

Sumas de Madelung

Carlos Amador y Alejandro Pisanty

Departamento de Física y Química Teórica

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

(Recibido el 21 de mayo de 1990; aceptado el 14 de enero de 1991)

Resumen. La suma de Madelung representa el potencial electrostático en un punto de un cristal debido a todos los iones que constituyen el cristal, y aparece en el tratamiento de diversos aspectos del estudio de los sólidos. La presentación usual de esta cantidad que hacen los libros de texto advierte sobre las dificultades que involucra su evaluación, pero, en los ejemplos, se limita a los casos sencillos. Ilustramos cómo esta situación puede ocasionar contratiempos cuando se requiere el cálculo, en el caso general, de tales constantes. Hacemos una revisión de los métodos existentes, en orden creciente de complejidad y recomendamos el método de la representación de Fourier como uno suficientemente general, confiable, sencillo y preciso.

PACS: 02.70.+d; 61.50.Lt

1. Introducción

Los últimos tiempos han venido acompañados de un proceso de modificación sustancial en la manera en que enfrentamos los problemas de física que nos planteamos. Dos situaciones, relacionadas con las computadoras, han contribuido a que esto ocurra. Ambas han sido ponderadas con tanto entusiasmo como frecuencia; aquí nos bastará con sólo señalarlas: la primera es el aumento explosivo en la capacidad de cómputo (tanto en disponibilidad de memoria como en velocidad de proceso), la segunda es la difusión, no menos explosiva, que ha puesto a nuestro alcance sistemas cada vez más poderosos. Con estas herramientas nuestro abordaje de los problemas se inclina, mucho más que en el pasado, por las soluciones numéricas, por el ataque directo de los problemas y, cada vez menos, por la inspección previa, por la manipulación algebraica. Desde luego, existen problemas que sólo pueden ser atacados numéricamente, pero la preparación del problema *anterior* al recurso de la computadora es muy importante. La experiencia que vamos a referir en el presente artículo puede servir de prevención para recordarnos que es necesario hacer con cuidado todo el trabajo analítico que se requiere antes de iniciar un cálculo que puede consumir una enorme cantidad de recursos y, a pesar de ello, ser inútil.

Nuestro problema físico es el de la evaluación de la suma de Madelung. Esta es un parámetro necesario en el cálculo de diversas cantidades físicas de interés; notablemente, el cálculo de la energía de cohesión de un sólido. Sin embargo, no es ésta su única aplicación; así, el interés que tenemos por ella surge de una necesidad

diferente: nuestro trabajo reciente en el cálculo de la estructura electrónica de algunas aleaciones metálicas, en particular las de níquel con platino [1,2]. Una parte del trabajo consiste en la obtención de las bandas de energía de las fases cristalinas ordenadas. Para hacerlo, hemos empleado el método conocido como LMTO (que son las siglas en inglés de *Linear Muffin-tin Approximation*) de manera autoconsistente. El proceso que busca y asegura la autoconsistencia del potencial cristalino en el método LMTO requiere del cálculo de la contribución electrostática al potencial debida a la transferencia de carga en la aleación; es decir, requiere el cálculo de la suma de Madelung. Aun cuando la transferencia de carga en los compuestos intermetálicos que estudiamos es muy pequeña, su contribución al proceso de autoconsistencia no puede ser despreciada. (La energía de Madelung típica de una de estas aleaciones es de alrededor de 10^2 kJ/mol, orden de magnitud que está situado entre el de la diferencia de energías totales calculadas para dos constantes de malla distintas de la misma aleación y el de la diferencia entre las energías totales calculadas para dos composiciones distintas. Por otro lado, la energía de Madelung típica para un sólido iónico es de 10^3 kJ/mol.)

Nuestros objetivos en este artículo son, en primer lugar, presentar la manera como enfrentamos el problema de la evaluación de estas constantes en los trabajos citados y en segundo, describir el método que terminamos adoptando para encontrar una solución satisfactoria. Es bien conocida la dificultad asociada con la obtención de sumas de Madelung correctamente convergidas. Los problemas previsible son la naturaleza oscilante de la suma y el largo alcance de la interacción electrostática. Los métodos "directos", los que evalúan directamente la suma a partir de la ecuación que la define, pueden conducir a desesperantes inconsistencias. Vamos a describir en este artículo cómo pasamos por todas ellas y cómo las resolvimos.

