

L'énergie électrostatique de réseaux ioniques Félix Bertaut

▶ To cite this version:

Félix Bertaut. L'énergie électrostatique de réseaux ioniques. Journal de Physique et le Radium, 1952, 13 (11), pp.499-505. 10.1051/jphysrad:019520013011049900 . jpa-00234637

HAL Id: jpa-00234637 https://hal.science/jpa-00234637

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'ÉNERGIE ÉLECTROSTATIQUE DE RÉSEAUX IONIQUES

Par Félix BERTAUT,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal (Grenoble).

Sommaire. — On dérive des expressions très générales pour l'énergie et le potentiel électrostatique de réseaux ioniques dont on illustre l'emploi par un exemple pratique. Les expressions du potentiel généralisent celles données par Ewald en 1921 et en fournissent une interprétation simple.

Introduction. — P. P. Ewald, dans un travail souvent cité [1], a développé une méthode de calcul de potentiels électrostatiques qui, par l'emploi des fonctions 0, aboutit à une représentation des potentiels par des séries rapidement convergentes. Les séries de Ewald sont d'un emploi commode pour évaluer des constantes de Madelung et des énergies électrostatiques de réseaux ioniques, même dans le cas de structures complexes. Ayant le même but, mais partant d'un point de vue très différent, nous sommes arrivés à des expressions dont les formules de Ewald sont un cas particulier. Il en résulte à la fois une interprétation physique simple des formules de Ewald et une méthode plus générale de calcul.

Avant d'aller plus loin, nous développons quelques relations mathématiques, d'ailleurs limitées à l'indispensable.

Préliminaires mathématiques. — Nous définissons une fonction de Dirac $\delta(\mathbf{u})$ dans l'espace, nulle partout et infinie à l'origine par les relations suivantes :

$$\int \delta(\mathbf{u}) \, \mathrm{d} v(\mathbf{u}) = \mathbf{I}, \qquad (1)$$

$$\int \delta(\mathbf{u} - \mathbf{a}) f(\mathbf{u}) \, \mathrm{d}v(\mathbf{u}) = f(\mathbf{a}). \tag{2}$$

Ici, dv est un élément de volume, $f(\mathbf{u})$ est une fonction quelconque du vecteur \mathbf{u} . La densité $\rho(\mathbf{x})$ d'une distribution de charges ponctuelles q_j placées aux points \mathbf{r}_j sera représentée par une somme de fonctions de Dirac (3)

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{j} q_{j} \,\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_{j}). \tag{3}$$

Lorsque la distribution des charges est périodique (cristal), $\rho(\mathbf{x})$ est développable en série de Fourier

$$\rho(\mathbf{x}) = V^{-1} \sum F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}).$$
 (4)

Les transformées de Fourier F (h) définies par (5) et (6) sont appelées « facteurs de structure ». On a

$$F(\mathbf{h}) = \int_{V} \rho(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) \, \mathrm{d}v(\mathbf{x})$$
(3)

et en vertu de (2)

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{k} q_k \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_k).$$
 (6)

La sommation dans (5) et (6) se fait dans le volume V de la maille élémentaire, défini par les trois translations \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Les vecteurs \mathbf{x}_k [(6), (7)] qui repèrent les charges dans la maille élémentaire sont des vecteurs « fractionnaires »

$$\mathbf{x}_{k} = \mathbf{x}_{1k} \mathbf{a}_{1} + x_{2k} \mathbf{a}_{2} - x_{3k} \mathbf{a}_{3}; \qquad |x_{jk}| < 1.$$
(7)

Le vecteur **h** est un vecteur « entier » de l'espace réciproque. Il est défini par

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3. \tag{8}$$

Les nombres entiers (h_1, h_2, h_3) sont les indices de Miller des plans réticulaires. La sommation dans (4) se fait sur toutes les valeurs entières, positives et négatives des h_j . Les vecteurs \mathbf{b}_j sont les vecteurs « réciproques » des \mathbf{a}_j . Ils sont définis par les produits vectoriels suivants :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{V}, \qquad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{V}, \qquad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{V}. \tag{9}$$

On vérifie que les produits scalaires

$$\mathbf{a}_{j} \cdot \mathbf{b}_{k} = \delta_{jk} \begin{cases} = 1 & \text{si } j = k, \\ = 0 & \text{si } j \neq k. \end{cases}$$
(10)

L'emploi des vecteurs réciproques est commode parce que le produit scalaire d'un vecteur $\mathbf{x} = \sum_{3} x_j \mathbf{a}_j$

et d'un vecteur réciproque \mathbf{h} (8) a toujours la forme simple suivante (11) que les axes \mathbf{a}_j soient orthogonaux ou non :

