



# Метод суммирования Эвальда для расчета энергии и давления кулоновских систем

**Онегин А.С., Демьянов Г.С., Левашов П.Р.**

Объединенный институт высоких температур РАН

Москва, Россия

Семинар теоротдела им. Л.М. Бибермана

12 октября 2023 г.

# Содержание доклада

- Часть 1. Условная сходимость, суммирование Эвальда
  - форсирование сходимости
  - суммирование по сферам
  - дипольное слагаемое в энергии
  - потенциал Эвальда для ОКП и ДКП
- Часть 2. Расчет давления кулоновских систем
  - термодинамическое давление
  - теорема вириала, вириальное давление
  - коррекция вириального давления
- Заключение

# Часть 1. Суммирование Эвальда.

# Постановка задачи, условная сходимость ряда

Рассмотрим кубическую ячейку  $N$  точечных заряженных частиц

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{L|\mathbf{n}|} \quad (1)$$

Условие электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^N q_i = 0$$

обеспечивает (условную) сходимость ряда:

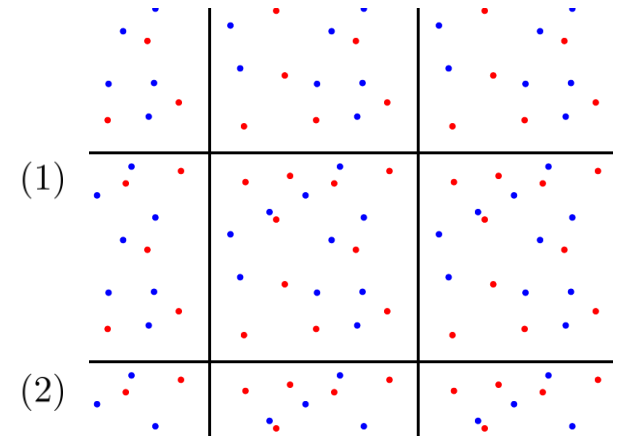
$$\sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} = \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left[ \frac{1}{L|\mathbf{n}|} - \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n})}{L^2 |\mathbf{n}|^3} - \frac{1}{2} \left( \frac{|\mathbf{r}_{ij}|^2}{L^3 |\mathbf{n}|^3} - \frac{3|\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}|^2}{L^3 |\mathbf{n}|^5} \right) + o(|\mathbf{n}|^{-4}) \right] \quad (3)$$

$\underbrace{\left( \frac{|\mathbf{r}_{ij}|^2}{L^3 |\mathbf{n}|^3} - \frac{3|\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}|^2}{L^3 |\mathbf{n}|^5} \right)}_{\propto \frac{1}{|\mathbf{n}|^3}}$

$$\sum_{n=1}^{\infty} u_n, \quad (30.62)$$

где  $u_n, n = 1, 2, \dots$ , — действительные числа.

**ТЕОРЕМА 17 (теорема Римана).** Если ряд (30.62) сходится, но не абсолютно, то, каково бы ни было число  $A$ , можно так переставить члены этого ряда, что сумма получившегося ряда будет равна  $A$ . (1868 г.)



Пример ПГУ в 2D системе

## 3. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale;

von P. P. Ewald. (1921)

<https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>

$$(40') \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_{l'l'}^{(1)} = \frac{\delta^2}{\pi V} \sum_{l,t} S_{lt'} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\eta^2} \eta_l^2 \delta}}{\eta_l^2 \delta^2} - \frac{\varepsilon_{l'}}{\delta} \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}}; \\ S_{lt'} = \sum_t \varepsilon_t e^{2\pi i (\eta_l \cdot \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_t)}, \\ \varphi_{l'l'}^{(2)} = \frac{1}{\delta} \sum_{l''(0'l')} \varepsilon_{l''} \frac{1 - \Phi\left(\eta \frac{R_{ll''}}{\delta}\right)}{R_{ll''} / \delta}. \end{array} \right.$$

Результат суммирования Эвальда (современная формулировка):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\delta |\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \quad \text{в прямом пространстве}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-\pi^2 \mathbf{n}^2 / \delta^2}}{\pi \mathbf{n}^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L) + \quad \text{в Фурье пространстве}$$

$$+ \frac{(\sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[ \frac{\operatorname{erfc}(\delta \mathbf{n})}{\mathbf{n}} + \frac{e^{-\pi^2 \mathbf{n}^2 / \delta^2}}{\pi \mathbf{n}^2} \right] - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}})}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \quad \text{взаимодействие иона со своими изображениями}$$

$$+ \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad \text{Дипольное слагаемое (почти) всегда выкидывается}$$

*Proc. R. Soc. Lond. A* **373**, 27–56 (1980)

*Printed in Great Britain*

## Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants

BY S. W. DE LEEUW, J. W. PERRAM AND E. R. SMITH‡

*Mathematics Institute, Odense University,  
Campusvej 55, 5230 Odense M, Denmark*

*(Communicated by J. S. Rowlinson, F.R.S. – Received 18 July 1979)*

**<https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0135>**

# Форсирование абсолютной сходимости (1D)

Рассмотрим условно сходящийся ряд:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{2n-1} - \frac{1}{2n} \right] = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \frac{1}{7} + \dots = \ln 2 \quad (1)$$

Изменим порядок суммирования:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{4n-3} + \frac{1}{4n-1} - \frac{1}{2n} \right] = 1 + \frac{1}{3} - \frac{1}{2} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} - \frac{1}{4} + \dots = \frac{3 \ln 2}{2} \quad (2)$$

Аналогично для абсолютно сходящегося ряда:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} = \frac{\pi^2}{12} \quad (3) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{(4n-3)^2} + \frac{1}{(4n-1)^2} - \frac{1}{(2n)^2} \right] = \frac{\pi^2}{12} \quad (4)$$

«Форсируем» сходимость условного ряда: рассмотрим ряд (сходится абсолютно при  $s > 0$ ):

Зафиксировали порядок суммирования с помощью весов  $e^{-sn}$

$$\rightarrow L(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{2n-1} - \frac{1}{2n} \right] e^{-sn} = \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n-1} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n} \right] \quad (5)$$

Эти ряды можно просуммировать (при  $s \rightarrow 0$  ряды расходятся):

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n-1} = e^{-s/2} \tanh^{-1} \left( e^{-s/2} \right) = \ln(2) - \frac{\ln(s)}{2} + o(s) \quad (6)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n} = -\frac{1}{2} \ln(1 - e^{-s}) = -\frac{\ln s}{2} + o(s) \quad (7)$$

$$\Rightarrow \lim_{s \rightarrow 0} L(s) = \ln 2 \quad (8)$$

Алгоритм:

1. Установить *некоторый* порядок суммирования
2. Форсировать абсолютную и равномерную сходимость (для всех  $s$ )
3. Произвести суммирование
4. Найти предел  $s \rightarrow 0$  (нужна равномерная сходимость)

## 2. CONVERGENCE FACTORS AND CONDITIONALLY CONVERGENT SERIES

We consider the conditionally convergent series

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n = l. \quad (2.1)$$

We take a sequence of functions  $f(n, s)$  with the properties

$$\left. \begin{array}{l} \text{(i) } f(n, s) \text{ continuous on } s \geq 0; \\ \text{(ii) } f(n, 0) = 1 \text{ for all } n; \\ \text{(iii) } f(n+1, s) \leq f(n, s) \text{ for all } s \geq 0 \text{ and for all } n; \\ \text{(iv) } 0 \leq f(n, s) \leq 1 \text{ for all } n \text{ and for all } s \geq 0. \end{array} \right\} \quad (2.2)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n f(n, s) \quad (2.3)$$

and so the series (2.3) is a uniformly convergent series of continuous functions on  $s \geq 0$ . Hence the function

$$L(s) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n f(n, s)$$

exists, and is continuous on  $s \geq 0$ , and  $L(0) = \lim_{s \rightarrow 0} L(s) = l$ .



# Суммирование «по сферам»

«Поскольку мы изучаем электростатические задачи, а электростатику для сферических образцов рассчитать гораздо проще, чем для образцов любой другой формы, мы рассчитываем решеточную сумму по сферическим оболочкам.»  
 [de Leeuw S. W., Perram J. W. and Smith E. R. 1980 *Proc. R. Soc. Lond. A* **373** 27–56]

Нас интересует результат суммы:

$$\sum_{\mathbf{n}}^* a_{\mathbf{n}} = l_* \quad (1)$$

Введем порядок суммирования по сферам:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \left( \sum_{\mathbf{n}:|\mathbf{n}|=D_N} a_{\mathbf{n}} \right) = l_{\text{sphere}} \quad (2)$$

$$D_0 = 0 \quad (\text{cell } \mathbf{n} = (0, 0, 0));$$

$$D_1 = 1 \quad (\text{cells } \mathbf{n} = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1));$$

$$D_2 = 2^{\frac{1}{2}} \quad (\text{cells } \mathbf{n} = (\pm 1, \pm 1, 0) \text{ etc.});$$

$$D_3 = 3^{\frac{1}{2}} \quad (\text{cells } \mathbf{n} = (\pm 1, \pm 1, \pm 1));$$

Форсируем сходимость с помощью фактора  $f(N, s)$  – зависит от номера сферы:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} f(N(\mathbf{n}), s) = l_{\text{sphere}}, \quad (3)$$

