разветвлений сверху вниз и отбрасыванием возникающих повторений одинаковых деревьев. Этот процесс останавливается, когда все «двухэтажные» деревья построены. Затем находятся коэффициенты подсчётом неэквивалентных комбинаций ветвей и ростков, как было описано. Эффективный способ проверки – вычисление суммы всех коэффициентов, которая, очевидно, такова же, как в статическом случае [25]:

$$\sigma_k^{(n)} = (f | n-1)(k-2 | n-1) / n. \tag{43}$$

Несколько замечаний о доказательстве общего случая. Направленность ростков «в небо» соответствует свободным полевым индексам  $\xi^{(k)}$ , а их единичная толщина отвечает коэффициенту 1 при частоте падающего света в аргументе каждого последующего тензора локального поля. Толщина корня – аргумент  $\xi^{(k)}$ , отвечающий частоте генерируемой гармоники. Эти правила можно проследить на Фиг. 1 и 2 при сравнении с формулами (33). Они могут быть доказаны в общем случае [23]. При этом учитывается, что каждое произведение в степенном индикаторе содержит  $m$  множителей  $\zeta_f$ , любой из которых состоит из роц с деревьями, несущими по 1 корню, а все вместе  $t$  множителей  $\zeta_f$  несут  $t$  корней и  $k+m-j$  ростков. Все эти деревья, присоединяясь к корню  $\zeta_k$  через  $\gamma_{(j)}$ , имея свои корни в качестве своих низших толстых ветвей и занимая  $m$  гнёзд на верхнем основании треугольника, изображающего  $\gamma_{(j)}$ , из общего их числа  $j$ .

Таким образом, у  $\gamma_{(j)}$  остаётся  $j-m$  ростков. Ростки могут быть выделены среди  $j$  её ветвей  $(j|m)$  способами, если все привитые деревья одинаковы, и в  $m!$  раз больше, если все они различны, и всего  $j!/(j-m)!(m_1)!(m_2)!\dots$  способами,  $m=m_1+m_2+\dots$ , если деревья состоят нескольких групп одинаковых экземпляров (ростки составляют отдельную группу). Этот множитель от каждой  $\gamma_{(j)}$  войдёт в коэффициент согласно (21). Его можно рассматривать, как количество возможных неэквивалентных распределений «привоя», из  $m$  ветвей, среди которых  $m_1, m_2, \dots$  одинаковых, по  $m$  выделенным гнёздам на «подвое»  $\gamma_{(j)}$ . Одновременно каждая отдельная привитая ветвь вносит свой коэффициент в той роце, откуда она пришла, как и толщины, держащихся на ней ветвей, включая толщину её самой (пня).



**Фиг. 2.** Роца, отвечающая пространственному случаю (отличаемому отсутствием корней) с  $k=6, n=4$ . Коэффициенты при соответствующих деревьях, начиная с левого: 12, 12, 8, 12, 6, 4, 4, 6, 4, 3, 12 и 1. Их сумма  $(9|3)(4|3)/4=84$ .

При такой интерпретации коэффициенты при деревьях удобно толковать, как числа копий данного дерева, представленного только по одному экземпляру в каждой роце и не повторяю-

щегося больше ни в данной роше, ни в данном, ни в каком другом лесу. Поэтому каждое дерево, а значит, и каждая роша уникальна. Дальнейшие подробности см. в [23], где подтверждается, что в формулы (21, 22) ведут к графическим правилам построения НВ, использованным в приведенных частных случаях (Фиг. 1 и 2).

Подводя итог, скажем, что данный способ вычисления основных параметров, характеризующих нелинейные оптические и электрические свойства молекулярного или ионного кристалла – его НВ, требует в качестве исходных данных ГП всех молекул (ионов) его элементарной ячейки и тензор Лоренца кристаллической решётки. Этот способ заменяет громоздкие вычисления *графическим построением*, по которому строится *окончательная формула*. ГП могут быть вычислены методами квантовой механики молекул или рассматриваться, как параметры определяемые экспериментально для свободных молекул. Вычисление тензора Лоренца – вторая задача феноменологической теории, которая рассматривается в следующей главе.

### III. Электростатические суммы в ионных и молекулярных кристаллах

Тензор Лоренца  $L_{ij}$  является одним из наиболее существенных параметров кристалла, целиком определяемым структурой его решётки Браве. Отличительной чертой  $L_{ij}$ , например, по сравнению с потенциалом Маделунга является его безразмерность. Другой особенностью тензора Лоренца является абсолютная сходимость определяющих его рядов, в то время как для потенциала она только условная. Тем не менее обе проблемы наиболее целесообразно рассматривать совместно, не только потому, что такой подход традиционен, но и потому что он позволяет определить обе величины согласовано.

Реально используются два метода вычисления электростатических сумм по кристаллической решётке: метод Эвальда [29] и метод представления явных формул, не содержащих подгоночных параметров, для сумм подобных рядов. Второй метод будем называть методом Борна-Маделунга, так как они использовали его в своих пионерских работах [30, 31].

#### III.1. О разных подходах к электростатике идеальных кристаллов

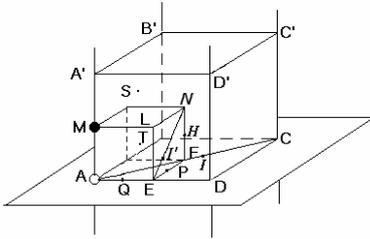
Конкуренция этих методов, начавшаяся в двадцатых годах прошлого века, демонстрирует пример плодотворности такого способа развития на примере широко известной устоявшейся области современной физики такой, как электростатика кристаллов. Кроме того, она даёт ряд иллюстраций «ослабленного правила Арнольда», характерного для нынешнего периода научных публикаций. Автору данной статьи приходилось оказываться «по разные стороны» действия этого правила: «с ненулевой долей вероятности опубликованный результат повторяет чей-то прежний», сформулированного А. В. Лузановым в данном выпуске [32].

Мы не будем подобно вдаваться в историю (список статей, относящихся к 6 традиционным кубическим решёткам имеется в [33]). Известный обзор более ранних работ принадлежит Шерману [34]. Ряд популярных изданий, например [35], создает впечатление, что доминирующим из двух является метод Эвальда, что видимо, обязано его доступному изложению в наиболее часто цитируемых монографиях по физике твёрдого тела [36], [37] (в последней дано наиболее ясное описание способа определения оптимальной константы, разделяющей в методе Эвальда суммирование в прямом и обратном пространствах). Тому же способствовало использование в квантовых расчётах оксидов [38, 39], фуллеридов [40] и др. в 90-х годах компьютерных программ, в которые включен метод Эвальда для любых решёток [41]. Обнародование программ, реализующих метод Эвальда для очередного кристалла, продолжается [42]. Интерес к совершенствованию математического аппарата этого метода также всё ещё существует [43-46].

Тем не менее компьютеры были применены впервые для вычисления маделунговских констант в рамках подхода Борна-Маделунга [47]. В то время как успех метода Эвальда в определённой степени зависит от удачного выбора упомянутого дополнительного параметра, метод Борна впервые обеспечил точность константы Маделунга для ряда кубических кристаллов с 15 верными знаками [48]. Однако некоторые авторы подвергали критике подход Борна-Маделунга, например, при вычислении постоянной Маделунга для  $CdI_2$  [49], тогда как другие [50] подчёркивали его достоинства при вычислении градиента поля (в сочетании в методом

Эвьена [51]), несмотря на обнаруженную необходимость введения поправочного члена для некоторых решёток [52].

Подход Борна-Маделунга основан на формуле для потенциала системы равных по величине точечных зарядов с чередующимися знаками, эквидистантно расположенных на прямой. Потенциал выражается через модифицированную функцию Бесселя (функцию МакДональда)  $K_0$ . При выводе используется интегральное представление  $K_0$  [53, стр.141; 54, ф-ла 3.714.1]. Возможно, потому что в статьях первопроходцев [30, 31], где подобная формула появилась, не было явной ссылки на математический первоисточник, формула не раз перевыводилась [33,55], иногда без упоминаний её первых применений [33,56]. Более того, авторы [57] проследили, что эта функция появилась при вычислении решёточных сумм ещё в 19 столетии, до работы Маделунга [30], в публикациях Аппеля по классической механике.



**Фиг. 3.** Характерные точки кубической решётки.

которая сразу вытекает из упомянутого выражения через три константы, как и ряд других подобных суперпозиций. Подобными идеями руководствовался Сакамото [48] в своих прецизионных вычислениях рядов  $K_0$  в формулах Борна для трёх решёток NaCl, CsCl и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Пользуясь его данными для постоянных Маделунга  $\alpha$ , определим константы  $a=(\alpha(\text{CsCl})-\alpha(\text{Cu}_2\text{O}))/3=-2.74136517454080$ ,  $b=(\alpha(\text{Cu}_2\text{O})-\alpha(\text{NaCl}))/3-\alpha(\text{CsCl})=0.21941443848361$ , and  $c=(\alpha(\text{NaCl})-\alpha(\text{CsCl}))/3=0.4865892266046$ , через которые выражаются аналогичные постоянные и безразмерные коэффициенты  $V$  при  $1/R$  для потенциалов характерных точек (Фиг. 3) других кубических решёток, представленные в Табл.1 [19], подтверждающие следующие суперпозиции решёток:

$$\begin{aligned} \alpha(\text{ZnS}) &= 2\alpha(\text{NaCl}) + 4\alpha(\text{CsCl}), & \alpha(\text{CaF}_2) &= 4\alpha(\text{CsCl}) + \alpha(\text{NaCl}), & \alpha(\text{C}_{60}\text{A}_3, fcc) &= \alpha(\text{NaCl}) + 4\alpha(\text{CsCl}), \\ \alpha(\text{C}_{60}\text{A}_3, bcc) &= 2\alpha(\text{Cu}_2\text{O}) - \alpha(\text{NaCl}) - 4\alpha(\text{CsCl}), & \alpha(\text{BaBiO}_3) &= 4\alpha(\text{Cu}_2\text{O}) - 8\alpha(\text{CsCl}). \\ \alpha(\text{K}_2\text{PtCl}_6) &= 8\alpha(\text{Cu}_2\text{O}) + 4\alpha(\text{NaCl}) - 16\alpha(\text{CsCl}). \end{aligned}$$

(44)

Численные данные таблицы хорошо согласуются с известными расчётами, в том числе с наиболее ранним расчётом Леннард-Джонса и Дента [60] такого сложного кристалла, как  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

Однако рассмотренная методика пригодна *только для кубических решёток*. Чтобы применить её к любым кристаллам, т.е. сделать метод Борна-Маделунга столь же универсальным, как метод Эвальда, выражения для потенциала системы эквидистантных альтернирующих зарядов на прямой *не достаточно*, так как оно не даёт возможность вычислить потенциал *произвольной* точки кристалла с *любой* элементарной ячейкой. Такая возможность обеспечивается формулой для потенциала эквидистантных точек, расположенных на *двух* параллельных прямых, причём на одной все заряды положительны, на второй – отрицательны. Таким образом, порознь потенциал каждой из прямых бесконечен, что создаёт определённые проблемы в получении выражения такого потенциала по сравнению со случаем альтернирующих зарядов. Это находит отражение в результирующей формуле, которая содержит, кроме функций МакДональда, логарифмические члены, характерные для потенциала прямой, несущей равномерно распределённый заряд. При суммировании по плоскому слою ячеек решётки вклад логарифмических членов удаётся вычислить явно.

**Таблица 1.** Параметры потенциала традиционных кубических решёток

Кристалл	$\alpha$ и V	Формула	Значение
CsCl	$\alpha=V(\text{Cl})$	$-(a+b+c)$	2.0353610945260
	$V(\text{E})=-V(\text{F})^{1,2}$	c	0.4865892266046
	V(H)		2.0000000000000
NaCl	$\alpha=$ $V(\text{Cl})=-V(\text{Na})$	$-a-b+2c$	3.4951291892664
Cu <sub>2</sub> O	$\alpha$	$-4a-b-c$	10.2594570330750
	V(O)	$(-5a+b-c)/2$	6.4765309289892
	V(Cu)	$3(a+b)/2$	- 3.7829261040858
	$V(\text{E})=V(\text{F})^2$	$-(a+3b)/2- c$	0.5549717029404
ZnS	$\alpha$	$-6(a+b)$	15.1317044163431
	$V(\text{S})=-V(\text{Zn})$	$-3(a+b)$	7.5658522081716
	$V(\text{T})=-V(\text{E})^3$	$-a-b-4c$	0.5755938296388
	V(Q)	2c	0.9731784532092
CaF <sub>2</sub>	$\alpha$	$-5(a+b)-2c$	11.6365752270768
	V(Ca)	$3(a+b)$	-7.5658522081716
	V(F)	$-2(a+b+c)$	4.0707230189052
	$V(\text{E})^2$	$a+b+4c$	-0.5755938296388
BaBiO <sub>3</sub>	$\alpha$	$-8(2a-b-c)$	49.5098721133584
	V(Ba)	$2(a-2b+c)$	-5.3872096498069
	V(Bi)	$2(2a-b-c)$	-12.3774680283396
	V(O)	$-2a+2c$	6.4559088022908
	$V(\text{F})^1$	$2b-2c$	-0.5343495762420
C <sub>60</sub> A <sub>3</sub> (BCC) <sup>4</sup>	$\alpha$	$-6a+6b$	17.7646776781465
	V(C <sub>60</sub> )	$-3a+3b$	8.8823388390732
	$V(\text{A}_E)=V(\text{A}_F)$	a-b	-2.9607796130244
C <sub>60</sub> A <sub>3</sub> (FCC)	$\alpha$	$-4(2a+2b-c)$	22.1219627948759
	V(C <sub>60</sub> )	$-2(2a+2b-c)$	11.0609813974379
	$V(\text{A}_E)=V(\text{A}_N)$	-6c	-2.9195353596275
	V(A <sub>T</sub> )	$2(a+b+c)$	-4.0707230189052
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	$\alpha$	$4(-5a+b+4c)$	63.4903888704239
	V(K)	$2(a-2b+c)$	-5.3872096498069
	V(Pt)	$6(a-c)$	-19.3677264068723
	V(Cl)	$-2(a-c)$	6.4559088022908

<sup>1</sup>Буквы отвечают обозначениям на Фиг.3. <sup>2</sup>Октогональные вакансии.

<sup>3</sup>Тетрагональные вакансии. <sup>4</sup>A-одновалентный анион.

Подобная техника дала возможность распространить метод Борна-Маделунга на произвольные бесконечные периодические решётки, т.е. сделать его конкурентноспособным методу Эвальда [19] во всей области применения последнего. Более того, метод Борна-Маделунга так же легко применим к *конечным слоям* произвольной толщины, как и к бесконечному кристаллу, в отличие от метода Эвальда, включающего переход к обратному пространству, затруднительный при конечной длине решётки.