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{h} = x_1 h_1 + x_2 h_2 + x_3 h_3. \tag{11}$$

La fonction de Patterson. — Le produit de composition $P(\mathbf{u})$ de la densité $\varphi(\mathbf{x})$ (3) avec ellemême, connu des cristallographes sous le nom de fonction de Patterson est encore en vertu de (2) et (3) une somme de fonctions de Dirac :

$$P(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{x} + \mathbf{u}) \rho(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}v(\mathbf{x}) = \sum_{ij} q_i q_j \, \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij}), \quad (12)$$

où

500

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j.$$

Rappelons encore la proposition suivante dont nous allons nous servir souvent : « Si deux fonctions $f(\mathbf{x})$ et $g(\mathbf{x})$ ont pour transformées de Fourier les fonctions $F(\mathbf{h})$ et $G(\mathbf{h})$, le produit de composition de $f(\mathbf{x})$ et $g(\mathbf{x})$ a pour transformée de Fourier le simple produit $F(\mathbf{h}) G(\mathbf{h})$ ».

En particulier, la transformée de Fourier de $P(\mathbf{u})$ est $| F(\mathbf{h}) |^2$. On a

$$P(\mathbf{u}) = V^{-1} \sum_{h} |F(\mathbf{h})|^2 \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}).$$
(43)

L'énergie électrostatique. — Examinons maintenant l'expression de l'énergie électrostatique totale W_{l} :

$$W_{t} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{u})}{u} dv(\mathbf{x}) dv(\mathbf{u})$$
$$= \frac{1}{2} \int \frac{P(\mathbf{u})}{u} dv(\mathbf{u}).$$
(14)

En nous servant de l'expression (13), on a (¹)

$$W_{l} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{h} \frac{|F(\mathbf{h})|^{2}}{h^{2}}.$$
 (15)

On sait que cette somme est divergente. Il est facile d'en voir la raison grâce à la relation (12). En effet, $P(\mathbf{u})$ se compose de deux termes :

$$P(\mathbf{u}) = \sum_{i \neq j} q_i q_j \,\delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij}) + \sum_i q_i^2 \,\delta(\mathbf{u}), \quad (16)$$

dont le premier fournit [en vertu de (14) et (2)], l'énergie électrostatique d'interaction W_i (17) que nous cherchons à évaluer

$$W_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}.$$
(17)

Le deuxième terme fournit l'énergie propre ou self-énergie W_s infinie qu'il faudrait retrancher de W_t (15) pour obtenir W_i .

Principe de la méthode et plan. — Notre méthode est basée sur la remarque suivante, qui résulte de théorèmes d'électrostatique bien connus. « Si l'on remplace une distribution de charges ponctuelles q_j situées aux points \mathbf{r}_j par des charges étendues dans l'espace et de densités σ_j , l'énergie d'interaction W_i reste inchangée à condition que les fonctions σ_j soient sphérosymétriques autour des points \mathbf{r}_j , quelles n'empiètent pas et que $\int \sigma_i dv = q_j$ ».

Par un choix convenable des fonctions σ_i , nous obtiendrons des développements en série convergente de l'énergie électrostatique totale W_i dont il

(1) Voir Appendice (1°).

suffira de retrancher la « self-énergie ». W_s , cette fois finie, pour obtenir l'énergie d'interaction W_i cherchée.

Nous traitons ensuite le cas où il y a empiètement des charges.

L'énergie électrostatique totale. — Remplacons dans $\rho(\mathbf{x})$ (3) les fonctions de Dirac par des fonctions sphérosymétriques $\sigma(\mathbf{x}-\mathbf{r}_{j})$ normalisées

$$\int \sigma(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}v(\mathbf{x}) = \mathbf{I}. \tag{18}$$

On obtient ainsi une série $\rho'(\mathbf{x})$ (19) qui peut encore être considérée, grâce à (2), comme étant le produit de composition (20) de $\rho(\mathbf{x})$ (3) avec $\sigma(\mathbf{x})$:

$$\rho'(\mathbf{x}) = \sum q_j \, \sigma(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j), \tag{19}$$

$$= \int \rho(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \,\sigma(\mathbf{y}) \,\mathrm{d}v(\mathbf{y}). \tag{20}$$

Si φ (h) est la transformée de Fourier de σ (x) :

$$\varphi(\mathbf{h}) = \int \sigma(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}) \, \mathrm{d}v(\mathbf{x})$$
$$= 2 \int_0^\infty x \, \sigma(x) \frac{\sin(2\pi h)}{h} \, \mathrm{d}x \qquad (21)$$

le développement en série de Fourier de $\rho'(\mathbf{x})$ (19) sera, en vertu d'une remarque faite plus haut (p. 500) :

$$\rho'(\mathbf{x}) = V^{-1} \sum_{h} F(\mathbf{h}) \varphi(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}). \quad (22)$$

