

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Объединенный институт высоких температур РАН

На правах рукописи

УДК 533.9

Демьянов Георгий Сергеевич

**Эффективный учет дальнодействия в моделировании
классических и квантовых кулоновских систем с помощью
усредненного по углам потенциала Эвальда**

1.3.9 – физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н.
Левашов Павел Ремирович

Москва – 2025

Оглавление

Предисловие	5
Список сокращений и обозначений	8
Введение	11
Глава 1. Термодинамические свойства классических кулоновских систем	16
1.1. Условная сходимость потенциальной энергии и метод Эвальда	21
1.1.1. Форсирование абсолютной сходимости	22
1.1.2. Суммирование по сферам	24
1.1.3. Проблема дипольного слагаемого и альтернативный метод суммирования	29
1.1.4. О взгляде на проблему дипольного слагаемого в цитируемых работах	35
1.1.5. Потенциальная энергия классической одно- и двухкомпонентной плазмы	36
1.1.6. Потенциальная энергия однокомпонентной плазмы без учета дальнодействия	41
1.2. Усредненный по углам потенциал Эвальда	46
1.2.1. Вывод УУПЭ в случае двухкомпонентной плазмы	48
1.2.2. Вывод УУПЭ в случае однокомпонентной плазмы	54
1.2.3. УУПЭ в случае потенциала Юкавы и предельный переход	57
1.2.4. Анализ УУПЭ: конечность радиуса взаимодействия, порождаемая плотность заряда и правило о ближайшем изображении	59
1.3. Термодинамика классических систем: энергия, термодинамическое и вириальное давление	62
1.3.1. NVT ансамбль	62
1.3.2. Парная корреляционная функция	63
1.3.3. Термодинамическое и вириальное давление	64
1.3.4. Поправка к вириальному давлению	68
1.3.5. Давление классических кулоновских систем	69
1.3.6. Удобные единицы измерения энергии в моделировании ОКП	70
1.3.7. Предел Дебая–Хюкеля	71
1.4. Основные результаты и заключение главы	75

Глава 2. Представление термодинамических свойств в терминах матрицы плотности с учетом дальнодействия	76
2.1. Матрица плотности и ее связь с термодинамикой	79
2.1.1. Псевдопотенциал Кельбга в общем виде	81
2.1.2. Псевдопотенциал Кельбга с учетом дальнодействия	85
2.2. Представление термодинамики с интегралами по траекториям	89
2.3. Силы и потенциалы взаимодействия в водородной плазме для молекулярной динамики	92
2.3.1. Улучшенный псевдопотенциал Кельбга	93
2.3.2. Принцип Паули в моделировании водородной плазмы	94
2.3.3. Учет конечного значения тепловой длины волны де Броиля электронов	97
2.4. Финальные формулы для расчета энергии и давления невырожденной водородной плазмы	98
2.5. Основные результаты и заключение главы	100
Глава 3. Метод расчета, используемый в работе	102
3.1. Методы Монте Карло и молекулярной динамики	103
3.1.1. Метод Монте–Карло для классической системы	103
3.1.2. Алгоритм расчета потенциальной энергии с УУПЭ	105
3.1.3. Метод МК с интегралами по траекториям	107
3.1.4. Суммирование взаимодействий с недиагональной матрицей плотности	108
3.2. Классическая и квазиклассическая молекулярная динамика	111
3.3. Зависимость от числа частиц и анализ погрешности	114
3.4. Параметры МД моделирования водородной плазмы	116
3.5. Алгоритм расчета состава и степени ионизации водородной плазмы	119
3.6. Заключение главы	122
Глава 4. Результаты моделирования однокомпонентной плазмы	123
4.1. Верификация процедуры расчета УУПЭ: расчет постоянных Маделунга	125
4.2. Радиальная функция распределения ОКП	127
4.3. Сходимость по числу частиц: влияние дальнодействия и термодинамический предел	128
4.3.1. Термодинамический предел и влияние учета дальнодействия на сходимость энергии по числу частиц	129

