Усредненный по углам потенциал Эвальда для расчета термодинамических свойств однокомпонентной плазмы в широком диапазоне параметра неидеальности

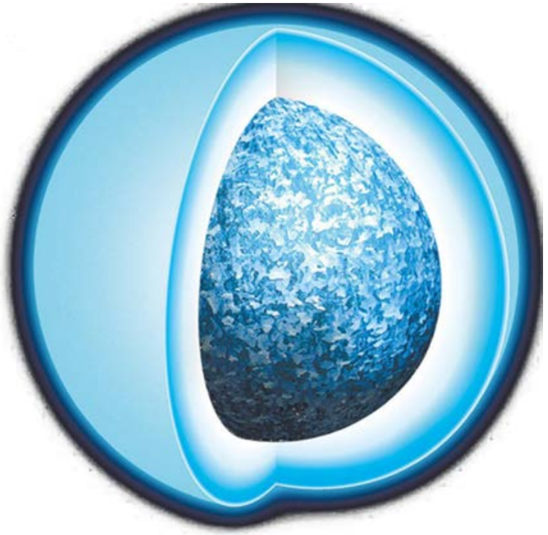
Левашов П.Р., Демьянов Г.С.
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия
Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

Научно-техническая конференция • 29 мая - 2 июня
ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ 2023

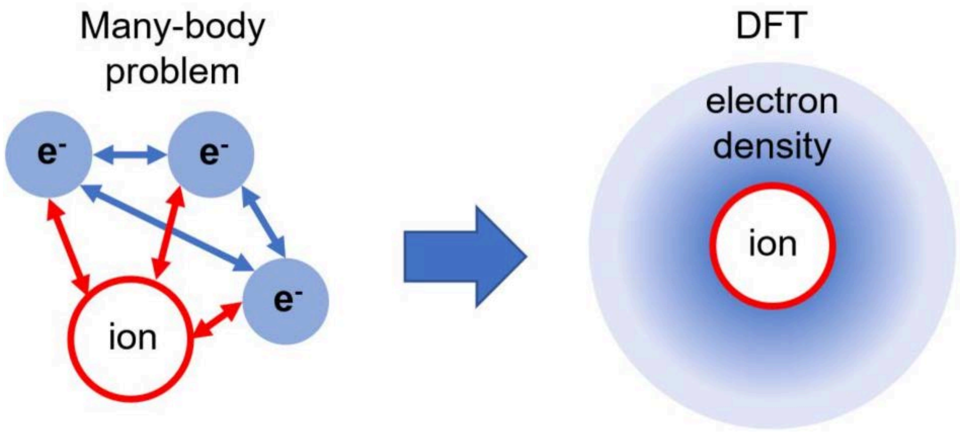
Снежинск – 2023

Актуальность работы

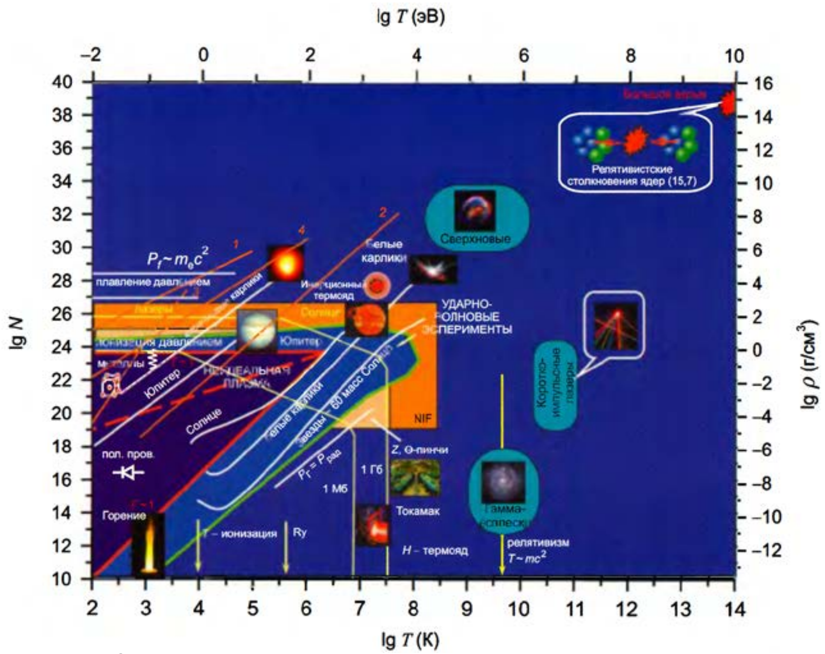
- Однокомпонентная плазма – широкоизученная простая модель экстремальных состояний вещества (ионы классические, электроны полностью вырождены)
- Используется как модель вещества в ядрах белых карликов, Юпитера и внешней коре нейтронных звезд
- В квантовом случае свойства плазмы – нерешенная задача (проблема фермионного знака)



Ядро белого карлика
[https://warwick.ac.uk/]



Метод функционала плотности
[http://jultika.oulu.fi/]



Фазовая диаграмма вещества
[Фортов]

Цель и задача работы

Цель: разработать эффективные методы расчета (термодинамических) свойств плазмы

Задача работы: рассчитать термодинамические свойства **классической** однокомпонентной **плазмы** в термодинамическом пределе

Метод:

1. Усреднение потенциала Эвальда по направлениям
2. Моделирование Монте-Карло с усредненным потенциалом

Однокомпонентная плазма (OCP)

Плотность заряда:

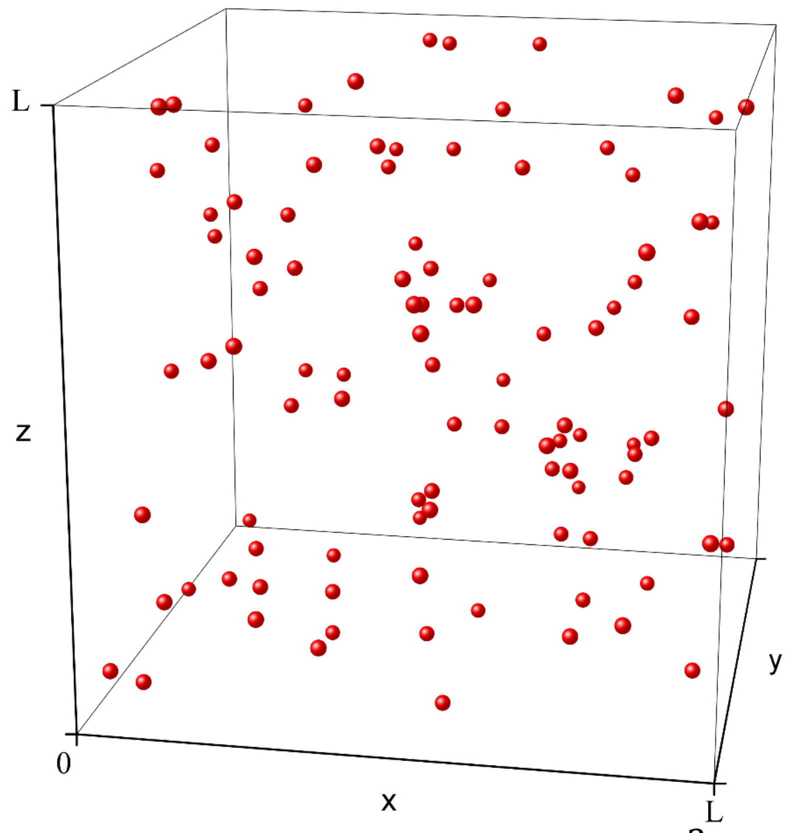
$$w(\mathbf{r}) = Ze\sum_{i=1}^{N}\sum_{\mathbf{n}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i-\mathbf{n}L) - N\frac{Ze}{L^3} \qquad (1)$$

Параметр неидеальности:

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2}{k_B T a}, \quad a^3 \equiv \frac{3}{4\pi\rho}, \quad \rho = N/L^3 \qquad (2)$$

Решение уравнения Пуассона в периодических гран. условиях ($U \equiv E/(k_B T)$, длины в ед. a):

$$U^{\mathrm{Ew}}(\Gamma) = U_0(\Gamma) + \frac{\Gamma}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} v(\mathbf{r}_{ij}), \quad v(\mathbf{r}) = v_1(r) + v_2(\mathbf{r}) \qquad (3)$$



N точечных частиц $\boldsymbol{r}_i$, куб L^3

$$Lv_1(r) = \frac{\mathrm{erfc}(\sqrt{\pi}r/L)}{r/L} - 1 \qquad (4)$$

← Сферически-симметричная

$$Lv_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{0}}\left[\frac{\mathrm{erfc}(\sqrt{\pi}|\mathbf{r}/L+\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L+\mathbf{n}|} + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2}\cos\left(2\pi\mathbf{r}\cdot\mathbf{n}/L\right)\right] \qquad (5)$$

← Зависит от направления

$$U_0(\Gamma) = \tfrac{\Gamma}{2}N\lim_{|\mathbf{r}|\to 0}\left(v(\mathbf{r}) - \tfrac{1}{r}\right) = -\tfrac{1}{2}N^{2/3}\Gamma M_{sc} \qquad (6)$$

$$M_{sc} = 1.760118884$$

[1] Brush, S. G., H. L. Sahlin, and E. Teller. *The Journal of Chemical Physics* 45.6 (1966): 2102-2118

Мотивация: подход Якуба и Рончи

Keeping in mind that all orientations of the main cell in an isotropic fluid should be equivalent, we can average both sides of Eq. (3) over all directions of the vector **n** at a fixed distance r_{ij}. If brackets $\langle\cdots\rangle$ indicate averaging, we can write

$$\langle\cdots\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_{-1}^{+1} d(\cos\vartheta)\int_{-\pi}^{\pi} d\psi \cdots,$$

$$\varphi_2(r_{ij}) = \frac{Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\left(1+\sum_{k\geqslant 0} C_k r_{ij}^{2k+1}\right). \qquad (5)$$

$$C_0 = \frac{1}{\pi}\sum_{\mathbf{n}>0}\frac{1}{n^2}e^{-\pi^2 n^2/\delta^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}},$$

$$C_1 = \frac{2\pi}{3L^3},$$

$$C_k = 0, \quad k>1.$$

$$\phi^{(C)}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\left(1+\frac{1}{2}\left(\frac{r_{ij}}{r_m}\right)^3\right), \qquad (6)$$

Без вывода!

638 E. Yakub and C. Ronchi

gets the following generalization of (6) for OCP:

$$U_N^{(\mathrm{OCP})} = -0.9\,\frac{NQ^2}{4\pi\varepsilon_0 r_m} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N}\tilde{\phi}(r_{ij}),$$

Неверно!

Метод увеличивает эффективность на несколько порядков!

- Yakub E. and Ronchi C., J. Chem. Phys. 119, 11556 (2003)
- Yakub E. and Ronchi C., J. Low Temp. Phys. 139, 633 (2005)

Однокомпонентная плазма: AAEP

Усреднение анизотропной части потенциала [2]:

$$v_2^a(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{-1}^{1} d(\cos\theta) \int\limits_{0}^{2\pi} v_2(\mathbf{r}_{ij})d\psi \qquad (1)$$

Angular-averaged Ewald potential (AAEP) для однокомпонентной плазмы (**точное** равенство, [3]):

$$v^a(r) = v_1(r) + v_2^a(r) = \frac{1}{r}\left[1 - M_{sc}\frac{r}{r_m} + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)^3\right], \quad r_m = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} L = N^{1/3} < L \qquad (2)$$

Возникает расходимость: $-M_{sc}\dfrac{r}{r_m} \quad \Longrightarrow \quad M_{sc} \to C = 9/5 \qquad (3)$

Точка минимума $r = r_m$:

$$v^a(r_m) = \left[\tfrac{3}{2} - C\right]/r_m, \quad \partial v^a(r)/\partial r\big|_{r=r_m} = 0 \Longrightarrow v^a(r > r_m) = 0 \qquad (4)$$

[2] Yakub E. and Ronchi C., J. Chem. Phys. 119, 11556 (2003)
[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

Сдвиг AAEP OCP

Сдвинутый потенциал:

$$\tilde{v}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r}\left\{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)\left[\left(\frac{r}{r_m}\right)^2 - 3\right]\right\}, & r < r_m \\ 0, & r \geq r_m. \end{cases} \quad (1)$$