El texto está organizado de la manera siguiente: presentamos el problema en la segunda sección. En la tercera, describimos las dificultades y errores que aparecen al intentar el cálculo de la suma de Madelung mediante métodos directos; ahí encontramos la necesidad de disponer de un método de evaluación más confiable. Entre éstos están los que resultan del empleo de una transformación integral para la función $1/r$. En la cuarta sección, describimos uno de ellos, el que produce el tratamiento de la suma mediante la representación de Fourier; éste permite obtener fórmulas generales para su evaluación. Describimos los detalles de tal tipo de cálculo usando como ejemplo el caso particular de la red ortorrómbica.

2. La suma de Madelung

La suma de Madelung [3] consiste en el cálculo del potencial electrostático producido por todos los iones que constituyen un cristal mismo. Desde luego, los puntos más interesantes del cristal son aquellos donde está situado un átomo. En el tratamiento usual, un sólido cristalino es considerado periódico y por lo tanto infinito; así, cualquier átomo es el centro del sólido y es equivalente a cualquier otro átomo de su misma especie. De esta manera, el cálculo de la suma de Madelung se inicia con la elección de un origen de coordenadas y, en particular, conviene elegir una posición

atómica para este fin. Los términos de la suma de Madelung serán las contribuciones electrostáticas que produzcan, de acuerdo con su carga y número, los átomos vecinos. En un sólido cristalino tales vecinos ocupan posiciones determinadas por la estructura cristalina (la malla y la base del cristal particular).

Por lo tanto, la suma de Madelung se define como

$$V(0) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=0}^d q_m |\mathbf{r}_i + \mathbf{s}_m|^{-1}. \quad (1)$$

En esta ecuación, i es un índice que identifica a cada punto de la *malla*, m es un índice para cada uno de los d átomos de la *base*, q_m es su carga (en el caso de las aleaciones esta carga es fraccional y pequeña; en todos los casos, la electroneutralidad del sólido asegura que la suma de estas cargas sobre los átomos de la base vale cero); \mathbf{r}_i es el vector de posición del punto i -ésimo de la malla y \mathbf{s}_m el vector de posición del m -ésimo átomo de la base *relativo* al i -ésimo punto de la malla; las sumas corren sobre todos los átomos de la base (suma sobre m) y sobre todos los puntos de la malla (suma sobre i), es decir, el número de sumandos es infinito; la prima en esta suma indica que para $i = 1$, se excluye a la $m = 0$ (autointeracción del átomo central).

Este es el problema. En realidad se ve sencillo. Las únicas complicaciones que se puede esperar vienen de que las cargas q_m van cambiando de signo de átomo en átomo, y del largo alcance de la interacción de Coulomb. Sabíamos que por estas razones la suma es condicionalmente convergente; pero aunque sabíamos de la mala fama que tiene esta suma y de la existencia de complicadas soluciones generales, pensamos que podríamos obtener resultados fácilmente sin meternos en complicaciones. Lo que sigue es la demostración de cuán equivocados estábamos.

3. Sumas directas

Una premisa general de nuestros tiempos de computadoras accesibles y rápidas se puede enunciar como "primero prográmalo y después averiguar". Basados en ella, la primera posibilidad que exploramos fue el cálculo directo a partir de la Ec. (1). Para este fin necesitábamos calcular la distancia y conocer la identidad de un gran número de átomos alrededor de un átomo central. (Con este gran número esperábamos aproximar la suma, que se extiende sobre el cristal infinito, hasta un grado de convergencia aceptable). En el sólido cristalino ordenado, esta información se obtiene fácilmente a partir de la malla y la base del cristal; un sencillo programa de computadora puede ir calculando esta información para celdas que se encuentran progresivamente más alejadas del átomo central. En nuestro caso, los compuestos Ni_3Pt y NiPt_3 , nos referimos a sólidos cúbicos que tienen la estructura conocida como AuCu_3 I (véase la Fig. 1a). La información resultante puede representarse como lo hacemos en la figura 1b; estos resultados corresponden a un átomo central de platino en el compuesto Ni_3Pt . En general, extendemos el cálculo hasta incluir