4.3.2. Сравнение полученного термодинамического предела с результатами других работ	134
4.4. Уравнение состояния флюида ОКП	135
4.5. Производительность вычислений с использованием УУПЭ	139
4.6. Некоторые аномальные результаты	141
4.6.1. Стабилизация флуктуаций потенциальной энергии в сферической области	141
4.6.2. Аномальная кристаллизация ОКП при использовании кулоновского потенциала с кубической областью	142
4.7. Основные результаты и заключение главы	144
Глава 5. Результаты моделирования невырожденной водородной плазмы	145
5.1. Область малых Γ с использованием МКИТ	147
5.1.1. Термодинамический предел при $\Gamma = 0.01$	148
5.1.2. Проявление связанных состояний в моделировании МКИТ	149
5.2. Результаты МД моделирования	155
5.2.1. Зависимость результатов от соотношения масс	155
5.2.2. Верификация метода моделирования невырожденной плазмы	156
5.2.3. Радиальные функции распределения при $\chi = 0.01$	161
5.2.4. Анализ состава невырожденной плазмы	162
5.2.5. Зависимость от числа частиц и термодинамический предел энергии и давления невырожденной плазмы	164
5.3. Основные результаты и заключение главы	167
Заключение	170
Список литературы	171
Приложение А. Приложение: Описание программы KelbgLIP	192
A.1. Расчет диагонального псевдопотенциала Кельбга с учетом дальнодействия (Кельбг-УУЭ)	193
A.2. Двухчастичная матрица плотности	194
A.3. Расчет действия и энергии водородной плазмы в представлении интегралов по траекториям	196

Предисловие

Данная работа посвящена построению, реализации и использованию эффективных методов моделирования невырожденных кулоновских систем с периодическими граничными условиями, учитывающих кулоновское дальнодействие методом суммирования Эвальда. Основными параметрами таких систем являются параметр неидеальности Γ и вырождения χ ; таким образом, под невырожденными системами понимается малость параметра χ , а свойства необходимо получить в широком диапазоне Γ . Малость параметра вырождения позволяет избежать проблемы знаков, которая значительно ограничивает возможности атомистических методов моделирования ферми-систем.

В работе приводится подробный вывод усредненного по углам потенциала Эвальда, который является основой для всех дальнейших построений в случае одно- и двухкомпонентных кулоновских систем. Также выводится выражение для высокотемпературной кулоновской матрицы плотности, учитывающее кулоновское дальнодействие. Рассчитываются энергия и давление однокомпонентной и невырожденной водородной плазмы, а также радиальные функции распределения в достаточно широком диапазоне параметра неидеальности. Расчеты производятся путем моделирования этих систем методами Монте–Карло и молекулярной динамики.

Работа состоит из списка сокращений и обозначений, введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Введение содержит необходимые формальные пункты диссертации. Главы 1 и 2 содержат теоретическое описание кулоновских систем; при этом первая глава посвящена классическим системам, а вторая — квантовым. В главе 3 изложены детали реализации методов расчета, представленных в предыдущих главах, применительно к моделированию методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Наконец, в главе 4 приводятся результаты моделирования однокомпонентной плазмы (ОКП), а в главе 5 результаты расчетов свойств невырожденной водородной плазмы. В приложении А содержится описание программы KelbgLIP, которая является одним из практических результатов данной работы. Каждая глава начинается с вступления, в котором, в том числе, перечисляются основные ссылки на литературу, имеющие отношение к представленным в главе материалам.

В главе 1 рассматривается несколько способов суммирования условно сходящегося ряда для энергии кулоновских систем и получения потенциала Эвальда. Также выводится энергия однокомпонентной плазмы с учетом периодических граничных условий в случае усеченного кулоновского потенциала. Отдельное внимание уделено выводу усредненного по углам потенциала Эвальда в случае одно- и двухкомпонентной плазмы несколькими способами. Далее рассматриваются термо-

динамические функции однокомпонентной плазмы, в том числе поправки к вириальному давлению для термодинамической согласованности и предел Дебая–Хюккеля.

В главе 2 рассматриваются термодинамические свойства двухкомпонентных систем с помощью матрицы плотности для учета квантовых свойств. Кратко рассматривается вывод решения уравнения Блоха, представленный впервые в 1963 году Г. Кельбгом, а именно выражения для высокотемпературной матрицы плотности для кулоновского потенциала. Далее дальнодействие учитывается с помощью усредненного по углам потенциала Эвальда подстановкой этого потенциала в решение Кельбга. С помощью полученной матрицы плотности рассматриваются термодинамические свойства в представлении интегралов по траекториям. В частном случае водородной плазмы рассматриваются псевдопотенциалы взаимодействия и сил, где отдельное внимание уделено правильному учету связанных состояний, эффектов дальнодействия, а также квантовых обменных эффектов электронов для удовлетворения принципу запрета Паули.

В главе 3 рассматривается численная реализация описанных выше методов расчета термодинамических свойств однокомпонентной и невырожденной водородной плазмы. Сначала описывается метод моделирования Монте–Карло, в том числе с интегралами по траекториям, и особенности расчета потенциальной энергии в случае усредненного по углам потенциала Эвальда (УУПЭ) для классических и квантовых систем. Далее кратко рассматривается метод молекулярной динамики в каноническом ансамбле для моделирования невырожденных систем. Отдельное внимание уделено методам поиска термодинамического предела и анализу погрешностей усреднения. Также обсуждаются параметры моделирования водородной плазмы и алгоритм расчета ее состава.