Les expressions correspondantes de la fonction de Patterson $P'(\mathbf{u})$, produit de composition de $\rho'(\mathbf{x})$ avec $\rho'(\mathbf{x})$ et de l'énergie électrostatique totale W'_{ι} du système en résultent aisément. On trouve

$$P'(\mathbf{u}) = V^{-1} \sum |F(\mathbf{h})|^2 |\varphi(\mathbf{h})|^2 \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}), \quad (23)$$

$$W'_{l} = \frac{1}{2\pi V} \sum \frac{|F(\mathbf{h})|^{2}}{h^{2}} |\varphi(h)|^{2}.$$
⁽²⁴⁾

La self-énergie et l'énergie d'interaction. — Soit $p(\mathbf{u})$ le produit de composition (25) de $\sigma(\mathbf{x})$ avec $\sigma(\mathbf{x})$. $p(\mathbf{u})$ est normée et sphérosymétrique comme $\sigma(\mathbf{x})$ (26). Si, en particulier, $\sigma(\mathbf{x})$ ne diffère de zéro qu'à l'intérieur de la sphère de rayon R, $p(\mathbf{u})$ sera différent de zéro à l'intérieur de la sphère de rayon ${}_{2}R$. Pour que les charges de la répartition ρ' (19) n'empiètent pas, il faut que ${}_{2}R$ soit inférieur à la plus petite distance \mathbf{r}_{ij} entre charges :

$$p(\mathbf{u}) = \int \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{u}) \,\sigma(\mathbf{x}) \,\mathrm{d}v(\mathbf{x}), \qquad (25)$$

$$\int p(\mathbf{u}) dv(\mathbf{u}) = \left[\int \sigma(\mathbf{x}) dv(\mathbf{x}) \right]^2 = 1.$$
 (26)

La fonction de Patterson $P'(\mathbf{u})$ (23) peut encore se mettre sous la forme suivante, analogue à (16) :

$$P'(\mathbf{u}) = \sum_{i} q_i^2 p(\mathbf{u}) + \sum_{i \neq j} q_i q_j p(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij}). \quad (27)$$

La première somme donne lieu à l'énergie propre ou self-énergie

$$W'_{s} = \frac{1}{2} \sum_{i} q_{i}^{2} \int \frac{p(\mathbf{u})}{u} dv(\mathbf{u})$$
$$= 2\pi \sum q_{i}^{2} \int_{0}^{\infty} p(u)u du.$$
(28)

La deuxième somme donne lieu à l'énergie d'interaction W'_i :

$$W'_{i} = \frac{\mathbf{I}}{2} \sum_{i \neq j} q_{i} q_{j} \int \frac{p(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})}{u} \,\mathrm{d}v(\mathbf{u}), \qquad (29)$$

qui peut encore se mettre sous la forme générale (2)

$$W'_{i} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_{i} q_{j}}{r_{ij}} \left[-4\pi \int_{0}^{r_{ij}} u^{2} p(u) du + 4\pi \int_{0}^{\infty} u r_{ij} p(u) du \right]$$
(30)

ou, en vertu de la condition de normalisation (26) :

$$W'_{i} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}} \left[1 - 4\pi \int_{r_{ij}}^{\infty} (u - r_{ij}) u \, p(u) \, \mathrm{d}u \right] \cdot \quad (31)$$

On vérifie aisément que W'_i (31) se réduit à l'expression W_i (17) si les charges n'empiètent pas [car alors $p(u) \equiv 0$ pour $u > r_{ij}$].

La transformée de Fourier de $\sigma(x)$ étant $\varphi(h)$, celle de p(u) sera $|\varphi(h)|^2$. Nous donnons encore les expressions de W'_s et W'_t au moyen de la fonction $\varphi(h)$. On a les relations (³) équivalentes à (29) et (31) :

$$W_{i}' = \sum \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}} \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(h)|^{2} \frac{\sin(2\pi h r_{ij})}{2\pi h} dh, \quad (32)$$

d'où, en faisant tendre r_{ij} vers zéro,

$$W'_{s} = \sum q_{\ell}^{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(h)|^{2} \mathrm{d}h.$$
 (33)

L'énergie électrostatique totale W'_{l} étant donnée par le développement convergent (24), il est aisé d'exprimer W'_{l} soit à l'aide de (24) et (28) :

$$W'_{i} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{h} \frac{|F(\mathbf{h})|^{2}}{h^{2}} |\varphi(h)|^{2}$$
$$- 2\pi \int_{0}^{\infty} u p(u) du \sum_{j} q_{j}^{2}, \qquad (34)$$

soit à l'aide de (24) et (33) :

$$W'_{i} = \frac{\mathbf{I}}{2\pi V} \sum_{h} \frac{|F(\mathbf{h})|^{2}}{h^{2}} |\varphi(h)|^{2}$$
$$-\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(h)|^{2} \mathrm{d}h \sum_{I} q_{I}^{2}.$$
(35)

(2) Appendice (2°) .