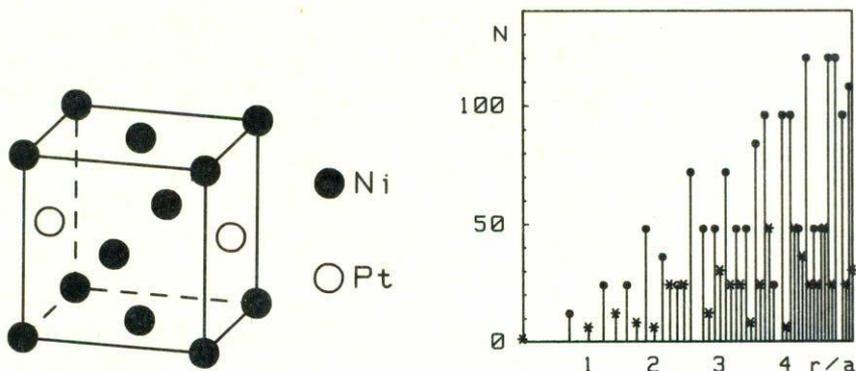


FIGURA 1. a) Celda unitaria para la estructura $AuCu_3I$ correspondiente al compuesto Ni_3Pt . b) Número e identidad de los vecinos de un átomo de platino en Ni_3Pt . El símbolo (●) representa átomos de níquel; el símbolo (○), átomos de platino.

unos veinte mil átomos. Ya mencionamos que sabíamos que la suma es viciosa en su convergencia pero pensábamos que podríamos dominarla usando un poco de ingenio y sin trabajar demasiado.

Para facilitar la convergencia del cálculo, nuestra primera precaución consistió en agrupar la suma de tal manera que cada sumando correspondiese a una "fórmula unidad", es decir, sumamos unidades neutras: en Ni_3Pt sumamos la contribución de tres átomos de níquel y uno de platino cada vez. Sin embargo, la relación entre el número de vecinos de un tipo y el número de vecinos del otro, dentro de un radio dado alrededor del átomo central, no corresponde necesariamente a la estequiometría. Así, para sumar unidades neutras es necesario, en algunos casos, tomar átomos de dos capas distintas. Así sucede con las últimas capas de vecinos: para terminar con un número total de átomos que corresponda con la estequiometría, es necesario truncar la serie sin considerar todos los átomos cuyas distancias se conocen. Incluimos en este cálculo una precaución adicional: debido a la simetría cúbica de la malla de los compuestos que estudiamos, la forma del cúmulo finito que empleamos para aproximar la suma es cúbica. Disponíamos de información acerca de los vecinos del átomo central localizados en un cubo alrededor de éste. Por lo tanto, las capas de vecinos exteriores no están completas y esto puede desbalancear el cálculo al incluir parcialmente algunas capas. De esta manera, excluimos del cálculo a las capas de vecinos localizadas fuera de la esfera de mayor radio que se puede inscribir dentro del cubo. El resultado de este tipo de cálculo está representado en la Fig. 2. Es evidente en ella que este método no converge.

Nuestro siguiente intento fue modificar el método anterior respetando siempre la simetría puntual del cristal. La esfera empleada en el cálculo anterior no representa la simetría de la malla cristalina; ésta no es esférica sino, según el caso, cúbica, hexagonal, etcétera. En lugar de eliminar a los átomos que están fuera del cubo, podemos considerar su contribución y conservar así la simetría. Los átomos que están dentro del cubo son incluidos y es con los átomos de la superficie con los