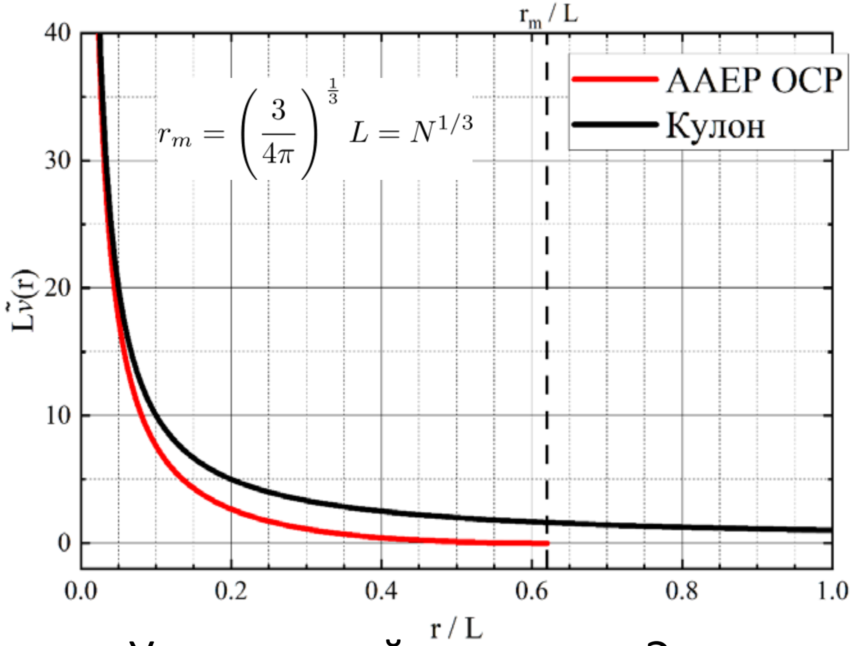
Финальная формула:

$$\boxed{U(\Gamma) = \tilde{U}_0(\Gamma) + \frac{\Gamma}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_{s,i}} \tilde{v}(r_{ij})} \quad (2)$$

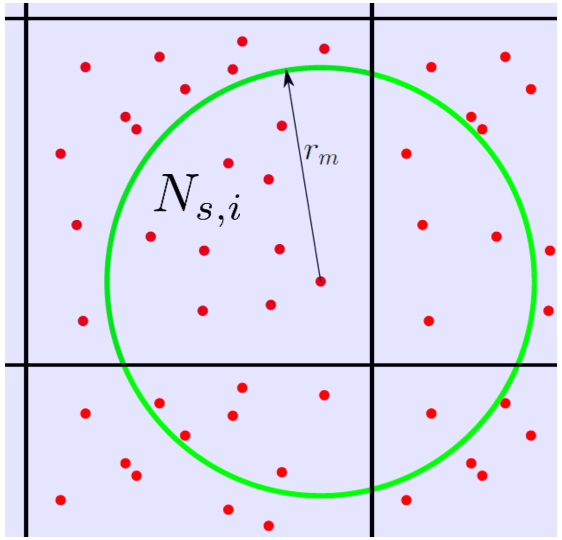
Постоянное слагаемое (два вклада):

$$\tilde{U}_0(\Gamma) = U_{0a}(\Gamma) + \frac{N(N-1)\Gamma}{2} v^a(r_m) = -\frac{3}{20} N^{2/3}\Gamma(N+5) \quad (3)$$

$$U_{0a}(\Gamma) = \frac{\Gamma}{2} N \lim_{r\to 0}\left(v^a(r) - \frac{1}{r}\right) = -\frac{1}{2} N^{2/3}\Gamma C \quad (4)$$