В главе 4 представлены рассчитанные свойства однокомпонентной плазмы с помощью метода Монте–Карло, в том числе новое уравнение состояния. В первую очередь алгоритм расчета энергии с УУПЭ проверяется с помощью расчета постоянных Маделунга, а также радиальных функций распределения для ОКП в сравнении с потенциалом Эвальда. Производится подробное обсуждение влияния дальнодействия на сходимость энергии по числу частиц и расчету термодинамического предела, на основании которых строится новое уравнение состояния ОКП. Также особо обсуждаются некоторые результаты моделирования с усеченным кулоновским потенциалом.

В главе 5 приводятся результаты моделирования невырожденной водородной плазмы. Рассматривается поведение слабонеидеальной плазмы с помощью метода Монте–Карло с интегралами по траекториям и анализируется образование связанных состояний. Далее представляются результаты моделирования методом молекулярной динамики. Сначала производится верификация метода; далее рассматриваются структурные свойства невырожденной водородной плазмы, в том числе ее состав и степень ионизации, в зависимости от параметра неидеальности. В конце главы приводится зависимость энергии и давления от числа частиц, рассчитывается термодинамический

предел этих свойств.

В заключении приводится список основных результатов вместе со списком опубликованных работ.

Приложение [A](#) содержит описание использования написанной автором данной работы программы KelbgLIP для расчета парной матрицы плотности, псевдопотенциала Кельбга, а также действия и энергии с учетом дальнодействия.

Список сокращений и обозначений

Сокращения:

УУПЭ и ААЕР — усредненный по углам потенциал Эвальда

ОКП и ОСР — однокомпонентная плазма

ЮОКП и ЮОСР — юкавовская ОКП

ДКП и ТСР — двухкомпонентная плазма

ПГУ и РВС — периодические граничные условия

Правило БИ — правило ближайшего изображения (minimum image convention)

МК и МС — Монте–Карло

МД и MD — молекулярная динамика

LAMMPS — Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

МКИТ и РИМС — Монте–Карло с интегралами по траекториям

Кельбг-УУЭ и Kelbg-ААЕ псевдопотенциал — псевдопотенциал Кельбга, полученный из УУПЭ

п/п — псевдопотенциал

РФР — радиальная функция распределения

ОЦК решетка — объемноцентрированная кубическая решетка

ГЦК решетка — гранецентрированная кубическая решетка

ТДП — термодинамический предел

ГЦП и HNC — гиперцепное приближение

УРС — уравнение состояния

Обозначения:

Γ — параметр неидеальности

χ — параметр вырождения

r_s — параметр Бракнера

θ — температура, деленная на энергию Ферми

$\phi(\mathbf{r})$ — некоторый парный потенциал взаимодействия между частицами

$\phi(\mathbf{k})$ — Фурье-образ $\phi(\mathbf{r})$

$\tilde{\phi}(\mathbf{r})$ — некоторый парный потенциал взаимодействия между частицами с учетом фонового заряда

T — температура

k_B — постоянная Больцмана

$\beta = (k_B T)^{-1}$ — обратная температура

n_e — концентрация электронов

Λ — тепловая длина волны де Бройля

λ_{ij} — приведенная тепловая длина волны де Бройля для частиц i и j

r_a — радиус ионной сферы

E_H — энергия Хартри (≈ 27.2 эВ)

a_B — радиус Бора (≈ 0.529 Å)

$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — координаты N точечных частиц

$\varphi(r)$ — УУПЭ в случае двухкомпонентной системы

$\varphi_{\text{OCP}}(r)$ — УУПЭ в случае однокомпонентной системы

$\tilde{\varphi}(r)$ — сдвинутый УУПЭ

$\psi(\mathbf{r}, \dots)$ — потенциал с учетом суммирования по периодическим изображениям

δ — параметр в потенциале Эвальда

$v(\mathbf{r})$ — потенциал Эвальда

$U_x^y(\mathbf{R})$, $U_{0,x}^y$ и M_x^y — потенциальная энергия, постоянный вклад в энергию и постоянная

Маделунга, где x — система, а y — потенциал взаимодействия:

1. $x = \text{TCP}$ — двухкомпонентная кулоновская система точек
2. $x = \text{OCP}$ — однокомпонентная кулоновская система
3. $y = \text{E}$ — потенциал Эвальда
4. $y = \text{E}_{\delta \gg 1}$ — потенциал Эвальда при $\delta \gg 1$
5. $y = \text{C}$ — потенциал Кулона
6. $y = \text{C}, \mathcal{S}$ — потенциал Кулона с суммированием по шаровой области
7. $y = \text{C}, \mathcal{C}$ — потенциал Кулона с суммированием по кубической области
8. $y = \text{a}$ — усредненный по углам потенциал Эвальда
9. y отсутствует — потенциал взаимодействия может быть любым
10. x отсутствует — выражение справедливо для одно- и двухкомпонентной системы одновременно

$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, \kappa)$ — потенциальная энергия двухкомпонентной системы точек, взаимодействующих через потенциал Юкавы с параметром κ

$u(\mathbf{r}_i, \dots)$ — потенциал, создаваемый всеми частицами в точке \mathbf{r}_i

$T_H = 157.8$ кК — энергия ионизации атома водорода, выраженная в К

$T_{H_2} = 52.4$ кК — энергия диссоциации молекулы водорода, выраженная в К

q_i — заряд i -ой частицы

L — длина кубической ячейки

$V = L^3$ — объем ячейки

r_m — радиус сферы объема V

$\mathcal{C}(\mathbf{r})$ — куб объема V с центром в точке \mathbf{r}

$\mathcal{S}(\mathbf{r})$ — шар объема V с центром в точке \mathbf{r}

$\Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)$ — недиагональный псевдопотенциал Кельбга для кулоновского потенциала

$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)$ — недиагональный псевдопотенциал Кельбга с учетом дальнодействия (псевдопотенциал Кельбга-УУЭ)

\mathcal{R} — набор координат всех высокотемпературных разбиений (бусин) всех частиц

$S(\mathcal{R}; r_m, \beta)$ — безразмерное действие с учетом кулоновского дальнодействия

$\beta E(\mathcal{R}, \beta)$ — полная энергия двухкомпонентной квантовой кулоновской системы (водородной плазмы) для некоторого \mathcal{R} , деленная на температуру

α_e — степень ионизации водородной плазмы

$(\dots)_\infty$ — означает некоторую величину под скобками в термодинамическом пределе

E/N_e — полная энергия водородной плазмы на один электрон, усредненная по равновесному участку моделирования

P — давление

Введение

Актуальность темы. Кулоновские системы являются основой наших представлений об окружающем мире на уровне атомных ядер и электронов. Методы моделирования кулоновских систем широко применяются для расчетов теплофизических свойств веществ, разработки новых материалов, исследования процессов в электролитах и сложных биологических системах, интерпретации экспериментальных данных и многих других задач. Вследствие ограниченности компьютерных мощностей на первый план выходит проблема разработки эффективных алгоритмов расчета кулоновских систем и обработки результатов численных экспериментов с помощью квантово-статистических подходов.

Природа дальнодействующего кулоновского взаимодействия в веществе и его сингулярное поведение на малых расстояниях вызывают ряд трудностей при построении методов моделирования кулоновских систем. Несмотря на активное развитие в последние 70 лет методов численного эксперимента, существует ряд нерешенных до сих пор проблем. Формально проблема кулоновского дальнодействия решается с помощью подхода Эвальда, в котором энергия системы представляется в виде суммы бесконечных рядов по координатам частиц. Особая сложность возникает при рассмотрении двухкомпонентных кулоновских систем вследствие коллапса таких систем при описании с помощью классической механики. Эти факторы ограничивают число частиц несколькими десятками тысяч даже для модельных систем, таких как однокомпонентная плазма (ОКП). В случае же двухкомпонентных систем в настоящее время не существует строго обоснованных подходов, учитывающих одновременно дальнодействие и квантовые эффекты, в том числе обменные эффекты. Все это влияет на точность получаемых уравнений состояния кулоновских систем, которые впоследствии используются, например, при рассмотрении процессов в астрофизических объектах.

При расчете термодинамических свойств в моделировании проявляется их зависимость от числа частиц, тогда как основной интерес представляют свойства в термодинамическом пределе, то есть предел термодинамических функций при стремлении числа частиц и объема к бесконечности при фиксированной концентрации (или плотности). Вследствие трудностей учета кулоновского дальнодействия и отсутствия характерной длины взаимодействия, достижение высокой производительности моделирования с помощью усечения потенциала на некотором расстоянии невозможно, что является стандартной практикой при использовании короткодействующих потенциалов (например, Леннарда–Джонса или мягких сфер). Из-за этого в моделировании кулоновских систем зачастую используется небольшое число частиц в сравнении с упомянутыми потенциалами, особенно при сильном вырождении. Поэтому эффективность расчета кулоновских взаимодействий

для достижения термодинамического предела является еще одной актуальной проблемой.