Последнее создаёт не только возможность простого описания поверхностных эффектов для потенциала [19], тензора Лоренца, диэлектрической проницаемости и т.п. [20], плёнок Ленгмюра-Блодже и влияния субстрата на оптические свойства адсорбированных молекул [22], но и, что более важно, для физически естественного решения проблем, связанных с условной сходимостью кулоновских кристаллических сумм [19, 25]. При этом согласованная однозначность автоматически достигается для потенциальных, дипольных сумм и сумм для постоянных Маделунга и тензора Лоренца, благодаря введению физического экранирования [19].

Таким способом [25], например, установлено обращение в нуль трансверсальной компоненты тензора Лоренца в тетрагональной ячейке при отношении её сторон  $c/a=1.39880$  [22]. Точно такое же число было получено позже и в методе Эвальда [61] после введения экранирующих зарядов в каждой элементарной ячейке. Это побудило автора [61] написать: «Заметим, что не-

смотря на простоту структуры представленный график никогда прежде не обсуждался в литературе по двум причинам. Во-первых, ранее не было понятно, как с достаточной точностью рассчитывать прямое дипольное взаимодействие...», несмотря на то, что всё это было уже понято в рамках метода Борна-Маделунга на основе идеи экранирования [19], а расчёты дипольных взаимодействий, т.е. тензоров Лоренца уже проводились на этой основе для многих кристаллов [20]. Более того, сама константа уже была применена для приближённого отделения области батохромного влияния окружения молекулы в кристалле от гипсохромного на её поглощения [22, 62].

Для получения требуемой точности расчётов по методу Бора-Маделунга необходима только достаточная точность функции  $K_0$ , которая обеспечивается интерполяционными формулами, гарантирующими 6 её верных десятичных знаков [63], надобных для реальных применений. Компьютерная программа, упомянутая в [19, 20] реализует очерченный алгоритм метода Бора-Маделунга для констант Маделунга, геометрических факторов потенциала, тензора Лоренца, поверхностной диэлектрической восприимчивости. Таким образом, область её применимости шире, чем аналогичных программ метода Эвальда [41], а быстродействие на РС – на уровне имеющегося в нём калькулятора, хотя она и составлена на древней версии ФОРТРАН-RM. В ней исходными данными являются параметры произвольной косоугольной кристаллической ячейки, заряды входящих в неё ионов (или диполи), число и величины которых могут быть любыми (если их сумма не равна 0, вычисляются параметры поля, созданного заданными зарядами и противополоном в начале координат), расположение и число рассматриваемых слоёв и т.п.

Выше были приведены примеры постоянных Маделунга с числом верных знаков, более, чем вдвое превышающих реально необходимые для физических и химических применений. Необходимо сказать, что существует ряд фундаментальных работ по электростатике кристаллов [64-68], авторы которых подчёркивают отличие их подхода от метода Эвальда. Однако по большей части их результаты имеют цель демонстрации применений дзета-функций Римана и Эпштейна, теоретико-числовых методов, тождества Харди, специальных формул для отдельных констант Маделунга, особенно  $\alpha(\text{NaCl})$ , дающих 25-50 верных знаков, обнаруженных неожиданных числовых совпадений и других фактов математического характера. Их цели как бы обратны физической направленности метода Борна-Маделунга. Так в [66], на примере NaCl подчёркивается, что метод Эвьена может служить общим способом ускорения сходимости рядов Лейбница, в [68] – что вычисленная константа Маделунга имеет 60-50 верных знаков и т.п. Эти весьма интересные результаты, видимо, ещё ждут своего использования в физических приложениях.

Неожиданные числовые совпадения могут обнаруживаться и при обычной точности. Например, третья строка Табл.1 демонстрирует редкий случай, когда геометрический фактор потенциала является целым числом. В статье [55] мы натолкнулись на эквивалентный этому факт, выразив сумму аналогичных факторов для точек P и Q (Фиг.3) через несколько функций  $K_0$  с точностью  $10^{-5}$ . Как говорится, проницательный рецензент отметил, что это надо строго доказать, но статью пропустил и без доказательства. Спустя 8 лет это требование всё ещё оставалось невыполненным, как признано в [19], где последние 8 нулей третьей строки названы гипотетическими. Работы типа, рассмотренного в предыдущем абзаце, концентрируют внимание на подобных фактах, а данный казус является ещё и проявлением ослабленного правила Арнольда [32]: то что  $V(H)=2$  было обнаружено и доказано в статье [68], (формулы (1.11), (7.10)), опубликованной за 7 лет до [55].

Тем не менее программы и методы, обеспечивающие точность  $10^{-6}$ , достаточны для исследований многообразных физико-химических свойств молекулярных и ионных кристаллов, а их значимость определяется не столько их особо высокой точностью и быстродействием, сколько широтой области применения. Для метода Борна-Маделунга возможность охвата кристаллов с *любой* элементарной ячейкой была обеспечена формулой для потенциала двух разноимённо заряженных прямых, несущих эквидистантные точечные заряды. В виду важности этой формулы стоит остановиться на её происхождении. Подходящая формула приведена в популярном справочнике: 8.526.1 [54] со ссылкой на [69], в которой первоисточники упоминаются по их принадлежности к параграфам, а не к отдельным формулам. Анализ ссылок, относящихся к параграфу с формулой для  $K_0$  показывает, что во всех из них она отсутствует. Последняя ссылка дана на *неопубликованную* работу Оберхеттингера. Предположение, что формула содержа-

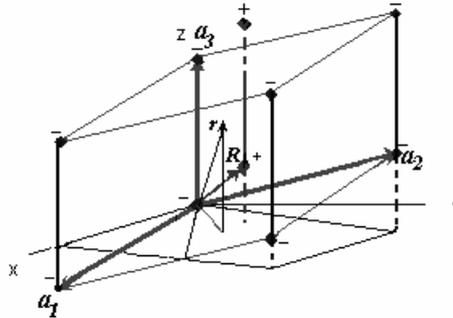
лась именно в ней, подтверждается порядком остальных ссылок, в целом следующих порядку формул, которые в них выводятся, а рассматриваемая формула, как и ссылка на Оберхеттингера являются последними. Заметим, что перевод [70] с предыдущего немецкого издания 1943 года данного параграфа вообще не содержит, тогда как в следующее издание перевода [71] данный параграф (3.13.3) включён в расширенном виде и содержит множество сходных формул для Бесселевых функций, в частности, для  $J_0$ , но соответствующей формулы для  $K_0$  в нём нет!

Как и работы [64-68], сказанное подчёркивает, что интересы теоретиков от физики и химии и чистых математиков в электростатике кристаллов заметно различаются. Поэтому в следующем разделе дан простой вывод (использующий сведения только стандартного курса [53]) всех формул, на которых основан данный подход к электростатике кристаллов и слоёв. На 1966 году, однако, история с  $K_0$  не кончается (за эти поиски происхождения важной формулы автор однажды поплатился: для рецензента из J.Phys.Cond. Matt. они послужили одним из мотивов отклонения статьи [20], их содержавшей).

Ближайшие формулы с  $K_0$  в преобразовании Фурье кулоновского потенциала периодической системы зарядов, содержатся в серии работ Сперба [72] и Лекнера [73]. Новое у этих авторов – попытка обобщить результат Маделунга на некулоновские потенциалы, что не относится к теме данной статьи. Для кулоновского же потенциала их формулы пригодны только для тетрагональной ячейки, и имеют весьма громоздкий вид, потому что авторы не используют условие нейтральности Эвьена (не обязательное для быстро убывающих потенциалов) и формулу Оберхеттингера, лежащие в основе метода «двух прямых», хотя в качестве основы своих выкладок они берут монографию тех же соавторов Магнуса и Оберхеттингера [74].

В заключение заметим, что электростатика кристаллов создавалась теми же людьми, чьи имена мы встречаем среди корифеев квантовой механики: Борна, Гипперт-Майер [1, 2, 31], Леннард-Джонса [60], Хунда [58], Хиллерааса [75], впервые вычислившего постоянную Маделунга для  $\text{SiO}_2$ , и других.

### III.2. Кулоновский (маделуновский) потенциал в кристаллическом слое



Фиг. 4. Заряды и точка наблюдения в косоугольной кристаллической и сопровождающей Декартовой системах координат.

Определяем потенциал в точке, заданной вектором  $\mathbf{r}(x,y,z)$ , созданный точечными отрицательными (единичными) зарядами, расположенными периодически с периодом  $a_3$  на прямой, расположенной вдоль вектора  $\mathbf{a}_3$ , лежащего на оси  $z$  сопровождающей Декартовой системы координат (Фиг. 4). Первый из зарядов находится в начале координат. Такие же заряды с расположены на параллельных прямых, начала которых задаются векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ . Положительные заряды тем же периодом  $a_3$  расположены на системе параллельных предыдущим прямых (из них показана на рисунке только первая, начало которой фиксировано вектором  $\mathbf{R}(X,Y,Z)$ ). Очевидно, что потенциал от пары прямых (нулевых) равен

$$U_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = e \sum_{l=-\infty}^{\infty} [(p^2 + (z - Z - l)^2)^{-1/2} - (\rho^2 + (z - l)^2)^{-1/2}] / a_3, \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad p = \sqrt{(x - X)^2 + (y - Y)^2}, \quad (45)$$

где все параметры длины заданы в единицах  $a_3$ ;  $\rho$  – цилиндрическая координата точки наблюдения,  $p$  – длина проекции вектора  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$  на плоскость  $z=0$ ,  $e$  – абсолютная величина элементарного заряда.

Потенциал (45) периодичен по  $z$  с периодом 1, и потому разлагается в ряд Фурье (вектор  $\mathbf{R}$  считается параметром). Кроме того, первый член – чётная функция  $z-Z$ , второй – от  $z$ . Откуда

$$U_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})a_3 / e = (b_0 - b'_0) / 2 + \sum_{k=1}^{\infty} (b_k \cos(2\pi k(z-Z)) - b'_k \cos(2\pi kz)), \quad (46)$$

$$b'_k = 2 \int_0^1 \sum_{l=-\infty}^{\infty} [(\rho^2 + (z-l)^2)^{-1/2} \cos(2\pi kz)] dz, \quad b_k = 2 \int_0^1 \sum_{l=-\infty}^{\infty} [(\rho^2 + (z-Z-l)^2)^{-1/2} \cos(2\pi k(z-Z))] dz.$$

После перестановки суммирования и интегрирования и замены в каждом из интегралов соответственно  $z-l$  и  $z-Z-l$  на  $z$  оба интеграла сводятся к одинаковым интегралам по всей оси  $z$ , различающимся только обозначением параметра:

$$b'_k = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi kz) / \sqrt{\rho^2 + z^2} dz = 4 \int_0^{\infty} \cos(2\pi kz) / \sqrt{\rho^2 + z^2} dz = 4 \int_0^{\infty} \cos(2\pi k \rho \operatorname{sh}(t)) dt = 4K_0(2\pi k \rho), \quad k = 1, 2, \dots \quad (47)$$

Подстановка  $z = \rho \operatorname{sh}(t)$  свела интеграл к функции Мак-Дональда  $K_0$  на основании её интегрального представления [53, стр. 141] или (Р.Г. 3.714.1). Отсюда видно, что нулевой коэффициент расходится, что естественно, так как сумма потенциалов от бесконечной системы (прямой) одноименных точечных зарядов бесконечна. Однако расходимость слабая, логарифмическая и устранимая. Учтём, что выражение для  $b_0$  не содержит косинуса, и свободный член определяется разностью одинаковых выражений с разными значениями единственного параметра

$$b_0 - b'_0 = -4 \left( \ln \left[ \frac{\sqrt{\rho^2 + z^2} - z}{\sqrt{\rho^2 + z^2} + z} \right] \right) \Big|_0^{\infty} = -4 \ln \left[ \frac{\sqrt{\rho^2 + z^2} + 1}{\sqrt{\rho^2 + z^2} - 1} \right] \Big|_0^{\infty} \quad (48)$$

$$+ 4 \ln p / \rho = -4 \ln p / \rho,$$

причём на верхнем пределе использовано *правило Лопиталья*. В итоге

$$U_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left[ 4 \sum_{k=1}^{\infty} (K_0(2\pi k \rho) \cos(2\pi k(z-Z)) - K_0(2\pi k \rho) \cos(2\pi kz)) - 2 \ln p + 2 \ln \rho \right] e / a_3. \quad (49)$$

Если в исходном выражении (45) положить  $p=0$  (и  $z-Z=0$ ), первый член бесконечен. Однако в таком случае после исключения в первой сумме (45) бесконечного члена самодействия (с  $l=0$ ) заряда в точке  $z$ , формула будет относиться к *особому случаю*, когда одна из прямых с положительными зарядами проходит через саму точку наблюдения  $(x, y, z)$ . Такой потенциал имеет конечное значение: коэффициенты ряда Фурье, кроме  $b_0$ , вычисляются по той же формуле (47), а в  $b_0$  логарифмическая расходимость устраняется после сложения с первой суммой и учёта определения постоянной Эйлера  $C$ :

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 2 \left( \int_1^{\infty} dz / z + C \right) = 2(\ln 2 + C + \int_2^{\infty} dz / z).$$

Тогда

$$\int_{1/2}^{\infty} dz / z = \int_0^{\infty} dz / (z + 1/2) = \int_{1/2}^2 dz / z + \int_2^{\infty} dz / z = 2 \ln 2 + \int_2^{\infty} dz / z; \quad \int_2^{\infty} dz / z = \int_0^{\infty} dz / (z + 1/2) - 2 \ln 2;$$

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 2(-\ln 2 + C + \int_0^{\infty} dz / (z + 1/2)). \quad 4 \ln((\rho^2 + z^2)^{1/2} - z) \Big|_0^{\infty} + 2 \sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 4 \ln((\rho^2 + z^2)^{1/2} - z) \Big|_0^{\infty}$$

$$+ 4(-\ln 2 + C + \ln(z + 1/2)) \Big|_0^{\infty} = 4 \left( \ln \left[ \frac{\rho(z + 1/2)}{(\rho^2 + z^2)^{1/2} + z} \right] \right) \Big|_0^{\infty} + C = 4(\ln(\rho/2) + C),$$

и нулевой член имеет вид  $b_0/2 = 2 \ln \rho - 2(\ln 2 - C)$ . В итоге мы возвращаемся к формуле (49) с заменой членов с  $p$  справа константой Оберхеттингера  $f = -2(\ln 2 - C) = -0.231863031$  (Р.Г.8.526), а слева – суммой  $\sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l|$ . При  $z-Z \neq 0$  с учётом предыдущей формулы сумма с  $p$  (45) сводится к

сходящемуся ряду, эквивалентному суммированию  $\sum 1/l^5$ :

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} 1/|z - Z - l| = \sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 1/|z - Z| + 2(z - Z)^2 \sum_{l=1}^{\infty} 1/(l^2 - (z - Z)^2) \quad \text{или} :$$

$$1/|z - Z| + 8(2 \ln 2 - 1)(z - Z)^2 + 2(z - Z)^2 (4(z - Z)^2 - 1) \sum_{l=1}^{\infty} 1/(l^2 - (z - Z)^2)(4l^2 - 1).$$

Начало координат  $n$ -ой ячейки согласно Фиг. 4 расположено в точке  $(na_1 \sin \theta, 0, na_1 \cos \theta)$ , а потенциал от  $n^{\text{ой}}$  стопки ячеек требует только замены в формуле (49)  $\rho^2, p^2$  и  $z$  на  $(x - na_1 \sin \theta)^2 + y^2, (x - X - na_1 \sin \theta)^2 + (y - Y)^2$  и  $\zeta_n = z - nh \operatorname{ctg} \theta$  соответственно. Тогда потенциал от всего слоя ячеек, примыкающих к плоскости  $y=0$ , равен

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n(x, y, z), \rho_n = \sqrt{(\chi - n)^2 + \phi^2}, p_n = \sqrt{(\xi - n)^2 + \eta^2}, h = \frac{a_1 \sin \theta}{a_3}, \chi = \frac{x}{h}, \phi = \frac{y}{h}, \xi = \frac{x - X}{h}, \eta = \frac{y - Y}{h}. \quad (50)$$

Здесь  $\theta$  – угол между вектором  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_3$  (осью  $z$ ), а вклад  $U_n(x, y, z)$  от  $n$ -ой ячейки, примыкающей к плоскости  $y=0$ , отличается от  $U_0(x, y, z)$  в (49) тем, что  $\rho$  и  $p$  должны быть заменены в  $U_n(x, y, z)$  на  $h\rho_n$  и  $hp_n$ , так как попутно была изменена размерность  $\rho \rightarrow h\rho_0$  и  $p \rightarrow hp_0$ .