Примеры  $f(N(|\mathbf{n}|), s) : e^{-s|\mathbf{n}|^2}, |\mathbf{n}|^{-s}$

# Суммирование «по сферам»

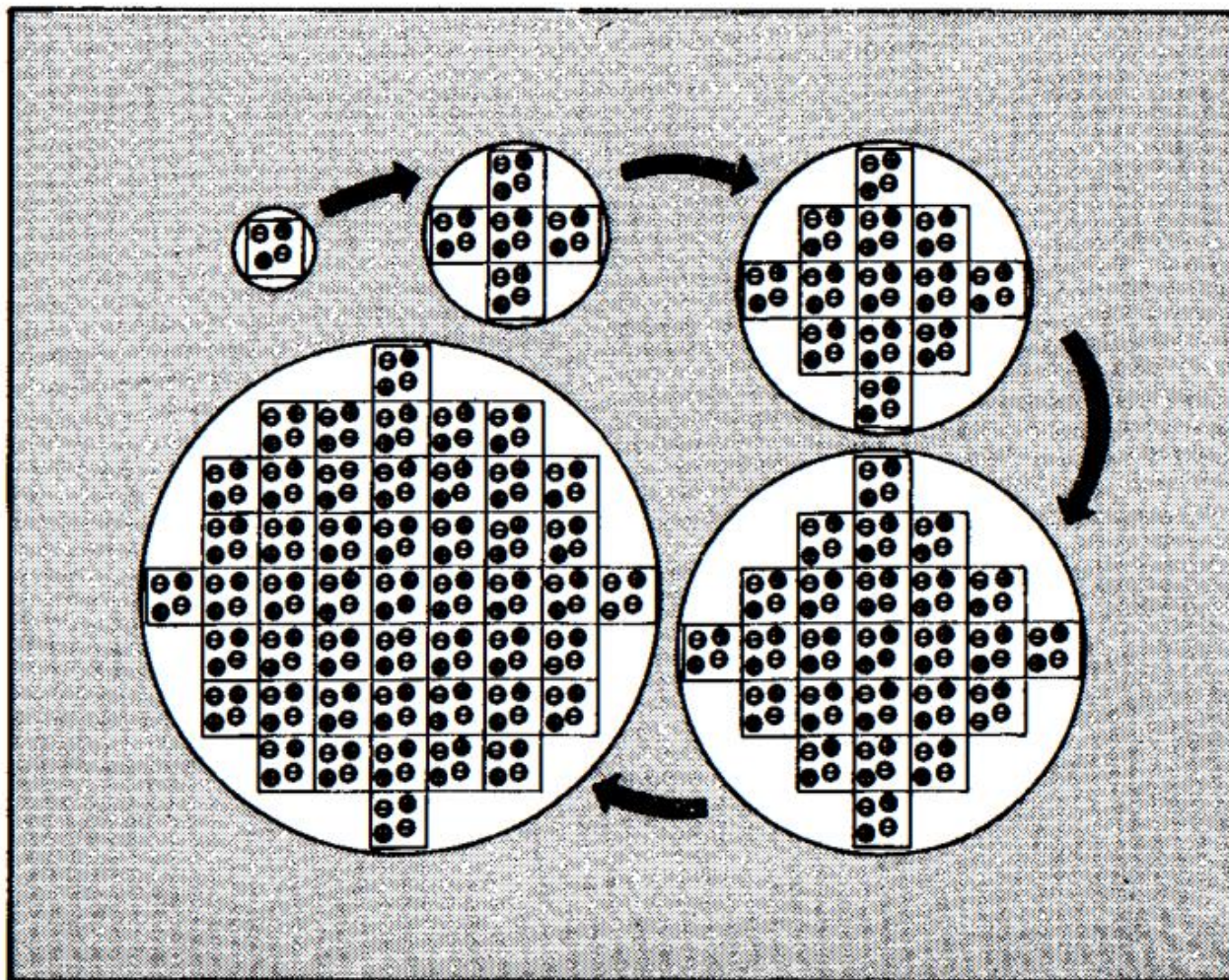


Иллюстрация частичных сумм вычисляемого ряда  
[M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids  
(Oxford university press, 1987)]

Перепишем выражение для энергии, введя обозначение для парного потенциала:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tilde{\psi}(0) \quad (1)$$

Парный и одночастичный потенциал взаимодействия:

Расходится:  $\longrightarrow \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|}, \quad \tilde{\psi}(0) = \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{L|\mathbf{n}|} = \psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}) - \left. \frac{1}{L|\mathbf{n}|} \right|_{|\mathbf{n}| \rightarrow 0}$  (2)

Воспользуемся тождеством:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-tx^2}}{t^{1/2}} dt \quad (3)$$

Разделим промежуток интегрирования на 2 части:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\infty} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2} dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2} dt + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_{\alpha^2}^{\infty} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2} dt \quad (4)$$

Короткодействующая часть – очень быстро абсолютно сходящийся ряд:

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_{\alpha^2}^{\infty} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2} dt = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} \quad (5)$$

Дальнодействующая часть – расходящийся ряд:

$$\psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2} dt = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erf}(\alpha|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} \quad (6)$$

Форсируем абсолютную и равномерную сходимость ряда в  $\psi_l(\mathbf{r})$ , суммируя по сферам:

$$\psi_l(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_l(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2} e^{-sL^2|\mathbf{n}|^2} dt \quad (7)$$

Ряд и интегралы сходятся абсолютно при  $s > 0$  и равномерно при  $s \geq \varepsilon > 0$  – можно переставить интегрирование и суммирование

Переставляем суммирование и интегрирование:

$$\psi_l(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{-s|\mathbf{n}|^2} dt = \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} dt \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{-sL^2|\mathbf{n}|^2} \quad (1)$$

Воспользуемся тождеством (из свойства  $\theta$ -функций Якоби):

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-t|\mathbf{a}+\mathbf{n}|^2} = \left(\frac{\pi}{t}\right)^{3/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi^2 \mathbf{n}^2/t} e^{2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{a}} \quad (2)$$

Для этого преобразуем показатель экспоненты в (1):

$$-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2 - s|L\mathbf{n}|^2 = -L^2(s+t) \left| \mathbf{n} + \frac{t\mathbf{r}/L}{s+t} \right|^2 - \frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t} \quad (3)$$

Получаем следующее выражение, отделяя вклады с  $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$  и  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ :

$$\psi_l(\mathbf{r}, s) = \frac{\pi}{L^3} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-\frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t}} (t+s)^{-3/2} dt \left( 1 + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{L^2(s+t)}} e^{\frac{2\pi i \mathbf{n} \cdot t\mathbf{r}/L}{s+t}} \right) \quad (4)$$

Вклад  $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$  не содержит сингулярности при  $s \rightarrow 0$ :

$$\sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \int_0^{\alpha^2} (\dots) dt = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2 \mathbf{n}^2}{L^2 s}} \pi^{3/2} \operatorname{erfi} \left( \frac{\alpha |\pi \mathbf{n} + i L s \mathbf{r}|}{L \sqrt{s(s+\alpha^2)}} \right)}{L^2 \sqrt{s} |\pi \mathbf{n} + i L s \mathbf{r}|} \xrightarrow{s \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L \pi |\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L} \quad (5)$$

$\operatorname{erfi}(x) = -i \operatorname{erf}(ix)$

Вклад  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  расходится при  $s \rightarrow 0$ :

$$\frac{\pi}{L^3} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-\frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t}} (t+s)^{-3/2} dt = \frac{\pi^{3/2} \operatorname{erf} \left( \frac{|\mathbf{r}|}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{s}}} \right)}{L^3 |\mathbf{r}| s^{3/2}} = \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} - \frac{2\pi |\mathbf{r}|^2}{3L^3} + o(s) \quad (6)$$



Найдем сумму  $\psi(\mathbf{r}, s) = \psi_s(\mathbf{r}) + \psi_l(\mathbf{r}, s)$ :

$$\psi(\mathbf{r}, s) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L} + \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} - \frac{2\pi|\mathbf{r}|^2}{3L^3} + o(s) \quad (1)$$

Энергия  $E(s)$  имеет вид:

$$E(s) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}, s) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tilde{\psi}(0, s) \quad (2)$$

Запишем парную часть взаимодействия:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}, s) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \left( \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij}/L} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{2\pi|\mathbf{r}_{ij}|^2}{3L^3} + o(s) \end{aligned} \quad (3)$$

Последнее слагаемое можно преобразовать к дипольному виду:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{2\pi|\mathbf{r}_{ij}|^2}{3L^3} = \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (4)$$

Аналогично можно получить формулу для одночастичного потенциала:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{0}, s) = \psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}, s) - \frac{1}{L|\mathbf{n}|} \Big|_{|\mathbf{n}| \rightarrow 0} = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left( \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|L\mathbf{n}|)}{|L\mathbf{n}|} + \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} \right) - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} + o(s) \quad (5)$$

# Суммирование с фактором $e^{-s|Ln|^2}$ :

## Результат

Суммируем все вместе:

$$\begin{aligned}
 E(s) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \left( \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij}/L} \right) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left( \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} \right) + \sum_{i=1}^N q_i = 0 \\
 & + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left( \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|L\mathbf{n}|)}{|L\mathbf{n}|} + \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + o(s) = E_{\text{sphere}} + o(s) \quad (1)
 \end{aligned}$$

Вводя безразмерный параметр  $\delta = \alpha L$ , получаем формулу из начала доклада

$$E_{\text{sphere}} = \frac{\chi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (2)$$

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\delta|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L), \quad \chi = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left[ \frac{\operatorname{erfc}(\delta n)}{n} + \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \right] - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}} \quad (3)$$

$$E_{\text{sphere}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{\chi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2$$