(3) Appendice (3°).

On utilisera (34) ou (35) suivant la commodité de l'intégrale. On peut remarquer que, sous la forme (35), l'énergie électrostatique W'_i d'un réseau est la différence de deux termes, chacun positif, dont le premier dépend de la structure, le deuxième en étant indépendant. Cette forme peut être avantageuse pour la comparaison de modèles de structures, le premier terme étant minimum pour le modèle le plus stable.

Résumons ici les conditions d'ailleurs très larges auxquelles est assujettie la fonction $\varphi(h)$ pour que W'_i [(34), (35)] représente rigoureusement l'énergie d'interaction électrostatique du système de charges ponctuelles.

 $1^{\circ} \varphi(0) = 1$ (condition de normalisation);

 $2^{\circ} \varphi(h)$ est à carré sommable;

3° la transformée de Fourier de $| \varphi(h) |^2$ ne doit pas s'étendre au delà d'une sphère de rayon égal à la plus petite distance entre charges.

Ajoutons enfin que si $|\varphi(h)|^2$ est une fonction décroissante, on peut obtenir des séries plus rapidement convergentes en lui substituant une puissance supérieure, par exemple $|\varphi(h)|^{2n}$, laquelle doit évidemment satisfaire à la condition 3° ci-dessus.

Une variante se rapprochant davantage de la réalité physique consisterait à donner, à chaque ion j, le rayon qu'il possède dans la structure et à introduire autant de fonctions σ_j et φ_j différentes. Le lecteur construira lui-même aisément les expressions correspondantes qui, cependant, pour le calcul numérique, semblent moins avantageuses que celles à une fonction σ ou φ unique.

Exemple d'une série. — Pour fixer les idées, considérons le cas particulièrement simple où la densité σ (**x**) est constante à l'intérieur d'une sphère de rayon R et nulle partout ailleurs, $_2R$ étant inférieur à la plus petite distance interatomique

$$\sigma(\mathbf{x}) \begin{cases} = C & \text{pour } |\mathbf{x}| \leq R, \\ = 0 & \text{pour } |\mathbf{x}| > R; \end{cases}$$
(36)

où

$$C = \frac{3}{4\pi R^3}.$$
 (37)

Dans les traités d'Électricité, l'expression de l'énergie propre d'une sphère uniformément chargée $W_s = q^2 \frac{5R^3}{3}$ est déduite de la théorie du potentiel. Il est cependant particulièrement instructif de retrouver cette expression par la méthode du texte, car la fonction p (**u**) est ici susceptible d'une interprétation géométrique simple. Considérons, en effet, deux sphères initialement confondues et déplaçons l'une par rapport à l'autre d'un vecteur **u**. Au facteur C^2 près, p (**u**) produit de composition de σ (**x**) (36)

 $\chi =$

avec σ (**x**) est égal au volume commun aux deux où l'on a noté sphères, lequel est le double du volume

$$v = \pi H^2 \left(R - \frac{1}{3} H \right)$$

d'un segment sphérique de hauteur $H = R - \frac{u}{2}$. On a

$$p(u) = 2C^2 v = \frac{2\pi C^2}{3} \left[2R^3 - \frac{3}{2}uR^2 + \frac{u^3}{8} \right]. \quad (38)$$

On vérifie aisément que p(u) est normée et que l'énergie propre est

$$W'_{s} = 2\pi \int_{0}^{2R} u p(u) du \sum_{j} q_{j}^{2} = \frac{3}{5R} \sum_{j} q_{j}^{2}.$$
 (39)
C. Q. F. D.