Цель диссертационной работы состоит в разработке эффективных методов моделирования, учитывающих дальнодействие в классических и квантовых кулоновских системах, с помощью усреднения потенциала Эвальда по углам, а также программной реализации этих методов и расчет с их помощью энергии, давления и структурных свойств однокомпонентной и невырожденной водородной плазмы.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Был аналитически выведен усредненный по углам потенциал Эвальда (УУПЭ) для одно- и двухкомпонентных кулоновских систем, а также получены соответствующие формулы для потенциальной энергии. Кроме того, выведены выражения для потенциальной энергии ОКП с усеченным кулоновским потенциалом (без дальнодействия), а также поправки к вириальному давлению для потенциалов, зависящих от объема, — как в случае обычного потенциала Эвальда, так и УУПЭ.
2. Разработан и отложен параллельный код для моделирования методом Монте–Карло (МК) ОКП с различными типами потенциалов взаимодействия, позволяющий вычислять среднее значение потенциальной энергии и радиальные функции распределения.
3. Проведено моделирование ОКП методом МК, позволившее определить термодинамический предел энергии, получить уравнение состояния в табличном и аппроксимированном виде в диапазоне параметра неидеальности $0.01 \leq \Gamma \leq 170$, а также показать преимущества учета дальнодействия при моделировании.
4. Получены выражение для кулоновской высокотемпературной матрицы плотности с учетом дальнодействия и связанный с ней псевдопотенциал для невырожденной водородной плазмы.
5. Реализован и протестирован программный код для расчета кулоновской матрицы плотности с учетом дальнодействия, а также действия и энергии водородной плазмы с использованием интегралов по траекториям. Получены псевдопотенциалы взаимодействия между всеми частицами водородной плазмы с учетом температурных и дальнодействующих эффектов.
6. Выполнено моделирование невырожденной слабонеидеальной водородной плазмы методами МК, включая метод интегралов по траекториям. Оценена вероятность образования связанных состояний и найдено значение энергии в термодинамическом пределе при $\Gamma = 0.01$ для верификации метода расчета.
7. Предложено решение проблемы нефизической кластеризации водородной плазмы при температурах ниже 52 кК, заключающееся в учете конечного значения тепловой длины волны де Броиля электронов при взаимодействии между электронами с одинаковой проекцией спина. Это позволяет приближенно учесть принцип Паули и избежать коллапса системы.
8. Проведено моделирование невырожденной водородной плазмы при фиксированном пара-

метре вырождения $\chi = 0.01$ в диапазоне параметра неидеальности $0.1 \leq \Gamma \leq 3$. Получены зависимости радиальных функций распределения, степени ионизации и состава плазмы от параметра Γ , а также построено уравнение состояния в термодинамическом пределе в табличном виде.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработан и изложен последовательный вывод УУПЭ, а также выражений для потенциальной энергии в одно- и двухкомпонентной плазме; впервые строго показано, что усреднение сумм Эвальда сводится к кулоновскому потенциалу, умноженному на полином третьей степени.
2. Впервые потенциальная энергия ОКП выражена через усеченный кулоновский потенциал с периодическими граничными условиями (без учета дальнодействия).
3. Впервые произведено моделирование МК ОКП с помощью УУПЭ с использованием до миллиона частиц и получено согласие термодинамического предела энергии с аналитическим результатом кластерного разложения при слабом взаимодействии ($\Gamma = 0.1$) с точностью до четырех значащих цифр.
4. Впервые исследовано влияние дальнодействия на сходимость по числу частиц энергии ОКП.
5. Впервые аналитически получена высокотемпературная кулоновская матрица плотности и соответствующий квантовый псевдопотенциал Кельбга с учетом дальнодействия, а также предложен метод суммирования взаимодействий с интегралами по траекториям в этом случае.
6. Впервые приближенно решена проблема образования нефизических кластеров водородной плазмы, нарушающих принцип Паули, в квазиклассическом моделировании с улучшенным псевдопотенциалом Кельбга.
7. Впервые рассчитано уравнение состояния невырожденной водородной плазмы с полученным псевдопотенциалом с учетом кулоновского дальнодействия.

Научная и практическая значимость

1. Предложенная в работе методика расчета с помощью УУПЭ повышает эффективность расчетов межчастичных кулоновских взаимодействий на два порядка по сравнению с использованием обычного потенциала Эвальда.
2. Полученное в работе уравнение состояния ОКП может быть использовано для астрофизических приложений.
3. Полученная в работе матрица плотности и псевдопотенциал, а также метод суммирования взаимодействий с интегралами по траекториям вместе с их программной реализацией могут быть напрямую использованы в моделировании или встроены в программные коды других методов, в том числе с учетом вырождения, для эффективного учета дальнодействия.
4. Решение проблемы кластеризации в водородной плазме может служить преодолением

низкотемпературного барьера квазиклассического моделирования невырожденных двухкомпонентных систем при использовании точной матрицы плотности, когда в системе присутствуют молекулярные соединения.