## 6. SUMMARY OF EFFECTIVE INTERPARTICLE POTENTIALS UNDER P.B.C.

We may now consider particles with any type of multipole moments under p.b.c. and with cell-side length equal to  $L$ , and write down effective pair potentials that will allow a p.b.c. simulation to proceed, in the normal m.i. convention, with an effective interaction. We start with charge-charge interactions. We add

$$-\frac{1}{3}\pi \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j (|\mathbf{r}_i|^2 + |\mathbf{r}_j|^2) = 0$$

to the right side of (3.24) and then identify separate pairwise interactions by the different  $\mathbf{r}_{ij}$ . We obtain

$$\begin{aligned} \phi_{\text{c.c.}}^{\text{p.b.c.}}(q_j, \mathbf{r}_j, q_k, \mathbf{r}_k) &= L^{-1} q_j q_k [\psi(\mathbf{r}_{jk}/L) - \frac{2}{3}\pi(\mathbf{r}_{jk}/L)^2] \\ &\equiv q_j q_k \psi_{\text{p.b.c.}}(\mathbf{r}_{jk}/L); \end{aligned} \quad (6.1)$$

[de Leeuw S. W., Perram J. W. and Smith E. R. 1980 *Proc. R. Soc. Lond. A* **373** 27–56]

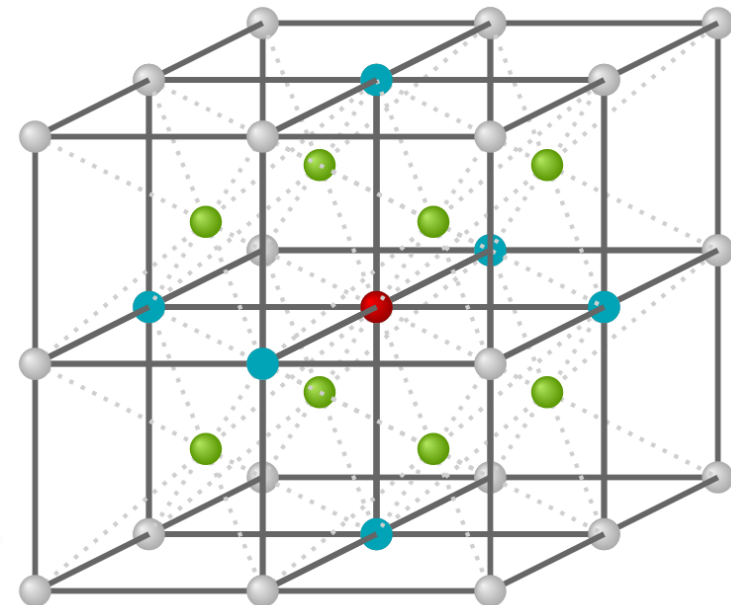
Сумма квадратов дипольных моментов была исключена из результата; физический смысл этого заключается в том, что самая внешняя оболочка из ячеек эффективно окружена проводящей средой, тогда как включение этого слагаемого равносильно помещению системы в вакуум.

Rapport 2004

roughly spherical layers (see Fig. 5.7). When we adopt this approach, we must specify the nature of the medium surrounding the sphere, in particular its relative permittivity (dielectric constant)  $\epsilon_s$ . The results for a sphere surrounded by a good conductor such as a metal ( $\epsilon_s = \infty$ ) and for a sphere surrounded by vacuum ( $\epsilon_s = 1$ ) are different [de Leeuw, Perram, and Smith 1980].

$$\mathcal{V}^{zz}(\epsilon_s = \infty) = \mathcal{V}^{zz}(\epsilon_s = 1) - \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_i z_i \mathbf{r}_i \right|^2. \quad (5.18)$$

[M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 1987)]





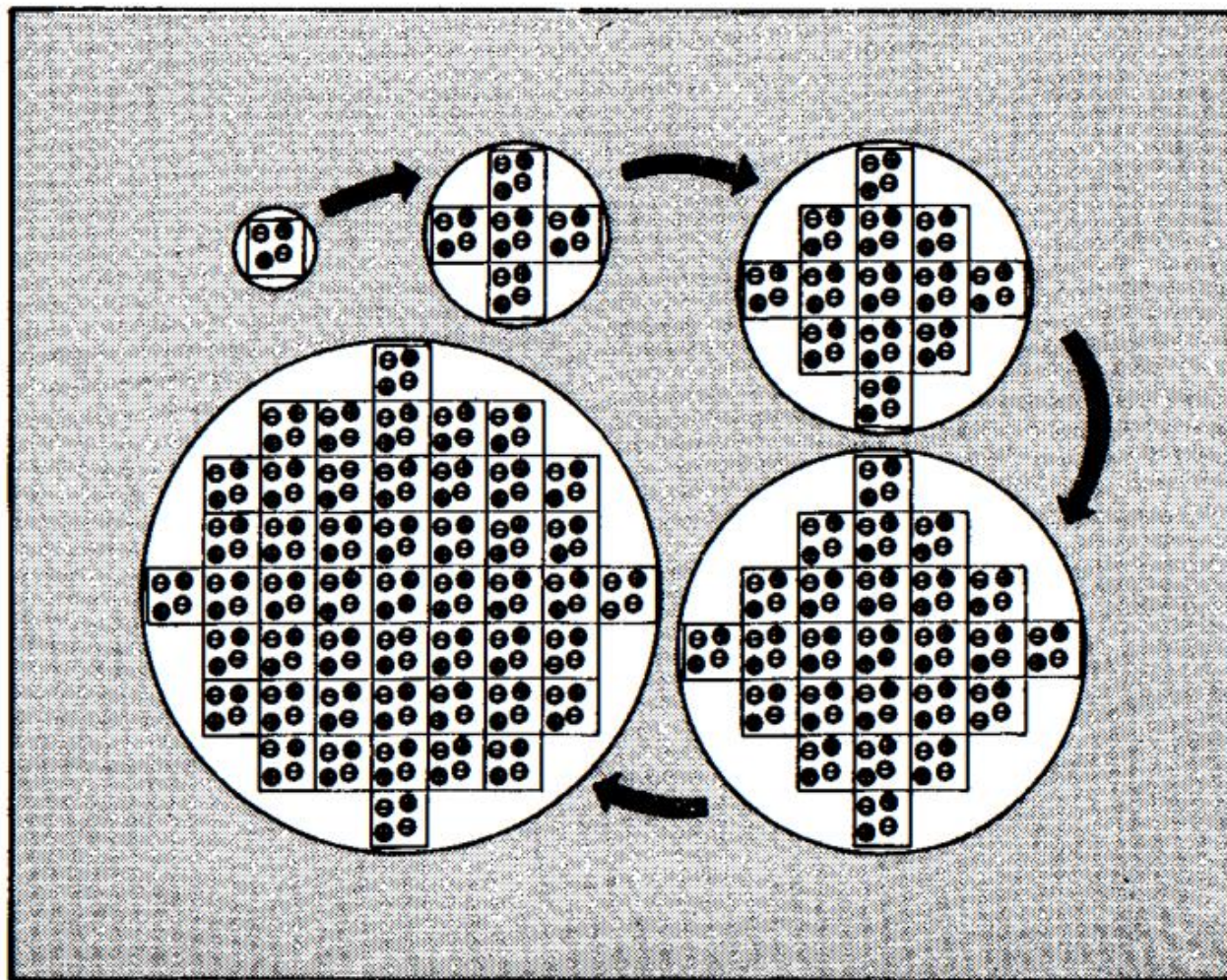


Иллюстрация суммирования по сферам (частичных сумм). Серая область имеет диэлектрическую проницаемость.

[M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids (Oxford university press, 1987)]



# Дипольное слагаемое?

- Результат суммирования ряда – предел частичных сумм
- Различный порядок суммирования порождает различные частичные суммы – это играет роль из-за условной сходимости
- Различный порядок суммирования задает форму «кластера» из набора идентичных ячеек

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}+\mathbf{A}) + \Phi(\mathbf{r}+\mathbf{A}) - \Phi(\mathbf{r}+\mathbf{A})$$

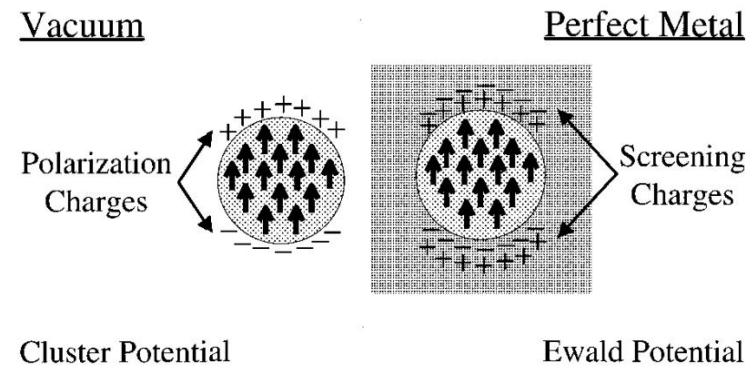
FIG. 6. The contributions to the difference in potential between points  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}+\mathbf{A}$  when cluster boundary conditions are imposed on Poisson's equation.  $\mathbf{A}$  is a simulation cell lattice vector and  $\mathbf{r}$  is an arbitrary point near the center of the cluster.