La transformée de Fourier $\varphi(h)$ de $\sigma(x)$ est d'après un calcul facile,

$$\varphi(h) = 3 \, \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3}, \qquad \text{où} \quad \alpha = 2 \, \pi \, h \, R. \quad (40)$$

Finalement, l'énergie électrostatique d'un réseau ionique sera, grâce à (34),

$$W_{i} = \frac{18\pi R^{2}}{V} \sum_{h} |F(\mathbf{h})|^{2} \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^{2}}{\alpha^{8}} - \frac{3}{5R} \sum_{j} q_{j}^{2}.$$
 (41)

Nous illustrons la marche des calculs par l'exemple de la structure de NaCl⁺ dont la maille cubique à faces centrées, d'arête *a*, contient quatre Na⁺ et quatre Cl⁻. Les Na⁺ se trouvent en (o, o, o); $\left(o, \frac{I}{2}, \frac{I}{2}\right); \left(\frac{I}{2}, o, \frac{I}{2}\right); \left(\frac{I}{2}, \frac{I}{2}, o\right)$ et les sites des Cl⁻ s'en déduisent par la translation $\left(\frac{I}{2}, \frac{I}{2}, \frac{I}{2}\right)$. Le facteur de structure est, compte tenu de (6) et de (11) égal à

$$F(\mathbf{h}) = q \left[\mathbf{1} - \exp \pi i (h_1 + h_2 + h_3) \right] \\ \times \left[\mathbf{1} + \exp \pi i (h_2 + h_3) \right] \\ + \exp \pi i (h_3 + h_1) + \exp \pi i (h_1 + h_2) \right],$$

où

q

$$= e$$
 (*e* charge de l'électron).

La première parenthèse ne diffère de zéro que pour $h_1 + h_2 + h_3$ impair. La deuxième parenthèse ne diffère de zéro que pour h_1 , h_2 , h_3 de même parité. Finalement,

$$F(\mathbf{h}) \begin{cases} = 8e & \text{pour } h_1, h_2, h_3 \text{ impairs,} \\ \equiv 0 & \text{partout ailleurs.} \end{cases}$$

La plus grande valeur que l'on puisse donner à Rest $R = \frac{a}{4}$, la plus petite distance Na-Cl étant $\frac{a}{2}$. La série (41) prend alors la forme

$$W_{l} = \frac{e^{2}}{a} \left[72 \pi \sum_{h_{j} \text{ impair}} \left(\frac{pg^{2}}{\alpha^{4}} \right) - 19, 2 \right],$$

$$\gamma \pi h R$$
 et $g = \frac{-\sin \alpha + \alpha \cos \alpha}{\alpha^2}$,

la fonction g, dérivée de $\frac{\sin \alpha}{\alpha}$, se trouvant dans des tables [2], p est la multiplicité des plans (h_1, h_2, h_3) ; c'est ici le nombre de plans ayant, de par la symétrie de réseau, même valeur de $|\mathbf{h}|^2$ et $|F(\mathbf{h})|^2$ [ainsi p(111) = 8, les plans (111), $(\bar{1}11)$ $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, étant équivalents].

Le tableau fournit les approximations successives de l'énergie W_i par maille en fonction du nombre de termes utilisés et, à titre de comparaison, les valeurs obtenues par la méthode de Ewald [1].

La convergence initiale de la série (41) est telle que le premier terme correspondant au plan (111) fournit déjà l'énergie électrostatique de la maille de NaCl à 1 pour 100 près. La convergence finale est probablement meilleure dans la série de Ewald (voir plus loin).

		- W' en unités	
Nombre	Indices	e^2	-W'
de termes.	des plans.	a ·	(Ewald).
Ι	(111)	14,1596	15,5247
$2\ldots\ldots\ldots$	(113)	14,0464	14,1043
3	(133)	14,0154	13,9931
4	(115)(333)	14,0111	13,9797
5	(135)	13,9940	13,9770

La valeur généralement admise de W_i est 13,9808 $\frac{e^2}{a}$, la constante de Madelung étant

$$M = \frac{13,9808}{8} = 1.7476.$$

La correction d'empiètement. — Remplaçons les charges ponctuelles par des densités continues sphérosymétriques et disparaissant à l'infini, s'étendant donc dans tout l'espace. Il y a alors « empiètement » et de toute évidence les expressions (34), (35) de l'énergie d'interaction W'_i ne seront que des approximations de l'énergie W_i (17) de la distribution ponctuelle. Il est toutefois possible d'évaluer l'erreur commise. Raisonnons directement sur les fonctions p(u), sphérosymétriques comme $\sigma(x)$. Nous choisirons pour p(u) une fonction rapidement décroissante, normalisée et dépendant d'un paramètre K de telle sorte que p(u) tende vers une fonction de Dirac lorsque $K \to \infty$.

Avant de généraliser, envisageons l'exemple particulier suivant, où

$$p(u) = K^{3} \exp(-\pi K^{2} u^{2}), \qquad (42)$$

K a les dimensions d'une longueur réciproque.

