

7-4 ベルトウの方法 Bertaut method

7-4-1 ベルトウ法の考え方 Concept of Bertaut method

ベルトウ Bertaut の方法は、エバルト法を一般化したものであり、点電荷を空間的にぼやけさせるための関数 $w(r, \sigma)$ として任意の関数を使えます。ぼやけさせるための関数として「最近接原子間距離より小さい球内でのみ有限の値をとる密度関数」を使えば、実空間での和を計算しなくても済むということが魅力的です。例えば、半径 σ の球内で一様な電子密度を持つような関数：

$$w_B(r, \sigma) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3} & [r < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq r] \end{cases} \quad (7.4.1)$$

を使うことができます。点電荷による全電荷分布 $\rho(\vec{r})$ を、ぼやけさせた電荷分布 $\rho'_B(\vec{r}, \sigma)$ と差電荷分布 $\rho''_B(\vec{r}, \sigma)$ の和として表します。この関係は、エバルト法と同様に以下の式のように表すことができます。

$$\rho(\vec{r}) = \rho'_B(\vec{r}, \sigma) + \rho''_B(\vec{r}, \sigma) \quad (7.4.2)$$

$$\rho'_B(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_B(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \quad (7.4.3)$$

$$\rho''_B(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \left[\delta^3(\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) - w_B(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \right] \quad (7.4.4)$$

7-4-2 逆空間での計算 Calculation in reciprocal space

式 (7.4.3) で定義される「ぼやけさせた電荷密度分布」 $\rho'_B(\vec{r}, \sigma)$ が作る静電的なポテンシャルについて考えます。自己ポテンシャルは後から補正します。

電荷分布 $\rho'_B(\vec{r}, \sigma)$ による静電ポテンシャル $V'_B(\vec{r}, \sigma)$ は、次の式で与えられます。

$$V'_B(\vec{r}, \sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_B(\vec{r}', \sigma)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz'$$

$$= \int_{\vec{r}-\vec{r}'\equiv\vec{r}''} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_B(\vec{r}+\vec{r}'',\sigma)}{4\pi\epsilon_0 r''} dx'' dy'' dz'' \quad (7.4.5)$$

ここで、 $\vec{r}'' = \vec{r} - \vec{r}'$ 、 $r'' = |\vec{r}''| = \sqrt{x''^2 + y''^2 + z''^2}$ などとしています。

電荷分布 $\rho'_B(\vec{r},\sigma)$ は周期的な関数なので、フーリエ Fourier 級数で展開する事ができます。式 (7.4.3) の「ぼやけさせた電荷分布」関数

$$\rho'_B(\vec{r},\sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_B \left(\left| \vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j \right|, \sigma \right)$$

のフーリエ展開は、

$$\rho'_B(\vec{r},\sigma) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{B,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \quad (7.4.6)$$

と表されます。ここで、 \vec{K}_{hkl} は、逆格子ベクトルです。

式 (7.4.6) のフーリエ Fourier 係数 $F'_{B,hkl}(\sigma)$ について、エバルト法と同様に

$$F'_{B,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \rho'_B(\vec{r},\sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) dx dy dz \quad (7.4.7)$$

という関係が成立します。

式 (7.4.5) に式 (7.4.6) を代入して

$$V'_B(\vec{r},\sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{B,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}'')}{r''} dx'' dy'' dz'' \quad (7.4.8)$$

と変形できます。以下の関係：

$$\frac{1}{r''} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-r''^2 t^2) dt$$

を使えば、式 (7.4.8) は

$$V'_B(\vec{r},\sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{B,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2} \quad (7.4.9)$$

と書き直せます。

式 (7.4.7) に式 (7.4.3) を代入すれば、

$$F'_{B,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_B \left(\left| \vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j \right|, \sigma \right) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) dx dy dz$$

となります。さらに、エバルト法と同様に、

$$F'_{B,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_B(r',\sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}') dx' dy' dz' \quad (7.4.10)$$

という形式が導かれます。この式の積分は「ぼやけさせるための関数」 $w_B(r, \sigma)$ の逆フーリエ変換の形になっています。式(7.4.1)の球対称一様分布関数：

$$w_B(r, \sigma) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3} & [r < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq r] \end{cases}$$