Суммирование логарифмических членов (49) в обозначениях (50) сводится к вычислению суммы

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln[(x - X - na_1 \sin \theta)^2 + (y - Y)^2] / [(x - na_1 \sin \theta)^2 + y^2] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln \frac{(\xi - n)^2 + \eta^2}{(\chi - n)^2 + \phi}. \quad (51)$$

Формулы Эйлера для разложения синуса и гиперболического синуса в произведения, записанные в виде:

$$\frac{\sin(\pi\eta)}{\sin(\pi\xi)} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \frac{n - \eta}{n - \xi} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \left(1 + \frac{\xi - \eta}{n - \xi}\right), \quad \frac{\sin(\pi(\xi \mp \eta))}{\sin(\pi\xi)} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \left(1 \pm \frac{\eta}{n - \xi}\right), \quad \frac{\sin(\pi(\xi - \eta))\sin(\pi(\xi + \eta))}{\sin^2(\pi\xi)} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \left(1 - \frac{\eta^2}{(n - \xi)^2}\right),$$

позволяют вычислить сумму (51). В последней формуле числитель может быть записан и как  $\sin^2(\pi\xi) - \sin^2(\pi\eta)$ , а при знаке “+” перед дробью справа – как  $\sin^2(\pi\xi) + \text{sh}^2(\pi\eta)$ . Частный случай  $\chi=0$ ,  $\phi=0$ , как и выше, соответствует потенциалу в самой точке расположения отрицательного заряда, что требует исключения самодействия, т.е. члена с  $n=0$  в знаменателе:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln((\xi - n)^2 + \eta^2) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln n^2 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln(1 + \eta^2 / (n - \xi)^2) + \ln \xi^2 + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln(1 - \xi / n)^2 = \quad (52)$$

$$\ln[(\sin^2(\pi\xi) + \text{sh}^2(\pi\eta)) / \sin^2(\pi\xi)] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \ln(1 - \xi^2 / n^2) + \ln \xi^2 = \ln \frac{\sin^2(\pi\xi) + \text{sh}^2(\pi\eta)}{\pi^2}.$$

После аналогичного преобразования знаменателя окончательно имеем ( $\zeta_n = z - nhctg\theta$ ):

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = [4 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} (K_0(2\pi h k p_n) \cos(2\pi k(\zeta_n - Z)) - K_0(2\pi k h \rho_n) \cos(2\pi k \zeta_n)) - \ln \frac{\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)}{\text{ch}(2\pi\phi) - \cos(2\pi\chi)}] \frac{e}{a_3}. \quad (53)$$

Формула (53) даёт потенциал в точке  $\mathbf{r}$ , созданный бесконечным плоским слоем ячеек, примыкающих к плоскости  $y=0$ , в каждой из которых в точке  $\mathbf{R}$  расположен положительный заряд  $e$ , а такой же отрицательный заряд – в начале координат ячейки. Для численного расчёта выражение (53) остаётся наиболее удобным в виду быстрого убывания функции МакДональда и доступности её удобных аппроксимаций [63] (хотя можно было бы для функции МакДональда использовать интегральное представление через экспоненту, тогда суммирование по  $n$  дало бы сумму прогрессии, но интеграл бы остался). При точности  $10^{-6}$  от обоих бесконечных суммирований требуется менее 10 членов в обычных случаях. Все упоминаемые ниже числовые данные были получены таким способом.

Как и исходная формула (49), при подходящей интерпретации (53) может давать правильное значение потенциала в самой точке расположения заряда  $U(\mathbf{R}, \mathbf{R})$ . В случае (45) такая интерпретация означала отбрасывание самодействия ( $1/l$ ,  $l \rightarrow 0$ ) и сложение оставшейся бесконечной (первой) суммы с логарифмически расходящейся частью второй суммы, после чего (49) остаётся справедливой при  $p \rightarrow 0$  и замене всех членов с  $p$  константой  $f$ . В случае (53) согласно (50) никаких особенностей в членах с  $n \neq 0$  не возникает при  $\mathbf{r}=\mathbf{R}$ , и правило для  $U_0(\mathbf{R}, \mathbf{R})$  остаётся в силе. Очевидное обобщение (53) на  $N$  зарядов  $Q_i$  (в единицах  $e$ ) в ячейке принимает вид суммы однотипных членов, т.к. сумма логарифмов с одинаковыми знаменателями исчезает в силу нулевой суммы всех зарядов ячейки.

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = e \sum_{i=1}^N Q_i g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) / a_3, \quad E = e^2 \sum_{1 \leq q < l \leq N} Q_q Q_l g(\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_l) / a_3, \quad p_m = \sqrt{(\xi_l - n)^2 + \eta_l^2}, \quad \zeta_m = z - Z_l - h n c t g \theta,$$

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = 4 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} (K_0(2\pi h k p_m) \cos(2\pi k \zeta_m)) - \ln(\text{ch}(2\pi\eta_l) - \cos(2\pi\xi_l)), \quad \xi_l = (x - X_l) / h, \quad \eta_l = (y - Y_l) / h \quad (54)$$

Формула (54) позволяет рассматривать коэффициент при  $Q_i$ , как потенциал Маделунга в точке  $(x, y, z)$  монослоя, созданный точечным зарядом  $Q_i$ , находящимся в точке  $(X_i, Y_i, Z_i)$  той же ячейки. То, что он является суммой индивидуальных вкладов отдельных зарядов подсказывает по образцу обычной электростатики, что энергия есть сумма подобных парных вкладов. Величина  $g(\mathbf{r})$  в (54) играет точно такую же роль *межчастичного* (маделунговского) *взаимодейст-*

вия в ячейке, как кулоновский потенциал произвольной системы зарядов. При этом формула (54) учитывает кулоновский потенциал от зарядов  $Q_i$  всех *остальных* ячеек слоя автоматически! Межчастичный маделунговский потенциал не изменяется при замене  $r$  на  $-r$ , как и кулоновский, т.к. знаки  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  не влияют на величину  $g(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ .

Он, однако, существенно зависит от выбора ячейки: например, состав ячейки может измениться (элементарная ячейка содержит меньше ионов, чем кристаллографическая). Число членов в сумме будет иным, а постоянная Маделунга от выбора ячейки не зависит. Поэтому потенциал взаимодействия одних и тех же ионов в элементарной и кристаллографической ячейках будет разным. Скажем, для гранецентрированного кристалла NaCl согласно (54) безразмерный фактор потенциала ( $V$ ) на Cl в кристаллографической ячейке  $V(\text{Cl})=3[g(\text{A-E})-3g(\text{A-F})+g(\text{A-N})]a_3=3\cdot 2.741365-3\cdot 2.254776+2.035362=3.495129$  (A, F, N – точки на Фиг.3). Полученное значение есть геометрический фактор Маделунгова потенциала взаимодействия в элементарной ячейке, содержащей единственную пару атомов Na и Cl согласно (55). Кристаллографическая ячейка содержит 4 пары этих атомов, а элементарная, построенная на векторах, идущих в середины граней кристаллографической ячейки – одну, т.е.  $\check{g}(\text{A-N})=3.495129 \neq g(\text{A-N})=2.035362$ . Факторы Маделунгова потенциала взаимодействия  $g(\text{A-E})$ ,  $g(\text{A-F})$ ,  $g(\text{A-N})$  вычислены по формуле (55).

Можно определить с помощью  $g$  зависимость факторов Маделунгова потенциала от перераспределения зарядов ионов в ячейке. Например, в кристалле перовскита  $V(\text{Bi})=3Q_{\text{O}}g(\text{A-E})+Q_{\text{Ba}}g(\text{A-N})=3Q_{\text{O}}(g(\text{A-E})-g(\text{A-N}))-Q_{\text{Bi}}g(\text{A-N})=2.118Q_{\text{O}}-2.035Q_{\text{Bi}}$ , а также  $V(\text{O})=2Q_{\text{O}}g(\text{A-F})+Q_{\text{Ba}}g(\text{A-N})+Q_{\text{Bi}}g(\text{A-E})=-Q_{\text{O}}g(\text{A-F})+Q_{\text{Bi}}(g(\text{A-E})-g(\text{A-F}))=-2.255Q_{\text{O}}+0.487Q_{\text{Bi}}$ . Заряд на барии лишь обеспечивает нулевой баланс зарядов в ячейке. Такого рода линейные зависимости оказались полезными для объяснения появления дырки в зоне, отвечающей неподелённой паре кислорода в  $\text{BaBiO}_3$  при выяснении природы сверхпроводимости в этом допированном кристалле [83].

Аналогично, в кристалле  $\text{CaF}_2$  потенциал  $V(\text{Ca})=-3.783Q_{\text{Ca}}$ . Таким же образом установленная линейная зависимость разности потенциалов между двумя типами кислородных атомов в керамике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  от  $\delta$ , которая проходит через 0 при  $\delta=0.5$ , что *отвечает исчезновению сверхпроводимости* [19].

На Фиг.3 представлены два типа вакансий: октагональные и тетрагональные. Малые сферы, охватывающие октагональные вакансии, касаются 6 основных сфер, образующих решетку; будучи помещены в тетрагональные – 4. Отношения радиусов вакансий и основных сфер находится в той же области, что и отношения Ван-дер-Ваальсовских ионных радиусов различных ионов, и использования этих двух типов вакансий достаточно для объяснения структуры большинства ионных кристаллов. Однако, когда решётку образуют фуллереновые «шары», которые имеют к тому же высокую электроотрицательность, возможно использование тригональных вакансий, радиусы которых позволяют вместить в них анионы щелочных металлов [76]. В тригональных вакансиях малые шары касаются трёх основных шаров. Одна из таких вакансий, например, находится на прямой AN на  $1/3$  расстояния от A до N (Фиг.3). Электростатические параметры тригональных вакансий рассчитаны в [19] и использованы в [76-78], где описан процесс насыщения кристалла фуллерена ионами щелочных металлов и продемонстрировано, что переход в этом процессе от FCC-фазы к BCC-фазе и затем снова к FCC находится в согласии с зависимостью электростатической энергии фаз от степени насыщения металлом. Соответствующие кривые воспроизводят экспериментальные данные [79] вполне удовлетворительно.

Если производится *расчёт квантового состояния молекул кристалла*, в процессе которого надо найти в них электронное распределение, то необходимо учитывать влияние всех остальных молекул на содержимое данной ячейки кристалла. В силу трансляционной симметрии, в ячейках элементы электронного распределения повторяются. Значит, учёт кулоновских сил со стороны этих элементов может быть осуществлён, если заменить кулоновский потенциал, относящийся к двум элементам заряда ячейки, величиной  $g(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ . Поэтому расчёт всех молекул *одной* ячейки, расположенных, как в кристалле, при замене в уравнениях Хартри-Фока (Шредингера, или любого его приближённого варианта) всех кулоновских взаимодействий  $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}$  маделунговскими  $g(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ , в том числе и межэлектронных, определит состояния молекул в кристалле [80]. При этом подразумевается, что в молекулярном кристалле, по определению, отсут-

стует перекрывание волновых функций молекул из разных ячеек. Такая процедура проще пространственного способа расчёта молекулярного кристалла [81], когда отдельная его изолированная молекула сначала рассчитывается в поле зарядовых распределений таких же свободных молекул, расположенных, как в кристалле. Затем их зарядовые распределения заменяются найденными из проведенного расчёта, и процедура повторяется вплоть до самосогласования.

Возвращаясь к формулам (54, 55) упомянем, что в специальном случае, когда  $u_n=0$ , т.е. когда точка наблюдения находится на той же «вертикали», где расположен заряд  $Q$ , член потенциала с  $n=0$  может быть вычислен после исключения самодействия, как описано для аналогичного случая в формуле (49), когда точка наблюдения лежит на прямой, несущей заряды:

$$U_{i0} = (1/|z - Z_i| + 2(z - Z_i)^2 \sum_{k=1}^{\infty} ((k^2 - (z - Z_i)^2)^{-1} + 2(C - \ln 2) - 4K_0(2\pi k \rho) \cos(2\pi k z)) + 2 \ln \rho) e / a_3, \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (56)$$

Эта формула ещё раз подчёркивает, что выражение (54) не может быть прямолинейно интерпретировано, как потенциал, зависящий только от взаимного расположения заряда и точки наблюдения. Он также зависит от их расположения по отношению к осям элементарной ячейки.