5. В работе был рассмотрен случай невырожденной водородной плазмы при параметре неидеальности порядка единицы, рассчитаны ее энергия и давление, а также радиальные функции распределения. Эти данные могут быть полезны при дальнейшем уточнении уравнения состояния водорода в термодинамическом пределе.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. УУПЭ, выраженный в аналитической форме для одно- и двухкомпонентной плазмы, с демонстрацией повышения эффективности численных расчетов и улучшения сходимости энергии по числу частиц в области сильного взаимодействия в случае ОКП.

2. Формулы для потенциальной энергии и давления классических одно- и двухкомпонентных кулоновских систем, учитывающие дальнодействие через УУПЭ, и для ОКП без дальнодействия, включая поправки к вириальному давлению для потенциала Эвальда и УУПЭ.

3. Табличное и аналитическое уравнение состояния флюида ОКП в зависимости от параметра неидеальности, полученное в термодинамическом пределе из моделирования с использованием миллиона частиц.

4. Выражение для кулоновской высокотемпературной матрицы плотности с учетом дальнодействия, связанный с ней псевдопотенциал для невырожденной водородной плазмы и их программная реализация.

5. Табличное уравнение состояния невырожденной сильновзаимодействующей водородной плазмы, зависимости степени ионизации, состава и радиальных функций распределения от параметра неидеальности при параметре вырождения 0.01, а также решение проблемы кластеризации в квазиклассическом моделировании с улучшенным псевдопотенциалом Кельбга, в том числе с учетом дальнодействия.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы» в 2022 и 2024 годах (Россия, Москва), XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Россия, Кабардино-Балкария, 2023), 65-ой Всероссийской научной конференции МФТИ (Россия, Москва, 2023), Забабахинских Научных Чтениях в 2023 и 2025 годах (Россия, Снежинск), XXXIX Fortov International Conference on Equations of State for Matter (Россия, Кабардино-Балкария, 2023), школе-конференции по теоретической физике конденсированного состояния и неравновесных процессов (Россия, Саров, 2024), 66-ой Всероссийской научной конференции МФТИ (Россия, Москва, 2024), семинаре Теоретического отдела им. Л.М. Бибермана ОИВТ РАН в 2022, 2023 и 2025 годах (Россия,

Москва), конкурсе научных работ студентов и молодых ученых ОИВТ РАН (Россия, Москва, 2023), семинаре кафедры теоретической физики МФТИ (Россия, Долгопрудный, 2023), II Всероссийской Школе НЦФМ по газодинамике и физике взрыва (Россия, Саров, 2025), 67-ой Всероссийской научной конференции МФТИ (Россия, Москва, 2025).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 20 печатных работах, из них 9 статей в рецензируемых журналах [1—9] и 11 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Диссертация написана автором лично. Положения, выносимые на защиту, сформулированы лично автором. Выводы УУПЭ и потенциальной энергии в случае одно- и двухкомпонентной плазмы проделаны лично автором. Выводы высокотемпературной матрицы плотности, соответствующих недиагонального и диагонального псевдопотенциалов с учетом дальнодействия проделаны лично автором. Программная реализация метода МК, в том числе с интегралами по траекториям, для моделирования одно- и двухкомпонентной плазмы с помощью различных потенциалов и псевдопотенциалов взаимодействия реализована и протестирована лично автором. Решение проблемы образования некорректных соединений при квазиклассическом моделировании низкотемпературной водородной плазмы с улучшенным псевдопотенциалом Кельбга, а также нарушения принципа Паули предложено и реализовано лично автором. Программа KelbgLIP, вместе с документацией для расчетов свойств водородной плазмы и псевдопотенциалов взаимодействия, реализована, представлена в открытом доступе и протестирована лично автором. Расчеты, представленные в диссертации, произведены автором лично. Публикация полученных результатов осуществлялась совместно с соавторами, при этом вклад докторанта был определяющим.