を使う場合、この関数の逆フーリエ変換 $\Omega_B(K, \sigma)$ は、以下の式で与えられます。

$$\begin{aligned} \Omega_B(K, \sigma) &= \frac{2}{K} \int_0^{\infty} r w_B(r, \sigma) \sin(2\pi K r) dr \\ &= \frac{2}{K} \int_0^{\sigma} r \cdot \frac{3}{4\pi\sigma^3} \sin(2\pi K r) dr \\ &= \frac{3}{2\pi K \sigma^3} \int_0^{\sigma} r \sin(2\pi K r) dr = \frac{3}{2\pi K \sigma^3} \left\{ \left[-\frac{r \cos(2\pi K r)}{2\pi K} \right]_0^{\sigma} + \frac{1}{2\pi K} \int_0^{\sigma} \cos(2\pi K r) dr \right\} \\ &= \frac{3}{2\pi \sigma^3 K} \left\{ -\frac{\sigma \cos(2\pi K \sigma)}{2\pi K} + \frac{1}{2\pi K} \left[\frac{\sin 2\pi K r}{2\pi K} \right]_0^{\sigma} \right\} \\ &= \frac{3}{4\pi^2 K^2 \sigma^2} \left[-\cos(2\pi K \sigma) + \frac{\sin(2\pi K \sigma)}{2\pi K \sigma} \right] \end{aligned} \quad (7.4.11)$$

なお、 $K\sigma \rightarrow 0$ のとき、

$$\begin{aligned} \Omega_B(K, \sigma) &\rightarrow \frac{3}{4\pi^2 K^2 \sigma^2} \left[-1 + \frac{(2\pi K \sigma)^2}{2} - \dots + \frac{(2\pi K \sigma) - \frac{(2\pi K \sigma)^3}{6} + \dots}{2\pi K \sigma} \right] \\ &\rightarrow \frac{3}{4\pi^2 K^2 \sigma^2} \frac{(2\pi K \sigma)^2}{3} = 1 \end{aligned}$$

となります。

式(7.4.10)と(7.4.11)から、ぼやかした周期的な電荷密度の作るポテンシャルのフーリエ係数は、

$$\begin{aligned} F'_{B,hkl}(\sigma) &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \frac{3}{4\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^3} \left[-\sigma \cos(2\pi K_{hkl} \sigma) + \frac{\sin(2\pi K_{hkl} \sigma)}{2\pi K_{hkl}} \right] \\ &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \frac{3}{4\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2} \left[-\cos(2\pi K_{hkl} \sigma) + \frac{\sin(2\pi K_{hkl} \sigma)}{2\pi K_{hkl} \sigma} \right] \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \end{aligned} \quad (7.4.12)$$

と表されます。式(7.4.9)：

$$V'_B(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{B,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2}$$

と式(7.4.12)：

$$F'_{B,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \frac{3}{4\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2} \left[-\cos(2\pi K_{hkl} \sigma) + \frac{\sin(2\pi K_{hkl} \sigma)}{2\pi K_{hkl} \sigma} \right] \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j)$$

とから,

$$\begin{aligned} V'_B(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{B,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{3}{4\pi^3 K_{hkl}^4 \sigma^2} \left[-\cos(2\pi K_{hkl} \sigma) + \frac{\sin(2\pi K_{hkl} \sigma)}{2\pi K_{hkl} \sigma} \right] \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \end{aligned} \quad (7.4.13)$$

と書けます。単位格子内では電氣的な中性： $\sum_{j=1}^M q_j = 0$ が成立するので、 $(h, k, l) = (0, 0, 0)$

の項は和から除外できます。結局,

$$\begin{aligned} V'_B(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{3}{4\pi^3 K_{hkl}^4 \sigma^2} \left[-\cos(2\pi K_{hkl} \sigma) + \frac{\sin(2\pi K_{hkl} \sigma)}{2\pi K_{hkl} \sigma} \right] \\ &\quad \times \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \end{aligned} \quad (7.4.14)$$

という形式を用いれば、図 7.2(b) で示したような「ぼやかした周期的な電荷分布」がつくる静電ポテンシャルが計算できることになります。

7-2-3 自己ポテンシャル Self-potential

前節で扱った「ぼやかした電荷分布」のうち、位置 \vec{R}_i にある電荷 q_i が自分自身で持つ電荷分布に対応する部分は,

$$\rho'_B(\vec{r}, \sigma) = q_i w_B(|\vec{r} - \vec{R}_i|, \sigma) \quad (7.4.15)$$

という関数で表され、これに対応するポテンシャルは次式で与えられます。

$$\begin{aligned} V'_{B,\text{self}}(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_{B,\text{self}}(\vec{r}', \sigma)}{r'} dx' dy' dz' = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_B(r', \sigma)}{r'} dx' dy' dz' \\ &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} (4\pi) \int_0^{\infty} \frac{w_B(r', \sigma)}{r'} r'^2 dr' = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} (4\pi) \int_0^{\infty} r' w_B(r', \sigma) dr' \\ &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} (4\pi) \int_0^{\sigma} \frac{3r'}{4\pi\sigma^3} dr' = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{\sigma} \frac{3r'}{\sigma^3} dr' = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3r'^2}{2\sigma^3} \right]_0^{\sigma} \\ &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2\sigma} \right) \end{aligned} \quad (7.4.16)$$