При вычислении частичных сумм нарушаются ПГУ

$$\phi(\mathbf{r}+\mathbf{A}) = \phi(\mathbf{r}) + \frac{4\pi\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}}{3V} \quad (54)$$

## Потенциал для конечного кластера не является периодичным!

В пределе бесконечного числа слагаемых получаем периодичный потенциал + артефакт конечноразмерных систем (*артефакт форсирования абсолютной сходимости*)



Физическая интерпретация возникновения дипольного слагаемого  
 Введение среды вокруг кластера – «затычка» или «костыль»

## Фактор $e^{iLn \cdot \xi}$

Снова рассмотрим ряд в  $\psi_l(\mathbf{r})$ :

$$\psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} dt = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} \quad (1)$$

Ряд в  $\psi_l(\mathbf{r})$  расходится – форсируем сходимость ряда с помощью фактора  $e^{iLn \cdot \xi}$ :

$$\psi_l(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{iLn \cdot \boldsymbol{\xi}} dt \quad (2)$$

Ряд в (2) сходится условно, т.к.  $|e^{iLn \cdot \boldsymbol{\xi}}| = 1$

Изменим порядок суммирования и интегрирования – не обоснованный переход:

$$\psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} dt \sum_{\mathbf{n}} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{iLn \cdot \boldsymbol{\xi}} \quad (3)$$

Далее производим аналогичные процедуры; снова пользуемся тождеством:

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-t|\mathbf{a}+\mathbf{n}|^2} = \left(\frac{\pi}{t}\right)^{3/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi^2 n^2/t} e^{2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{a}} \quad (4)$$

Для этого приводим показатель экспоненты в (2) к соответствующему виду:

$$-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2 + iL\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{n} = -tL^2 \left| \mathbf{n} + \left[ \frac{\mathbf{r}}{L} - \frac{i\boldsymbol{\xi}}{2tL} \right] \right|^2 - i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi} - \frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4t} \quad (5)$$

и пользуемся формулой (4):

$$\psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \pi \int_0^{\alpha^2} dt \frac{e^{-i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}} e^{-\frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4t}}}{t^2 L^3} \left( 1 + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{tL^2}} e^{2\pi i \mathbf{n} \cdot \left[ \frac{\mathbf{r}}{L} - \frac{i\boldsymbol{\xi}}{2tL} \right]} \right) \quad (6)$$

## Фактор $e^{iLn \cdot \xi}$

Вклад  $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$  не содержит сингулярности при  $\xi \rightarrow \mathbf{0}$  (снова меняем порядок):

$$\pi \int_0^{\alpha^2} dt \frac{e^{-i\mathbf{r} \cdot \xi} e^{-\frac{|\xi|^2}{4t}}}{t^2 L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{t L^2}} e^{2\pi i \mathbf{n} \cdot \left[ \frac{\mathbf{r}}{L} - \frac{i\xi}{2tL} \right]} = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi e^{-\frac{1}{4}|\xi|^2 - \frac{\pi^2 \mathbf{n}^2}{L^2} + \pi \mathbf{n} \cdot \xi / L + \frac{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{L} - i\mathbf{r} \cdot \xi}}{L (|\xi|^2 L^2 + 4\pi (\pi n^2 - L \mathbf{n} \cdot \xi))} \xrightarrow{\xi \rightarrow \mathbf{0}} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi |\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} / L} \quad (1)$$

Вклад  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  расходится при  $\xi \rightarrow \mathbf{0}$ :

$$\pi \int_0^{\alpha^2} dt \frac{e^{-i\mathbf{r} \cdot \xi} e^{-\frac{|\xi|^2}{4t}}}{t^2 L^3} = \frac{4\pi e^{-\frac{|\xi|^2}{4\alpha^2} - i\mathbf{r} \cdot \xi}}{|\xi|^2 L^3} = -\frac{\pi}{\alpha^2 L^3} + \frac{4\pi}{|\xi|^2 L^3} - \frac{4i\pi \mathbf{r} \cdot \xi}{|\xi|^2 L^3} - \frac{2\pi |\mathbf{r} \cdot \xi|^2}{|\xi|^2 L^3} + o(|\xi|) \quad (2)$$

Аналогично, находя выражение для потенциала самовзаимодействия  $\tilde{\psi}(\mathbf{0}, \xi)$  и используя условие электронейтральности, получаем энергию:

$$E(\xi) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \left( \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi |\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij} / L} \right) +$$

Не существует (единственного) предела при  $\xi \rightarrow \mathbf{0}$ !

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left( \frac{\text{erfc}(\alpha |L\mathbf{n}|)}{|L\mathbf{n}|} + \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi |\mathbf{n}|^2} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} +$$

$$+ \frac{2\pi}{|\xi|^2 L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \xi \cdot \mathbf{r}_i \right|^2 + o(|\xi|) \quad (3)$$

# Альтернативный способ суммирования

## Множественность предела $\xi \rightarrow 0$

Выразим дипольное слагаемое через косинус угла между  $\xi$  и  $\mathbf{r}_i$ :

$$\frac{2\pi}{|\xi|^2 L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \xi \cdot \mathbf{r}_i \right|^2 = \frac{2\pi}{L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i |\mathbf{r}_i| \cos(\mathbf{r}_i, \xi) \right|^2 \quad (1)$$

где косинус имеет следующий вид:

$$\cos(\mathbf{r}, \xi) = \frac{x\xi_x + y\xi_y + z\xi_z}{|\mathbf{r}| \times \sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}} \quad (2)$$

Пусть  $\xi_y = \xi_z = 0$ :

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \cos(\mathbf{r}, \xi) = \lim_{\xi_x \rightarrow 0} \frac{x\xi_x}{|\mathbf{r}| \times \xi_x} = \frac{x}{|\mathbf{r}|} \quad (3)$$

Пусть теперь  $\xi_x = \xi_z = 0$ :

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \cos(\mathbf{r}, \xi) = \lim_{\xi_y \rightarrow 0} \frac{y\xi_y}{|\mathbf{r}| \times \xi_y} = \frac{y}{|\mathbf{r}|} \quad (4)$$

В таком случае говорят, что предел:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{2\pi}{|\xi|^2 L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \xi \cdot \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (5)$$

не существует.

Итак, в моделировании кулоновских систем дипольное слагаемое рассматривать не нужно

Далее будем рассматривать следующее выражение для энергии кулоновских систем:

$$E \rightarrow U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}; L) \quad (1)$$

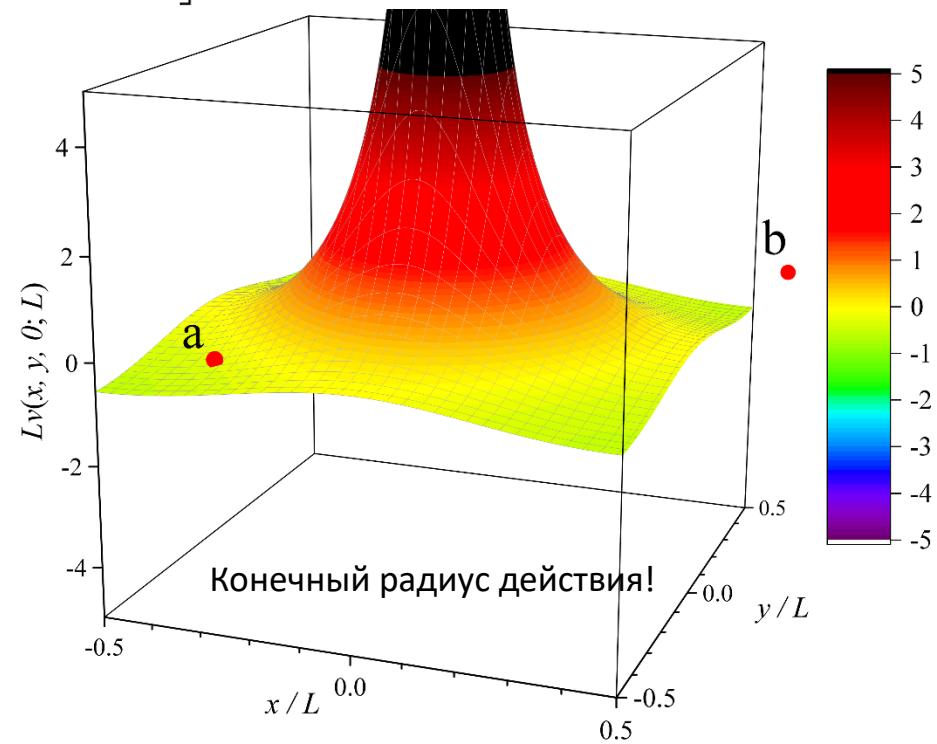
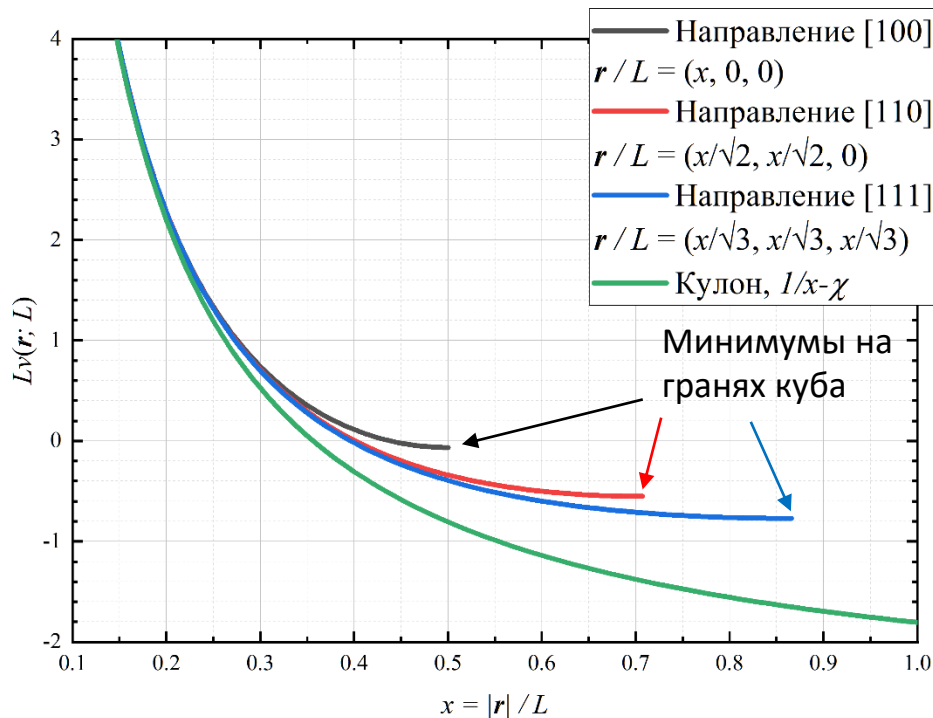
где  $v(\mathbf{r}; L)$  – потенциал Эвальда:

Периодичный потенциал  $\longrightarrow$  
$$v(\mathbf{r}; L) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\delta |\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L) \quad (2)$$

Постоянный вклад в случае одно- и двухкомпонентной плазмы:

$$U_0 \rightarrow U_0^{\text{ОСР}} = \frac{\chi - \pi N / \delta^2}{2L} (Ze)^2 N, \quad U_0 \rightarrow U_0^{\text{ТСР}} = \frac{\chi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (3)$$

$$\chi = \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[ \frac{\operatorname{erfc}(\delta n)}{n} + \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \right] - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}} \quad (4)$$



## **Часть 2. Расчет давления кулоновских систем.**

Определим давление  $P_F$  через производную свободной энергии:

$$\beta P_F = - \left( \frac{\partial(\beta F)}{\partial V} \right)_T, \quad \beta F = - \ln Z, \quad Z = \frac{Q}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1)$$

Конфигурационный интеграл:

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta U) \quad (2)$$

Перепишем производную через  $Q$ :

$$\beta P_F = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

Произведем скейлинг длины ячейки:

$$L = \gamma L_0, \quad V = \gamma^3 V_0, \quad \mathbf{r}_i = \gamma \mathbf{r}_{i,0}, \quad d\mathbf{r}_i = \gamma^3 d\mathbf{r}_{i,0}, \quad dV = 3V d\gamma/\gamma \quad (4)$$

Тогда производная по объему записывается через производную по  $\gamma$ :

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T = \int d\mathbf{r}_{1,0} \dots d\mathbf{r}_{N,0} \frac{\partial}{\partial \gamma} (\gamma^{3N} e^{-\beta U})_T = 3N\gamma^{-1} Q + \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \left( -\frac{\partial(\beta U)}{\partial \gamma} \right)_T e^{-\beta U} \quad (5)$$

А давление связано с производной потенциальной энергии:

$$\frac{\beta P_F V}{N} = \frac{\gamma}{3NQ} \left( \frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T = 1 - \frac{\gamma}{3N} \left\langle \left( \frac{\partial(\beta U)}{\partial \gamma} \right)_T \right\rangle = 1 - \frac{V}{N} \left\langle \left( \frac{\partial(\beta U)}{\partial V} \right)_T \right\rangle \quad (6)$$

Если потенциальная энергия – однородная функция координат и длины ячейки:

$$U(\gamma \mathbf{r}_1, \dots, \gamma \mathbf{r}_N; \gamma L) = \frac{1}{\gamma} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; L) \quad (7)$$

$$\gamma \left( \frac{\partial(\beta U(\gamma \mathbf{r}_1, \dots, \gamma \mathbf{r}_N; \gamma L))}{\partial \gamma} \right)_T = \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \frac{1}{\gamma} \beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; L) \right)_T = -\beta U(\gamma \mathbf{r}_1, \dots, \gamma \mathbf{r}_N; \gamma L) \quad (8)$$

то давление напрямую выражается через потенциальную энергию:

$$\frac{\beta P_F V}{N} = 1 + \frac{\langle \beta U \rangle}{3N} \quad (9)$$

# Теорема вириала, вириальное давление

Теорема вириала связывает среднюю по времени кинетическую энергию и силы, действующие на частицы:

$$2\langle T \rangle_\tau + \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau = 0 \quad (1)$$

Все силы, действующую на  $i$ -ю частицу

Пользуемся теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы:

$$2\langle T \rangle_\tau = 3Nk_B T \quad (2)$$

При вычислении сил в (1) нужно учесть все силы, например, со стороны стенок (давление):

$$3Nk_B T + \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau = 3Nk_B T + \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau - P_W \int \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} = 0 \quad (3)$$

$$P_W \int \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} = P_W \int_V \operatorname{div} \mathbf{r} \, dV = 3P_W V \quad (4)$$

Тогда выражение (1) принимает привычный вид:

$$\frac{\beta P_W V}{N} = 1 + \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau \quad (5)$$

В случае кулоновского потенциала получаем связь потенциальной энергии и давления:

$$\frac{\beta P_W V}{N} = 1 + \frac{\langle U_c \rangle_\tau}{3N}, \quad U_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (6)$$



# Вириальное давление

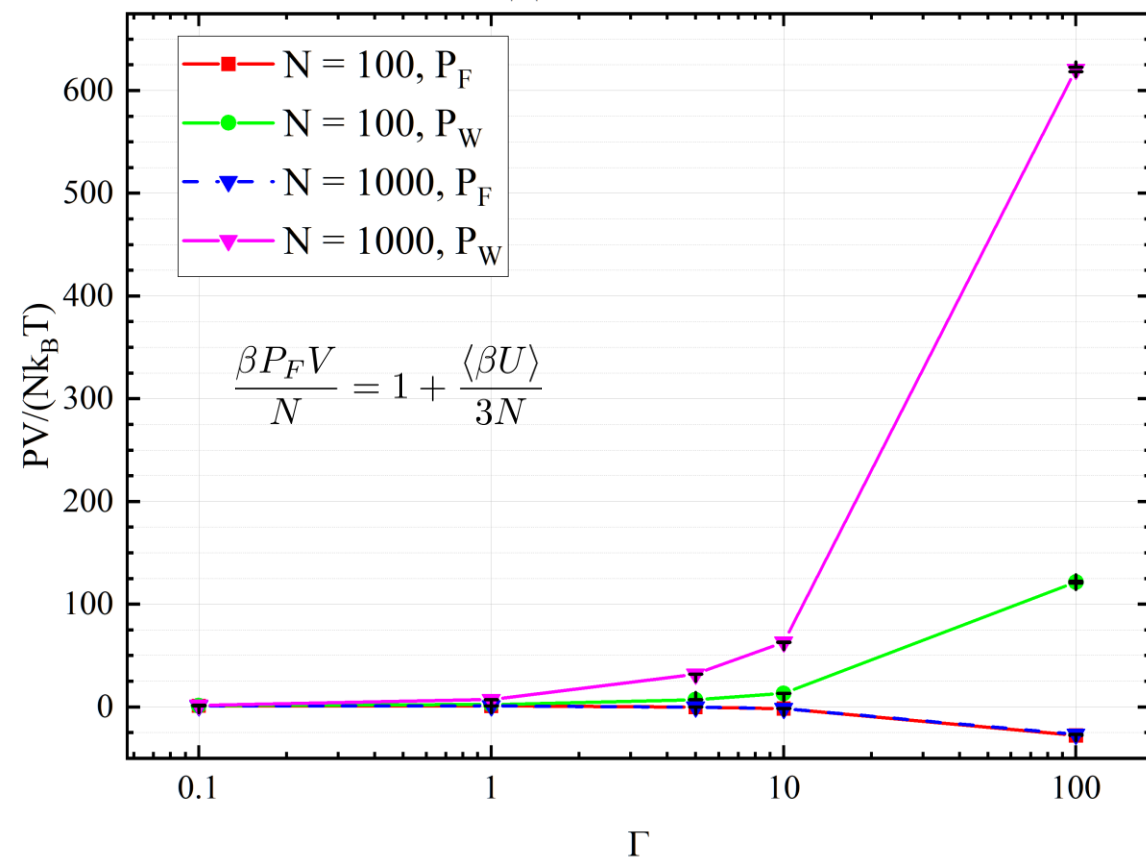
$$\frac{\beta P_W V}{N} = 1 + \frac{\langle \beta W \rangle_\tau}{3N} \quad (1)$$

Внутренний/межчастичный (internal) вириал:

$$W = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}, \quad \mathbf{f}_i = -(\partial U / \partial \mathbf{r}_i)_{T,L} \quad (2)$$

Рассчитаем силы, используя потенциал Эвальда

Давление ОКП



Видим, что:

- Результаты серьезно отличаются
- $P_F$  сходится при  $N \rightarrow \infty$
- $P_W$  расходится при  $N \rightarrow \infty$

В межчастичном вириале не учитывается вклад от вариации потенциала по объему!