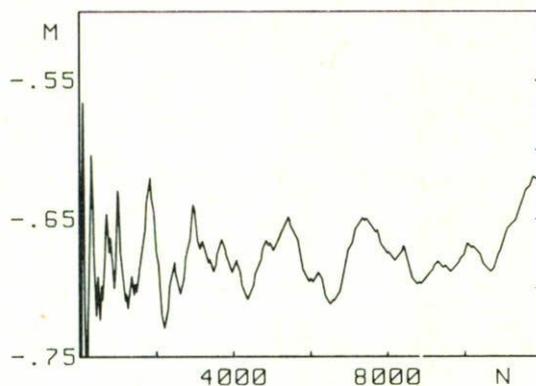


FIGURA 2. Suma de Madelung parcial como función del número de capas sumadas. En este cálculo incluimos todos los átomos que están dentro de una esfera; el número de capas sumadas determina el radio de esta esfera. Estos resultados corresponden a un máximo de diez mil átomos.

que aseguramos la electroneutralidad y la conservación de la simetría. Para esto, ponderamos la contribución de un átomo en la superficie de acuerdo con su posición: consideramos el átomo pero sólo con la fracción que queda dentro de la "supercelda" que usamos en el cálculo. Así, los átomos en una cara del cubo contribuyen con $\frac{1}{2}$, los que están en una arista contribuyen con $\frac{1}{4}$ y los que están sobre un vértice, con $\frac{1}{8}$; tales factores son precisamente el número de "superceldas" entre las que está repartido el átomo en cuestión. Realizamos este cálculo para cubos que incluyeran diversos números de celdas unitarias por lado. En la Fig. 3 presentamos el primer resultado que obtuvimos.

La suma parcial de Madelung, es decir, la suma desde el origen hasta una capa dada de átomos, crece monótonamente (siguiendo claramente una parábola) con el número de celdas unitarias incluido. No hay convergencia, pero lo más sorprendente es el comportamiento regular de la suma. A diferencia de los resultados anteriores, éstos no oscilan bruscamente. La causa de este comportamiento debía ser un error regular, sistemático. Finalmente lo encontramos: las cargas de los átomos del compuesto para este cálculo fueron asignadas a partir de los resultados preliminares que el mismo programa de estructura de bandas había generado. Debido a la acumulación de errores numéricos, la carga calculada por este programa no es exactamente la que neutraliza una fórmula estequiométrica, sino que tiene un error en la carga resultante de una parte en mil para cada fórmula unidad. Después de corregir esta pequeña diferencia, es decir, al garantizar exactamente que la fórmula unidad sea neutra, logramos una rápida convergencia.

Con la inseguridad producida por nuestros anteriores fracasos decidimos asegurarnos de que este método es correcto reproduciendo valores conocidos de la constante de Madelung para estructuras iónicas. En el estudio de la literatura relevante descubrimos, de paso, que este método se conoce como el de Evjen [4].

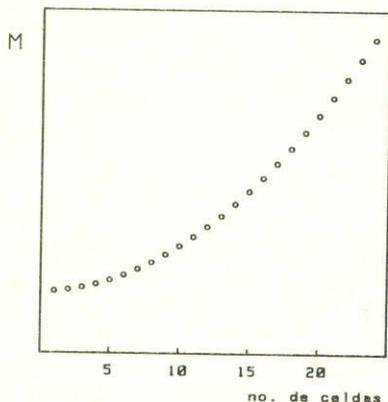


FIGURA 3. Suma de Madelung parcial como función del número de celdas unitarias por lado en el cubo considerado. En este cálculo incluimos los átomos que son encerrados por un cubo con la simetría del cristal, y sólo incluimos parcialmente a los átomos de la superficie de tal cubo. La carga sobre el átomo de platino excede la carga sobre tres átomos de níquel en un milésimo de la carga sobre el platino.

Quisimos calibrar este método inicialmente en la malla de cloruro de sodio. La estructura del cloruro de sodio corresponde a una malla cúbica centrada en las caras con una base de dos átomos. Para emplear el método de Evjen, tenemos que elegir cúmulos que tengan un átomo central. En la Fig. 4 presentamos el cúmulo más pequeño que cumple esta condición: es una celda unitaria. El siguiente cúmulo tiene dos celdas unitarias por lado, luego tres y así sucesivamente. Para seis celdas por lado, obtenemos convergencia a cuatro cifras significativas.