La transformée de Fourier de p(u) est encore une fonction de Gauss :

$$|\varphi(h)|^{2} = \exp\left(\frac{-\pi h^{2}}{K^{2}}\right) \cdot \tag{43}$$

Nº 11.

L'énergie d'interaction de cette répartition de charges est, d'après (35),

$$W_{i1}' = \frac{1}{2\pi\Gamma} \sum_{h} \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2} \exp\left(\frac{-\pi h^2}{K^2}\right) - K \sum_{j} q_j^2.$$
(44)

D'autre part, l'énergie d'interaction, évaluée d'après (31) ou (32), peut se mettre sous la forme

$$W_{i1}' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K\sqrt{\pi} r_{ij}} \exp\left(-\lambda^2\right) d\lambda \right].$$
(45)

On remarque que W'_{i1} tend vers la valeur correcte W_i (17) lorsque K tend vers l'infini. En d'autres termes, l'erreur par rapport à W_i est donnée par

$$W_{i2}' = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K_V \overline{\pi}_{ij}} \exp(-\lambda^2) d\lambda \right],$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{q_l q_j}{r_{ij}} ERFC(\sqrt{\pi} K r_{ij}),$$
(46)

où ERFC est la fonction d'erreur complémentaire de Gauss.

Dès lors, il est facile de généraliser et de représenter l'énergie électrostatique W_i (17) de charges ponctuelles comme la somme de deux séries

$$W_i = W_{i1} + W_{i2}, \tag{47}$$

la première étant l'énergie d'interaction W'_i (34), (35) du système de charges étendues dans l'espace, la deuxième série W_{i_2} représentant, en vertu de (31) et (32), la correction d'empiètement

$$W_{i2} = \frac{1}{2} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} 4 \pi \int_{-\infty}^{\infty} (u - r_{ij}) u p(u) du, \qquad (48)$$

$$= \frac{1}{2} \sum \frac{q_i q_i}{r_{ij}} \left[1 - 2 \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(h)|^2 \frac{\sin\left(2\pi h r_{ij}\right)}{2\pi h} \mathrm{d}h \right] \cdot (49)$$

De l'énergie électrostatique W_i on passe au potentiel $V(\mathbf{r}_j)$ au point \mathbf{r}_j , porteur de la charge q_j en différentiant W_i par rapport à q_j :

$$V(\mathbf{r}_j) = \frac{\partial W_i}{\partial q_j}.$$
 (50)

On reconnaît alors aisément que les relations (44) et (46) sont rigoureusement équivalentes aux formules des potentiels de Ewald qui, à un léger changement de notations près, s'écrivent

$$V_1(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{\pi V} \sum_{\sigma} \frac{S_j}{h^2} \exp\left(\frac{-\pi h^2}{K^2}\right) - 2Kq_j, \quad (51)$$

$$V_2(\mathbf{x}_j) = \sum_{i} \frac{q_i}{x_{ij}} ERFC(\overline{\pi}Kx_{ij}), \qquad (52)$$

où

$$S_{j} = \sum_{k} q_{k} \exp\left[2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{x}_{k} - \mathbf{x}_{j})\right]$$
(53)

est encore un facteur de structure analogue à $F(\mathbf{h})$ (6),

à la différence près que l'origine est ici rapportée à l'atome en \mathbf{x}_{j} .

En résumé, la première formule de Ewald représente le potentiel d'interaction d'un système de charges dont la densité est une fonction de Gauss. La deuxième formule de Ewald représente la correction d'empiètement de ces charges, qui ne remplacent pas correctement des charges ponctuelles.

Pour être complet, les formules générales sont :

$$V_{1}(\mathbf{r}_{j}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{i} \frac{S_{j}}{h^{2}} |\varphi(h)|^{2} - 4\pi q_{j} \int^{\infty} u p(u) du, \quad (54)$$

$$V_{2}(\mathbf{r}_{j}) = \sum \frac{q_{i}}{r_{ij}} 4\pi \int_{r_{ij}}^{\infty} (u - r_{ij}) u p(u) du, \qquad (55)$$

où, évidemment, $V_2(\mathbf{r}_j) = 0$ lorsque les charges n'empiètent pas sur \mathbf{r}_j . Un tel exemple est fourni par le cas traité page 502, où

$$V(\mathbf{r}_j) = \frac{36\pi R^2}{V} \sum S_j \frac{(\sin\alpha - \alpha \cos\alpha)^2}{\alpha^8} - \frac{6}{5R} q_j; \quad (56)$$
$$\alpha = 2\pi h R; \qquad 2R < r_{ij}.$$

Dans la pratique, on choisira le paramètre K, dont dépend la correction d'empiètement V_2 ou W_{l_2} , de telle façon qu'elle devienne négligeable. Si, par exemple, dans le cas de NaCl, d'ailleurs traité par Ewald, on fait

$$r_{ij} = \frac{a}{2}$$
 et $K = \frac{2\sqrt{\pi}}{a}$,

la fonction *ERFC* (π) est égale à 0,00001 et la série W'_i (44) seule fournit l'énergie électrostatique à 0,1 pour 100 près (*voir* tableau p. 502).