# Поправка к межчастичному вириалу

Рассмотрим еще раз выражение для давления  $P_F$  через производную потенциальной энергии:

$$\frac{\beta P_F V}{N} = \frac{\gamma}{3NQ} \left( \frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T = 1 - \frac{\gamma}{3N} \left\langle \left( \frac{\partial(\beta U)}{\partial \gamma} \right)_T \right\rangle = 1 - \frac{V}{N} \left\langle \left( \frac{\partial(\beta U)}{\partial V} \right)_T \right\rangle \quad (1)$$

Запишем производную как функцию многих переменных  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; L)$ :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{T,L} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dL} + \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i} \right] \frac{dL}{dV} = -\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i + \frac{L}{3V} \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i}}_{\text{Сила?}} \quad (2)$$

Выражение для давления  $P_F$  через межчастичный вириал принимает вид:

$$\frac{\beta P_F V}{N} = \left[ 1 + \frac{\langle \beta W \rangle}{3N} \right] - \frac{1}{3N} \left\langle L \left( \frac{\partial(\beta U)}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i} \right\rangle \quad (3)$$



Дополнительный вклад в давление

$$\frac{\beta P_W^{\text{corr}} V}{N} = \frac{\beta P_W V}{N} - \frac{1}{3N} \left\langle L \left( \frac{\partial(\beta U)}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i} \right\rangle_\tau \quad (4)$$

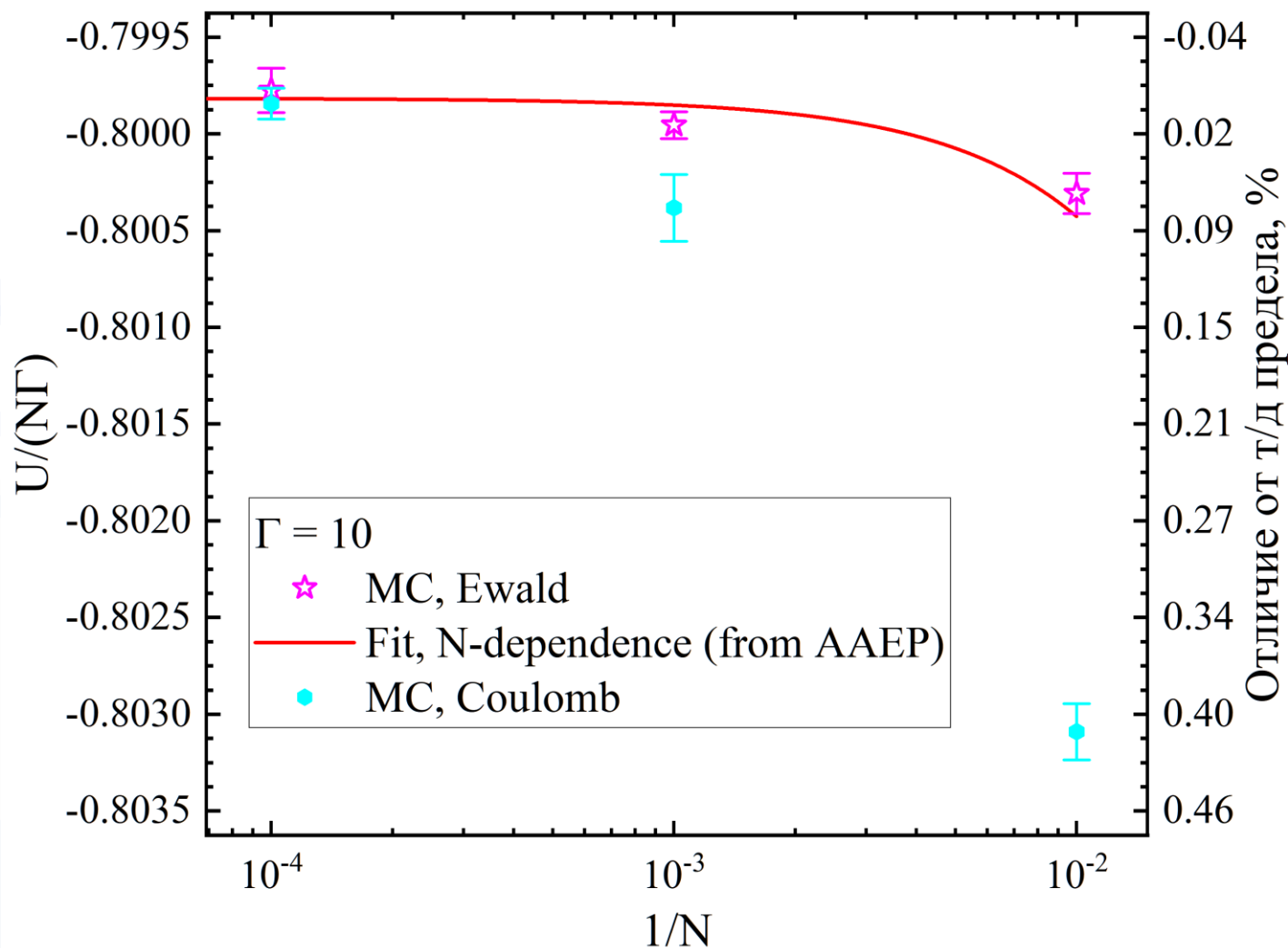


Потенциал Эвальда

$$\frac{\beta P_W^{\text{corr}} V}{N} = 1 + \frac{\langle \beta U \rangle_\tau}{3N} \quad (5)$$

# Зачем это все нужно, когда есть Кулон?

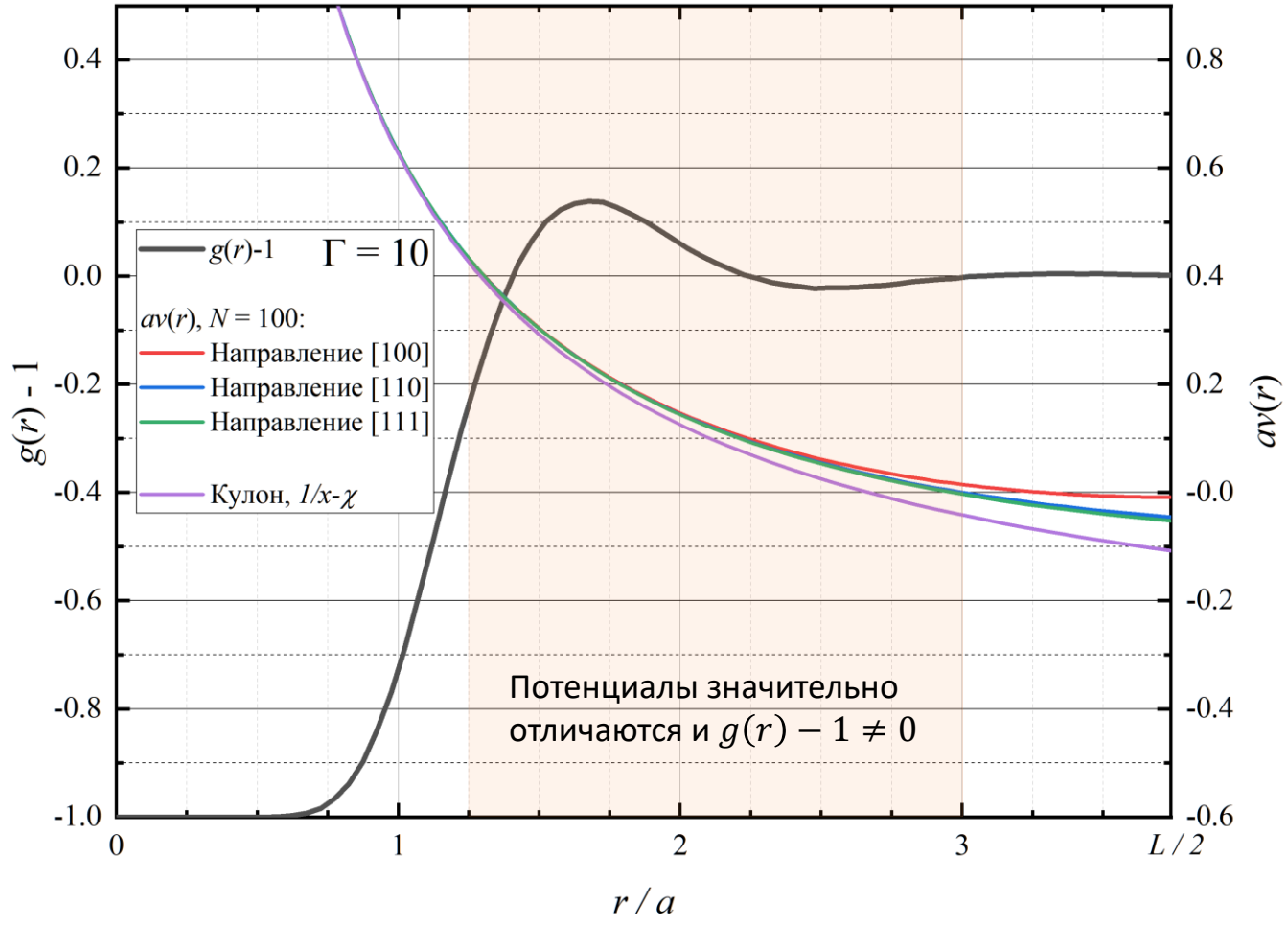
Энергия ОКП, рассчитанная с помощью потенциала Эвальда (звездочки), и кулоновского потенциала (шестигранники), в зависимости от числа частиц  $N$