Sin embargo, este método revela su excesiva inocencia cuando pasamos a una estructura como la del cloruro de cesio. La malla es, ahora, cúbica simple, y la base es, nuevamente, de dos átomos. El cálculo de la suma de Madelung se puede iniciar con un cúmulo de una sola celda unitaria. El cúmulo con dos celdas unitarias por lado se presenta en la Fig. 5a; el que tiene tres celdas unitarias por lado en la Fig. 5b. El método de Evjen produce resultados que convergen a dos valores distintos, según que el número de celdas por lado del cúmulo sea par o impar. Los cúmulos con número de celdas par convergen rápidamente al valor de 3.60 para la constante de Madelung; los de número impar convergen rápidamente a un valor de 0.44. El valor aceptado corresponde precisamente con el promedio de estos dos números: 2.02. Seguramente esto es más que una mera coincidencia, así que investigamos más a fondo qué es lo que produce este resultado.

Aun cuando garantizamos le electroneutralidad del cúmulo sobre el que se evalúa la suma, los cúmulos con la simetría empleada presentan momentos dipolares y cuadrupolares que son responsables de la oscilación entre dos extremos de convergencia. Los cúmulos con lados de número par de celdas tienen un momento cuadrupolar de la misma magnitud y de signo opuesto que el de los cúmulos que tienen un lado de número impar de celdas. Al tomar la media entre los límites de convergencia de

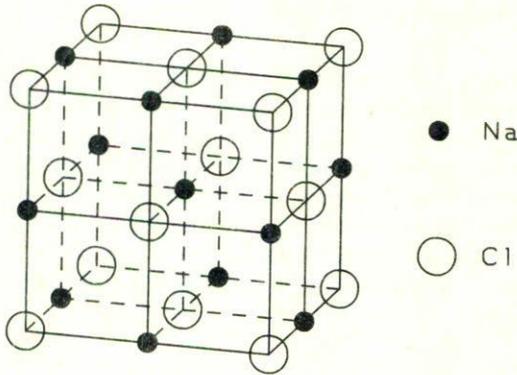


FIGURA 4. Cúmulo empleado para el cálculo de la suma de Madelung para NaCl mediante el método de Evjen. Este es el cúmulo más pequeño que se puede emplear para esta estructura. Corresponde a una celda unitaria. Para alcanzar convergencia a cuatro cifras se necesita un cúmulo con seis celdas por lado.

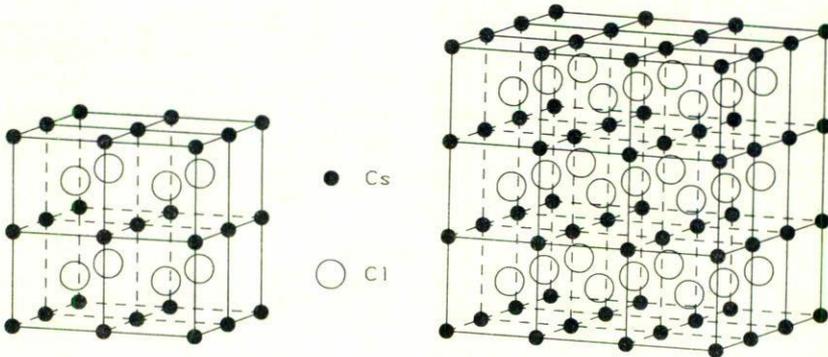


FIGURA 5. Cúmulos empleados para el cálculo de la suma de Madelung para CsCl mediante el método de Evjen. a) Cúmulo con dos celdas por lado; la constante de Madelung vale 3.5392 para este cúmulo. b) Cúmulo con tres celdas por lado; la constante de Madelung vale 0.5081 para este cúmulo.

las dos sumas, modelamos un sistema con momento cuadrupolar cero, y el valor así obtenido es el correcto. Una vez reconocida la necesidad de esta precaución, el método de Evjen puede ser empleado exitosamente.