Если имеется несколько подобных слоёв, примыкающих друг к другу, то вклад каждого вычисляется по (55) со сдвинутым началом координат относительно предыдущего слоя на вектор  $\mathbf{a}_2$ . Это значит, что в  $m$ -ом слое (считая исходный нулевым)  $x$ ,  $y$ , и  $z$  получают сдвиги

$$\Delta x = -ma_2 \tau_{12} / \sin \theta_{13}, \quad \Delta y = -ma_2 \sqrt{f} / \sin \theta_{13}, \quad \Delta z = -ma_2 \cos \theta_{23}, \quad \cos \alpha = \tau_{12} / \sin \theta_{13} \sin \theta_{23}, \quad (57)$$

$$\tau_{12} = \cos \theta_{12} - \cos \theta_{13} \cos \theta_{23}, \quad f = 1 - \cos^2 \theta_{12} - \cos^2 \theta_{13} - \cos^2 \theta_{23} + 2 \cos \theta_{12} \cos \theta_{13} \cos \theta_{23},$$

где для однообразия  $\theta$  обозначено через  $\theta_{13}$ ,  $\alpha$  – угол между проекцией вектора  $\mathbf{a}_2$  на плоскость  $(x,y)$  и осью  $x$ , объём ячейки  $v = a_1 a_2 a_3 \sqrt{f}$ , толщина её  $l = a_2 \sqrt{f} \sin \theta_{13}$ , а толщина всего слоя  $(m+1)a_2 \sqrt{f} \sin \theta_{13}$ .

### III.2. Экранированный потенциал

Каждый заряд вносит вклад в потенциал согласно формуле (54), в которой двойная сумма при больших расстояниях  $|y|$  от плоскостей зарядов исчезает в силу асимптотики функций МакДональда, а от каждого из логарифмов остаётся  $-2\pi e Q_l |y - Y_l| / a_1 a_3 \sin \theta$ , что есть потенциал от равномерно заряженной плоскости, проходящей через точку  $Y_l$  перпендикулярно оси  $y$ , с поверхностной плотностью заряда  $\sigma_l = e Q_l / S$  (знаменатель – площадь  $S = a_1 a_3 \sin \theta$  плоской ячейки в плоскости  $y=0$ ). Поэтому потенциал (53) проявляется и *вдали* от кристалла, как потенциал системы заряженных плоскостей. В частности, между гранями макроскопического слоя будет существовать электрическое напряжение порядка числа Авогадро.

Однако в силу нейтральности ячейки скачок потенциала  $4\pi e Q_l Y_l / S$ , вносимый каждой данной и парной ей кристаллической плоскостью с противоположным зарядом, проходящей через начало координат, может быть аннулирован *вне кристалла*. Можно проверить [19], что *снаружи* пары аналогичных плоскостей с плотностями  $\pm e Q_l Y_l / v$ , потенциал станет нулевым, если та из них, что с зарядом  $+e Q_l Y_l / v$ , расположена на расстоянии  $(l - Y_l) / 2$  слева от левой грани слоя, а та, что с  $-e Q_l Y_l / v$  – перед правой (тоже слева) на таком же расстоянии от неё. Внутри слоя при этом вместо лестнично-нарастающего потенциала возникнет пилообразный потенциал с минимумами (максимумами) на гранях и максимумами (минимумами) на положительных (отрицательных) зарядах.

Вся слоистая структура станет подобной плоскому конденсатору, в котором поле и кристалл сосредоточены между заряженными пластинами. Поскольку при присоединении новых слоёв экранирующие внутренние противоположно заряженные плоскости совпадают и компенсируются, остаётся только самая правая из них. Таким образом, каждый некомпенсированный в своей плоскости заряд ячейки для аннулирования макроскопического поля требует появления *только пары крайних плоскостей*, в совокупности формирующих в целом два нейтральные «покрытия», толщиной  $(Y_{\max} - Y_{\min}) / 2$ , состоящие из заряженных плоскостей, наподобие пластин конденсатора обрамляющих кристаллическую структуру. Поверхностная плотность зарядов в этих покрытиях равна  $\pm e / v \sum_l Q_l Y_l$ , а потенциал любой внутренней точки кристаллического слоя – *экранированный потенциал* – состоит из натурального потенциала, созданного точечными за-

рядами в ячейках, и потенциала покрытия. Он подобен «атомизированному» пилообразному потенциалу, а вне покрытия он равен нулю. В случае потенциала (54) требуется единственная пара экранирующих плоскостей с плотностями  $\pm eY/v$ , порождающая внутри слоя экранирующий потенциал  $V(y) = -4\pi eY(y - (l - Y)/2)/v$ . Нарастивание числа слоёв отодвигает «покрытия» в бесконечность, и при этом именно *экранированный* (а не *натуральный*) потенциал стремится к потенциалу бесконечного кристалла, ведущему к стандартным постоянным Маделунга.

Естественные грани кристаллов и их слоёв обычно параллельны нейтральным кристаллическим плоскостям, таким как (001) в NaCl или (110) в CsCl. В некоторых случаях, например, SiO<sub>2</sub> возможно выбрать ячейки так, чтоб хотя бы наружная грань была нейтральной. В остальных экранирующие «покрытия» могут образоваться за счёт нейтрализации внешними зарядами или за счёт деформации ячеек основного кристалла в реальном случае. Например, в случае слоя CsCl с гранями, параллельными граням стандартной ячейки, противоположные наружные плоскости слоя, состоящие из ионов Cs<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, должны быть покрыты заряжёнными плоскостями («пластинами») на расстоянии  $1/4$  постоянной решётки (а не  $1/2!$ ), состоящими соответственно из ионов Cl<sup>-</sup> и Cs<sup>+</sup> с вдвое пониженной поверхностной концентрацией. Эти «пластины» могут быть построены из стандартных плоскостей решётки пропуском каждого второго иона.

Ситуация в общем случае аналогична: «пластина» левого покрытия состоит из содержимого ещё одной, достроенной слева ячейки (кроме того, что есть на её левой грани) с половинными зарядами, сплюснутого вдвое и прижатого к крайне-левой ячейке кристалла. «Пластина», покрывающая правую грань кристалла имеет тот же состав и размер, но противоположные заряды, и прижата *справа* к *левой* грани *крайне-правой* ячейки кристалла. Примеры электростатических расчётов поверхностных потенциалов Маделунга имеются в [19].

Структура поверхностных слоёв ионных кристаллов является предметом и квантовых расчётов, при этом если грань слоя параллельна кристаллической плоскости, плоские ячейки которой не являются нейтральными необходимо вводить подходящее экранирование. Например, при расчёте свойств грани (110) SrTiO<sub>3</sub> (плоскость SrTiO не является нейтральной) с помощью доступных молекулярно-твёрдотельных компьютерных программ [82] авторы добиваются нейтральности, снижая заряд ячейки вдвое, но без сдвига оставшихся зарядов. Прямой расчёт электростатики слоя из 9 плоскостей рассмотренной в [82] структуры на основе (54, 55) показывает, что между наружными гранями такого слоя *существует напряжение* в 255V. Отметим, что расчёт [82] полученных положений поверхностных атомов квантово-химическими методами ведёт к их смещению в сторону позиций, указанных выше в рецепте экранировки.

Численные расчёты поверхностных параметров по (54) приводят полезному *заключению*, что в случае «обычных» поверхностей, таких как (001) NaCl, слой из 5 плоскостей достаточен, чтобы воспроизвести свойства двух ближних к поверхности плоскостей и бесконечного кристалла: в третьей плоскости геометрический фактор потенциала 3.49513 отличается от его значения в бесконечном кристалле (Табл. 1) на единицы шестого знака, тогда как для первой и второй плоскости он равен 3.36311 и 3.49668. Однако для поверхности (221) значение фактора для бесконечного кристалла получается только в 13<sup>ой</sup> плоскости из слоя в 25 плоскостей толщиной в 4 постоянных решётки. В последнем случае ионы на поверхностной плоскости распределены в 3 раза реже, чем на поверхности (001), а геометрический фактор потенциала на ней всего 1.97655, а на следующей он уже 2.46866.

### III. 3. Потенциал решётки диполей и тензор Лоренца

Появление текущей III главы, посвященной электростатике кристаллов, находит оправдание в данном разделе: здесь будет рассмотрен метод вычисления тензора Лоренца – основной величины, которая позволила связать во II главе нелинейные оптические свойства отдельной молекулы с аналогичными свойствами кристалла.

Если в ячейке имеется только одна пара зарядов, и заряды сближаются ( $R$  мало), и, если, кроме того, дипольный момент при этом остаётся постоянным, возникает решетка диполей  $D$ , расположенных в начале координат каждой ячейки. Тогда согласно (53), подразумевая исключение самодействия, имеем:

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}, 0) + \mathbf{R} \cdot \partial U(\mathbf{r}, 0) / \partial \mathbf{R} + 1/2 \mathbf{R}^2 \cdot \partial^2 U(\mathbf{r}, 0) / \partial \mathbf{R}^2 + \dots + 1/k! \mathbf{R}^k \cdot \partial^k U(\mathbf{r}, 0) / \partial \mathbf{R}^k + \dots \quad (58)$$

В (58)  $\partial^2 U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}^2$  – симметричный тензор (матрица) 3 порядка из вторых производных по координатам заряда, а  $\partial U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}$  – вектор (столбец), а общий член этого ряда Тейлора по трем переменным  $X,Y,Z$  представляет собой свёртку симметричного тензора  $k$ -ого порядка  $\partial^k U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}^k$  с прямой  $k$ -ой степенью (отмеченную точкой) вектора  $\mathbf{R}$ , подобную осуществляемой по правилам (31). Независимые компоненты тензора  $\partial^k U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}^k$ , которых имеется  $(k+2)(k+1)/2$ , можно нумеровать тремя индексами:  $\partial^{p+q+t} U(\mathbf{r},0)/\partial^p X \partial^q Y \partial^t Z$ . Тензор зависит от координат точки наблюдения, а из (53) следует, что,  $U(\mathbf{r},0)=0$ . Ряд (58) имеет сходство с некоторыми одномерными разложениями из работы [68].

Из сказанного следует, что дипольный потенциал в точке  $(x,y,z)$  равен

$$\begin{aligned} V_D(\mathbf{r}) &= \mathbf{D}\mathbf{G}(\mathbf{r}), \quad e\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \partial U / \partial \mathbf{R} \Big|_{\mathbf{R}=0}, \quad u_n = \sqrt{(\xi - n)^2 + \eta^2}, \quad \xi = x/h, \quad \eta = y/h, \quad \zeta_n = z - hn \operatorname{ctg} \theta, \\ S &= a_1 a_3 \sin \theta, \quad h = \frac{a_1 \sin \theta}{a_3}, \quad F_n = 8\pi \sum_{k=1}^{\infty} k K_1(2\pi k h u_n) \cos(2\pi k \zeta_n) / u_n, \quad F_{-n}(\xi, z) = F_n(-\xi, -z), \\ \Phi_n &= 8\pi \sum_{k=1}^{\infty} k K_0(2\pi k h u_n) \sin(2\pi k \zeta_n), \quad \Phi_{-n}(\xi, z) = -\Phi_n(-\xi, -z). \quad G_z = (\sum_{n=1}^{\infty} (\Phi_n + \Phi_{-n}) + \Phi_0) / a_3^2 \\ G_x &= (\sum_{n=1}^{\infty} ((\xi - n)F_n + (\xi + n)F_{-n}) + \xi F_0) / a_3^2 + 2\pi \sin(2\pi \xi) / (S(\operatorname{ch}(2\pi \eta) - \cos(2\pi \xi))), \\ G_y &= \eta (\sum_{n=1}^{\infty} (F_n + F_{-n}) + F_0) / a_3^2 + 2\pi \operatorname{sh}(2\pi \eta) / (S(\operatorname{ch}(2\pi \eta) - \cos(2\pi \xi))), \end{aligned} \tag{59}$$

Здесь использовано тождество для функций МакДональда:  $K_0' = -K_1$ . Экранирующая добавка  $-4\pi e Y(y-(l-Y)/2)/v$  не изменяет  $U(\mathbf{r},0)=0$ , но вызывает сдвиг компоненты  $G_y$  на  $-4\pi(y-l/2)/v$ .

Напряжённость поля диполей  $\mathbf{D}$  определяется вектором поляризации  $\mathbf{P}=\mathbf{D}/v$  через тензор Лоренца, компоненты которого получают выражение (60), если учесть, что  $K_0' = K_1/x + K_0$ . В формулах (59)  $F_n$  и  $\Phi_n$  – определённые в (58) функции от  $\xi, \eta, \zeta$ . Из них очевидно условие  $L_{xx} + L_{yy} + L_{zz} = 0$ , естественное для Лапласиана кулоновского потенциала. При переходе к экранированному потенциалу к  $L_{yy}$  добавляется  $4\pi$  в соответствии с упомянутым вкладом в  $G_y$ . Тогда Лапласиан  $L_{xx} + L_{yy} + L_{zz} = 4\pi$ , что характерно для тензора Лоренца. Это подчёркивает естественность использования экранирующего потенциала при определении и необходимость включения добавки  $4\pi$  в  $L_{yy}$  (60). При исключении этой добавки те же формулы дают компоненты тензора градиента электрического поля в кристалле.

Частный случай  $\xi=\eta=0$  имеет особенности: значения комбинаций гиперболических функций здесь получаются прямым дифференцированием выражения (53) и равны  $\pm 2\pi^2/3$  и  $0$  для  $L_{yy}, L_{xx}$  и  $L_{xy}$ , соответственно. Кроме того, в этом случае необходимо учесть вклад от первого члена  $U_{l0}$  (55). (Упомянутая программа составлена с учётом всех этих обстоятельств).

Вычислительные преимущества формул (59, 60) по сравнению с последними подходами к расчёту сходных величин в методе Эвальда [45] – простота и быстрая сходимость, проявились в упомянутой выше программе. Однако исторически методика расчёта дипольного взаимодействия в кристалле создавалась [83], совершенствовалась [84] и исправлялась [85] именно в рамках метода Эвальда и долгое время оставалась единственным средством подобных расчётов. Следующим этапом развития этого метода явилась техника «плоского» суммирования, развитая в [86], усовершенствованная в [87], в дальнейшем применявшаяся в [88, 89] и др. Для метода Эвальда переход к послойному суммированию, представляет некоторую трудность, так как это требует отказа от перехода к импульсному представлению в трёхмерном пространстве, которая была преодолена в упомянутых работах. Формулы (59, 60), играющие аналогичную роль в методе Борна-Маделунга, возникают естественно, так как аналитические выражения получаются только при плоском суммировании, а дальнейшее вычисление для объёмного кристалла осуществляется прямолинейно: накладыванием слоя на слой.

Приведенные ниже формулы (60) дают полное описание поля от бесконечной плоскости, в каждой ячейке которой расположен один диполь. Используемые ряды функций МакДональда сходятся очень быстро и реально сводятся всего к нескольким членам. В отличие от формул метода Эвальда, предназначенных для той же цели [45, 83], они не содержат подгоночных параметров и явно демонстрируют характерное для функций МакДональда экспоненциальное (а

не Гауссово) угасание поля по мере удаления от плоскости диполей [20]. Подобное поведение встречалось в расчётах [89], но не имело надлежащего объяснения.