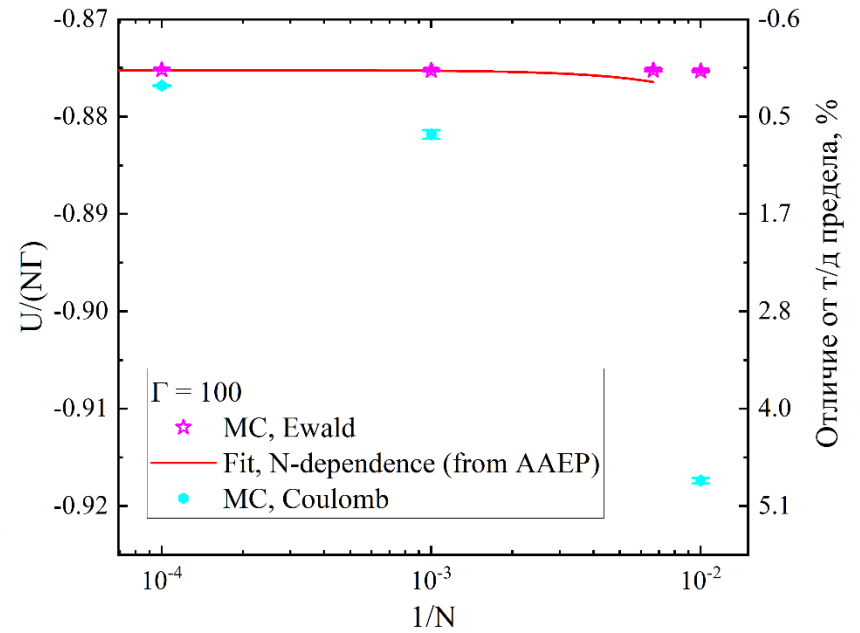
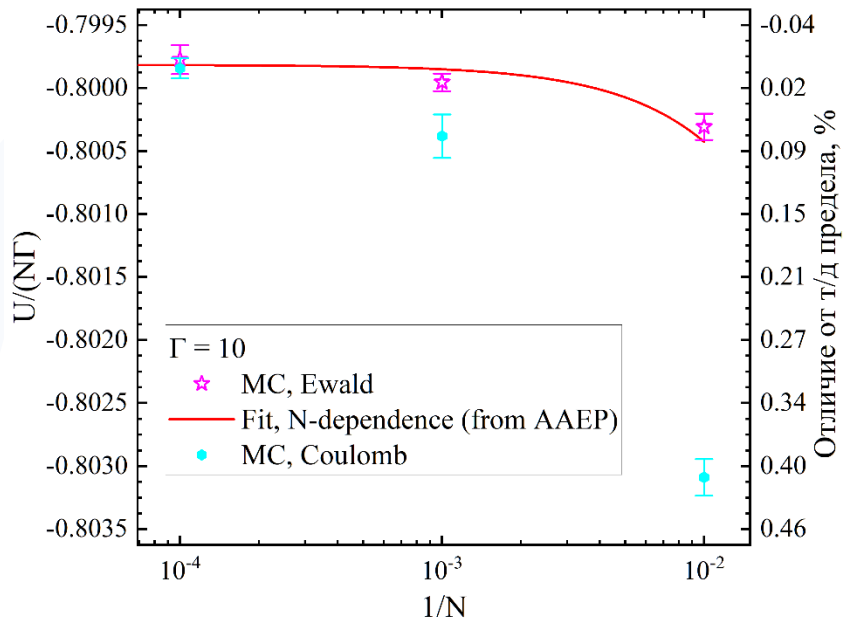
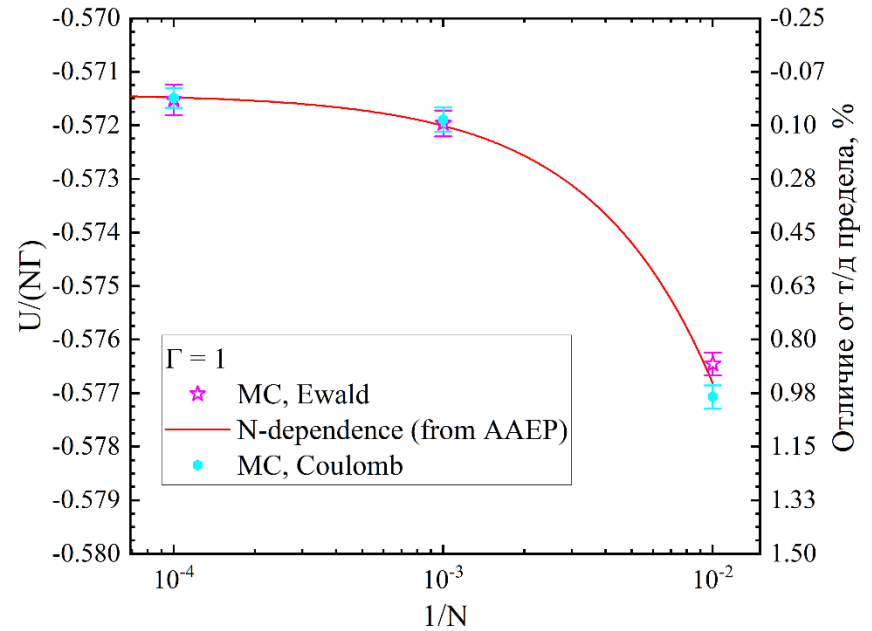
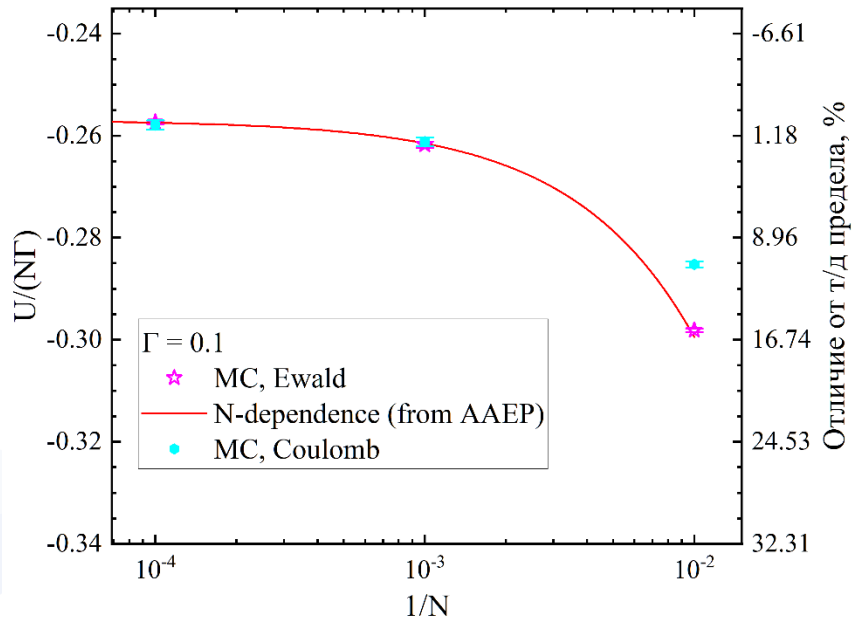
# Зачем это все нужно, когда есть Кулон?

Энергия однокомпонентной плазмы связана с потенциалом:

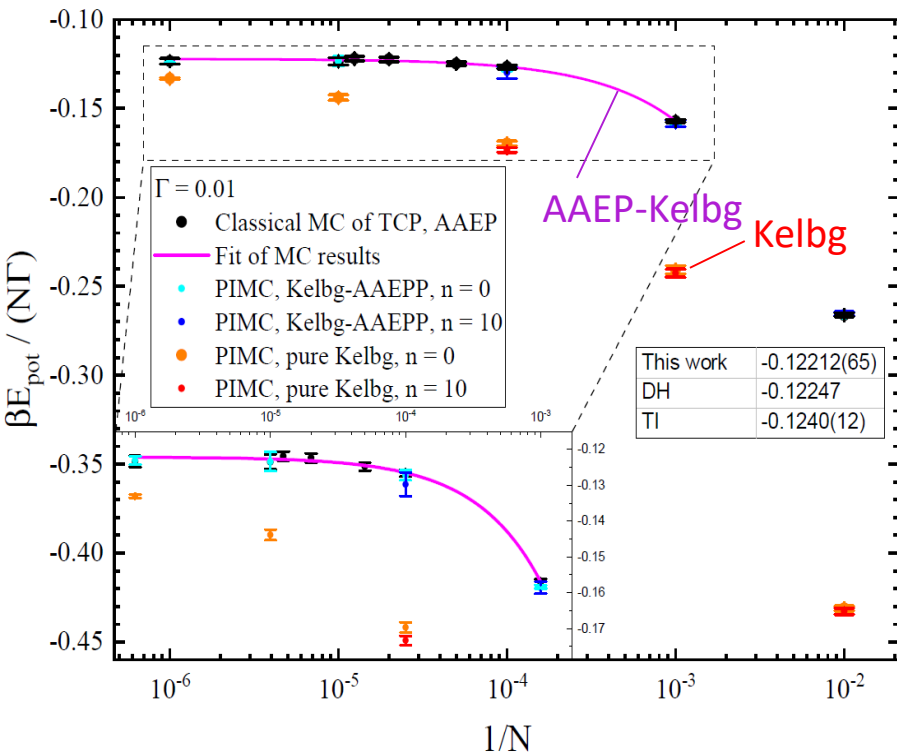
$$\frac{U}{N} = \frac{N\Gamma}{2(L/a)^3} \int_0^\infty 4\pi\tilde{r}^2 av(\tilde{r})[g(\tilde{r}) - 1]d\tilde{r}, \quad \tilde{r} = r/a \tag{1}$$