4. El método de la representación de Fourier

Sin embargo, y con el fin de hacernos de un método confiable y que se pueda aplicar en todos los casos sin excesivas precauciones, estudiamos los métodos de Ewald y de la representación de Fourier. La adaptación que realizamos del método de la representación de Fourier está basada en un trabajo de Harris [5]. Estos dos métodos comparten un abordaje del problema: en lugar de buscar una manera efectiva de agrupar los términos de la expresión (1), la modifican empleando una identidad (específicamente, una transformación integral) para el inverso de la distancia. Así, los métodos de Ewald y de la representación de Fourier corresponden a las identidades

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-r^2 z^2} dz \quad \text{Ewald;} \quad (2)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} e^{-ik \cdot r} \quad \text{Fourier.} \quad (3)$$

El esquema de procedimiento es similar en ambos casos y la diferencia está en la transformación integral que se utiliza en cada uno. Realizamos la sustitución y encontramos fórmulas analíticas cerradas para las expresiones o, en el peor de los casos, sumas que requieren evaluación numérica pero son rápidamente convergentes.

Procediendo de esta forma es fácil ver que el método de Ewald [5] conduce a expresiones que incluyen la *función error*, de evaluación complicada (necesariamente numérica y un tanto costosa). Esta razón nos hizo preferir el método de la representación de Fourier que describimos a continuación. Hay que hacer honor a Ewald señalando que formuló su método por primera vez en 1921, es decir, resolvió las dificultades que estamos reseñando hace casi setenta años.

Primero, reescribimos (1) en la forma

$$V(\mathbf{r}_i) = q_0 \sum_{j \neq i} |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|^{-1} + \sum_j \sum_{m=1}^d q_m |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i + \mathbf{s}_m|^{-1}, \quad (4)$$

donde hemos separado la contribución de los átomos que están en los puntos de la malla (en la primera suma), de la contribución del resto de los átomos de la base (que aparece en la segunda suma). La condición $j \neq i$ en el primer término elimina la autointeracción; los límites de la suma sobre m en el segundo término excluyen al átomo que está en el punto del malla. Al sustituir la identidad (3) en esta expresión, obtenemos

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0}{2\pi^2} \sum_{j \neq i} \int \frac{dk}{k^2} e^{-ik \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} + \sum_j \sum_{m=1}^d \frac{q_m}{2\pi^2} \int \frac{dk}{k^2} e^{-ik \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i + \mathbf{s}_m)}, \quad (5)$$

que, después de intercambiar el orden de las sumas y la integral y reagrupar los

términos convenientemente, toma la forma

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \left[\sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \left[q_0 + \sum_{m=1}^d q_m e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - q_0 \right], \quad (6)$$

en donde restamos explícitamente el término de q_0 para retirar la restricción $j \neq i$ en la primera suma. Los problemas de convergencia *debidos a este término* son heredados por la integración sobre \mathbf{k} que haremos excluyendo una región infinitesimal alrededor de $\mathbf{k} = 0$; esta restricción está representada por la prima sobre el signo de la integral.

En seguida emplearemos la identidad

$$\sum_j e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \equiv \frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\mu}), \quad (7)$$

en la que la suma del lado derecho se hace sobre los \mathbf{k}_{μ} , que son vectores de la malla recíproca (la asociada con la malla directa definida por los vectores \mathbf{r}_j); v_0 es el volumen de la celda unitaria de la malla directa y $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\mu})$ es la función delta de Dirac de argumento vectorial.

Sustituimos (7) en (6) para obtener

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \left(\frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\mu}) \left[q_0 + \sum_{m=1}^d q_m e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - q_0 \right), \quad (8)$$

donde la suma sobre μ excluye el valor $\mathbf{k}_{\mu} = 0$; invertimos ahora el orden de la suma y la integral