Результаты для бесконечного кристалла получаются последовательным сложением (60) для отдельных плоскостей. При этом расчёты показывают, что в «обычных» случаях (как и для геометрического фактора потенциала) результаты для средней плоскости из 5 дают значения для бесконечного кристалла.

$$\begin{aligned}
 E_i &= L_{ij}P_j, \quad \mathbf{E} = -\text{grad}V_D, \quad L_{ij} = -v\partial G_i / \partial x_j, \quad w = v/a_3^3 = (a_1a_2/a_3^2)\sqrt{f}, \\
 L_{xx} &= w \sum_{n=-\infty}^{\infty} [(\xi - n)^2 (F_n + h\partial\Phi_n / \partial z) - \eta^2 F_n] / hu_n^2 + 4\pi^2 w(1 - \text{ch}(2\pi\eta)\cos(2\pi\xi)) / (h(\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)))^2, \\
 L_{yy} &= w \sum_{n=-\infty}^{\infty} [\eta^2 (F_n + h\partial\Phi_n / \partial z) - (\xi - n)^2 F_n] / hu_n^2 - 4\pi^2 w(1 - \text{ch}(2\pi\eta)\cos(2\pi\xi)) / (h(\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)))^2, \\
 L_{xy} &= w\eta \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\xi - n)(2F_n + h\partial\Phi_n / \partial z) / hu_n^2 + 4\pi^2 w\text{sh}(2\pi\eta)\sin(2\pi\xi) / (h(\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)))^2, \\
 L_{zz} &= -w \sum_{n=-\infty}^{\infty} \partial\Phi_n / \partial z, \quad L_{xz} = -w \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\xi - n)\partial F_n / \partial z, \quad L_{yz} = -w\eta \sum_{n=-\infty}^{\infty} \partial F_n / \partial z, \quad h\eta\partial F_n / \partial z = \partial\Phi_n / \partial\eta.
 \end{aligned} \tag{60}$$

### III. 4. Применения тензора Лоренца

#### III. 4. 1. Линейная восприимчивость

В случае нескольких ( $N$ ) диполей (молекул) в одной ячейке, все параметры приобретают как бы ещё одно измерение: вектор поляризации переходит в совокупность таких векторов, относящихся к каждой молекуле ячейки, и описывается  $3N$ -вектором  $\vec{\mathbf{P}}$ , три последовательные компоненты которого являются составляющими вектора поляризации отдельной молекулы. Аналогичен и  $3N$ -вектор  $\vec{\mathbf{F}}$  действующего поля. Соответственно тензор Лоренца  $\mathbf{L}$  становится симметричной  $3N \times 3N$  матрицей, каждый трехмерный блок которой относится к паре или к отдельной молекуле, так что элемент  $L_{xy(jk)}$  определяет  $x$ -компоненту поля, действующего на  $j$ -ую молекулу, порождаемую  $y$ -ой компонентой вектора поляризации  $k$ -ой молекулы, а уравнение Лоренца (7) приобретает вид.

$$\vec{\mathbf{F}} = \mathbf{j} \times \vec{\mathbf{E}} + \mathbf{L}\vec{\mathbf{P}}, \quad \vec{\mathbf{P}} = \mathbf{A}(\mathbf{j} \times \vec{\mathbf{E}} + \mathbf{L}\vec{\mathbf{P}}) \tag{61}$$

Здесь предполагается, что внешнее поле  $E$  в пределах ячейки постоянно, поэтому  $\mathbf{j}$  –  $N$ -вектор-столбец из 1,  $E$  – трёхмерный вектор внешнего поля, а  $\times$  означает прямое произведение.  $\mathbf{A}$  – квазидиагональная матрица из тензоров поляризуемости отдельных молекул ячейки. Очевидное тождество  $\mathbf{j} \times \vec{\mathbf{E}} = (\mathbf{j} \times \mathbf{I})\vec{\mathbf{E}}$  позволяет записать решение (61) относительно векторов поляризации всех молекул:

$$\vec{\mathbf{P}} = (\mathbf{j}' \times \mathbf{I})(\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1}(\mathbf{j} \times \mathbf{I})\vec{\mathbf{E}} = (\mathbf{j}' \times \mathbf{I})\mathbf{X}\vec{\mathbf{E}} = \chi\vec{\mathbf{E}}, \quad \mathbf{X} = (\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1}(\mathbf{j} \times \mathbf{I}), \quad \vec{\mathbf{P}} = \mathbf{X}\vec{\mathbf{E}}, \tag{62}$$

здесь матрица  $\mathbf{X}$ , состоит из  $3 \times 3$  блоков  $X_{(t)}$ , которые по определению можно считать «локальными восприимчивостями» молекул, а  $\mathbf{X}$  –  $3N \times 3$  – «трёхстолбцовой матрицей восприимчивостей». После необходимых сложений приходим к тензорам обычной восприимчивости и диэлектрической проницаемости:

$$\chi = (\mathbf{j}' \times \mathbf{I})\mathbf{X}, \quad \chi_{\mu\nu} = \sum_{t=1}^N X_{\mu\nu(t)}, \quad \varepsilon_{\mu\nu} = 1 + 4\pi\chi_{\mu\nu} \tag{63}$$

Данное решение является обобщением аналогичного решения (11, 12), которое послужило основой построений второй главы, на случай когда в ячейке находится более одного иона или молекулы. Заметим, что симметричность индукционного влияния разных молекул друг на друга является следствием симметричности матрицы Лоренца  $\mathbf{L}$ , вытекающей в конечном счёте из независимости компонент  $\mathbf{L}$  (60) от знака величин  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . В свою очередь это обеспечивает симметричность тензоров восприимчивости и диэлектрической проницаемости (63), хотя блоки тензора локальной восприимчивости  $X_{(t)}$ , которые являются суммой только части блоков сим-

метричной матрицы  $(\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1}$  несимметричны. Поскольку тензор восприимчивости кристалла  $\chi$  состоит из *всех* блоков этой матрицы и наряду с данным содержит и транспонированный, он симметричен в координатных индексах.

### III. 4. 2 Тензор Лоренца и градиент поля кубической решётки

При вычислении тензора Лоренца (60) речь идёт о двух точках: точке кристалла, где находится диполь (начало координат, если в ячейке один диполь) и точке наблюдения. Точки можно поменять ролями, поскольку, как говорилось формулы (60) симметричны относительно их координат. Опишем, как действуют формулы (60) в кубической ячейке (Фиг. 3). Вершины куба являются позициями ионов в FCC-случае, центр куба будет позицией иона в ВСС-случае или октагональной вакансией в FCC, центры рёбер и граней – октагональными вакансиями или позициями ионов в FCC, точки типа T и S – 8 тетрагональных вакансий FCC. Всего 16 точек имеется на Фиг.3, которые принадлежат данной ячейке; 120 пар из них ведут к 729 возможным элементам тензора Лоренца. Однако среди них – только 4 независимых для бесконечного кристалла. Вычисление их при 5 слоях (дальнейшее увеличение числа слоёв не меняет приводимых ниже знаков для среднего слоя, который можно считать, поэтому, отвечающим бесконечному кристаллу) даёт:  $4.1888=4\pi/3$ ,  $\lambda=8.5226$ ,  $\mu=10.6206$ ,  $\nu=-10.8522$ . Для каждой из точек тензор Лоренца диагонален:  $L_{ij}=4\pi/3\delta_{ij}$ , точнее, это – скаляр, что оправдывает давнее применение термина «фактор Лоренца» к некоторым кристаллам. Таков же и тензор «связывания» вершины и центра куба, а также тетрагональных вакансий друг с другом. Тензоры «связывания» вершины с центрами ребра и грани – также диагональны: первый содержит два значения  $\nu$ , второй – два  $\lambda$ , а третий элемент диагонали в каждом случае определяется из условия  $L_{xx}+L_{yy}+L_{zz}=4\pi$ . Лишь тензоры «связывания» вершины (как и центра) с тетрагональными позициями недиагональны: имея на диагонали  $4\pi/3$ , а вне диагонали  $\mu$ . Все остальные элементы тензора Лоренца отвечающие характерным точкам кубической ячейки определяются из кубической или трансляционной симметрии. Эти данные позволяют найти компоненты тензора градиента поля в точках Фиг. 3 (коэффициент при  $1/R^3$ ) в любом кубическом кристалле путём подходящего сложения тензоров. Только  $yy$  компонента градиента поля отличается от  $L_{yy}$  на  $4\pi$ . Рассмотрим для примера кристалл ВаТiО<sub>3</sub>. Компонента  $xx$  градиента на Ti состоит из вклада Ti<sup>+</sup>:  $4\cdot 4\pi/3$ , вклада трёх ионов O<sup>-</sup>:  $-2(4\pi-2\nu+\nu+\nu)$  и от Ва:  $4\pi/3$ , что в сумме даёт 0. Здесь второй член вклада от O учитывает  $x$ - $z$ -симметрию, коэффициенты – числа ионов в ячейке. Аналогично удостоверяемся, что все компоненты тензора градиента поля на Ti<sup>+</sup> и Ва<sup>+</sup> исчезают, однако  $xx$ - и  $zz$ -компоненты на O<sup>-</sup> равны  $4(4\pi-2\nu)-2(4\pi/3+2\lambda)+2(4\pi-2\lambda)=8(8\pi/3-\nu-\lambda)=85.6572$  и  $4\nu-2(4\pi/3+\lambda+4\pi-2\lambda)+2\lambda=4(\nu+\lambda-8\pi/3)=-42.8285$ . Анизотропия поляризации кислородных атомов существенна для сверхпроводящих свойств перовскита [90]. Таким же образом найдём, что в кристалле Cu<sub>2</sub>O все диагональные элементы тензора градиента поля равны 0, тогда как абсолютная величина всех недиагональных элементов для Cu<sup>+</sup> равна  $2\cdot 2\mu=42.48187$ , и т.д. Эти результаты находятся в полном согласии с прямым численным расчётом [91].

### III. 4. 3. Правило Клаузиуса-Моссотти

Приведенные в III. 4. 2 данные о тензоре Лоренца кубической ячейки демонстрируют, что часто матрица  $\mathbf{L}$  имеет структуру

$$\mathbf{L} = 4\pi/3\mathbf{J} \times \mathbf{I}, \quad (64)$$

диагональные и связывающие блоки матрицы Лоренца диагональны и состоят из  $4\pi/3$ . Здесь  $\mathbf{I}$  единичная матрица 3 порядка, а матрица  $\mathbf{J}$  порядка  $N$  состоит из 1,  $N$  - число ионов в ячейке. Тогда матрица нулевых ГП (5),  $\mathbf{A}=\mathbf{a} \times \mathbf{I}$ , где  $\mathbf{a}$  – диагональная  $N \times N$ -матрица ведёт к трехстолбцовой матрице восприимчивостей  $\mathbf{X}$

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1} (\mathbf{j} \times \mathbf{I}) = ((\mathbf{a} \times \mathbf{I})^{-1} - 4\pi/3\mathbf{J} \times \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{j} \times \mathbf{I}) = (\mathbf{a}^{-1} - 4\pi/3\mathbf{J})^{-1} \mathbf{j} \times \mathbf{I}. \quad (65)$$

Обращение выполняется с учётом свойств прямых произведений и формулы  $(\mathbf{D}-b\mathbf{J})^{-1}=\mathbf{D}^{-1}+[b/(1-\text{Tr}\mathbf{D}^{-1})] \mathbf{D}^{-1}\mathbf{J} \mathbf{D}^{-1}$ , где диагональная матрица  $\mathbf{D}$  не содержит нулей, а  $b$  – константа. Результат принимает следующую форму, где  $c_{[t]}$  – тензор локального поля  $t$ -го атома (10),  $a$  – нулевая ГП ячейки и  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость кристалла:

$$c_{[t]} = 1/(1 - 4a\pi/3), t = 1, 2, \dots, N; a = \sum_{t=1}^N a_{[t]}; \chi = \sum_{t=1}^N a_{[t]}c_{[t]} = a/(1 - 4a\pi/3); (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = 4\pi a/3. \quad (66)$$

Первая формула свидетельствует, что локальное поле однородно: не зависит от атома, подобно свойству диэлектрической сферы, помещённой в однородное внешнее поле и поляризуемой однородно. Это демонстрирует «самосогласованность» формулы Лоренца (7). Вторая – ведёт к аддитивности поляризуемостей, что вместе с последней формулой означает выполнение всех правил Клаузиуса-Моссотти, установленных для разряжённых газов. Формулы (66) переносят их на кристаллы, в которых выполняются условия (64). К таким относятся кубические ионные кристаллы типа CsCl, NaCl, CaF<sub>2</sub> и ZnS.

Однако перовскит BaTiO<sub>3</sub> и закись меди Cu<sub>2</sub>O к таким уже не принадлежат [20]. Всё же и для этих кристаллов можно решить громоздкие линейные уравнения (61) для вектора поляризации с рассмотренными в III. 4. 2 компонентами тензора Лоренца. Результат можно представить в виде формулы Клаузиуса-Моссотти для  $\varepsilon$  (66), правило аддитивности при этом выполняется, только если вместо поляризуемости кислорода использовать в первом случае

$$\tilde{a}_O = a_O \left( 1 + \frac{((4\pi/3 - \nu)a_{Bi} + (\lambda - 4\pi/3)(a_O - a_{Ba}))^2}{1 - 2a_O(3(4\pi/3 - \nu)^2 a_{Bi} + (\lambda - 4\pi/3)^2 (3a_{Ba} + a_O) - \lambda + 4\pi/3)} \right). \quad (67)$$

Во втором поправка должна быть определена иначе

$$\tilde{a}_O = \frac{a_O}{1 - 16a_O a_{Cu} \mu^2 / (1 - 2a_{Cu} (2\lambda - 4\pi))} \quad (68)$$

Эти формулы можно рассматривать в качестве некоторого объяснения успешности применения формулы Клаузиуса-Моссотти (*Clausius-Mossotti*) и правила аддитивности для извлечения эмпирических значений ионной поляризуемости из результатов измерений многих типов весьма сложных кристаллов, где эти правила, конечно, не действуют [92]. Поэтому рекомендуемые эмпирические значения разнятся с аналогичными данными из других источников [93], теоретических расчётов, особенно в случае кислорода. Гораздо более естественно было бы применять статистические способы обработки богатого экспериментального материала [92] в сочетании с решением подходящих уравнений (61), в частности, для ферроэлектрических кристаллов с установленной структурой. Результаты, подобные (67-68) для более сложных кристаллов: вюрцита, TiO<sub>2</sub> и численных расчётов диэлектрической проницаемости других соединений можно найти в [20].