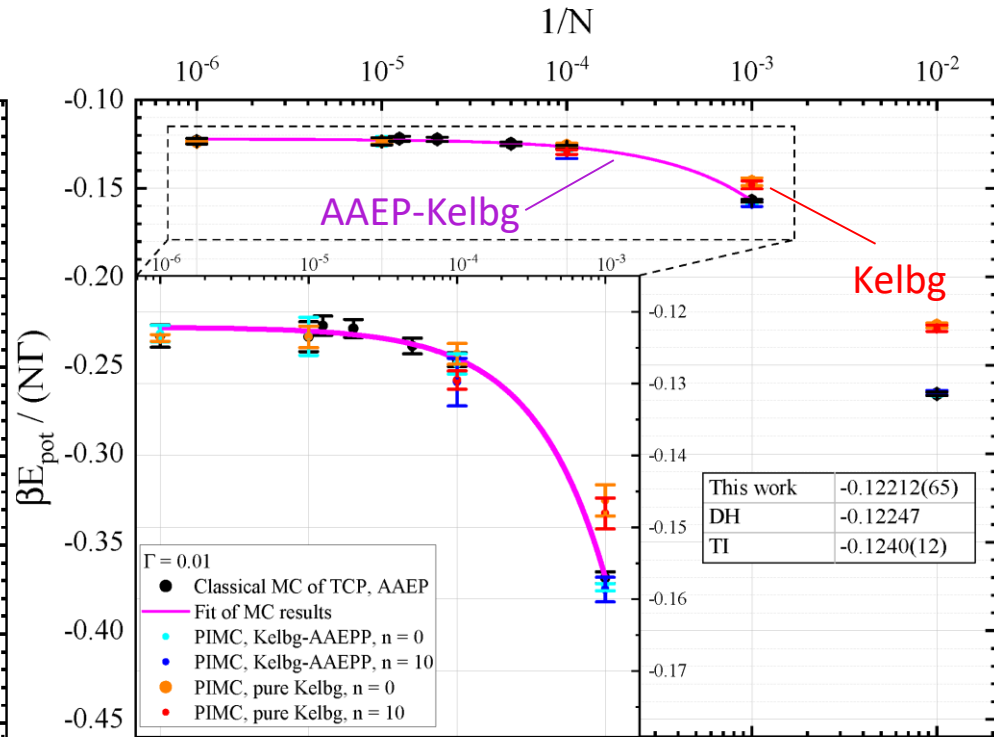
# Зачем это все нужно, когда есть Кулон?



Зависимость от  $N$  для  $e$ - $r$  плазмы при  $\Gamma = 0.01$ :  
(на семинаре 12.06.2023)



Точки Kelbg скорректированы:



## Заключение

- Для нахождения условно сходящейся суммы потенциальной энергии бесконечной кулоновской системы необходимо форсировать сходимость – например, по сферам
- Форсирование сходимости приводит к возникновению дипольного слагаемого, которое является артефактом и должно быть исключено
- Получившийся потенциал Эвальда явно зависит от размера ячейки
- Прямое применение вириального давления к потенциалу Эвальда ведет к неправильным результатам, в которых отсутствует сходимость по  $N$
- Явная зависимость потенциальной энергии (потенциала) от объема ячейки порождает дополнительный вклад в давление, который может быть найден дифференцированием стат. суммы
- Процедура Эвальда сохраняет известное соотношение (теорема вириала) для давления и энергии кулоновской системы
- Использование потенциала Эвальда значительно ускоряет сходимость результатов по числу частиц, что критично в моделировании вырожденных систем (вследствие трудоемкости расчетов)

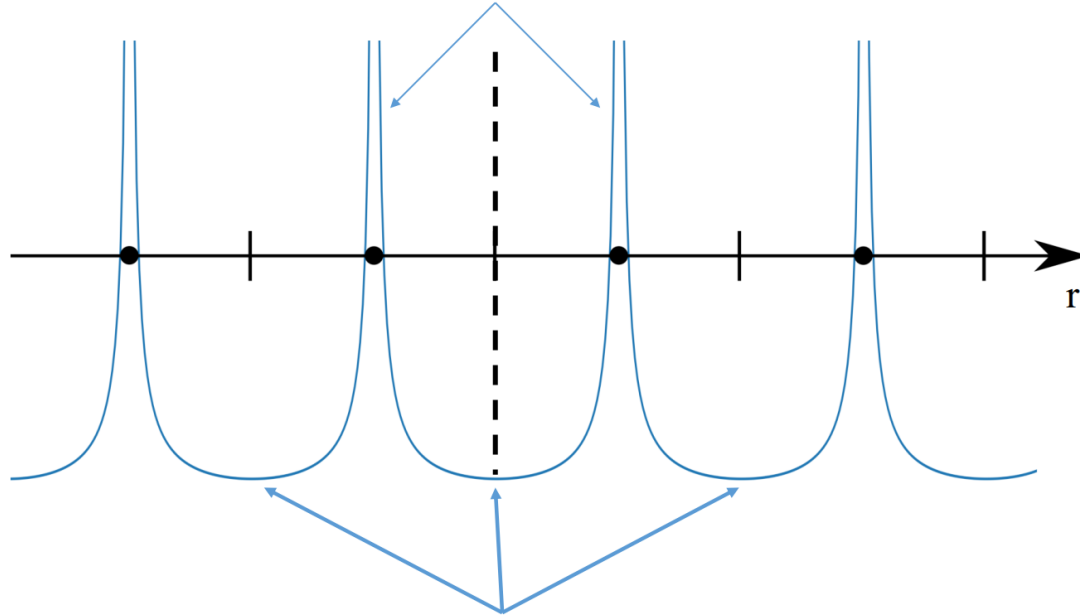


# Анализ ААЕР

Вдоль некоторого направления в кристалле потенциал должен:

- Быть периодичным
- Иметь минимум в некоторой точке
- Быть симметричным относительно точки минимума

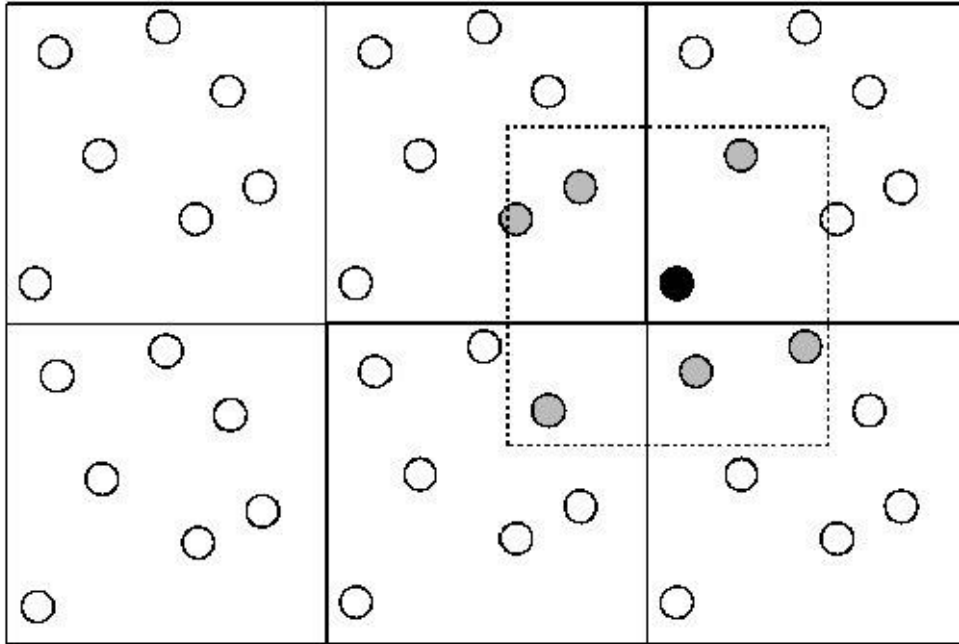
Функция четная (симметричная) относительно точек минимумов



Точки минимумов



# Minimum-image convention



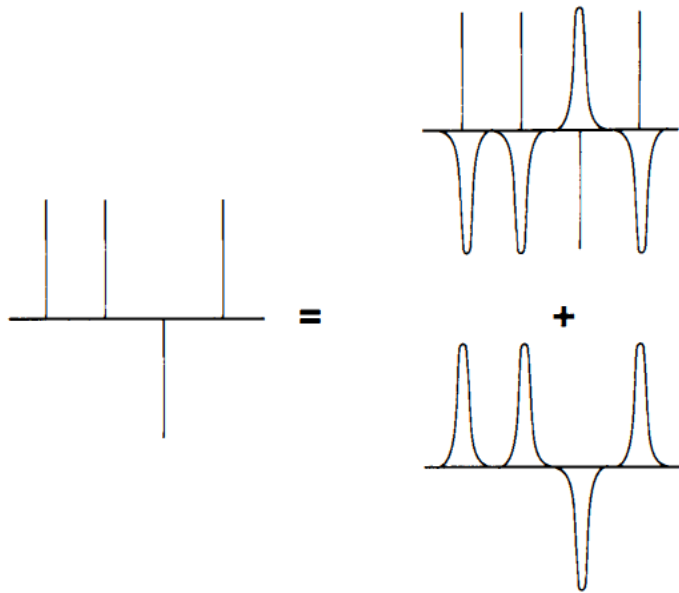
Расчет взаимодействия со всеми частицами  
в основной ячейке



1. Проводим куб с центром в ячейке
2. Рассчитываем взаимодействие со всеми частицами в этом кубе

## Метод суммирования Эвальда

$$\rho_{Full}(\mathbf{r}) = \left[ \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} Q_j \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)) - \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} Q_j \left( \frac{\delta^2}{\pi L^2} \right)^{3/2} \exp(-\delta^2 |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2 / L^2) \right] + \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} Q_j \left( \frac{\delta^2}{\pi L^2} \right)^{3/2} \exp(-\delta^2 |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2 / L^2). \quad (1)$$



Добавляем и вычитаем плотность  
заряда с размытием  $\sqrt{L^2/2\delta^2}$