Remarquons que dans la représentation de W_i par deux séries, la fonction $\varphi(h)$ n'est soumise qu'à deux conditions qui sont $\varphi(o)|^2 = 1$ et $\varphi(h)$ est à carré sommable.

Une application intéressante. — Nous sommes maintenant en mesure de résoudre très simplement le problème suivant (problème de sommation finie). Supposons que l'on arrête la sommation de la série divergente W_t (15) au terme pour lequel le vecteur réciproque atteint la valeur h_0 . Quelle correction faudrait-il ajouter à W_t pour obtenir l'énergie d'interaction W_i ?

Mathématiquement, la « sommation finie » revient à multiplier chaque $|F(h)|^2$ par une fonction $|\varphi(h)|^2$ égale à l'unité pour $h < h_0$ et nulle partout ailleurs. Cette fonction $\varphi(h)$ remplit les conditions citées plus haut. Nous pouvons donc immédiatement écrire l'énergie électrostatique W_i comme somme des deux expressions suivantes [en vertu de (35) et (48)] :

$$W_{1l} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{h < h_0} \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{h^2} - 2h_0 \sum q_i^2, \qquad (57)$$

$$W_{2l} = \frac{1}{2} \sum \frac{q_l q_j}{r_{ij}} \left(\mathbf{I} - \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi i h_0 r_{ij}} \frac{\sin u}{u} \, \mathrm{d}u \right) \cdot \quad (58)$$

La sommation finie revient encore à remplacer les charges ponctuelles par des charges de densité

$$\sigma(x) = 4\pi \frac{\sin\beta - \beta\cos\beta}{\beta^3}, \quad \text{où} \quad \beta = 2\pi h_0 x. \quad (59)$$

La fonction sinus intégrale, figurant dans (58), ne converge que très lentement vers $\frac{\pi}{2}$. Il est alors indispensable de tenir compte à la fois de W_{1i} et de W_{2i} . L'emploi de séries telles que (41) ou (44), (46), rapidement convergentes, constitue donc un progrès incontestable.

Remarque sur le choix de p(u). — On peut encore adopter un point de vue « mixte » qui consisterait à considérer, d'une part des charges étendues dans l'espace et, d'autre part, des charges ponctuelles et à évaluer l'énergie d'interaction comme étant produite par l'action des premières sur les dernières. Cela revient à substituer, dans les formules donnant W_i , les fonctions $\varphi(h)$ et $\sigma(x)$ à $|\varphi(h)|^2$ et p(u) respectivement. Nous n'étudions pas ce cas.

Potentiel en dehors des atomes. — Le potentiel au point \mathbf{r}_p se trouvant en dehors des charges q_i est

$$V(\mathbf{r}_{p}) = \sum_{j} \frac{q_{j}}{|\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{p}|} = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{p}|} dv(\mathbf{r}), \quad (60)$$

où ρ (**r**) est la densité (3). Le développement de Fourier (4), substitué dans (60), fournit alors, compte tenu de

$$\int \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|} \, \mathrm{d}v(\mathbf{r}) = \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_p)}{\pi h^2},$$

le développement en série

$$V(\mathbf{r}_p) = \frac{\mathbf{I}}{\pi V} \sum_{h} \frac{S_p}{h^2}, \qquad (61)$$

où S_p a la signification d'un facteur de structure (53), l'origine étant en \mathbf{r}_p . Les raisonnements qui, plus haut, nous ont conduit à des séries rapidement convergentes peuvent être répétés mot à mot.