Тем не менее эмпирические ионные поляризуемости активно используются в конструировании новых материалов для полупроводниковых устройств [94, 95]. Конструкторы MOSFET-транзисторов [95], получившие тонкие слои TiO<sub>2</sub>, обладающие диэлектрической проницаемостью ~3, опирались, как они пишут, на правило <<Cassius-Mosett>>. Это словосочетание наводит на размышления об уже затронутых выше обще-научных проблемах, приоритете, правиле Арнольда, о том, что мы должны знать о предшественниках, обеспечивших тот уровень науки, с которого мы имеем возможность и должны стартовать сегодня.

### III. 4.4. Поляризуемости молекул и показатель преломления

Расчёты дипольных взаимодействий в кристаллах сопряжённых углеводородов имеют относительно долгую историю, например [83, 84, 86, 87]. Если позиции молекул в ячейке и тензоры их поляризуемостей известны, уравнения (61-63) позволяют найти тензор восприимчивости кристалла и, следовательно, компоненты его показателя преломления. Эта область создаёт почву для применения данных феноменологических построений и старомодных  $\pi$ -электронных расчётов поляризуемостей, вместо которых здесь применены экспериментальные данные из работ [96, 97]. Таблица 2 даёт примеры таких расчётов. Исходными параметрами для них являются длины векторов элементарной ячейки и углы между ними [98] и направляющие косинусы осей координат молекулы L, M, N относительно осей x, y, z сопровождающей декартовой системы координат (Фиг.4). Для второй молекулы в ячейке они определяются на основе кристаллической симметрии. Ненулевые компоненты тензоров Лоренца, восприимчивости и

**Таблица 2.** Показатели преломления кристаллов сопряжённых углеводородов

Величина	Направляющие косинусы			Комп. <sup>a</sup>	XX	YY	ZZ	XZ
Нафталин (1.95, 1.73, 1.52)								
Для оси L	0.8741	-0.210	-0.438	L <sub>11</sub>	2.3360	7.8733	2.3571	0.2404
Для оси M	0.3704	0.8718	0.3207	L <sub>12</sub>	-3.444	4.1078	11.9027	-0.227
Для оси N	0.3143	-0.443	0.8399	$\chi$	0.1220	0.1825	0.1613	-0.051
Главные значения $\alpha$ -тензора	20.2	18.8	10.7	$n_i$ ) <sup>b</sup>	1.9466	1.7828	1.4626	[94]
	24.6	18.2	9.6		1.8907	1.8705	1.4486	[95]
	24.1	16.9	10.		1.8632	1.8147	1.4454	Выч.
Антрацен (2.35, 1.82, 1.56)								
Для оси L	0.8593	-0.1248	-0.4960	L <sub>11</sub>	0.3300	10.314	1.9222	0.2036
Для оси M	0.3162	0.8919	0.3234	L <sub>12</sub>	-7.4828	4.4460	15.6032	-0.1980
Для оси N	0.4020	-0.4347	0.8059	$\chi$	0.1066	0.3709	0.3917	-0.0942
Главные значения $\alpha$	35.2	25.6	15.2	$n_i$ ) <sup>b</sup>	2.5055	2.3793	1.4087	[94]
	40.2	25.7	11.9		2.3481	2.2826	1.3843	[95]
Фенантрен (2.00, 1.75, 1.55)								
Для оси L	0.9633	-0.0856	0.2546	L <sub>11</sub>	0.2984	10.304	1.9640	-0.1420
Для оси M	-0.1945	-0.8761	0.4411	L <sub>12</sub>	-7.9863	4.6810	15.8717	0.1374
Для оси N	0.1853	-0.4744	-0.8606	$\chi$	0.1032	0.2513	0.1986	0.0395
Главные значения $\alpha$	35.5	26.6	13.8	$n_i$ ) <sup>b</sup>	2.2561	1.9353	1.4425	[95]
	40.3	23.9	14.		2.0392	1.9167	1.4554	Выч.

<sup>a</sup> В сопровождающей системе координат. <sup>b</sup> Главные значения показателя преломления, вычисленные для  $\alpha$  из работ, упомянутых в последнем столбце, или вычисленные в пи-приближении.

показателя являются выходными данными расчёта. Последние можно сравнить с соответствующими измеренными величинами [96, 97], приведенными после названия молекулы в Табл. 2. Промежуточные параметры находятся в согласии с другими доступными их расчётами. Например, тензор Лоренца для антрацена ровно в 4 $\pi$  раза больше вычисленного в [89] в соответствии с различием использованных единиц.

### III. 4.5. Поверхностная диэлектрическая проницаемость

Как ясно из предыдущего примера, этот параметр диэлектриков важен для применений при использовании тонких слоёв диэлектриков в различных «чипах». Возможность отдельного рассмотрения поверхностных слоёв была упомянута, но не реализована в [99]. Уже упоминалось, что «сляб» кристалла из 5 слоёв ячеек обычно служит хорошей его моделью: средний слой фактически описывает его толщину, а остальные – поверхностные слои. (Под «слябом» будем понимать совокупность нескольких бесконечных в остальных двух измерениях слоёв ячеек). В таком предположении удаётся найти явное весьма хорошее приближённое решение уравнений (61) для векторов поляризации всех 5 слоёв [20], которое можно выразить в форме

$$\chi_1 = \chi_0 + \mathbf{X}'_0(L_1 + L_2)\mathbf{X}, \quad \chi_2 = \chi - \mathbf{X}_0(L'_1\mathbf{W}L'_1 + L'_2)\mathbf{X}_0 \quad (69)$$

Здесь  $\chi_1$  – тензор восприимчивости первого,  $\chi_2$  – второго слоя,  $\chi_0$  – та же величина для уединённого слоя ячеек;  $\mathbf{X}_0 = \mathbf{W}(\mathbf{j}\mathbf{x}L)$  – трёхстолбцовая матрица восприимчивостей уединённого слоя,  $\mathbf{X}$  определена уравнением (62), как аналогичная матрица для бесконечного кристалла,  $\mathbf{W} = (\mathbf{A} - L_0)^{-1}$ ,  $L_0$  – матрица Лоренца для уединённого слоя. Матрицы  $L_1$  и  $L_2$  дают поля на ионах первого слоя, порождённые векторами поляризации диполей из второго и третьего слоёв; аналогичные величины для 4 и 5 слоёв уже не превышают предела точности данного приближения в согласии с исходным предположением. Штрихованные матрицы описывают обратное влияние первого слоя на второй и третий. Максимальный из отброшенных при обращении матриц вкладов характеризуется весьма малой матрицей  $(\mathbf{W}L_1\mathbf{W}L'_1\mathbf{W})^2$ .

Формулы (69) дают поправки восприимчивости первого слоя по сравнению с уединённым, второго – по сравнению с толщиной кристалла. Первая из них имеет первый, вторая – второй порядок малости. Рассмотрение поверхностного слоя способом нахождения его отклонений его характеристик от таковых для монослоя предлагалось в [13]. Формула (69) даёт поправку в явном виде. Результаты некоторых численных расчётов [20] представлены в Табл. 3. Для каждого кристалла первая строка содержит компоненту, перпендикулярную

**Таблица 3.** Поверхностная диэлектрическая проницаемость некоторых кристаллов

Кристалл	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_0$	$\epsilon_1$	Кристалл	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_0$	$\epsilon_1$
NaCl	2.676	2.867	2.772	TiCl <sub>2</sub>	3.819	4.171	3.981
	2.676	2.598	2.637		3.867	3.730	3.796
CsF	1.782	1.858	1.822	SiO <sub>2</sub> ( $\beta$ -кварц)	4.205	4.482	4.350
	1.782	1.750	1.767		3.602	3.195	3.394
CaF <sub>2</sub>	2.075	2.124	2.096	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	4.075	3.695	3.878
	2.075	2.058	2.067		8.894	10.374	9.525
Cu <sub>2</sub> O	7.558	7.552	9.237	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	207.294	76.093	145.691
	7.558	4.810	6.042		57.38	57.548	57.332
CaTiO <sub>3</sub>	4.189	4.776	4.439		8.673	21.522	15.175
	4.189	3.886	4.036		7.728	6.526	7.119

слою, вторая (и третья) – параллельные слою. Наибольший интерес в этой таблице представляет результат для иттриевой керамики. Значительная величина и необычно большая анизотропия диэлектрической проницаемости YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> согласуется с анизотропией её сверхпроводящих свойств.

### III. 5. О микроскопическом обосновании формулы Лоренца

Приводимая ниже Табл. 4 иллюстрирует зависимость от расстояния маделунговского поляризующего взаимодействия (МПВ), т.е.  $j(\mathbf{r})=g(\mathbf{r})-e/r-g(0)$  характеризующего воздействие всего остального кристалла на молекулы данной ячейки в дополнение к кулоновскому потенциалу, типичному для уединённой молекулы. Именно такая добавка к каждому кулоновскому члену (несущественная постоянная  $g(0)$  обычно равна нулю), входящему в квантовый расчёт изолированного содержимого ячейки, должна учитываться, чтобы найти состояние его молекул в кристалле. Разложение этой разности получается на основе (54), (58). Первые его члены  $j(\mathbf{r})=-e\mathbf{r}\mathbf{G}+e\mathbf{r}\mathbf{Lr}'/2v$  возникают из ряда Тейлора (58) для дипольного потенциала, где вектор  $\mathbf{G}$  (59) и матрица  $\mathbf{L}$  (60) вычислены в некоторой промежуточной точке ячейки между теми, которые соединяет вектор  $\mathbf{r}$ .

Тем самым приближённая формула позволяет свести МПВ в молекуле к некоторым общим для всей ячейки параметрам  $\mathbf{G}$  и  $\mathbf{L}$ . Если отнести их к центру кубической ячейки, вследствие инверсии  $\mathbf{G}=0$ . Приближённая формула – чисто геометрическая. Вектор  $\mathbf{r}$  даёт координаты точек относительно центра куба, а  $r$  – расстояние от него. Для центра куба тензор Лоренца диагонален и изотропен, и  $j(\mathbf{r})$  сводится к  $2\pi/3 \cdot r^2$ . В таблицу включены точки с удалениями от центра куба, характерными для типичных позиций ионов и вакансий кубического кристалла (Фиг.3).

Для центра ячейки второе приближение не даёт анизотропии, которая учтена включением следующего (четвёртого) приближения, вид которого следует из кубической симметрии:  $ar^4+b(x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2)$ . Мы не будем проводить громоздкого дифференцирования для определения коэффициентов  $a$  и  $b$ , просто покажем, что их можно подобрать так, чтоб удовлетворительно воспроизвести точные численные значения для типичных точек куба. Очевидно, что для направления на вершину выражение при  $b$  равно  $r^4/3$ , для направления на ребро  $r^4/4$ , для направления на грань оно равно 0. Положив  $a=357/104$ ,  $b=-210/13$ , получим значения ППВ (приближённое МПВ), приведенные в таблице. Для точек в пределах сферы с радиусом, равным половине постоянной решётки, аппроксимация вполне приемлема. Полное маделунгово взаимодействие зависит от расстояния по кулоновскому типу [19], тогда как МПВ быстро убывает при сближении точек, что отражает приближённую одинаковость поляризующего действия остального кристалла на близкие точки.

Для дальнейшего существенно, что второе приближение, учитываемое тензором Лоренца тоже удовлетворительно на расстояниях  $1/8$  постоянной решётки. Следовательно, поправка к кулоновскому взаимодействию на таких расстояниях даётся анизотропным осцилляторным потенциалом с матрицей силовых констант в виде матрицы тензора Лоренца  $j(\mathbf{r})=e\mathbf{r}\mathbf{Lr}'/2v$ .

**Таблица 4.** Аппроксимация поляризующего маделунговского взаимодействия в кубической решётке

Направл.	$r \rightarrow$	$\sqrt{2}/2$	$1/2$	$\sqrt{3}/4$	$1/3$	$1/4$	$1/6$	$1/8$
	$2\pi r^2/3$	1.0472	0.5236	0.3927	0.2327	0.1309	0.0581	0.0327
К ребру	МВ	2.254775	2.467456	2.670873	3.222116	4.127664	6.057560	8.032535
	МПВ	0.840561	0.467456	0.361471	0.222116	0.127664	0.057558	0.032530
	ППВ	0.8958	0.4857	0.3714	0.2252	0.1285	0.0577	0.0326
К вершине	МВ	2.091038	2.412352	2.636813	3.208647	4.123066	6.056596	8.032220
	МПВ	0.676824	0.412352	0.327412	0.208647	0.123066	0.056600	0.032222
	ППВ	0.5592	0.4016	0.3241	0.2086	0.1233	0.0566	0.0322
К грани	МВ		2.741364	2.819553	3.272389	4.143231	6.060589	8.033485
	МПВ		0.741364	0.510154	0.272389	0.143231	0.060589	0.033485
	ППВ		0.7384	0.5134	0.2751	0.1431	0.0608	0.0335

Чтобы найти отклик молекулярного кристалла на действие света есть две возможности, как сказано во Введении. Первая – использовать микроскопические уравнения для вычисления оптических поляризуемостей отдельных молекул, а затем применить феноменологический подход типа рассмотренного в главе второй для НВ кристалла. Вторая – применить микроскопический подход для рассмотрения всего кристалла. Во втором случае исходным приближением могут служить уравнения Хартри-Фока для кристалла с добавкой МПВ к кулоновскому оператору взаимодействия.

Ограничимся нейтральными  $\pi$ -электронными молекулами без постоянного дипольного момента:  $\text{Tr} \mathbf{Y} = 0$ ,  $\text{Tr} \mathbf{Y} \mathbf{R}^\mu = 0$ , где  $\mathbf{Y}$  – матрица остаточных зарядов,  $\mathbf{R}^\mu$  – координат пи-центров,  $\mu$  – индекс координаты, а жирный шрифт относится к матрицам  $\pi$ -электронном базисе. Учёт ППВ в виде осцилляторного потенциала в этом случае не изменяет основного состояния молекулы в кристалле. Однако индуцированные дипольные моменты взаимодействуют друг с другом, что ведёт к отличию восприимчивости кристалла от суммы поляризуемостей его молекул.

Оператор, соответствующий потенциалу  $j(\mathbf{r}) = e \mathbf{L} \mathbf{r}' / 2v$ , как и кулоновский оператор в уравнениях Хартри-Фока, диагонален. В  $\pi$ -электронном приближении он действует на электронное распределение  $\mathbf{U}$  так:  $\hat{j}(\mathbf{U}) = -e \mathbf{R}^\mu \mathbf{L}_{\mu\nu} \text{Tr}(\mathbf{R}^\nu \mathbf{U}) / v$  [25]. Здесь тензор Лоренца «перемешивает» три координатные матрицы, так как мы подразумеваем суммирование по повторяющимся индексам.