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\mu}) \left[q_0 + \sum_{m=1}^d q_m e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} q_0, \quad (9)$$

integraremos el primer término para obtener

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' \left[\frac{1}{k_{\mu}^2} q_0 + \sum_{m=1}^d \frac{q_m}{k_{\mu}^2} e^{-i\mathbf{k}_{\mu}\cdot\mathbf{s}_m} \right] - \frac{1}{2\pi^2} \int' \frac{d\mathbf{k}}{k^2} q_0, \quad (10)$$

y agrupamos los términos que *no dependen* de la base

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0}{2\pi^2} \left[\frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} - \int' k^{-2} d\mathbf{k} \right] + \frac{4\pi}{v_0} \sum_{m=1}^d q_m \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} e^{-i\mathbf{k}_{\mu}\cdot\mathbf{s}_m}. \quad (11)$$

Malla	b/a	c/a	$C(\text{unidades de } \frac{2\pi}{a})$
cúbica	1	1	-8.913633
tetragonal	1	2	-5.673219
ortorrómbica	$\sqrt{8/3}$	$\sqrt{3}$	-5.688760
ortorrómbica	$\sqrt{3}$	$\sqrt{8/3}$	-5.688760
ortorrómbica	$\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$	-4.170255
hexagonal	1	$\sqrt{8/3}$	-7.033153

TABLA 1. Valores de la constante C para distintas mallas cristalinas.

El primer término depende solamente de la estructura de la malla (no de la base); definimos

$$C = \left[\frac{8\pi^3}{v_0} \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} - \int' k^{-2} d\mathbf{k} \right], \tag{12}$$

para obtener finalmente

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0}{2\pi^2} C + \frac{4\pi}{v_0} \sum_{m=1}^d q_m \sum_{\mu}' k_{\mu}^{-2} e^{-i\mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{s}_m}, \tag{13}$$

donde C , y por lo tanto el término de la suma, ya no contiene a las cargas de los átomos y en consecuencia están libres del problema de oscilaciones que dificulta la convergencia de la suma de Madelung. La constante C se calcula una sola vez para cada malla cristalina; en la Tabla 1 presentamos los valores que toma para algunas de las mallas más comunes. Con esto, hemos reducido el problema a evaluar la suma del segundo término, la cual contiene solamente el número de entidades cargadas (finito y usualmente pequeño) que corresponden a la base del cristal. La suma de Madelung es real, así que podemos tomar sólo la parte real de la exponencial compleja: $\cos(\mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{s}_m)$.

De aquí en adelante, las ecuaciones tienen que particularizarse a una malla cristalina específica. Trataremos como ejemplo la malla ortorrómbica (ésta incluye como casos particulares las mallas cúbicas que se estudian en los compuestos sólidos de níquel-platino). Supongamos que las constantes de esta malla ortorrómbica son a , b y c (véase la Fig. 6); entonces, los vectores de la malla recíproca son $\mathbf{k}_{\mu} = (2\pi u/a, 2\pi v/b, 2\pi w/c)$ con u , v y w enteros (o cero). Para evaluar esta suma serán de utilidad las identidades [6]

$$\sum_{\omega=1}^{\infty} \frac{\cos \gamma \omega}{\omega^2} \equiv \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi \gamma}{2} + \frac{\gamma^2}{4}, \quad 0 \leq \gamma \leq 2\pi \text{ y} \tag{14}$$

$$\sum_{\omega=-\infty}^{\infty} \frac{\cos \gamma \omega}{\omega^2 + \alpha^2} \equiv \frac{\pi \cosh \alpha(\pi - \gamma)}{\alpha \sinh \alpha \pi}, \quad \alpha \neq 0; 0 \leq \gamma \leq 2\pi. \tag{15}$$

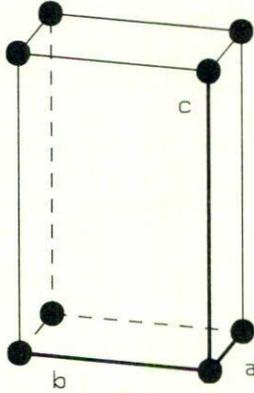


FIGURA 6. Celda unitaria para la malla ortorrómbica. Los vectores de la malla son \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Los círculos representan puntos de la malla.