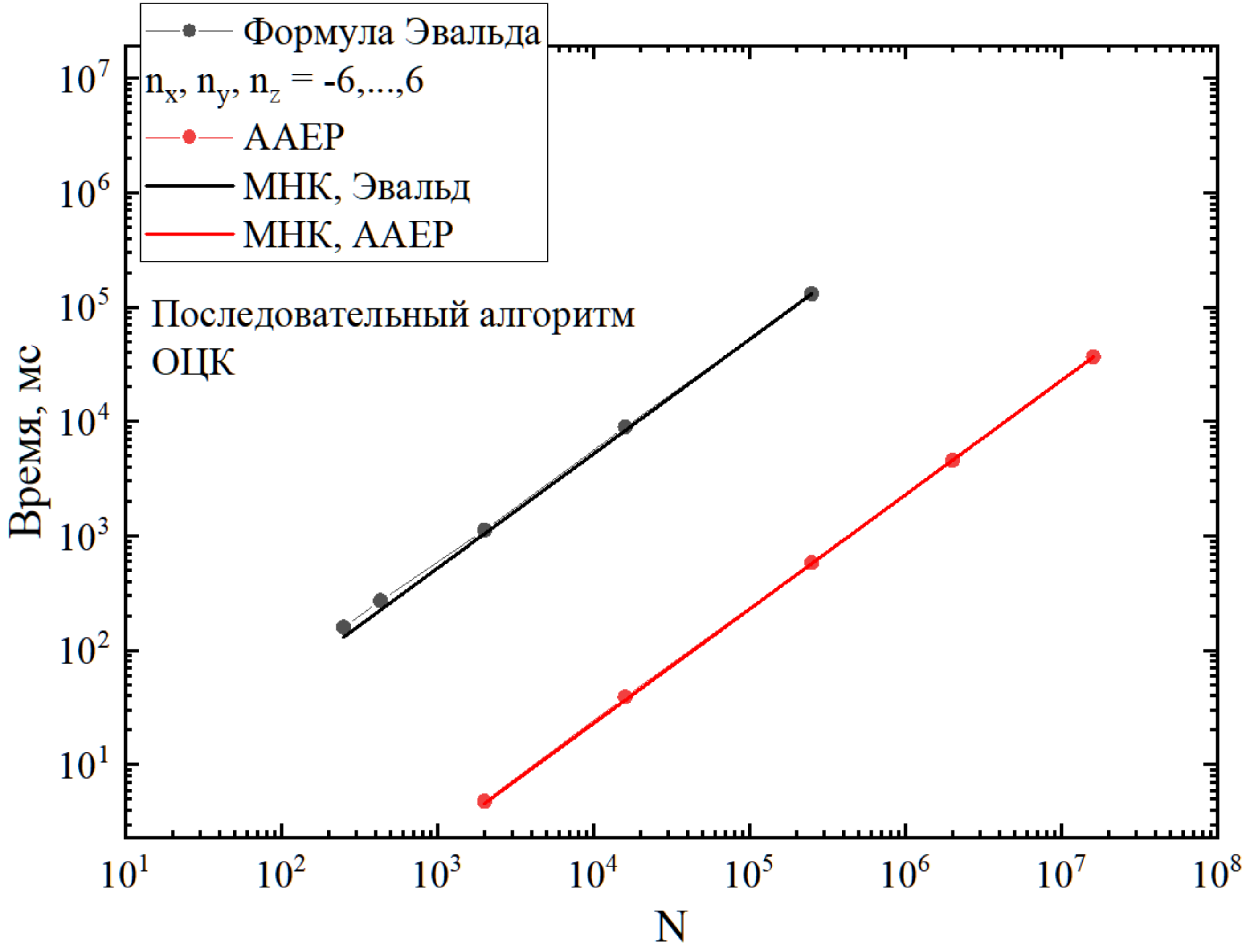
Усредненный потенциал Эвальда



Процедура расчета

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

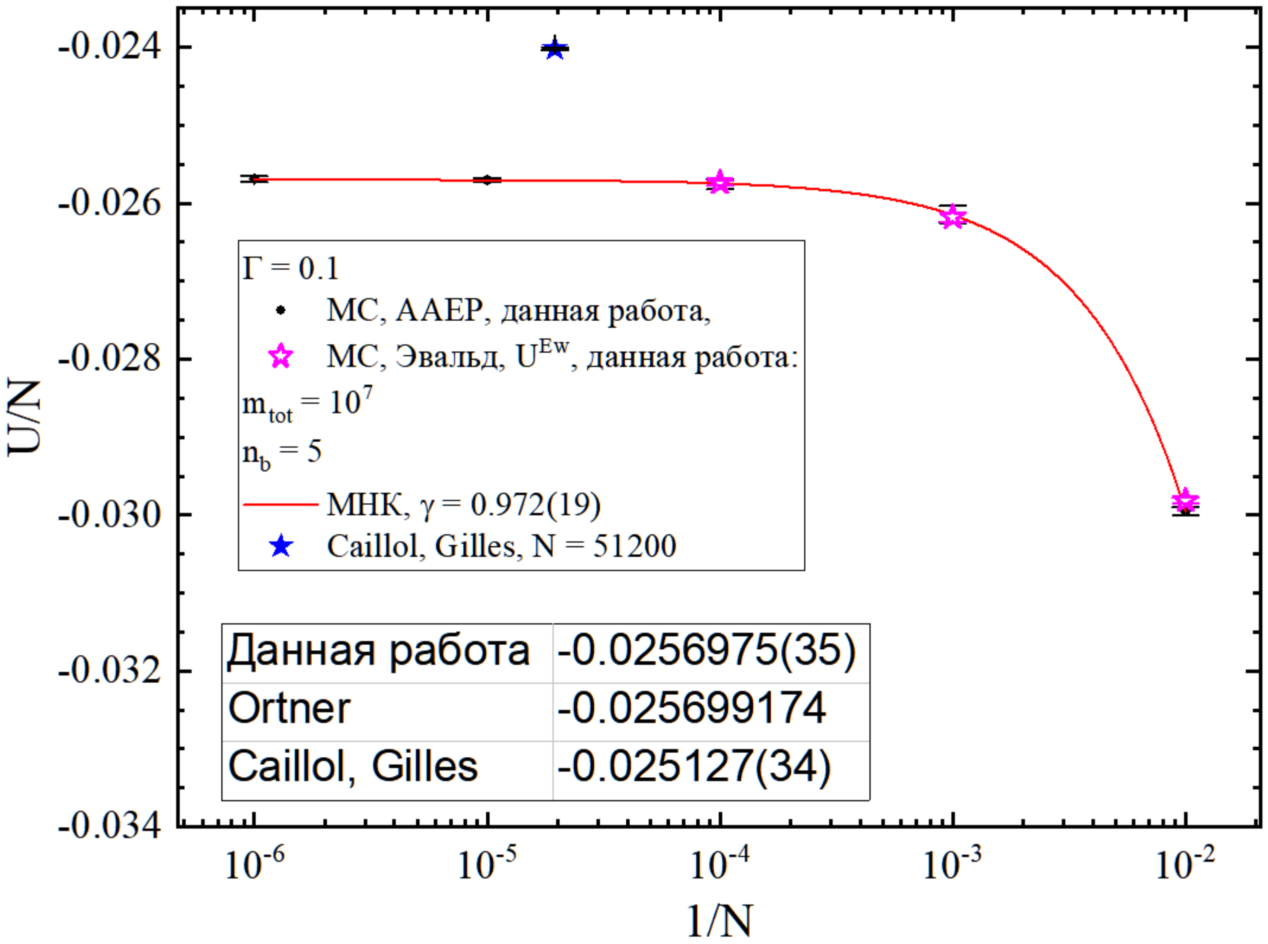
Ewald vs AAEP OCP: Производительность

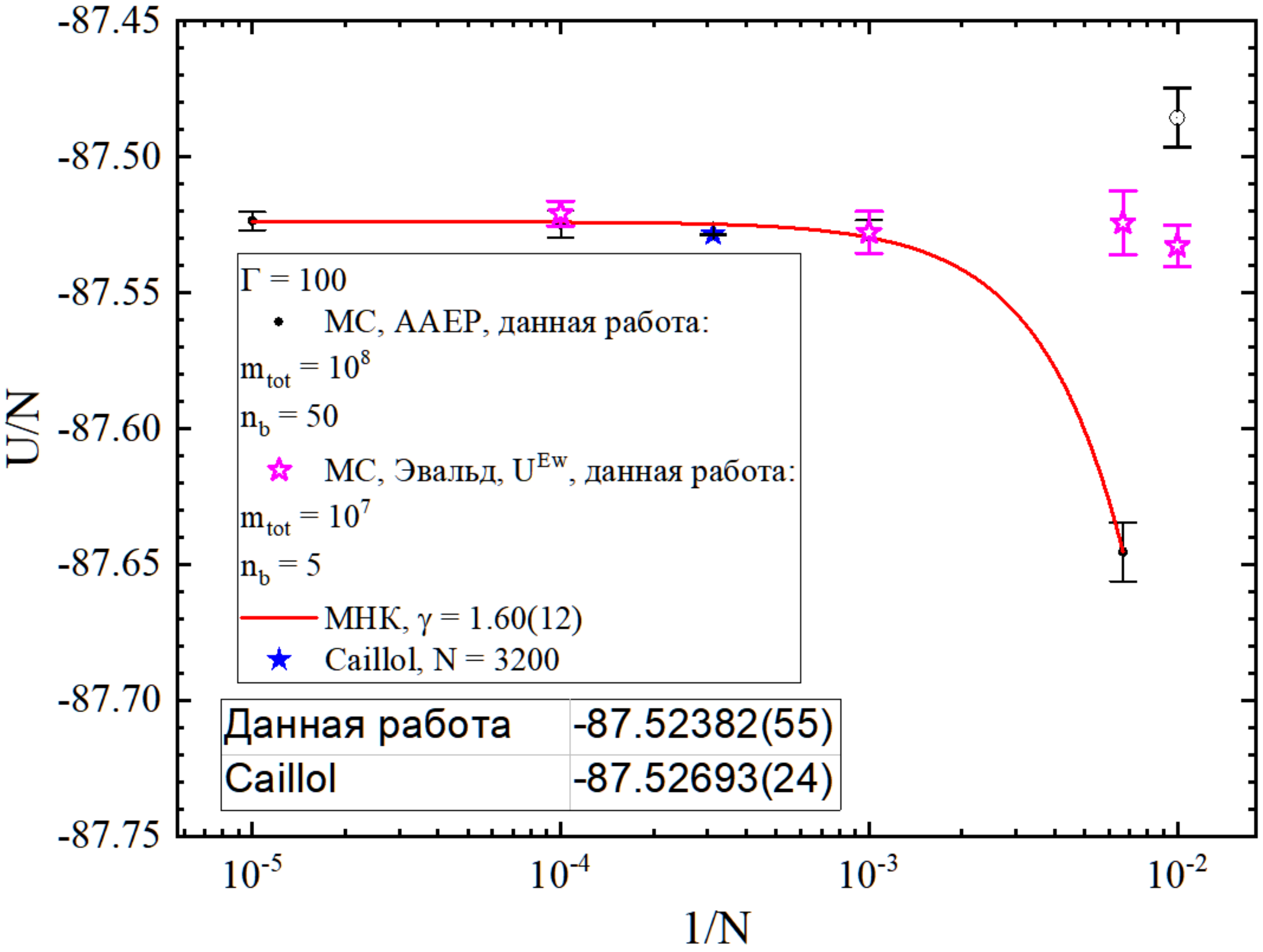


Скорость расчета в 230 больше

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

AAEP OCP: Монте-Карло, N-зависимость





Предполагаемая N-зависимость:

$$\frac{U}{N}(1/N) = \frac{U}{N}(0) + b\,(1/N)^{\gamma}$$

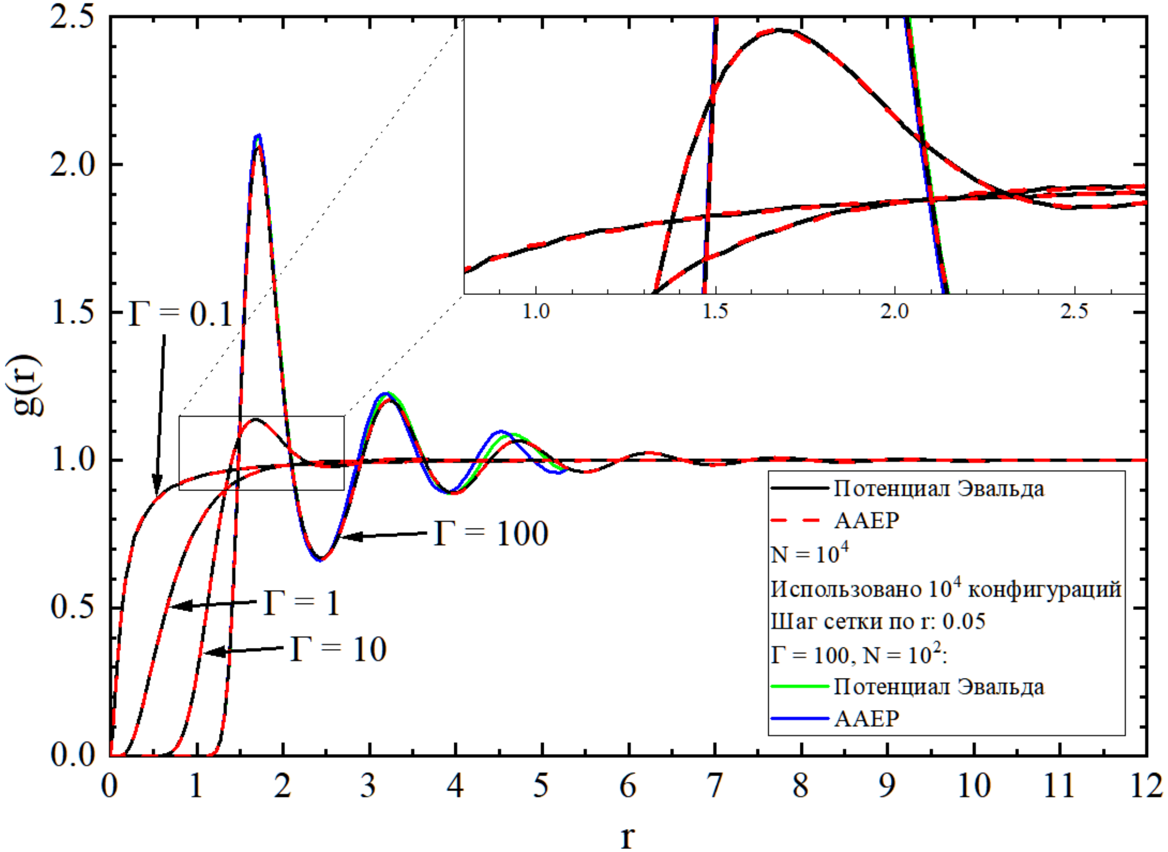
Разложение Ortner'а ($u = U/N, \Gamma \ll 1$):

$$u(\Gamma) = p_0\Gamma^{3/2} + p_1\Gamma^3 \ln\Gamma + p_2\Gamma^3 + p_3\Gamma^{9/2}\ln\Gamma + p_4\Gamma^{9/2} + p_5\Gamma^6\ln^2\Gamma + p_6\Gamma^6\ln\Gamma + p_7\Gamma^6, \quad (94)$$

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)
[4] Caillol JM and Gilles D., J. Phys. A: Math. Theor. 43.10, 105501 (2010)
[5] Ortner J., Phys. Rev. E 59(6), 6312 (1999)

AAEP OCP: Термодинамический предел энергии

Γ	0.01	0.05	0.1	1	10	100
MC (AAEP, данная работа)	0.000 8611(42)	0.009 395(13)	0.025 6975(35)	0.571 414(24)	7.998 170(16)	87.523 82(55)
MC (Caillol *et al.*)	—	—	0.025 127(34)	0.571 403(22)	7.997 974(45)	87.526 93(24)
Ortner	0.000 861 93	0.009 386	0.025 699 174	1.665 188	—	—
Debye–Hückel, $\sqrt{3}\Gamma^{3/2}/2$	0.000 866 03	0.009 682	0.027 386 128	0.866 025	—	—
HNC	0.000 861 98	0.009 387	0.025 688 548	0.570 45534	—	—



Разложение Ortner'а ($u = U/N, \Gamma \ll 1$):

$$u(\Gamma) = p_0\Gamma^{3/2} + p_1\Gamma^3\ln\Gamma + p_2\Gamma^3 + p_3\Gamma^{9/2}\ln\Gamma + p_4\Gamma^{9/2} + p_5\Gamma^6\ln^2\Gamma + p_6\Gamma^6\ln\Gamma + p_7\Gamma^6, \quad (94)$$

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)
[4] Caillol JM and Gilles D., J Phys A: Math. Theor. 43.10, 105501 (2010)
[5] Ortner J., Phys. Rev. E 59(6), 6312 (1999)
[6] Caillol JM, J. Chem. Phys. 111, 6538 (1999)

Что дальше?

Received: 27 June 2022 | Revised: 7 September 2022 | Accepted: 12 October 2022

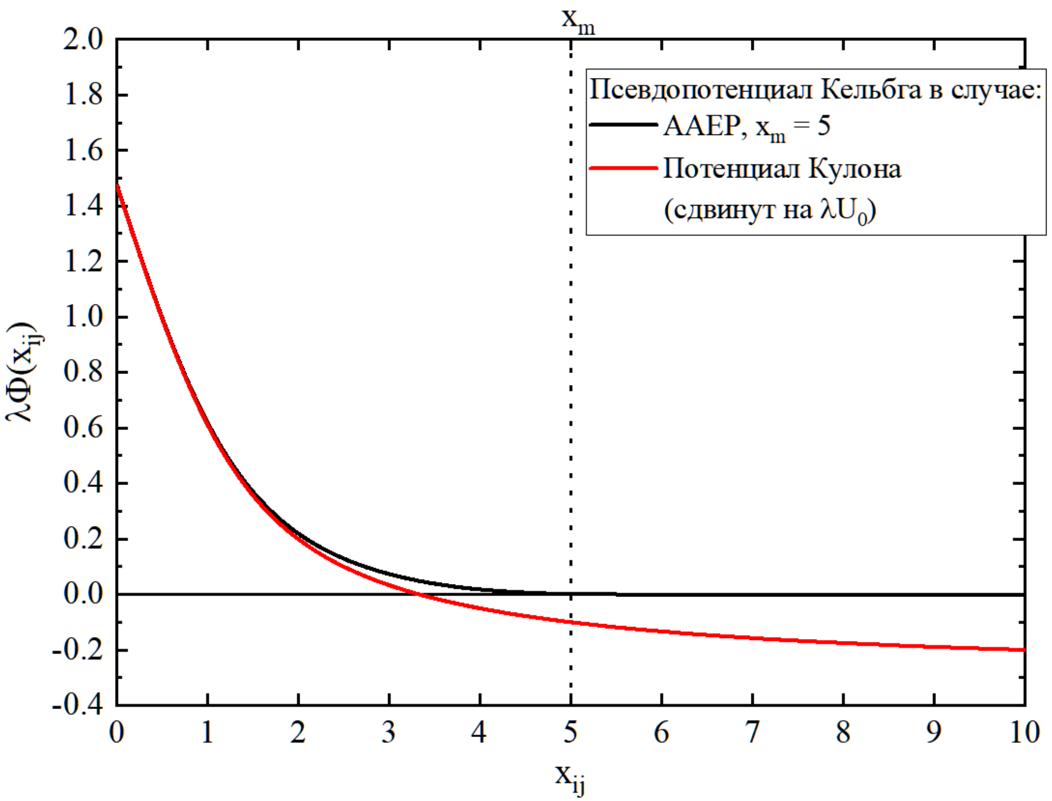
DOI: 10.1002/ctpp.202200100

ORIGINAL ARTICLE

Contributions to Plasma Physics

Accounting for long–range interaction in the Kelbg pseudopotential

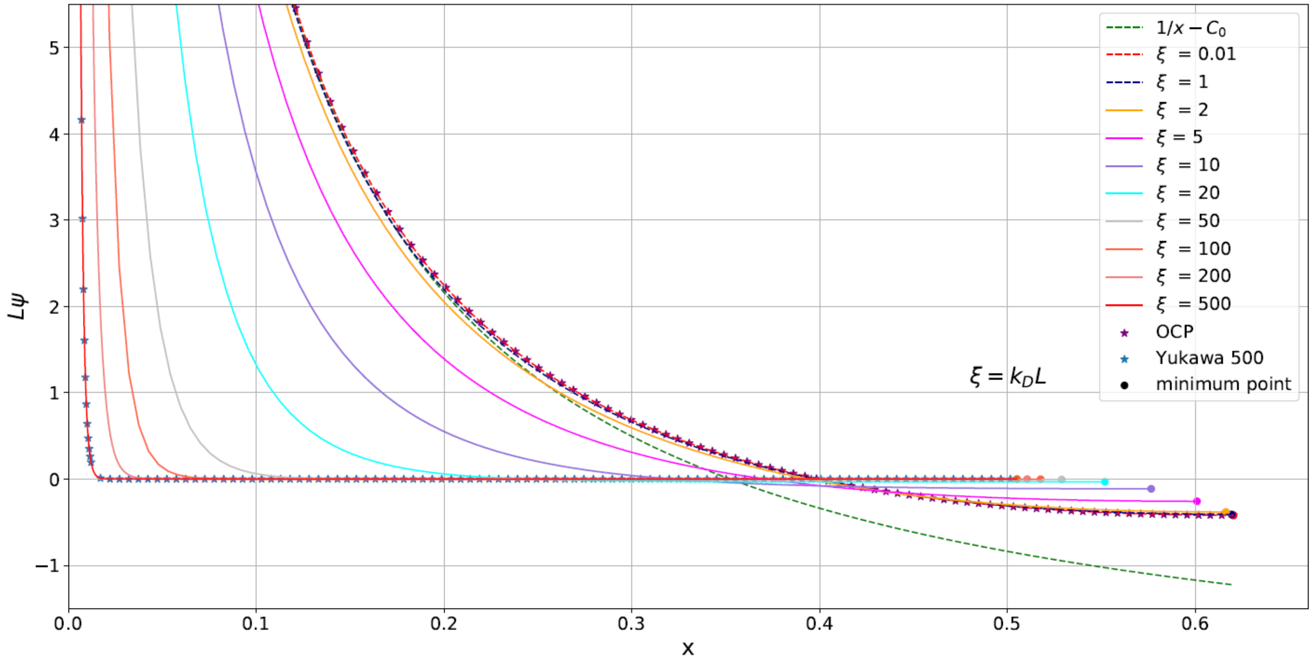
Georgy S. Demyanov[1,2] | Pavel R. Levashov[1,2]