Благодарности. Выражаю благодарность Филинову В.С., Апфельбауму Е.М., Морозову И.В., Ларкину А.С., Майорову С.А., Жуховицкому Д.И. и Чугунову А.И. за стимулирующие дискуссии и обсуждения результатов в процессе выполнения данной работы. Я благодарен научному руководителю моей аспирантуры Левашову П.Р. за постановку увлекательной задачи, множество интересных обсуждений и советов за время работы в ОИВТ РАН и обучении в аспирантуре. Также я благодарен студенту Онегину А.С. за тестирование и предложения по ускорению расчетов в LAMMPS. Я выражаю свою благодарность научному руководителю моей бакалаврской и магистерской работы Князеву Д.В. за время обсуждений научных проблем, терпеливое наставничество, а также внимательное руководство на ранних этапах моей научной карьеры.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из предисловия, списка сокращений и обозначений, введения, 5 глав, заключения, одного приложения и списка литературы. Общий объем диссертации 198 страниц, включая 35 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 218 наименований на 21 страницах.

Глава 1

Термодинамические свойства классических кулоновских систем

В данной работе рассматриваются трехмерные электронейтральные системы, состоящие из заряженных частиц, взаимодействующих согласно закону Кулона. Указанные системы могут быть представлены как совокупностью точечных зарядов, так и непрерывным распределением плотности заряда. В работе рассмотрение ограничивается невырожденными системами, для которых характерная тепловая длина волны де Броиля значительно меньше среднего межчастичного расстояния. Это позволяет описывать такие системы в рамках классической или квазиклассической механики. Дополнительно предполагается, что взаимодействие частиц является исключительно парным и задается посредством некоторого потенциала или псевдопотенциала. Это предположение является обоснованным для рассматриваемых в моделировании данной работы невырожденных систем. В рамках данной работы парный потенциал $\phi(\mathbf{r})$ имеет размерность обратной длины; например, в случае кулоновского взаимодействия $\phi(\mathbf{r}) = 1/r$.

Парные потенциалы взаимодействия в классических системах можно разделить на две группы: короткодействующие и дальнодействующие. Математически это выражается следующим образом: если для некоторого потенциала $\phi(\mathbf{r})$ интеграл

$$\int_{\mathbb{R}^3 \setminus \mathcal{S}_R(\mathbf{0})} \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.1)$$

сходится, то такой потенциал относится к классу короткодействующих потенциалов. Иначе, потенциал является дальнодействующим. Под обозначением интеграла в формуле (1.1) понимается интеграл по всему пространству \mathbb{R}^3 , за исключением шара $\mathcal{S}_R(\mathbf{0})$ радиуса R в начале координат. Это разделение органично возникает вследствие связи парной корреляционной функции, потенциала $\phi(\mathbf{r})$ и потенциальной энергии системы.

Если потенциал является короткодействующим, для моделирования такой системы обычно вводится некоторый радиус r_{cut} , на расстояниях больших которого потенциал полагается равным нулю. Именно такой усеченный или обрезанный потенциал зачастую используется в моделировании. Это позволяет увеличить эффективность расчетов, особенно при рассмотрении очень большого числа частиц в моделировании. Расходимость интеграла (1.1), например, для кулоновского потенциала, отражает необходимость рассмотрения всевозможных взаимодействий в системе, свойства которой необходимо описать. Таким образом, «хвост» потенциала взаимодействия, хоть и убывает достаточно быстро с увеличением расстояния, вносит значительный вклад в потенциальную энергию. Следовательно, возникает задача разработки метода, позволяющего свести дальнодейству-

ющее взаимодействие к эффективному короткодействующему виду, пригодному для численного моделирования. Ниже основное внимание будет уделено именно кулоновскому взаимодействию.

Задача вычисления энергии системы с учетом кулоновского дальнодействия исторически возникла при расчете решеточных сумм (иначе говоря, постоянных Маделунга) для кристаллических структур. Так как кристалл, например, поваренной соли NaCl , состоит из множества повторяющихся в пространстве элементарных ячеек, с теоретической точки зрения проще заменить конечный набор элементарных ячеек на бесконечную систему. Таким образом, вводится основная (кубическая) ячейка из нескольких частиц, которая периодически повторяется в \mathbb{R}^3 вдоль трех неколлинеарных направлений. В результате, при расчете потенциала, создаваемого заряженными частицами в некоторой точке основной ячейки, необходимо учитывать влияние всех периодических образов. В результате, потенциальная энергия основной ячейки представляет собой ряд.

Оказалось, что этот ряд сходится очень медленно. Более того, ряд сходится условно, что позволяет получить любой заданный результат с помощью разного способа составления частичных сумм ряда (теорема Римана о перестановке слагаемых условно сходящегося ряда). Поэтому потребовался некоторый подход, устраняющий эту условную сходимость, а также приводящий к осмысленному с физической точки зрения результату.