1° On peut remplacer les charges ponctuelles en \mathbf{r}_j par des répartitions de densité τ_j , à symétrie sphérique autour de \mathbf{r}_j et n'emplétant pas sur \mathbf{r}_p . Si Ψ (*h*) est la transformée de Fourier de τ (*x*) le potentiel en \mathbf{r}_p sera

$$V_1(\mathbf{r}_{\rho}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{a} \frac{S_{\rho}}{h^2} \Psi(h).$$
 (62)

On peut prendre pour Ψ (*h*) la fonction φ (*h*) (40) du texte, en y posant $R < r_{1p}$ ou encore la fonction $|\varphi(h)|^2$ (40) en y posant ${}_2R < r_{1p}$ où \mathbf{r}_1 est le point le plus rapproché de \mathbf{r}_p . 2° S'il y a empiètement des charges sur \mathbf{r}_{p} , il faudra ajouter une correction

$$U_2(\mathbf{r}_{\rho}) = \sum_j \frac{q_j}{r_{j\rho}} 4\pi \int_{r_{j\rho}}^{\infty} (u - r_{j\rho}) \tau(u) \,\mathrm{d}u, \tag{63}$$

$$= \sum_{j} \frac{q_{j}}{r_{jp}} \left[1 - 2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(h) \frac{\sin(2\pi h r_{jp})}{2\pi h} dh \right] \cdot \quad (64)$$

Lorsque les densités sont des fonctions de Gauss (formules de Ewald), les potentiels ont la forme (52) et (51) sans le terme $-2Kq_i$.

Résumé et conclusions. — 1° En substituant aux charges ponctuelles d'un réseau des charges continues n'empiétant pas, on peut représenter l'énergie d'interaction électrostatique du réseau par une seule série [formules générales (34) ou (35); exemple pratique (41)].

2º Lorsque les charges continues empiètent, l'énergie électrostatique d'interaction est la somme de *deux* séries [formules générales (34) + (48)ou (35) + (49); exemple pratique (44) + (46)].

Des raisonnements analogues sont valables pour les potentiels. Les séries de potentiel de Ewald (51) + (52) correspondent au cas 2°.

APPENDICE.

1º Valeur de

$$I_1 = \int \frac{\exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})}{u} \, \mathrm{d}v(\mathbf{u}).$$

On prend h comme axe polaire,

$$I_{1} = 2\pi \int \exp(2\pi i hu \cos \Theta) \sin \Theta \, \mathrm{d}\Theta u \, \mathrm{d}u$$
$$= 4\pi \int_{0}^{\infty} \frac{\sin 2\pi hu}{2\pi hu} \, \mathrm{d}u = \frac{1}{\pi h^{2}}.$$

2° Valeur de

$$I_2 = \int \frac{p(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})}{u} \mathrm{d}v(\mathbf{u}).$$

On pose $\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{w}$ et l'on prend \mathbf{r}_{ij} comme axe polaire,

$$I_2 = \int \frac{p(\mathbf{w})}{|\mathbf{w} + \mathbf{r}_{ij}|} \, \mathrm{d}v(\mathbf{w}).$$

On pose $\cos \Theta = z$. L'intégration sur z fait apparaître la quantité

$$\begin{split} \Delta &= \left| (w^2 + r_{ij}^2 + 2w r_{ij} z)^{\frac{1}{2}} \right|_{z=-1}^{z=+1} \\ &= \begin{cases} (w + r_{ij}) - (r_{ij} - w) = 2w & \text{pour } w < r_{ij}, \\ (w + r_{ij}) - (w - r_{ij}) = 2r_{ij} & \text{pour } w > r_{ij}, \end{cases} \end{split}$$

d'où, finalement,

$$I_{2} = \frac{2\pi}{r_{ij}} \left[\int_{0}^{r_{ij}} w^{2} p(w) \,\mathrm{d}w + \int_{r_{ij}}^{\infty} r_{ij} w p(w) \,\mathrm{d}w \right].$$

Nº 11.

3º Valeur de

$$I_3 = \int \frac{p(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{u}} \, \mathrm{d} v(\mathbf{u}).$$

Tenant compte de ce que $| \varphi(h) |^2$ est la transformée de Fourier de p(u), on a aussi

$$I_{3} = \int \mathrm{d}v(\mathbf{h}) |\varphi(h)|^{2} \int \mathrm{d}v(\mathbf{u}) \frac{\exp[2\pi i \mathbf{h}(\mathbf{u} - \mathbf{r}_{ij})]}{u},$$

d'où, en vertu de 1º :

$$I_{3} = \int |\varphi(h)|^{2} \frac{\exp\left(-\frac{\partial \pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{\pi h^{2}}\right) \mathrm{d}v(\mathbf{h}).$$

Prenant \mathbf{r}_{ij} comme axe polaire, on trouve

$$I_3 = \frac{1}{\pi r_{ij}} \int_{-\infty}^{-\infty} |\varphi(h)|^2 \frac{\sin 2\pi h r_{ij}}{h} \mathrm{d}h.$$

Manuscrit reçu le 27 mai 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] EWALD P. P. — Ann. Physik, 1921, 64, 253.

[2] The Annals of the Computation Laboratory of Harvard University, 1949, vol. 22.