Angular-averaged Ewald potential for a Yukawa one-component plasma

Onegin A S[1,2,⋆], Demyanov G S[1,2] and Levashov P R[1,2]

[1]Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Izhorskaya 13 Bldg 2, Moscow 125412, Russia
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy Pereulok 9, Dolgoprudny, Moscow Region 141701, Russia
[⋆]onegin.as@phystech.edu



Заключение

В этой работе:

1. Был получен усредненный потенциал Эвальда (AAEP) и выражение для энергии для однокомпонентной плазмы
2. Был произведен (кратко) анализ полученного потенциала
3. Был получен термодинамический предел энергии однокомпонентной плазмы с использованием $N = 10^6$

demyanov.gs@phystech.edu
pasha@jiht.ru

- G. S. Demyanov, and P. R. Levashov. "Systematic derivation of angular-averaged Ewald potential." *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 55.38 (2022): 385202., https://doi.org/10.1088/1751-8121/ac870b
- G. S. Demyanov, and P. R. Levashov. “One-Component Plasma of a Million Particles via Angular-Averaged Ewald Potential: A Monte Carlo Study.” *Physical Review E 106(1), 2022, p. 015204.*, https://doi.org/10.1103/PhysRevE.106.015204
- G. S. Demyanov, and P. R. Levashov. “Accounting for long–range interaction in the Kelbg pseudopotential.” *Contributions to Plasma Physics* 62.10 (2022): e202200100., https://doi.org/10.1002/ctpp.202200100

Двухкомпонентная плазма (TCP)

Электронейтральность:

$$\sum_{i=1}^{N} Q_i = 0 \qquad (1)$$

Потенциальная энергия (периодические гран. условия):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}{}' \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{Q_i Q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} \qquad (2)$$

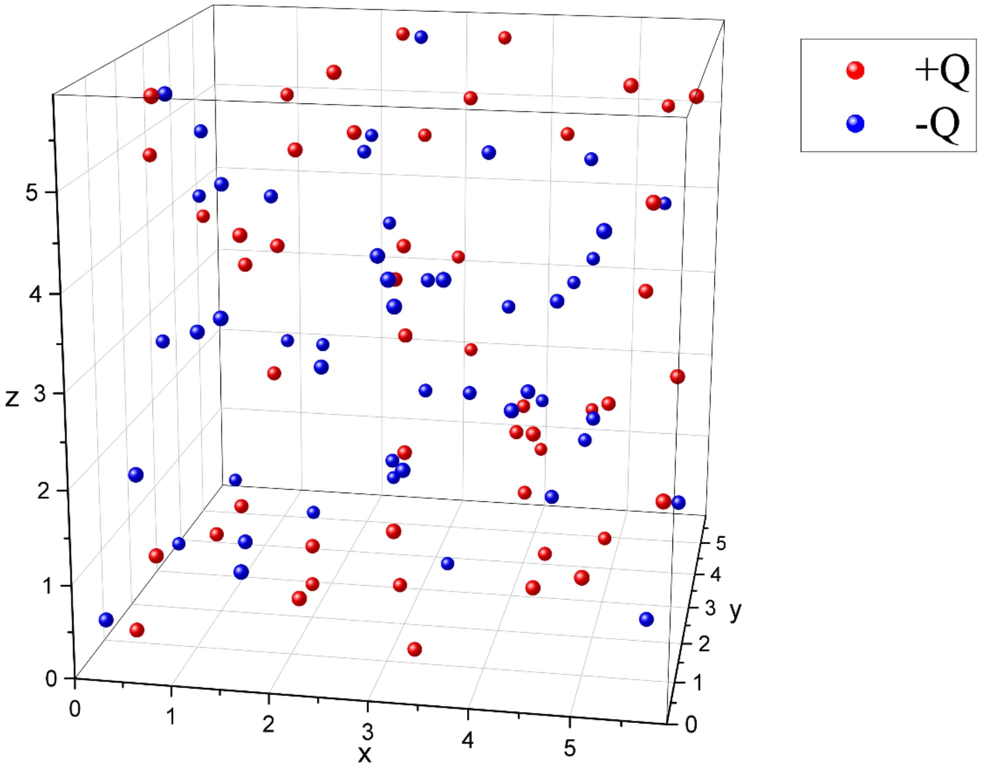
$$\rho_{Gauss}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mathbf{n}} Q_j \left(\frac{\delta^2}{\pi L^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\delta^2 |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2 / L^2 \right) \qquad (3)$$

Сумма по Эвальду ($\delta \gg 1$):

$$E = \phi_1 \sum_{i=1}^{N} Q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N} Q_i Q_j \phi_2(\mathbf{r}_{ij}) \qquad (4)$$

$$\phi_1 = \frac{1}{L} \left[\frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \exp\left(-\frac{\pi^2}{\delta^2} n^2 \right) n^{-2} - \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \right] \qquad (5)$$

$$\phi_2(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{L} \left[\frac{\mathrm{erfc}(\delta r_{ij}/L)}{r_{ij}/L} + \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \exp\left(-\frac{\pi^2}{\delta^2} n^2 \right) n^{-2} \cos\left(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij} / L \right) \right] \qquad (6)$$



N точечных частиц $\boldsymbol{r}_i, Q_i$, куб L^3

δ – параметр Гауссова размазывания

Двухкомпонентная плазма: усреднение потенциала

Усреднение парного потенциала по углам (по Якубу и Рончи [1]):

$$\phi_2^a(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{-1}^{1} d(\cos\theta)\int\limits_{0}^{2\pi}\phi_2(\mathbf{r}_{ij})d\psi \tag{1}$$

Усредненный парный потенциал (зависит только от $r = |\boldsymbol{r}|$):

$$\phi_2^a(r) = \frac{1}{r}\left[\mathrm{erfc}(\delta r/L) + \frac{1}{2\pi^2}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{0}}\exp\left(-\pi^2 n^2/\delta^2\right) n^{-3}\sin\left(2\pi n r/L\right)\right] \tag{2}$$

Разложим в ряд Тейлора:

$$\phi_2^a(r) = \frac{1}{r}\left(1 + \sum_{k=1}^{+\infty} C_k r^{2k+1}\right) \tag{3}$$

$$C_k = \frac{2(-1)^k}{(2k+1)L^{2k+1}}\left[\frac{(2\pi)^{2k-1}}{(2k)!}\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) - \frac{\delta^{2k+1}}{\sqrt{\pi}k!}\right] + \frac{2\pi}{3L^3}\delta_{1,k}, \quad f_k(\mathbf{n}) = \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\delta^2}\right) n^{2(k-1)} \tag{4}$$

Легко найти нулевой коэффициент:

$$C_0 = \frac{2}{L}\left[\frac{1}{2\pi}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{0}}\exp\left(-\pi^2 n^2/\delta^2\right) n^{-2} - \frac{\delta}{\sqrt{\pi}}\right] = 2\phi_1 \tag{5}$$

[1] Yakub E. and Ronchi C., J. Chem. Phys. 119, 11556 (2003)

Усредненный потенциал: задача суммирования

Для $k \geq 1$ необходимо найти сумму:

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}), \quad k \geq 1, \quad f_k(\mathbf{n}) = \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{\delta^2}\right) n^{2(k-1)} \tag{1}$$

Формула Пуассона + Мультиномиальная теорема (бином Ньютона) [2]:

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) = \frac{2}{\pi^{2k}} \Gamma(k+1/2)\delta^{2k+1} \sum_{s=0}^{k-1} a_{s,k}\delta^{2s} \frac{(-1)^s s!}{2^s}$$
$$\times \sum_{\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3=s} \frac{1}{\alpha_1!\alpha_2!\alpha_3!} \left(\frac{1}{\delta}\frac{\partial}{\partial\delta}\right)^{\alpha_1} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) \times \left(\frac{1}{\delta}\frac{\partial}{\partial\delta}\right)^{\alpha_2} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) \times \left(\frac{1}{\delta}\frac{\partial}{\partial\delta}\right)^{\alpha_3} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) \tag{2}$$

Коэффициенты $a_{s,k}$ и тета-функции Якоби:

$$a_{s,k} = \frac{(1-k)^{(s)}}{(3/2)^{(s)} s!}, \quad a_{0,k} = 1, \quad \vartheta_3(0, x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} x^{q^2} \tag{3}$$

Равенство в формуле (2) точное!

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Усредненный потенциал: предел $\delta \to \infty$

В пределе бесконечно малого размытия:

$$\lim_{\delta\to\infty} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) = \lim_{x\to 0} \vartheta_3(0, x) = 1 \Longrightarrow \sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) = \frac{2}{\pi^{2k}} \Gamma(k + 1/2)\delta^{2k+1} \tag{1}$$

Получаем все коэффициенты $k \geq 1$:

$$C_k = \frac{2\pi}{3L^3}\delta_{1,k}, \quad \delta \to \infty \tag{2}$$

Парный усредненный потенциал:

$$\phi_2^a(r) = (1 + C_0 r + C_1 r^3)/r \tag{3}$$

TCP Angular-averaged Ewald potential (AAEP) (впервые получено в [1]):

$$E^a = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ i\neq j}}^{N} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}\left(1 + \frac{2\pi}{3L^3} r_{ij}^3\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ i\neq j}}^{N} Q_i Q_j \varphi(r_{ij}), \quad \boxed{\varphi(r) = \frac{1}{r}\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)^3\right]} \tag{4}$$

$$r_m = \left(\tfrac{3}{4\pi}\right)^{1/3} L \Longleftrightarrow \frac{4\pi}{3} r_m^3 = L^3 \tag{5}$$

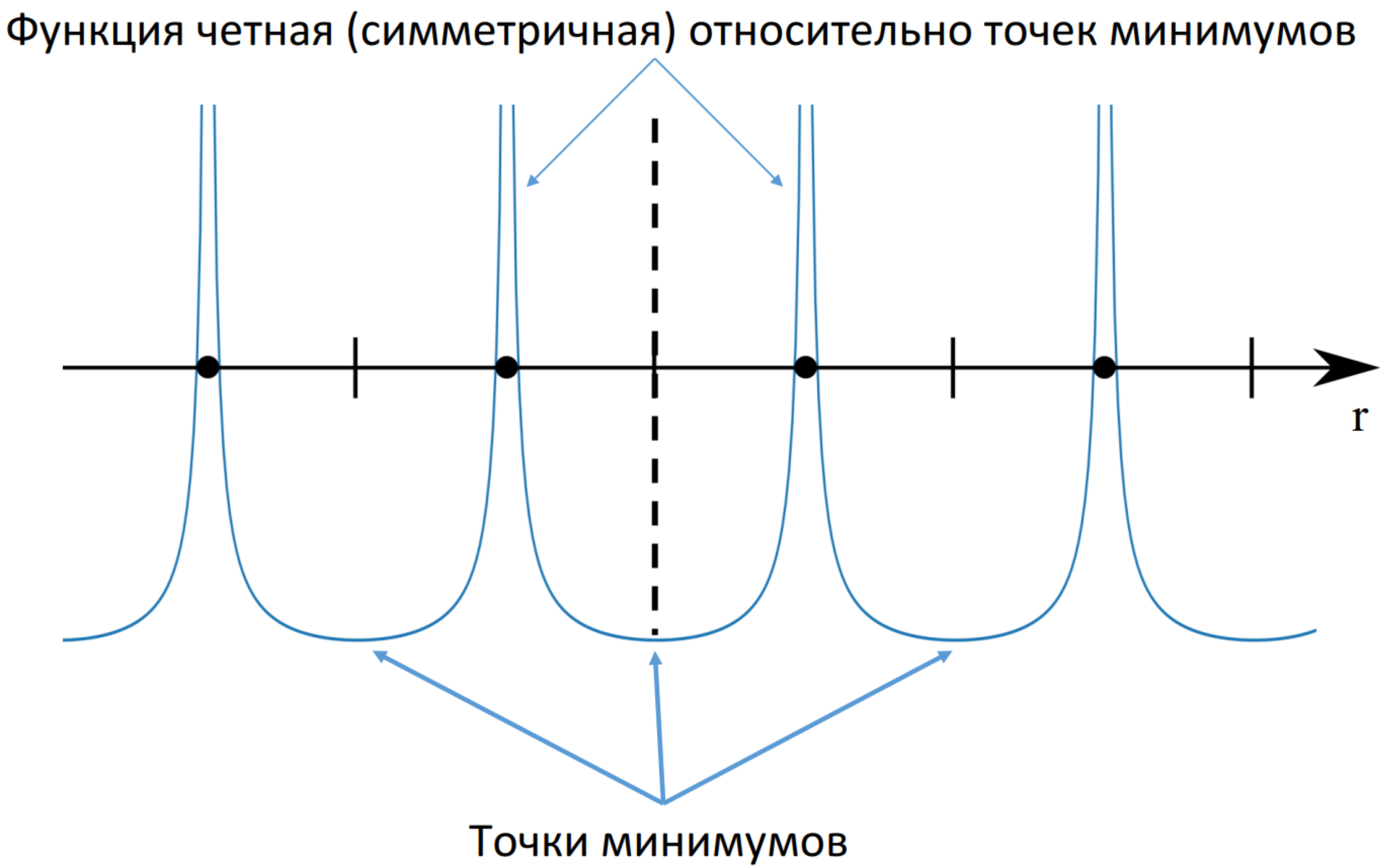
[1] Yakub E. and Ronchi C., J. Chem. Phys. 119, 11556 (2003)