7-4-4 実空間での和
Sum in real space

ぼやかした電荷密度 $\rho(r)$ が有限の半径 σ の内側でのみ有限の値を取り、電荷密度の中心からの距離 r が σ より長い場合には、差電子密度によるクーロンポテンシャルはゼロになります。距離 r が σ より短い可能性がある場合に、

$$\rho_B''(\vec{r}, \sigma) = \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\delta^3(\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) - w_B(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \right] \quad (7.4.17)$$

と表される電荷分布について考えます。

単位電荷がこの差電荷分布から受けるポテンシャルは、

$$V_B''(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_B(r'', \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} dx'' dy'' dz'' \right] \quad (7.4.18)$$

と書き換えられます。

球対称の電荷分布 $\rho(r)$ から距離 R 離れた位置で単位電荷が受ける静電的なポテンシャルは、一般的に

$$V(R) = \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_R^\infty r \rho(r) dr$$

と表されます。電荷密度 $\rho(r)$ が有限の半径 σ の内側 ($r < \sigma$) でのみ有限の値を取り、 $\sigma < r$ のときには $\rho(r) = 0$ となる場合には、

$$V(R) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_R^\sigma r \rho(r) dr & [0 < r < \sigma] \\ \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} & [\sigma \leq r] \end{cases}$$

となります。ただし、 $q = 4\pi \int_0^{R_0} r^2 \rho(r) dr$ は半径 R_0 の球の内部にある総電荷を意味します。

式 (7.4.18) から、単位電荷が差電荷密度から受けるポテンシャルを

$$\begin{aligned} V_B''(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_B(r'', \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} dx'' dy'' dz'' \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \int_0^{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} u^2 w_B(u, \sigma) du \right. \\ &\quad \left. - 4\pi \int_{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|}^{\infty} u w_B(u, \sigma) du \right] \end{aligned}$$

と書き直せます。

さらに、式 (7.4.1) の球対称一様分布の形式

$$w_B(r, \sigma) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3} & [r < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq r] \end{cases}$$

を代入して、

$$\begin{aligned} V_B''(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \int_0^{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} u^2 \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3} & [u < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq u] \end{cases} du \right. \\ &\quad \left. - 4\pi \int_{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|}^{\infty} u \begin{cases} \frac{3}{4\pi\sigma^3} & [u < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq u] \end{cases} du \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \frac{3}{4\pi\sigma^3} \begin{cases} \int_0^{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} u^2 du & [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ \int_0^{\sigma} u^2 du & [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{cases} \right. \\ &\quad \left. - 4\pi \cdot \frac{3}{4\pi\sigma^3} \begin{cases} \int_{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|}^{\sigma} u du & [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{cases} \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \frac{1}{4\pi\sigma^3} \begin{cases} |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^3 & [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ \sigma^3 & [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{cases} \right. \\ &\quad \left. - 4\pi \cdot \frac{3}{4\pi\sigma^3} \begin{cases} \frac{\sigma^2 - |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{2} & [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{cases} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\
&\quad \left. - \left\{ \begin{array}{l} \frac{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{\sigma^3} \quad [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \quad [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{array} \right\} \right. \\
&\quad \left. - \left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{2\sigma} - \frac{3|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{2\sigma^3} \quad [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ 0 \quad [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{array} \right\} \right] \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\
&\quad \left. - \left\{ \begin{array}{l} \frac{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{\sigma^3} + \frac{3}{2\sigma} - \frac{3|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{2\sigma^3} \quad [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \quad [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{array} \right\} \right] \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \frac{3}{2\sigma} + \frac{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{2\sigma^3} \quad [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ 0 \quad [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{array} \right\} \\
\end{aligned} \tag{7.4.19}$$

と書けます。

7-4-5 ベルトウ法のまとめ

Summary of Bertaut method

イオン性結晶の中で、単位セルの中の位置 \vec{R}_i にあるイオンが、他のすべてのイオンから受けるクーロンポテンシャル（電圧単位）は、式 (7.4.14), (7.4.16) から、

$$V(\vec{R}_i) = V'_B(\vec{R}_i, \sigma) - V'_{B, \text{self}}(\vec{R}_i, \sigma) + V''_B(\vec{R}_i, \sigma)$$

$$V'_B(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \sum \sum \frac{3}{4\pi^3 K_{hkl}^4 \sigma^2} \left[-\cos(2\pi K_{hkl} \sigma) + \frac{\sin(2\pi K_{hkl} \sigma)}{2\pi K_{hkl} \sigma} \right]$$