La ecuación (13) en este caso particular se convierte en [7]

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0 C}{2\pi^2} + \frac{1}{\pi abc} \sum_{m=1}^d q_m \sum_{u,v,w=-\infty}^{\infty} \frac{\cos(2\pi ux_m/a) \cos(2\pi vy_m/b) \cos(2\pi wz_m/c)}{(u/a)^2 + (v/b)^2 + (w/c)^2}. \quad (16)$$

Empleamos las identidades (14) y (15) para realizar la suma sobre w y encontramos

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{q_0 C}{2\pi^2} + \frac{c\pi}{ab} \sum_{m=1}^d q_m \left[\frac{1}{3} - \frac{2z_m}{c} + \frac{2z_m^2}{c^2} + \sum'_{u,v} \cos\left(\frac{2\pi ux_m}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi vy_m}{b}\right) \frac{\cosh[R_{uv}(1 - 2z_m/c)]}{R_{uv} \sinh R_{uv}} \right], \quad (17)$$

con $R_{uv} = \pi[(cu/a)^2 + (cv/b)^2]^{1/2}$. Para obtener la Ec. (17) distinguimos la dirección z escogiéndola de tal modo que todos los átomos de la base tengan $z_m \neq 0$. Nótese que la suma sobre u y v es infinita y, al no poderse encontrar una expresión analítica cerrada para ella, necesitamos evaluarla numéricamente.

Programamos la expresión (17) para calcular las sumas de Madelung que necesitamos. En las máquinas personales de las que disponemos a la sazón, el resultado de la suma converge a seis cifras significativas en unos diez segundos [8].

De esta manera, hemos revisado las dificultades que aparecen en la evaluación de las sumas de Madelung. Hemos señalado las precauciones que deben tomarse en la elección de las unidades de repetición en que se base un cálculo directo de estas sumas, y también hemos ejemplificado los problemas de convergencia que resultan

de una elección poco cuidadosa. En particular, creemos importante destacar que los métodos directos, como el de Evjen, obligan a considerar detalles tan poco aparentes a primera vista como la existencia de un momento cuadrupolar eléctrico en la unidad de repetición. Por el contrario, los métodos basados en transformaciones integrales de la función $\frac{1}{r}$, como el de la representación de Fourier, proporcionan, después de invertir un esfuerzo aceptable en manipulaciones algebraicas, métodos sencillos que se pueden usar sin mayores consideraciones para la evaluación de las sumas de Madelung.

Referencias

1. Amador, C., "Níquel-platino: tientos y aproximaciones", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM (1989).
2. Pisanty, A., Amador, C., Ruiz, Y. y De la Vega, M., *Z. Phys. B: Condensed Matter* **80** (1990) 237.
3. El tratamiento usual de esta suma se puede consultar en: Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Tokyo (1981), p. 402 y ss.; Berry, S., Rice, S. and Ross, J., *Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, New York (1980), p. 453.
4. Véase, por ejemplo, Berry, S., Rice, S. and Ross, J., *Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, New York (1980), p. 453.
5. Harris, F., en *Theoretical Chemistry Advances and Perspectives 1*, Eyring, H. and Henderson, D. (eds.), Academic Press, New York (1975) p. 147.
6. Stegun, I.A., en *Pocketbook of Mathematical Functions* (versión condensada del *Handbook of Mathematical Functions*), Abramowitz, M and Stegun, I.A. (eds.), Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1984), p. 449.
7. Para obtener la expresión (16) es necesario desarrollar el coseno de la suma, que proviene del producto punto, y reconocer que los términos que incluyen al seno son cero debido a la paridad de esta función.
8. Esta mención del tiempo de computadora responde a una mención similar en el artículo de Harris (cfr. nota 4). En 1971, Harris dice: "The calculation... takes 5-10 minutes on a good desk calculator".

Abstract. Madelung sums represent the electrostatic potential at a point in a crystal due to all ions in the crystal, and appear in the treatment of several properties of the solid state. The usual textbook presentation warns against the subtleties of its correct evaluation, but it takes as examples only the simple cases. We comment on the troubles we found as we approached the calculation of Madelung sums in the general case. We present a review of the standard methods in increasing complexity, and endorse the Fourier representation method as a general, reliable, simple, and accurate one.