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Анализ AAEP

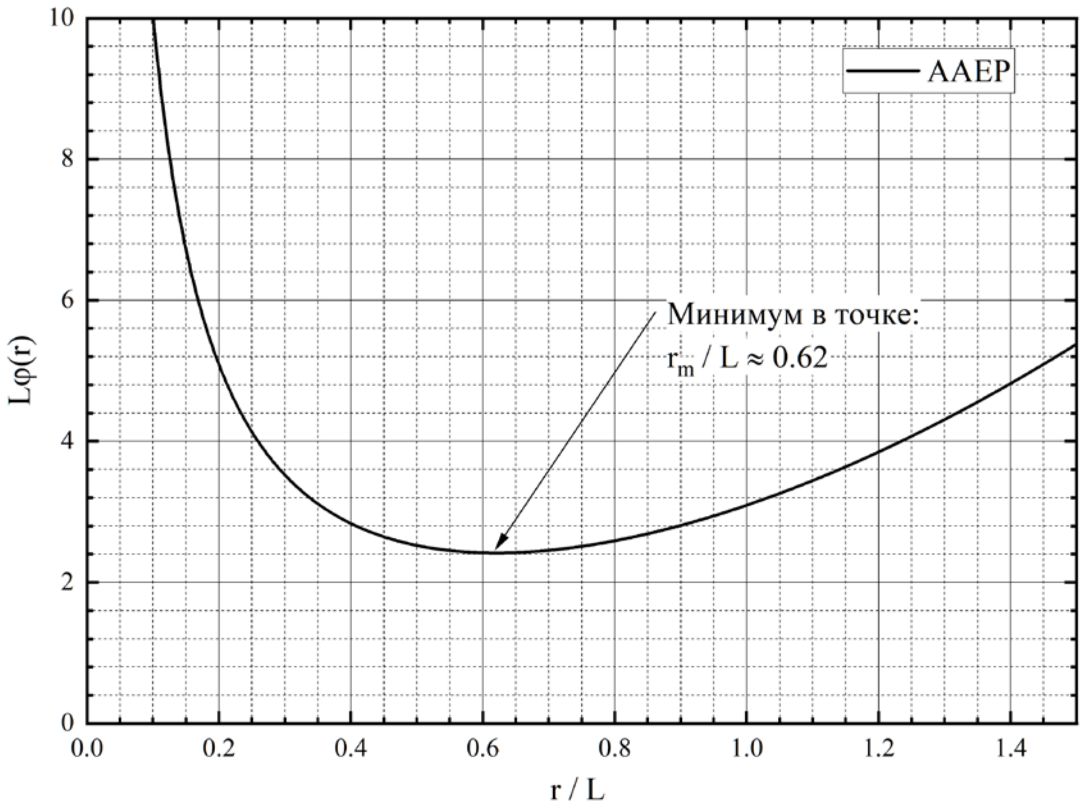
Вдоль некоторого направления в кристалле потенциал должен:

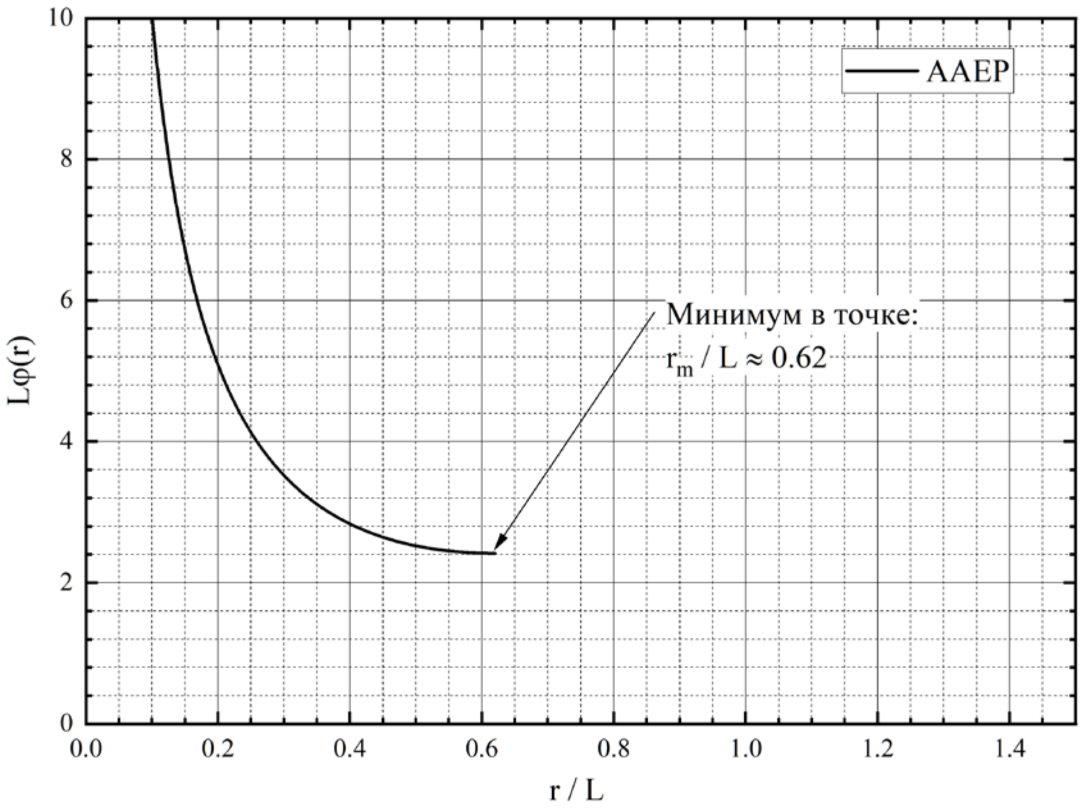
- Быть периодичным
- Иметь минимум в некоторой точке
- Быть симметричным относительно точки минимума



[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Обрезание AAEP



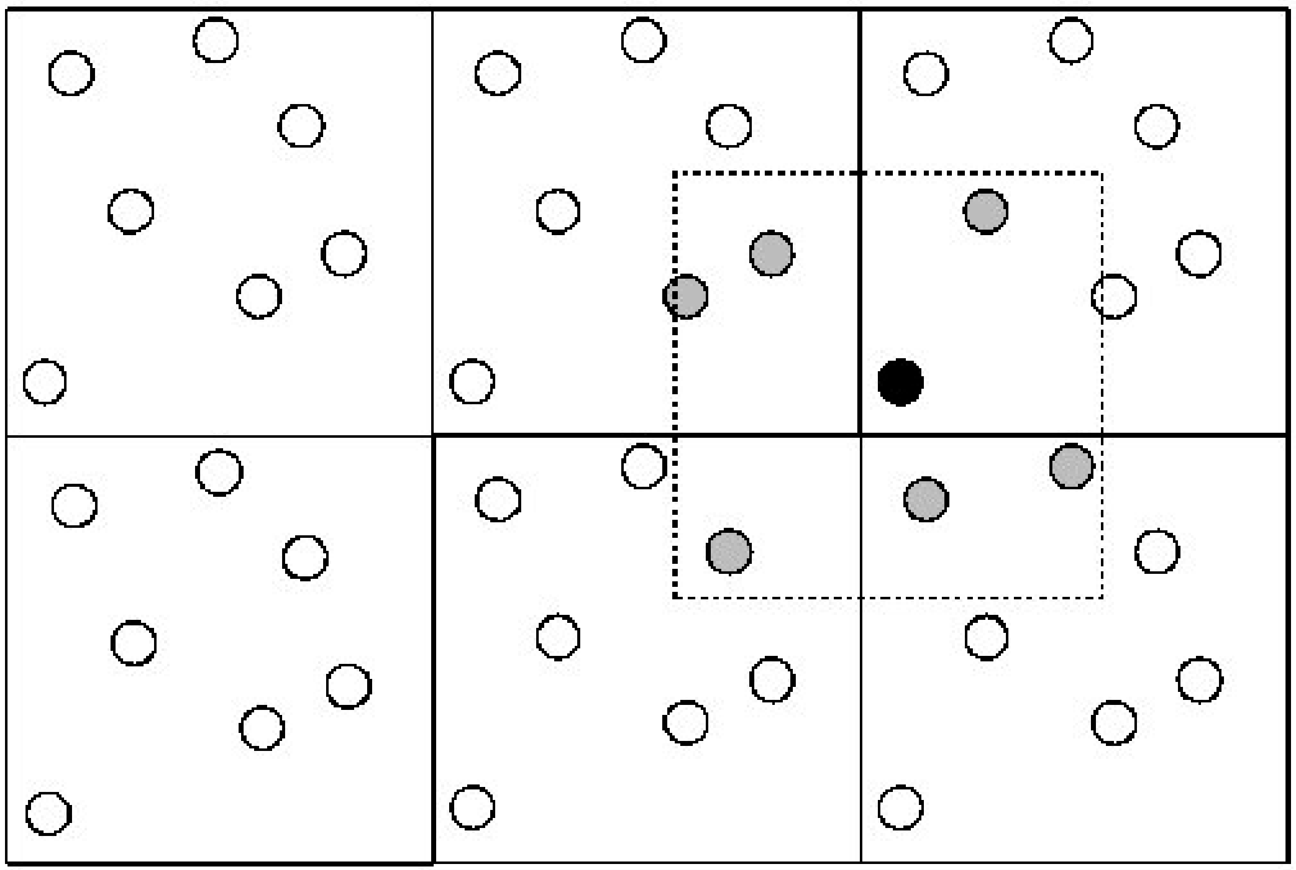


$$\varphi(r) = \frac{1}{r}\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)^3\right] \qquad (1)$$

$$\varphi(r) = \frac{1}{r}\left[1 + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)^3\right], \quad r \leq r_m \qquad (2)$$