Пусть теперь  $\mathbf{U}^\mu$  обозначает поправку к матрице  $\mathbf{Y}$  для всего кристалла, возникающую под действием света. Тогда в линейном неоднородном матричном уравнении хартри-фовской теории возмущений [98], которое определяет  $\mathbf{U}^\mu$  в кристалле, в правой части фигурирует  $-\mathbf{R}^\mu$ , а в левой появится добавка  $\hat{j}(\mathbf{U}^\mu) = -e \mathbf{R}^\lambda \mathbf{L}_{\lambda\rho} \text{Tr}(\mathbf{R}^\rho \mathbf{U}^\mu) / v$  по сравнению с уравнением для свободной молекулы. По определению [100] компоненты ПЛ в кристалле и в молекуле соответственно равны  $\kappa^{\mu\rho} = -\text{Tr}(\mathbf{U}^\mu \mathbf{R}^\rho)$  и  $\alpha^{\mu\rho} = -\text{Tr}(\mathbf{T}^\mu \mathbf{R}^\rho)$ ,  $\mathbf{T}^\mu$ -аналог  $\mathbf{U}^\mu$  для свободной молекулы. Следовательно, после того, как левая часть восстановит такой вид, как в свободной молекуле, в правой в роли  $\mathbf{R}^\mu$  появится  $\mathbf{R}^\mu + \kappa^{\mu\rho} \mathbf{L}_{\lambda\rho} \mathbf{R}^\lambda / v$  – линейная комбинация матриц  $\mathbf{R}^\mu$ . В силу линейности оператора в левой части решением будет аналогичная комбинация матриц  $\mathbf{T}^\mu$ , а именно  $\mathbf{U}^\mu = (\delta_\lambda^\mu + \kappa^{\mu\rho} \mathbf{L}_{\rho\lambda} / v) \mathbf{T}^\lambda$ . Отсюда сразу следует связь между поляризуемостями молекулы в кристалле и свободной молекулы:

$$\kappa^{\mu\lambda} = -\text{Tr} \mathbf{U}^\mu \mathbf{R}^\lambda = -\text{Tr} \mathbf{T}^\mu \mathbf{R}^\rho (\delta_\rho^\lambda + \kappa^{\rho\sigma} \mathbf{L}_{\sigma\lambda} / v) = \alpha^{\mu\rho} (\delta_\rho^\lambda + \kappa^{\rho\sigma} \mathbf{L}_{\sigma\lambda} / v) \quad (70)$$

Если это преобразование записать, как матричное для нулевой НГ, с учётом (5) оно переходит в (12). Тем самым показано (подчеркнём, без применения теории возмущений по поправке к межэлектронному взаимодействию), что уравнение Лоренца выполняется и восприимчивость  $\chi$  кристалла есть *поляризуемость молекулы в кристалле  $\kappa$ , делённая на объём ячейки*. Одновременно выявились приближения, при которых это имеет место. Аналогичным образом выводятся при тех же приближениях и формула Бломбергена (см. [25]).

#### IV. Заключение

Основная цель данной статьи состояла в изложении современных формальных методов описания электростатики кристаллов и близких проблем с единой точки зрения. В то же время на примере рассматриваемой проблематики имело также смысл продемонстрировать, что даже в

такой устоявшейся и, казалось бы, вполне завершённой области классической физики, как электростатика ионных кристаллов, есть ещё немало интересных, сохраняющих актуальность проблем различного уровня. Для каждой из подобных проблем необходим свой не лежащий на поверхности математический подход: комбинаторика, алгебра, специальные функции и др. даже теория чисел. На примере этой области можно прикоснуться и к таким общенаучным понятиям, как приоритет, и к тому, чем мы обязаны нашим предшественникам, таким, как например, Клаузиус и Моссотти, Поккельс и Керр, не говоря уже о таких классиках науки, как Максвелл, Фарадей и Шрёдингер, за их бесплатную интеллектуальную собственность, кроме убеждения в бессмертности их идей и имён. В этом смысле данная статья примыкает к работе [32], помещённой в данном сборнике. Наконец, автор надеется, что электростатические и более общие электродинамические аспекты физикохимии молекулярных кристаллов не исчерпаны, и новые исследователи здесь найдут живую сферу приложений.

### Литература

1. Born, M. Proc. Roy. Soc. 1934, A143, 410-437; Born, M.; Infeld, L. *ibid*, A144, 425.
2. Mayer-Geoppert, M. Naturw. 1929, 77, 932-945; Ann. Phys., 1931, 9, 273.
3. Heitler, W. Quantum theory of radiation; Clarendon Press: Oxford, 1936, pp.430.
4. Avetissian, H.K. Relativistic nonlinear electrodynamics; Springer: N.Y., 2006, pp.334.
5. Puri, R. Mathematical methods of quantum optics; Springer-Verlag: Berlin, 2001, pp.285.
6. Bloembergen, N. Nonlinear optics; W.A. Benjamin Inc.: N.Y., 1965, pp. 222.
7. Хохлов, Р. В.; Ахманов, С. А. Проблемы нелинейной оптики; Наука: М., 1964 стр.247.
8. Lalanne, J.; Ducasse, A.; Kielich, S. Laser-molecule interaction; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1996, pp.324.
9. He, G.S.; Liu, S.H. Physics of nonlinear optics; World Science: Singapore, 1999, pp.552.
10. Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, Devices; Chemla, D.; Zyss, J.; Eds.; Acad., Boston, 1993.
11. Principles, applications of nonlinear optical materials; Munn, R.; Ironside, C.; Eds.; Blackie Acad., 1993.
12. Armstrong, J.A.; Bloembergen N.; Ducuing, J.; Pershan P.S. Phys. Rev. 1962, 127, 1918.
13. Hurst, M.; Munn, R. W. J. Mol. Electr. 1986, 2, 39; *ibid* 103.
14. Malagoli, M.; Munn, R.W. J. Chem. Phys. 1997, 107, 7926.
15. Winterfeldt, C., Spielmann, C.; Gerber, G. Rev.Mod.Phys. 2008, 80, 117.
16. Spielmann, C.; Burnet, B.H., Sartania, S. et al Science 1997, 278, 661.
17. Lewnstein, P. Balcou, Ivanov, M. et al Phys.Rev.A 1994, 2117.
18. Munn, R.W. Mol. Phys. 1988, 64, 1-20.
19. Mestechkin, M. M. J Ph. Ch. Ref. Data. 2000, 29, 571.
20. Mestechkin, M. M. 2004 Solid State Science, 6, 769.
21. Ashwell, G.J.; Jackson, P.D.; Crossland, W.A et al Nature 1992, 357, 393; *ibid*. 1994, 368, 438.
22. Mestechkin, M. M. Opt. Comm. 2001, 198, 199-206; *ibid* 2007, 273, 564.
23. Mestechkin, M. M. JCMSE. 2008, 8, 343.
24. Mestechkin, M. M.; Whyman, G. E. Opt. Comm. 1994, 109, 410.
25. Mestechkin, M. M. JCMSE. 2008, 8, 71.
26. Riordan, J. Introduction to combinatorial analysis; John Wiley Sons Inc.: N.Y., 1958, pp.287.
27. Riordan, J. Combinatorial identities, 1968, pp.255; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1968, pp.255.
28. Brouder, C.; Mestre, A.; Patras. F. J. Math. Phys. 2010, 51, 072104.
29. Evald, P.P. Ann.Phys.Lpz. 1921, 64, 253.
30. Madelung, E. Z. Phys. 1918. 19, 524.
31. Born, M. Z. Phys. 1921, 124, 7; Born M., Geoppert-Mayer, M. Handb. Phys. 24, 708.
32. Лузанов, А. В. Вестн. Харьк. Ун-та. 2012, 1026, 59.
33. Tosi, M.P. Solid State Phys. 1964, 16, 1.
34. Sherman, J. Chem. Revs. 1932, 11, 93.
35. Kittel, C. Introduction to solid state physics; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1956, pp.571.
36. Huag, A. Theoretical Solid State Physics; Pergamon Press, N.Y., 1972, pp.587.

37. Павинский, П. П. Введение в теорию твёрдого тела; ЛГУ, Ленинград, 1979, стр. 372.
38. Torrance, J.B.; Metzger, R.M. et al J. Solid State Chem. 1991, 90, 168; Physica C, 1991, 182, 351.
39. O'Keefe, M.J. J. Solid State Chem. 1991, 85, 108.
40. Fleming, R.M.; Rosseinsky, M.J.; Ramirez A.P. et al. Nature 1991, 352, 701.
41. Li, J.; Liu, H.L.; Ladik, J. Chem. Phys. Lett. 1994, 230, 414.
42. Metzger, R.M. J. Chem. Phys. 1972, 57, 1870; *ibid* 1976, 64, 2069.
43. Ragavendran, K.; Vasudevan, D.; Veluchamy, A. et al. J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 16899.
44. Hummer, G. Chem. Phys. Lett. 1995, 235, 297.
45. York, D.; Jang, W. 1994, J. Chem. Phys. 101, 3298.
46. Nymand, T.M.; Linse P. J. Chem. Phys. 2000, 112, 6152.
47. Jonson, Q.C.; Templeton, D.H. J.Chem.Phys. 1961, 34, 2004.
48. Sakamoto, J. J. Chem. Phys. 1958, 28, 164.
49. Hartman, P. Acta Cryst. 1958, 11, 365.
50. Adrian, F.J. Phys. Rev. 1988, B 37, 2326; *ibid* B 38, 2426.
51. Evjen, H.M. Phys. Rev. 1932, 39, 675.
52. Dahl J.P. Phys. Chem. Solids. 1965, 26, 33.
53. Кузнецов Д.С. Специальные функции, Высшая школа, М, 1965 стр.423.
54. Градштейн, И.С.; Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, ФМ, М, 1962, с.1100.
55. Mestechkin, M.M.; Gutyrva, L.S. J. Phys.: Condens. Matter. 1993, 5, 6683.
56. Kleber, W.N. Ib. Min. Geol. Paleont. 1939, A75, 72.
57. Herzfeld, K.F. Z.Phys. Chem. (Frankfurt). 1923, 105, 329.
58. Hund, F. Z. Phys. 1935, 94, 11.
59. Benson, G.C.; van Zeggeren, F. J. Chem. Phys. 1957, 26, 1083.
60. Lennard-Jones, J.E.; Dent, B.M. Phil. Mag. 1927, 3, 1204.
61. Холопов, Е. В. УФН 2004, 174, 1033; ЖСХ 2011, 52, 15.
62. Местечкин, М. М.; Вульф, А. Л. Опт. и спектр., 2006, 100, 59.
63. Handbook of Mathematical Functions, Eds. Abramovitz M.; Stegun I.A. Dover Publ., NY, 1972.
64. Crandal, R.E. Exp. Math. 1999, 8, 367.
65. Glasser, M.L. J.Math.Phys. 1973, 14, 409, *ibid* 701.
66. Hajj, F.Y. J. Chem. Phys. 1972, 56, 891.
67. Kukhtin, W.; Shramko, O.V. Phys. Lett. 1991, A156, 257; J. Phys. A. Math.Gen. 1993, 26, L963.
68. Crandal, R.E.; Delord, J.F. J. Phys. A. Math. Gen. 1987, 20, 2279.
69. Magnus, W.; Oberhettinger, F. Formeln Sätze speziellen Funktionen mathematischen Physik, Springer-Verlag: Heidelberg, 1948.
70. Magnus, W.; Oberhettinger, F. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics. Chelsea, NY, 1949.
71. Magnus, W.; Oberhettinger, F.; Soni, R.P. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics. Springer-Verlag, NY, 1966.
72. Sperb, R. Mol. Simul. 1998, 20, 179; *ibid* 1999, 22, 199; *ibid* 2001, 27, 61.
73. Lekner, J. Mol. Simul. 1998, 20, 357.
74. Erdelyi, A; Magnus, W.; Oberhettinger, F. Tricomi, F.G. Tables of integral transforms. 1954, McGraw-Hill.
75. Hylleraas, E.A. Z. Phys. 1927, 44, 871.
76. Местечкин, М.М.; Вайман Г.Е. ЖСХ. 1997, 38, 1122.
77. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. Mol. Mater. C. 1996, 8, 161.
78. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. Computing Letters. 2008, 4, 73.
79. Swami, N.; You, Y.; Tompson, M.E.; Koel, B. E. J. Appl.Phys. 1999, 85, 3696; J.Vac.Sci.Tech. 1998, 16, 2395.
80. Mestechkin, M. J. Phys.:Cond. Matt. 1997, 9, 157.
81. Kelires, P.C.; Das, T.P. Hyperfine Interact. 1987, 34, 285.
82. Heifits, E.; Goddard III, W.A.; Kotomin, E.A.; et al. Phys.Rev. 2004, B69, 035408.

83. Kornfeld, H. *Z.Phys.* 1924, 22, 27.
84. McKeehan, L.W. *Phys. Rev.* 1933, 43, 913; *ibid* 72 (1947), 78.
85. Luttinger, J.M.; Tisza, L. *Phys. Rev.* 1946, 70, 954; *ibid* 1947, 72, 257.
86. de Wette, F.W.; Schacher G.E. *Phys.Rev.* 1965, 137, A78.
87. Philpott, M.R.; Sherman, P.G. *Phys.Rev.* 1975, B12, 5381.
88. Munn, R.W.; Shabat M.M. *Organic materials for nonlinear optics*, 137,1993, 3. 25. Publ. RSC.
89. Cummins, P.G.; Dummur, D.A.; Munn, R.G.; Newham, R. G. *Acta Cryst.* 1976, A32, 847.
90. Mestechkin, M.; Whyman, G.; Klimko G. *Mol.Phys.* 1994, 82, 1079.
91. Mestechkin, M. M. *J. Phys.:Cond. Matt.* 1995, 7, 611.
92. Shannon, R. D. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73, 348.
93. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82 ed; Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL, 2001.
94. Kingon, A. I.; Maria, J.-P; Streifer, S.K. *Nature* 2000, 406, 1032.
95. Campbell, S.A. *IEEE Trans. Electron Devices.* 1997, 44, 104.
96. Cheng, C. L.; Murphy, D. S.; Ritchie, D. R. *Austr.J.Chem.*, 1972, 25, 130.
97. Вукс, М. Ф. *Опт. и спектр.*, 1966, 20, 361..
98. Philpott, M. R. *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 588.
99. Munn, R.W.; Shabat, M.M.; Mothersdale, S.E. *Organic materials for nonlinear optics.* 91, 1991, 34. Publ. RSC.
100. Mestechkin, M.M. *Computing Letters.* 2007, 3, 301.