$$\times \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j)$$

$$V'_{B,\text{self}}(\vec{r}, \sigma) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2\sigma} \right)$$

$$V''_B(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j$$

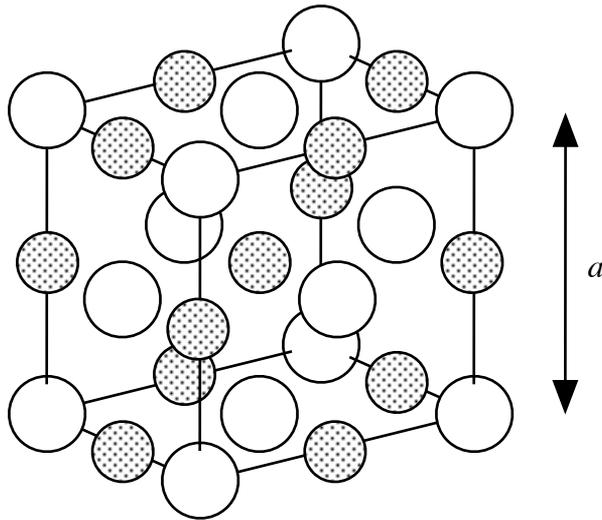
$$\times \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \frac{3}{2\sigma} + \frac{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|^2}{2\sigma^3} & [|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j| < \sigma] \\ 0 & [\sigma \leq |\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|] \end{array} \right\}$$

と表されます。

7-4-5 NaCl 型構造へのベルトウ法の適用

Application of Bertaut method to NaCl structure

以下に、塩化ナトリウム型（岩塩型）構造について、ベルトウ法の適用を試みます。



$\vec{R}_0 = 0$ の位置にある原子が受けるポテンシャルを、 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a}$ を単位として表すことにしま

す。パラメータ σ の値は $\sigma = a/4, a/2, a$ とします。

単純な和で求めた結果と、球対称一様電子密度分布を使ってベルトウ法で計算した結果を表 7.4.1 に示します。 $\sigma = a/4, a/2$ の場合には実空間での和は厳密にゼロになるので省略しています。

表 7.4.1 ベルトウ法によるマーデルング計算

$\max(\xi , \eta , \zeta)$ または $\max(h , k , l)$	単純な 格子和	Bertaut 法				
		$\sigma = a/4$	$\sigma = a/2$	$\sigma = a$		合計
		逆空間 での和	逆空間 での和	逆空間 での和	実空間 での和	
0	-2.91206	-6.00000	-3.00000	-1.50000	-1.41206	-2.91206
1	-3.49408	-3.07477	-3.55263	-1.49635	-2.01704	-3.51339
2	-3.49500	-3.07477	-3.55263	-1.49635	-2.01704	-3.51339
3	-3.49510	-3.61501	-3.49339	-1.47121	-2.01704	-3.48825
4	-3.49512	-3.61501	-3.49339	-1.47121	-2.01704	-3.48825
5	-3.49512	-3.45778	-3.49711	-1.47789	-2.01704	-3.49493
6	-3.49513	-3.45778	-3.49711	-1.47789	-2.01704	-3.49493
7	-3.49513	-3.50929	-3.49546	-1.47945	-2.01704	-3.49649
8		-3.50929	-3.49546	-1.47945	-2.01704	-3.49649
9		-3.48726	-3.49531	-1.47762	-2.01704	-3.49466
10		-3.48726	-3.49531	-1.47762	-2.01704	-3.49466
11		-3.50044	-3.49536	-1.47795	-2.01704	-3.49499
12		-3.50044	-3.49536	-1.47795	-2.01704	-3.49499
13		-3.49158	-3.49514	-1.47812	-2.01704	-3.49516
14		-3.49158	-3.49514	-1.47812	-2.01704	-3.49516
15		-3.49732	-3.49523	-1.47820	-2.01704	-3.49524
16		-3.49372	-3.49515	-1.47803	-2.01704	-3.49507

ベルトウ法でも原理的にはマーデルングエネルギーが求まるはずなのですが、単純な格子和では $\max(|\xi|, |\eta|, |\zeta|) = 6$ で正しい結果が得られているのに対して、一様分布関数を用いたベルトウ法では $\max(|h|, |k|, |l|) = 16$ でもはっきりとずれが残ってしまっています。ここで試みた方法は、エバルト法と比較して収束が遅く、実用的なものではありません。ベルトウ法の考え方に基づいて、ぼやけさせるための関数を工夫すれば結果が改善されることを期待できますが、エバルト法で用いられているガウス型関数より良い結果を得られる関数形を見つける事は難しそうです。