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

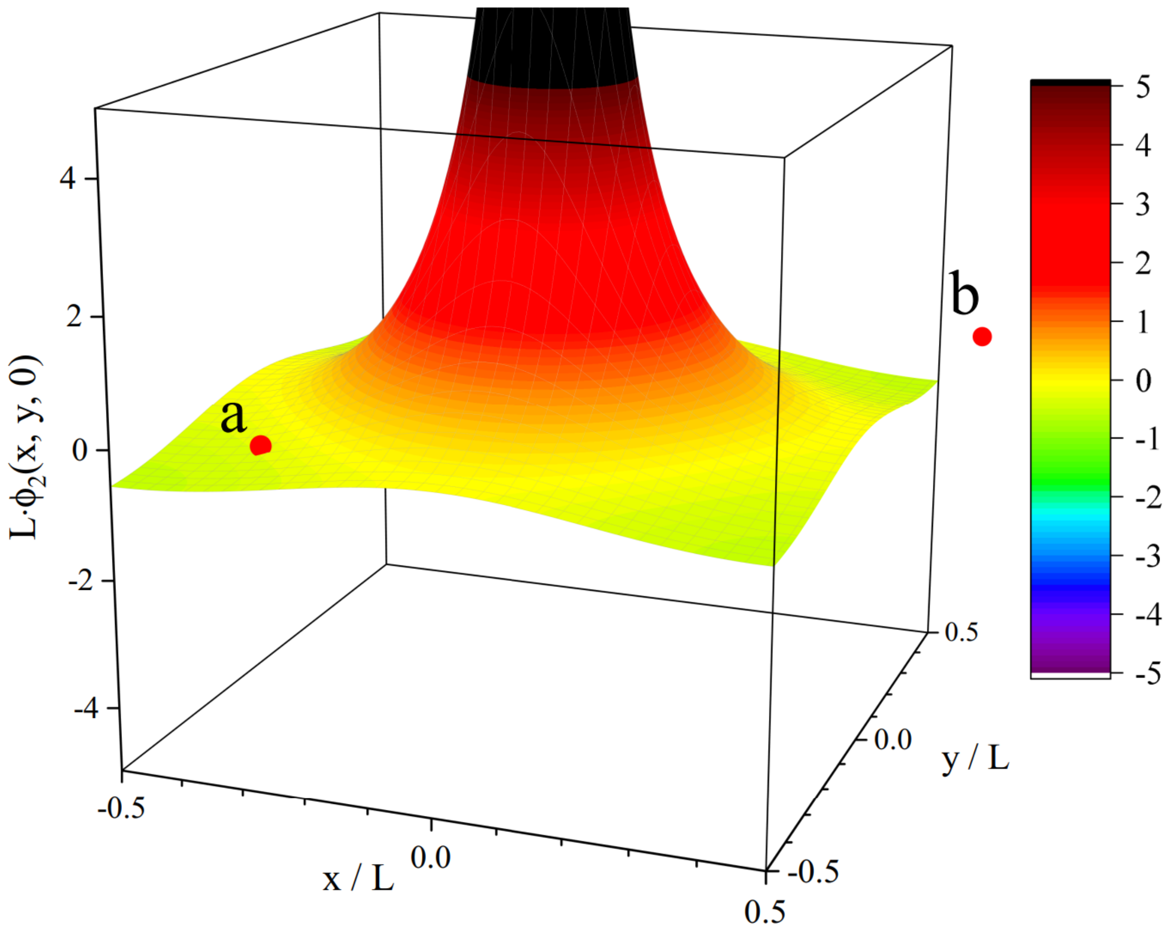
Minimum-image convention



Расчет взаимодействия со всеми частицами в основной ячейке

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

Процедура Эвальда



$$u(\mathbf{r}_i) = 2Q_i\phi_1 + \sum_{\substack{j=1\\ i\neq j}}^{N} Q_j\phi_2(\mathbf{r}_{ij}), \quad E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} Q_i u(\mathbf{r}_i) \qquad (1)$$

«Minimum-image convention»

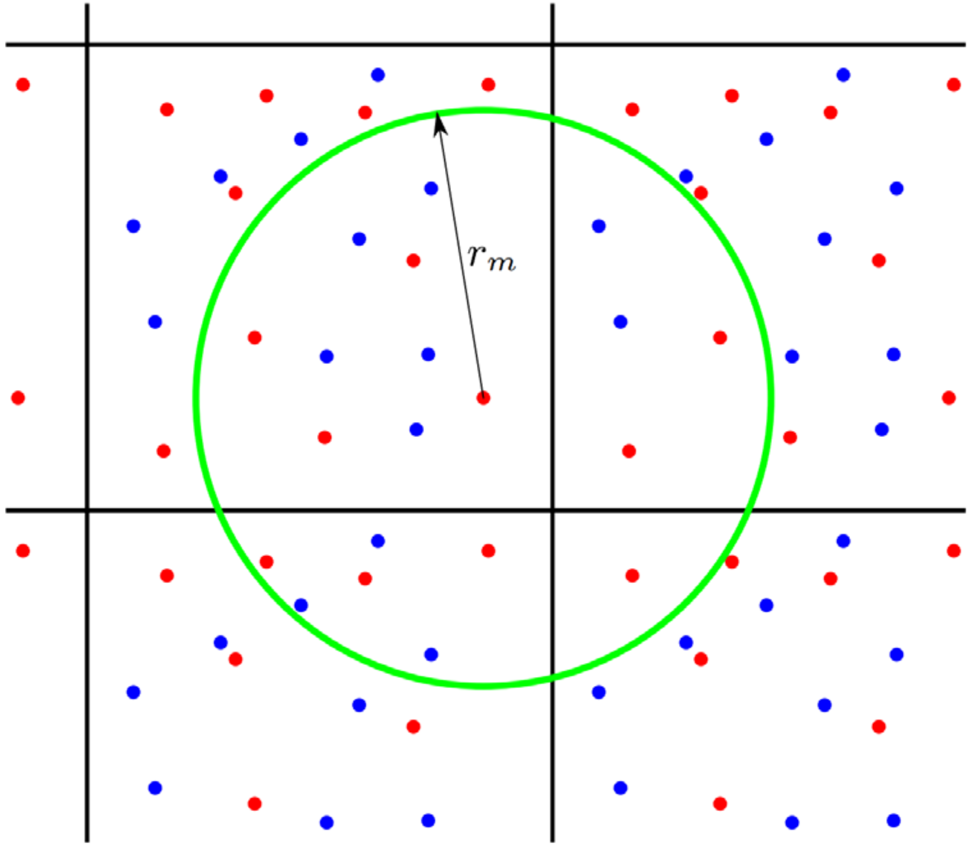
Минимумы на поверхности куба:

$$\frac{\partial\phi_2(\mathbf{r})}{\partial\alpha} = 0, \quad \alpha = x, y, z \text{ при } \alpha = \pm L/2 \qquad (2)$$

Объем куба: L^3

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Процедура расчета с AAEP



$$u^a(\mathbf{r}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} Q_j \varphi(r_{ij}) \qquad (1)$$

Минимумы на сфере:

$$\frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} = 0, \quad r = r_m \qquad (2)$$

Объем шара: $4\pi r_m^3/3 = L^3$

Алгоритм расчета энергии:

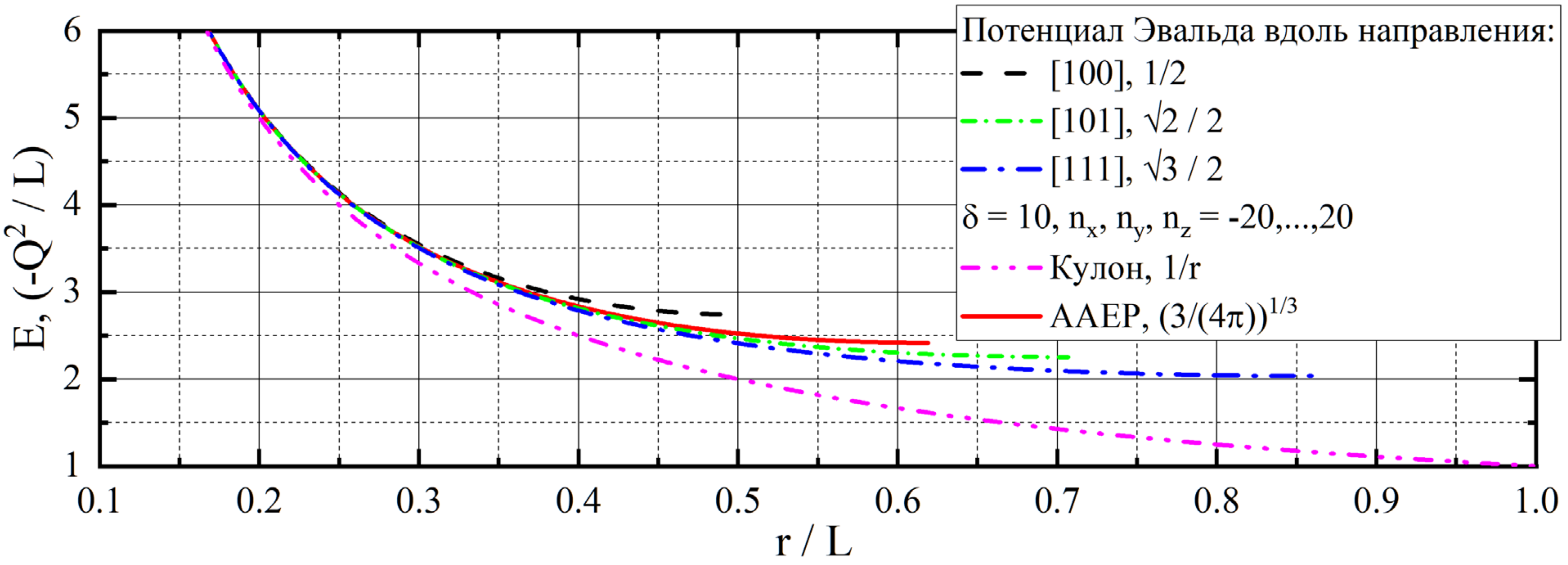
(а) Поместить центр сферы в точку $\boldsymbol{r}_i$ выбранного иона i;

(б) Вычислить энергию его взаимодействия с каждым j-ым ионом, если $|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j| \leq r_m$

Псевдокод: Jha P K, et al. 2010 J. Chem. Theory Comput. 6 3058 (см. Fig. 2)

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Эвальд vs AAEP



[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Плотность заряда, порождаемая AAEP

Потенциал одной частицы в ячейке:

$$U(\mathbf{r}) = Q_1 \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \qquad (1)$$

Уравнение Пуассона:

$$\Delta U(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \qquad (2)$$

Лапласиан AAEP:

$$\Delta\varphi(r) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) + \frac{3}{r_m^3} \qquad (3)$$

Плотность заряда:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{\Delta U(\mathbf{r})}{4\pi} = Q_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \frac{3Q_1}{4\pi r_m^3} \qquad (4)$$

Проинтегрируем по сфере:

$$\iiint \rho(\mathbf{r}) d^3 r = Q_1 - \frac{3Q_1}{4\pi r_m^3}\frac{4\pi r_m^3}{3} = 0 \qquad (5)$$

AAEP = Кулон + Шар противоположного однородного заряда

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

Сдвиг AAEP

Вычтем и добавим значение в минимуме:

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\i\neq j}}^{N} Q_iQ_j[\varphi(r_{ij})-\varphi(r_m)+\varphi(r_m)] = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\i\neq j}}^{N} Q_iQ_j\tilde{\varphi}(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\i\neq j}}^{N} Q_iQ_j\varphi(r_m) \tag{1}$$

Сдвинутый потенциал:

$$\tilde{\varphi}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r}\left[1+\frac{1}{2}(r/r_m)\left((r/r_m)^2-3\right)\right], & r \leq r_m \\ 0, & r > r_m. \end{cases} \tag{2}$$

Постоянное слагаемое можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\i\neq j}}^{N} Q_iQ_j\varphi(r_m) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} Q_iQ_j(1-\delta_{ij})\varphi(r_m) = -\sum_{i=1}^{N}\frac{3Q_i^2}{4r_m} \tag{3}$$

Финальное выражение для энергии:

$$\boxed{E^a = -\sum_{i=1}^{N}\frac{3Q_i^2}{4r_m} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\i\neq j}}^{N_{s,i}} Q_iQ_j\tilde{\varphi}(r_{ij})} \tag{4}$$

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

AAEP: постоянная Маделунга

$$M = -\frac{3Z_i}{2r_m/r_0} + r_0 \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{N_s} Z_j \tilde{\varphi}(r_{ij}), \qquad (1)$$

L/a	N	$N_s - N$	Z	Z/N, %	$\|M\|$	Отличие, %
1	8	-1	-5	-62.5	1.52583	-12.7
3	216	-13	-29	-13.4	1.73993	-0.4
5	1000	21	41	4.1	1.75509	0.4
13	17576	-19	5	0.03	1.74618	-0.08
29	195112	55	55	0.03	1.74748	-0.005
62	1906620	-230	25	0.001	1.74762	0.003
135	19683000	1700	-293	-0.001	1.74755	-0.0007

Точно: 1.74756

NaCl

L/a	N	$N_s - N$	Z	Z/N, %	$\|M\|$	Отличие, %
1	16	-1	-1	-6.3	1.75683	-0.3
2	128	9	25	19.5	1.81369	2.9
5	2000	-11	53	2.7	1.76123	-0.1
10	16000	49	1	0.01	1.76421	0.09
23	194672	129	241	0.12	1.76302	0.02
50	2000000	-687	17	0.001	1.76262	-0.003
107	19600700	-931	107	0.001	1.76267	-0.0002