### References

1. Born, M. *Proc. Roy. Soc.* 1934, A143, 410-437; Born, M.; Infeld, L. *ibid*, A144, 425.
2. Mayer-Geoppert, M. *Naturw.* 1929, 77, 932-945; *Ann. Phys.*, 1931, 9, 273.
3. Heitler, W. *Quantum theory of radiation*; Clarendon Press: Oxford, 1936, pp.430.
4. Avetissian, H.K. *Relativistic nonlinear electrodynamics*; Springer: N.Y., 2006, pp.334.
5. Puri, R. *Mathematical methods of quantum optics*; Springer-Verlag: Berlin, 2001, pp.285.
6. Bloembergen, N. *Nonlinear optics*; W.A. Benjamin Inc.: N.Y., 1965, pp. 222.
7. Hohlov, R. V; Ahmanov, S. A. *Problemy' nelineynoy optiki*; Nauka: M., 1964 str.247.
8. Lalanne, J.; Ducasse, A.; Kielich, S. *Laser-molecule interaction*; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1996, pp.324.
9. He, G.S.; Liu, S.H. *Physics of nonlinear optics*; World Science: Singapore, 1999, pp.552.
10. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, Devices*; Chemla, D.; Zyss, J.; Eds.; Acad., Boston, 1993.
11. *Principles, applications of nonlinear optical materials*; Munn, R.; Ironside, C.; Eds.; Blackie Acad., 1993.
12. Armstrong, J.A.; Bloembergen N.; Ducuing, J.; Pershan P.S. *Phys. Rev.* 1962, 127, 1918.
13. Hurst, M.; Munn, R. W. *J. Mol. Electr.* 1986, 2, 39; *idid* 103.
14. Malagoli, M.; Munn, R.W. *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 7926.
15. Winterfeldt, C., Spielmann, C.; Gerber, G. *Rev.Mod.Phys.* 2008, 80, 117.
16. Spielmann, C.; Burnet, B.H., Sartania, S. et al *Science* 1997, 278, 661.
17. Lewnstein, P. Balcou, Ivanov, M. et al *Phys.Rev.A* 1994, 2117.
18. Munn, R.W. *Mol. Phys.* 1988, 64, 1-20.
19. Mestechkin, M. M. *J Ph. Ch. Ref. Data.* 2000, 29, 571.
20. Mestechkin, M. M. 2004 *Solid State Science*, 6, 769.
21. Ashwell, G.J.; Jackson, P.D.; Crossland, W.A et al *Nature* 1992, 357, 393; *ibid.* 1994, 368, 438.
22. Mestechkin, M. M. *Opt. Comm.* 2001, 198, 199-206; *ibid* 2007, 273, 564.
23. Mestechkin, M. M. *JCMSE.* 2008, 8, 343.
24. Mestechkin, M. M.; Whyman, G. E. *Opt. Comm.* 1994, 109, 410.
25. Mestechkin, M. M. *JCMSE.* 2008, 8, 71.
26. Riordan, J. *Introduction to combinatorial analysis*; John Wiley Sons Inc.: N.Y., 1958, pp.287.
27. Riordan, J. *Combinatorial identities*, 1968, pp.255; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1968, pp.255.
28. Brouder, C.; Mestre, A.; Patras. F. *J. Math. Phys.* 2010, 51, 072104.
29. Evald, P.P. *Ann.Phys.Lpz.* 1921, 64, 253.
30. Madelung, E. *Z. Phys.* 1918. 19, 524.

31. Born, M. Z. Phys. 1921, 124, 7; Born M., Geoppert-Mayer, M. Handb. Phys. 24, 708.
32. Luzanov, A. V. Kharkiv Univ. Bullet. 2012, 1026, 59.
33. Tosi, M.P. Solid State Phys. 1964, 16, 1.
34. Sherman, J. Chem. Revs. 1932, 11, 93.
35. Kittel, C. Introduction to solid state physics; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1956, pp.571.
36. Huag, A. Theoretical Solid State Physics; Pergamon Press, N.Y., 1972, pp.587.
37. Pavinskiy, P. P. Vvedenie v teoriyu tve'rdogo tela; LGU, Leningrad, 1979, str. 372.
38. Torrance, J.B.; Metzger, R.M. et al J. Solid State Chem. 1991, 90, 168; Physica C, 1991, 182, 351.
39. O'Keeffe, M.J. J. Solid State Chem. 1991, 85, 108.
40. Fleming, R.M.; Rosseinsky, M.J.; Ramirez A.P. et al. Nature 1991, 352, 701.
41. Li, J.; Liu, H.L.; Ladik, J. Chem. Phys. Lett. 1994, 230, 414.
42. Metzger, R.M. J. Chem. Phys. 1972, 57, 1870; idid 1976, 64, 2069.
43. Ragavendran, K.; Vasudevan, D.; Veluchamy, A. et al. J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 16899.
44. Hummer, G. Chem. Phys. Lett. 1995, 235, 297.
45. York, D.; Jang, W. 1994, J. Chem. Phys. 101, 3298.
46. Nymand, T.M.; Linse P. J. Chem. Phys. 2000, 112, 6152.
47. Jonson, Q.C.; Templeton, D.H. J.Chem.Phys. 1961, 34, 2004.
48. Sakamoto, J. J. Chem. Phys. 1958, 28, 164.
49. Hartman, P. Acta Cryst. 1958, 11, 365.
50. Adrian, F.J. Phys. Rev. 1988, B 37, 2326; ibid B 38, 2426.
51. Evjen, H.M. Phys. Rev. 1932, 39, 675.
52. Dahl J.P. Phys. Chem. Solids.1965, 26, 33.
53. Kuznecov D.S. Special'ny'e funkcii, Vy'sshaya shkola, M, 1965 str.423.
54. Gradshteyn, I.S.; Ry'jik I.M. Tablicy' integralov, summ, ryadov i proizvedeniy, FM, M, 1962, s.1100.
55. Mestechkin, M.M.; Gutyrya, L.S. J. Phys.: Condens. Matter. 1993, 5, 6683.
56. Kleber, W.N. Ib. Min. Geol. Paleont. 1939, A75, 72.
57. Herzfeld, K.F. Z.Phys. Chem. (Frankfurt). 1923, 105, 329.
58. Hund, F. Z. Phys. 1935, 94, 11.
59. Benson, G.C.; van Zeggeren, F. J. Chem. Phys. 1957, 26, 1083.
60. Lennard-Jones, J.E.; Dent, B.M. Phil. Mag. 1927, 3, 1204.
61. Holopov, E. V. UFN 2004, 174, 1033; JSH 2011, 52, 15.
62. Mestechkin, M. M.; Vul'fov, A. L. Opt. i spektr. 2006, 100, 59.
63. Handbook of Mathematical Functions, Eds. Abramovitz M.; Stegun I.A. Dover Publ., NY, 1972.
64. Crandal, R.E. Exp. Math.1999, 8, 367.
65. Glasser, M.L. J.Math.Phys.1973, 14, 409, ibid 701.
66. Hajj, F.Y. J. Chem. Phys. 1972, 56, 891.
67. Kukhtin, W.; Shramko, O.V. Phys. Lett. 1991, A156, 257; J. Phys. A. Math.Gen.1993, 26, L963.
68. Crandal, R.E.; Delord, J.F. J. Phys. A. Math. Gen.1987, 20, 2279.
69. Magnus, W.; Oberhettinger, F. Formeln Sätze speziellen Funktionen mathematischen Physik, Springer-Verlag: Heidelberg, 1948.
70. Magnus, W.; Oberhettinger, F. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics. Chelsea, NY, 1949.
71. Magnus, W.; Oberhettinger, F.; Soni, R.P. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics. Springer-Verlag, NY, 1966.
72. Sperb, R. Mol. Simul. 1998, 20, 179; ibid 1999, 22, 199; ibid 2001, 27, 61.
73. Lekner, J. Mol. Simul. 1998, 20, 357.
74. Erdelyi, A; Magnus, W.; Oberhettinger, F. Tricomi, F.G. Tables of integral transforms.1954, McGraw-Hill.
75. Hylleraas, E.A. Z. Phys. 1927, 44, 871.
76. Mestechkin, M.M.; Vayman G.E. JSH. 1997, 38, 1122.
77. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. Mol. Mater. C. 1996, 8, 161.

78. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. *Computing Letters*. 2008, 4, 73.
79. Swami, N.; You, Y.; Tompson, M.E.; Koel, B. E. *J. Appl.Phys.* 1999, 85, 3696; *J.Vac.Sci.Tech.* 1998, 16, 2395.
80. Mestechkin, M. *J. Phys.:Cond. Matt.* 1997, 9, 157.
81. Kelires, P.C.; Das, T.P. *Hyperfine Interact.* 1987, 34, 285.
82. Heifits, E.; Goddard III, W.A.; Kotomin, E.A.; et al. *Phys.Rev.* 2004, B69, 035408.
83. Kornfeld, H. *Z.Phys.* 1924, 22, 27.
84. McKeehan, L.W. *Phys. Rev.* 1933, 43, 913; *ibid* 72 (1947), 78.
85. Luttinger, J.M.; Tisza, L. *Phys. Rev.* 1946, 70, 954; *ibid* 1947, 72, 257.
86. de Wette, F.W.; Schacher G.E. *Phys.Rev.* 1965, 137, A78.
87. Philpott, M.R.; Sherman, P.G. *Phys.Rev.* 1975, B12, 5381.
88. Munn, R.W.; Shabat M.M. *Organic materials for nonlinear optics*, 137,1993, 3. 25. *Publ. RSC.*
89. Cummins, P.G.; Dummur, D.A.; Munn, R.G.; Newham, R. G. *Acta Cryst.* 1976, A32, 847.
90. Mestechkin, M.; Whyman, G.; Klimko G. *Mol.Phys.* 1994, 82, 1079.
91. Mestechkin, M. M. *J. Phys.:Cond. Matt.* 1995, 7, 611.
92. Shannon, R. D. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73, 348.
93. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82 ed; Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL, 2001.
94. Kingon, A. I.; Maria, J.-P; Streifer, S.K. *Nature* 2000, 406, 1032.
95. Campbell, S.A. *IEEE Trans. Electron Devices.* 1997, 44, 104.
96. Cheng, C. L.; Murphy, D. S.; Ritchie, D. R. *Austr.J.Chem.*, 1972, 25, 130.
97. Vuks, M. F. *Opt. i spektr.* 1966, 20, 361.
98. Philpott, M. R. *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 588.
99. Munn, R.W.; Shabat, M.M.; Mothersdale, S.E. *Organic materials for nonlinear optics.* 91, 1991, 34. *Publ. RSC.*
100. Mestechkin, M.M. *Computing Letters.* 2007, 3, 301.

*Поступила в редакцію 22 юня 2012 г.*

М. М. Местечкін. Електростатика іонних і молекулярних ідеальних кристалів.

Представлено огляд і нові результати з теорії нелінійно-оптичних і поляризаційних характеристик іонних і молекулярних кристалів. Узагальнено на будь-який порядок нелінійності формулу Бломберга-Армстронга для першої нелінійної сприйнятливості (НВ) молекулярного кристала в термінах гіперполяризованості (ГП) молекулярних одиниць. Вона враховує дисперсію ГП і представлена через ті самі величини, що й оригінальна формула. Розвинено графічну техніку щодо зображення тензора НВ через молекулярні ГП рангів, що не переважають ранг НВ. Діаграмна техніка заснована на картині графів кореневих дерев. Дерево відповідає окремому члену розкладу НВ - добутку ГП і однозначно задає набір аргументів ДП в їх повному позначенні, їх ранги, кратності частот і т.п., а також цілочисельний множник при даному члені.

Докладно викладаються методи обчислення тензора Лоренца і потенціал Маделунга в іонних і молекулярних кристалах на основі розкладів за функціями Макдональда з наростаючим аргументом. Наводяться приклади обчислень обох величин в різноманітних іонних і молекулярних кристалах та їх шарах. Отримано значення градієнта поля, показника заломлення, діелектричної проникності поверхневих і тонких шарів, залежностей локального потенціалу від формальних зарядів іонів і т.п.. Ці дані використано для порівняння з експериментом і описування інших специфічних властивостей кристалів.

Формулу Лоренца, що слугує основою феноменологічної теорії реактивного поля, виведено з мікроскопічної тимчасової теорії Хартрі-Фока для кристалічної молекулярної поляризованості (ПЛ) на прикладі супряжених вуглеводнів. Використано друге наближення для поляризуючого маделунгівського потенціалу по міжелектронній відстані, виражене через тензор Лоренца. З цієї поправкою до кулонівської взаємодії електронів гартрі-фоківське рівняння для ПЛ молекули в кристалі розв'язується без подальших спрощень і веде до співвідношення між ПЛ молекули в кристалі і ПЛ вільної молекули, що таким чином набуває форму рівняння Лоренца.

**Ключові слова:** гіперполяризованість, нелінійна сприйнятливість, тензор Лоренца, потенціал Маделунга, теорія реактивного поля і часовий гартрі-фоківський підхід.

M. M. Mestechkin. Electrostatics of ionic and molecular ideal crystals.

Short review and some new results on nonlinear optical and polarization characteristics of ionic and molecular crystals are presented. The Bloembergen-Armstrong formula for the first nonlinear susceptibility (NS) of a molecular crystal in terms of constituting molecules hyperpolarizabilities (HP) is generalized to an arbitrary order of nonlinearity and expressed in the same terms as the original one. The HP dispersion is accounted. The graphic technique is employed. NS is expressed through HP of all orders not exceeding that of NS. The diagrams are built of root trees graphs. Each tree corresponds to a term of NS expansion which is a product of HP with frequency-arguments and ranks determined by the peculiarities of the corresponding tree. The integer coefficient at the product is also defined by the tree structure.

The methods of the Lorentz tensor and Madelung potential are described in detail for molecular and ion crystals of various types. This approach is based on expansions over McDonald function of increasing arguments. The examples of calculations of both quantities in various ionic and molecular crystals and their layers are given. The obtained values of electric field gradient, refraction index, electric permittivity in bulk, surface and lone layers, and found linear interrelations between ionic local potentials and their formal charges etc. are used for comparison with the experiment and description of other specific properties of crystals.

The Lorentz formula of the phenomenological reaction field theory is derived from the microscopic time-dependent Hartree-Fock HP equations for conjugated hydrocarbons. The Madelung polarization potential is included in an approximate form of oscillator potential with the Lorentz tensor as the force constants matrix. The Hartree-Fock equations for the optical polarizability (PL) with this Madelung correction are solved without further approximations. The solution can be put in the form of the Lorentz interrelation between the PL of molecule in crystal and the free molecule PL.

**Key words:** hyperpolarizability, nonlinear susceptibility, Lorentz tensor, Madelung potential, reaction field theory and time-dependent Hartree-Fock approach.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).