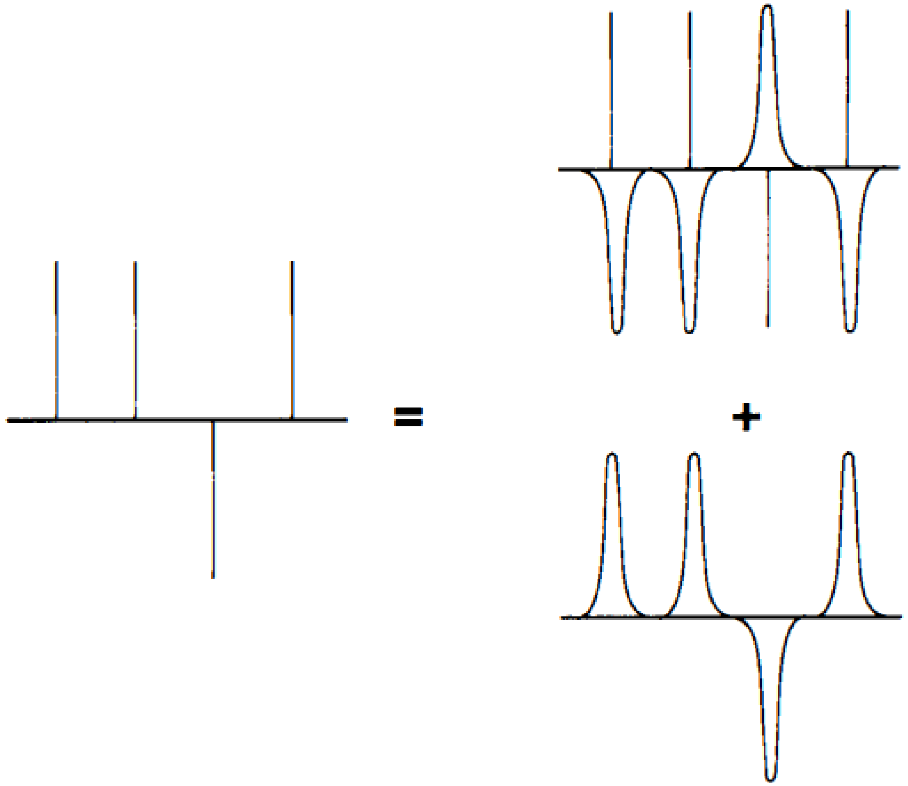
Точно: 1.76267

CsCl

[2] Demyanov G. S. and Levashov P. R. J. Phys. A: Math. Theor. 55, 385202 (2022)

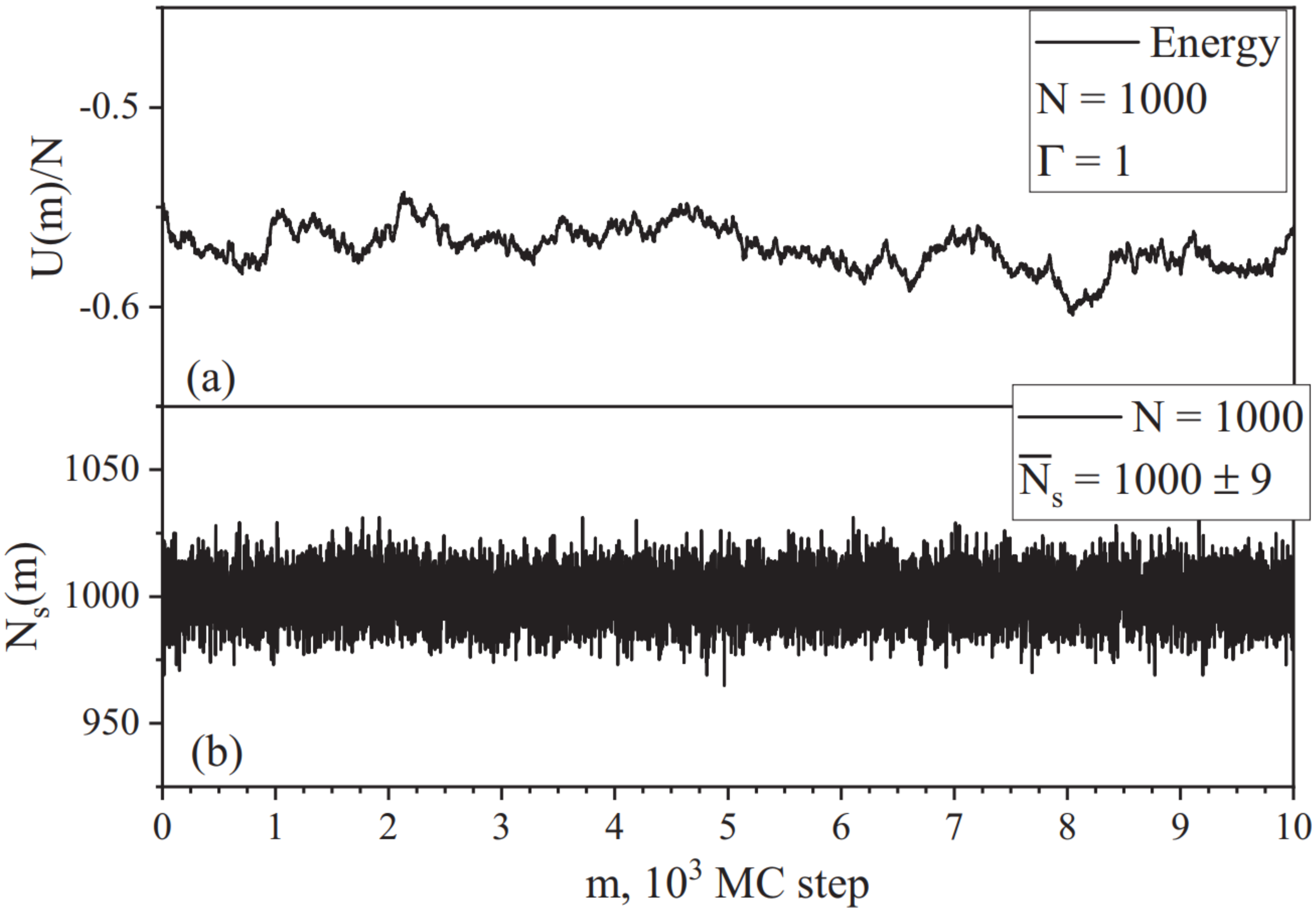
Метод суммирования Эвальда

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

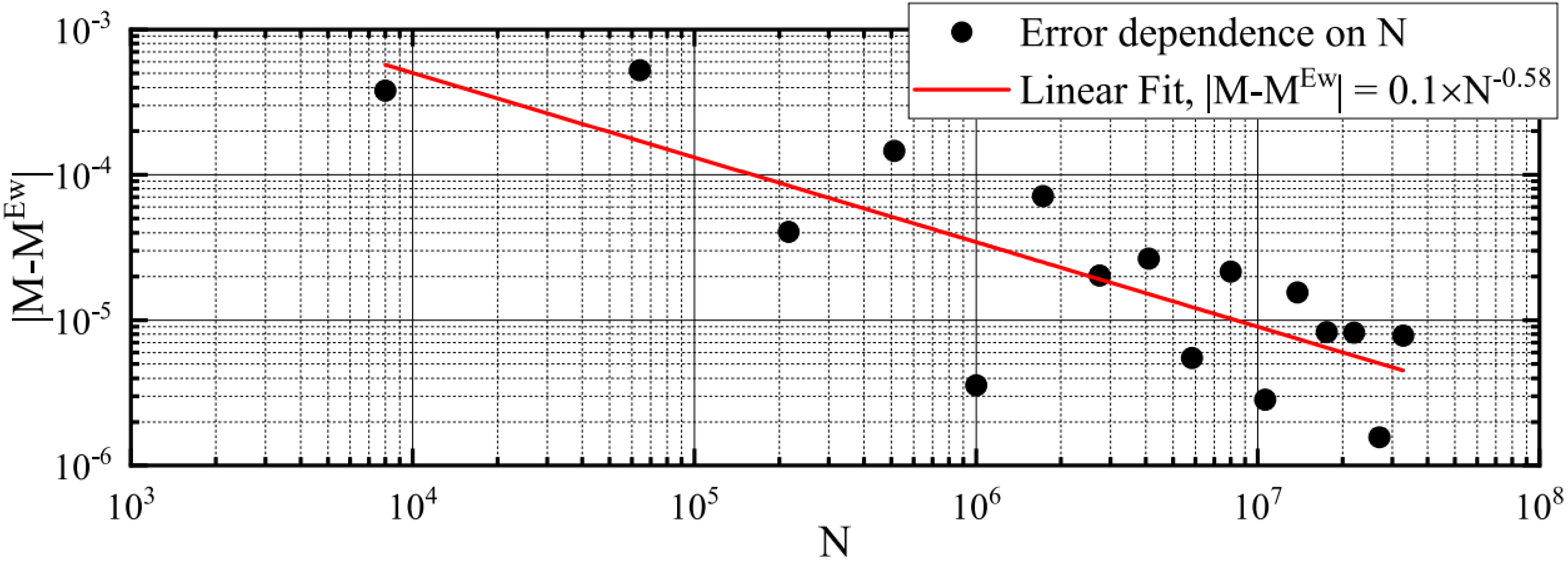


Добавляем и вычитаем плотность заряда с размытием $\sqrt{L^2/_{2\delta^2}}$

Флуктуации числа частиц в сфере



Сходимость (TCP)



Однокомпонентная плазма: AAEP

Усреднение анизотропной части потенциала:

$$\mathbf{x} \equiv \mathbf{r}/L, \quad x \equiv r/L$$

$$v_2^a(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi}\int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\int_0^{2\pi} v_2(\mathbf{r}_{ij})d\psi \tag{1}$$

Первое слагаемое:

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}|\mathbf{x}+\mathbf{n}|)}{|\mathbf{x}+\mathbf{n}|} = \frac{f(|n-x|)-f(|n+x|)}{2\pi n x}, \quad f(n) = e^{-\pi n^2} - \pi n \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\pi}n\right) \tag{2}$$

Второе слагаемое:

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1} d(\cos\theta)\cos\left(2\pi x n\cos\theta\right) = \frac{\sin\left(2\pi x n\right)}{2\pi x n} \tag{3}$$

Итого:

$$Lv_2^a(x) = \frac{1}{2\pi n x}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{0}}\left[f(|n-x|) - f(|n+x|) + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2}\sin(2\pi n x)\right] \tag{4}$$

Тейлор ($x < 1 \leq n$):

$$Lv^a(x) = \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}x)}{x} - 1 + Lv_2^a(x) = \frac{1}{x} - C_0 + \frac{2\pi x^2}{3} + \sum_{k=2}^{\infty} C_k x^{2k} \tag{5}$$

$$C_0 = 3 - \sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{0}}\left(\frac{\operatorname{erfc}\left(\sqrt{\pi}n\right)}{n} + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2}\right) = -\lim_{\mathbf{x}\to\mathbf{0}}\left(Lv_2(\mathbf{x}) - \frac{1}{x}\right) = M_{sc}(4\pi/3)^{1/3} \tag{6}$$

Однокомпонентная плазма: AAEP

Коэффициенты разложения (вывод в [3]):

$$C_k = (-1)^k \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi n^2} \left[\frac{2^{2k} \pi^{2k-1} n^{2k-2}}{(2k+1)!} - \frac{2^{1+2k} \pi^{k-\frac{1}{2}}}{(2k+1)!} \Gamma\left(k+\frac{1}{2}\right) M\left(1-k, \frac{3}{2}, n^2\pi\right) \right] + \frac{2\pi}{3} \delta_{1,k}, k \geq 1 \qquad (1)$$

Оказывается, что (формула Пуассона):

$$C_k = \frac{2\pi}{3} \delta_{1,k}, \quad k \geq 1 \qquad (2)$$

AAEP для однокомпонентной плазмы (точное равенство):

$$v^a(r) = \frac{1}{r} \left[1 - M_{sc} \frac{r}{r_m} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right)^3 \right], \quad r_m = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} L = N^{1/3} < L \qquad (3)$$

Точка минимума $r = r_m$:

$$v^a(r_m) = \left[\tfrac{3}{2} - M_{sc} \right] / r_m, \quad \partial v^a(r)/\partial r|_{r=r_m} = 0 \Longrightarrow v^a(r > r_m) = 0 \qquad (4)$$

Возникает расходимость: $-M_{sc} \dfrac{r}{r_m}$

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

Коррекция AAEP: кластерное разложение

Стат. сумма ($M_{sc} \to C$ – искомая константа):

$$Q_N(\Gamma) = \int \cdots \int \exp\left\{-\Gamma \sum_{i<j} v^a(r_{ij})\right\} d^3r_1 \dots d^3r_N$$

$$= \int \cdots \int \prod_{i<j} \exp\left\{-\Gamma v^a(r_{ij})\right\} d^3r_1 \dots d^3r_N \quad (1)$$

Функция Майера:

$$\exp\left\{-\Gamma v^a(r_{ij})\right\} = 1 + f_{ij} \quad (2)$$

Кластерное разложение:

$$Q_N(\Gamma) \approx \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij}\right) d^3r_1 \dots d^3r_N$$

$$= \left(\frac{4\pi}{3}N\right)^N + \sum_{i<j} \int \cdots \int f_{ij} d^3r_1 \dots d^3r_N \quad (3)$$

Финальное выражение:

$$Q_N(\Gamma) \approx \left(\frac{4\pi}{3}N\right)^N \left\{1 + \frac{N(N-1)}{2}\left(3K(\Gamma, N) - 1\right)\right\} \quad (4)$$

$$K(\Gamma, N) = \int_0^1 \exp\left\{-\Gamma v^a(s r_m)\right\} s^2 ds \quad (5)$$

Рассчитаем энергию:

$$\frac{E_{\mathrm{cl}}}{N k_B T}(\Gamma) = -\frac{1}{\Gamma}\frac{1}{Q_N(\Gamma)}\frac{\partial Q_N(\Gamma)}{\partial \Gamma}$$

$$\approx -\frac{1}{\Gamma}\frac{1}{\dfrac{2/3}{N(N-1)} + K(\Gamma, N) - 1/3}\frac{\partial K(\Gamma, N)}{\partial \Gamma} \quad (6)$$

В пределе идеального газа взаимодействия нет:

$$\frac{\partial K(\Gamma \to 0, N)}{\partial \Gamma} = 0 \Rightarrow C = 9/5 \quad (7)$$

Производим замену во всех формулах:

$$M_{sc} \to C = 9/5 \quad (8)$$

Корректный AAEP OCP:

$$\boxed{v^a(r) = \frac{1}{r}\left[1 - \frac{9}{5}\frac{r}{r_m} + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)^3\right]} \quad (9)$$

Постоянное слагаемое также меняется:

$$U_{0a}(\Gamma) = \frac{\Gamma}{2} N \lim_{r \to 0}\left(v^a(r) - \frac{1}{r}\right) = -\frac{1}{2} N^{2/3} \Gamma C \quad (11)$$

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

Сдвиг AAEP OCP

Выпишем парную часть взаимодействия:

$$\frac{\Gamma}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N}\left(v^a(r_{ij})-v^a(r_m)+v^a(r_m)\right)=\frac{N(N-1)\Gamma}{2}v^a(r_m)+\frac{\Gamma}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N}\tilde{v}(r_{ij}) \quad (1)$$

Сдвинутый потенциал

$$\tilde{v}(r)=\begin{cases}\frac{1}{r}\left\{1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_m}\right)\left[\left(\frac{r}{r_m}\right)^2-3\right]\right\}, & r<r_m\\ 0, & r\geq r_m.\end{cases} \quad (2)$$

Финальная формула:

$$\boxed{U(\Gamma)=\tilde{U}_0(\Gamma)+\frac{\Gamma}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_{s,i}}\tilde{v}(r_{ij})} \quad (3)$$

Постоянное слагаемое (два вклада):

$$\tilde{U}_0(\Gamma)=U_{0a}(\Gamma)+\frac{N(N-1)\Gamma}{2}v^a(r_m)=-\frac{N^{2/3}\Gamma C}{2}+\frac{N(N-1)}{2r_m}\left[\frac{3}{2}-C\right]\Gamma=-\frac{3}{20}N^{2/3}\Gamma(N+5) \quad (4)$$

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

AAEP OCP: Постоянная Маделунга

$$M = -\frac{3}{20}N^{-1/3}(N+5) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N_s}\tilde{v}(r_{ij}) \qquad (1)$$

N_c	N	$N_s - N$	M	Отличие, %
1	2	-1	-0.8333856	-6.98088
3	54	5	-0.9036126	0.85759
4	128	9	-0.8998543	0.43810
8	1024	-59	-0.8941086	-0.20322
17	9826	15	-0.8956311	-0.03327
37	101306	243	-0.8959880	0.00655
79	986078	-543	-0.8959281	-0.00013
171	10000422	203	-0.8959254	-0.00043
369	100486818	763	-0.8959294	0.00002

Точно: -0.8959293

ОЦК (BCC)

N_c	N	$N_s - N$	M	Отличие, %
1	4	-3	-0.8504467	-5.07068
2	32	11	-0.8971610	0.14370
4	256	-7	-0.8947975	-0.12012
8	2048	45	-0.8962085	0.03738
17	19652	-175	-0.8957744	-0.01107
37	202612	89	-0.8958525	-0.00235
79	1972156	-169	-0.8958673	-0.00070
171	20000844	-207	-0.8958733	-0.00003
369	200973636	505	-0.8958739	0.00003

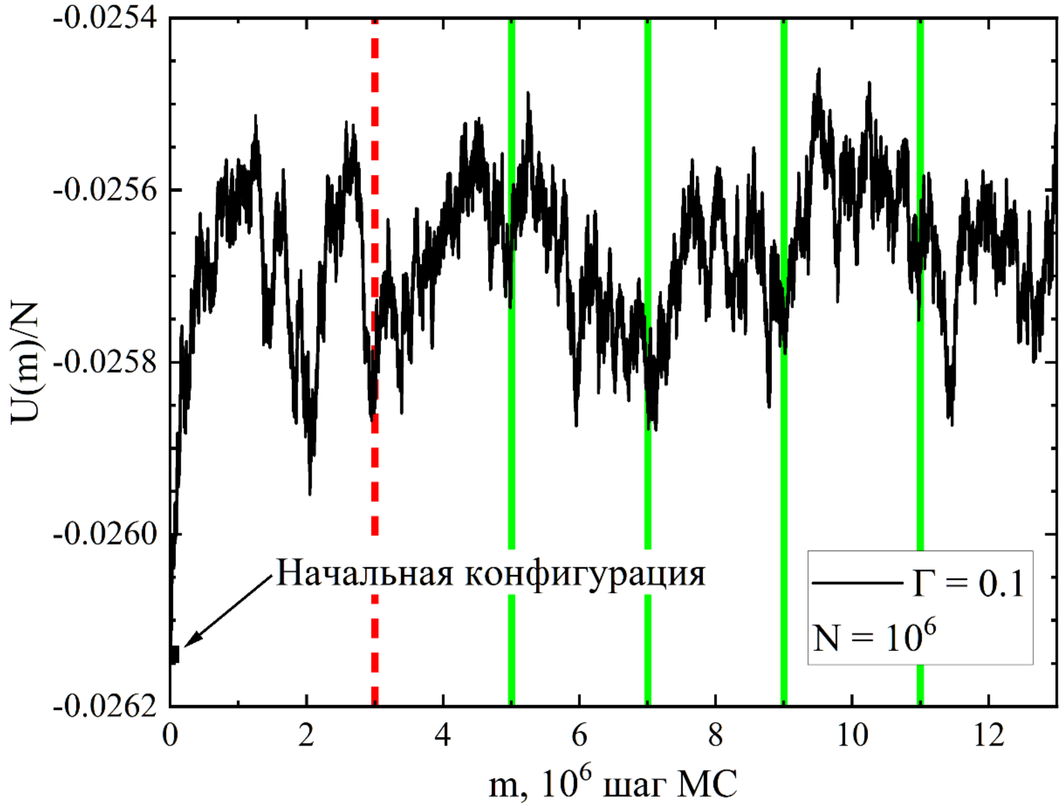
Точно: -0.8958736

ГЦК (FCC)

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

AAEP OCP: Монте-Карло

Используем стандартную процедуру моделирования Монте-Карло (см. S. G. Brush, et al., J. Chem. Phys. 45, 2102 (1966))



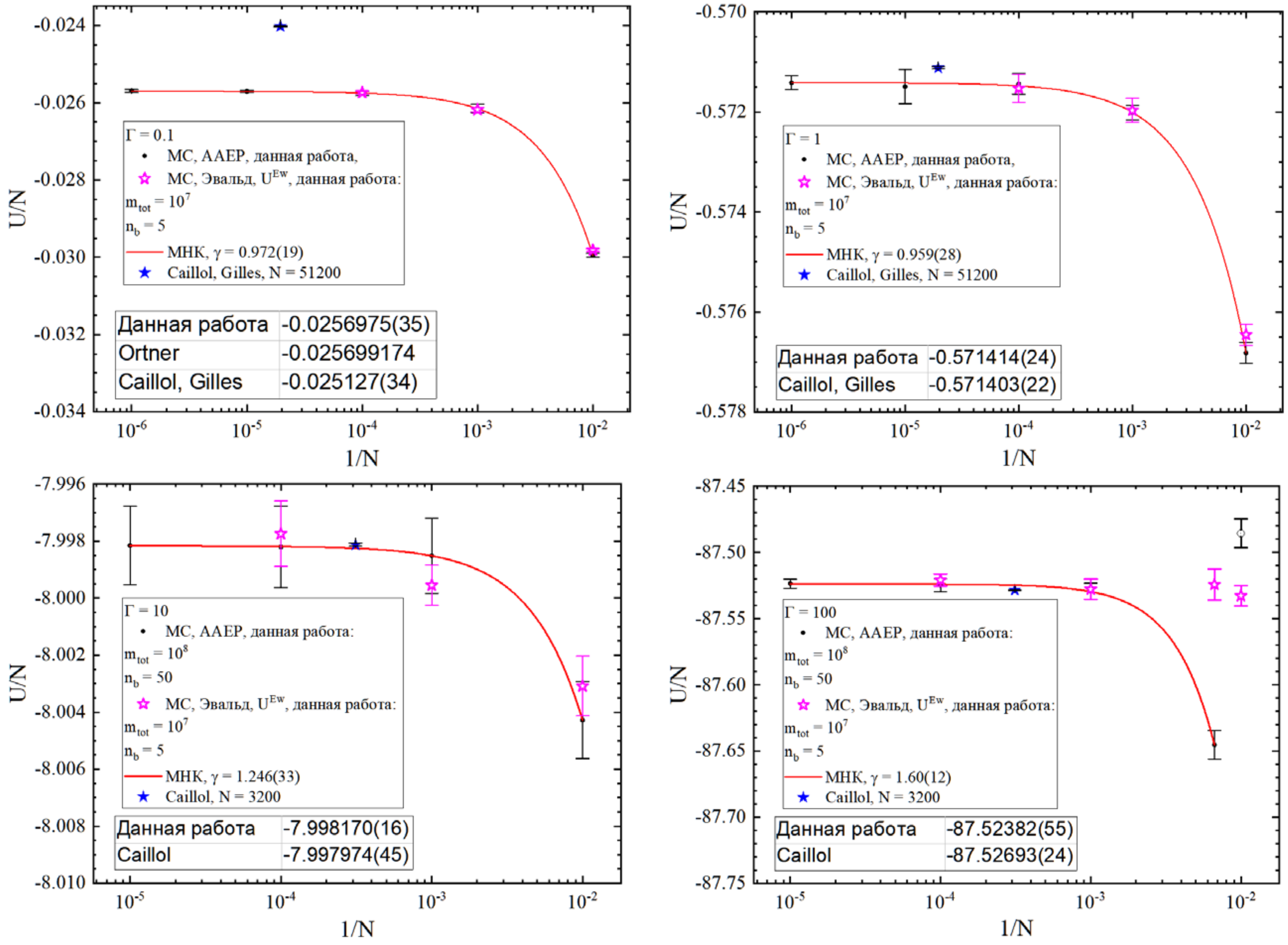
$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_b - 1}\sum_{l=1}^{n_b}\left(\frac{\bar{U}(l)}{N} - \frac{U}{N}\right)^2} \qquad (1)$$

Параметры моделирования:

Γ	N	m_{tot}	n_b
0.01	10^2, 10^3, 10^4, 5×10^4, 10^5, 10^6	10^7	5
0.05	10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6	10^7	5
0.1	10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6	10^7	5
1	10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6	10^7	5
10	10^2, 10^3, 10^4, 10^5	10^8	50
100	10^2, 150, 10^3, 10^4, 10^5	10^8	50

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)

AAEP OCP: Монте-Карло, N-зависимость



Предполагаемая N-зависимость:

$$\frac{U}{N}(1/N) = \frac{U}{N}(0) + b\,(1/N)^{\gamma}$$

[3] Demyanov G. S. and Levashov P. R., Phys. Rev. E 106, 015204 (2022)