Эта проблема была решена Эвальдом [10] в 1921 году. Ему удалось свести условно сходящийся ряд к двум абсолютно и быстро сходящимся рядам, которые легко могут быть использованы в моделировании. Основа для процедуры Эвальда заключается в разделении кулоновского потенциала на две части:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \quad (1.2)$$

и суммировании взаимодействий с образами в прямом и обратном пространствах, соответственно. Основным преимуществом данного подхода является то, что с увеличением параметра α сумма в прямом пространстве сходится быстрее, тогда как в обратном пространстве сходимость улучшается при уменьшении α [11]. Таким образом, появляется возможность выбора оптимального значения параметра, обеспечивающего наилучшую общую сходимость потенциала.

Суммирование Эвальда широко используется в физике и химии, и этому методу посвящено большое количество работ, в которых исследуется его корректность и эффективность [12—16]. Математические вопросы перехода от условно сходящегося ряда к абсолютно сходящемуся с помощью техники Эвальда весьма сложны и обсуждаются в нескольких работах [11; 17]. Вместе с тем, широкое применение этого метода в первопринципных расчетах позволяет получать термодинамические характеристики, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Кроме того, успешное использование результатов расчетов энергий кристаллических структур в циклах

Борна—Габера также служит косвенным подтверждением корректности данного метода [18]. По мнению автора данной работы, существуют и теоретические основания, поддерживающие применимость этой техники (см. раздел 1.1.3).

Хотя изначально техника суммирования Эвальда разрабатывалась для кристаллических структур, она нашла широкое применение в моделировании жидкостей, газов и плазмы. В моделировании зачастую рассматривается кубическая ячейка длиной L , на которую необходимо наложить некоторые граничные условия. Для свойств системы в термодинамическом пределе (то есть для очень большой системы) возникает вопрос о сходимости по числу частиц. Оказывается, что выбор именно периодических граничных условий (ПГУ) позволяет ослабить зависимость от числа частиц [19]. Это можно объяснить тем, что ПГУ устраняют влияние границ (стенок) расчетной ячейки, имитируя бесконечную систему. Поэтому область применения техники суммирования Эвальда не ограничивается только кристаллическими структурами.

С помощью техники Эвальда в данной работе будут исследоваться термодинамические свойства двух невырожденных (классических) кулоновских систем: однокомпонентной плазмы (ОКП) и двухкомпонентной плазмы (ДКП), состоящей из точечных электронов и ионов. Для описания этих систем используются два параметра: параметр неидеальности Γ и параметр вырождения χ :

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2 \beta}{r_a}, \quad \chi = n_e \Lambda^3, \quad (1.3)$$

где Z — зарядовое число, $\beta = (k_B T)^{-1}$ — обратная температура, $r_a = (4\pi N_e/3)^{-1/3} L$ — радиус ионной сферы (или «среднее» расстояние между электронами), $n_e = N_e/V$ — концентрация электронов, $\Lambda = (2\pi\hbar^2\beta/m_e)^{1/2}$ — тепловая длина волны де Броиля электронов, $V = L^3$ — объем кубической ячейки, N_e — число электронов.

В случае ОКП, вся термодинамика зависит только от параметра неидеальности, Γ , так как ОКП является полностью классической системой; рассматривая квантовый аналог ОКП, а именно модель жеle, можно говорить о том, что модель ОКП достигается при полном отсутствии вырождения в модели жеle ($\chi \rightarrow 0$).

В случае водородной плазмы ($Z = 1$) параметр вырождения всегда принимает конечные значения из-за наличия связанных состояний, описание которых требует привлечения аппарата квантовой механики. Тогда невырожденной будем называть систему, если параметр $\chi \ll 1$ (например, $\chi = 10^{-2}$). Отметим, что, строго говоря, классическая водородная плазма не является устойчивой системой [20] как минимум по тем же причинам, по которым неустойчив классический атом водорода. Поэтому под термином *классическая водородная плазма* следует всегда понимать именно *невырожденную* систему с некоторой степенью вырождения.

Пара (r_s, θ) часто используется как альтернатива (Γ, χ) , где $r_s = r_a/a_B$ — параметр Брак-

нера, а $\theta = (\beta E_f)^{-1}$ — приведенная к энергии Ферми температура (этот параметр иногда тоже называют параметром вырождения). Здесь $E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 N_e / L^3)^{2/3}$ обозначает энергию Ферми, а $a_B = \hbar^2 / (m_e e^2)$ — радиус Бора. Если заданы (Γ, χ) , то безразмерная обратная температура и объем ячейки определяются следующим образом:

$$\beta E_H = \left(\frac{9\pi}{2} \right)^{1/3} \Gamma^2 \chi^{-2/3}, \quad \left(\frac{L}{a_B} \right)^3 = 6\pi^2 \Gamma^3 \chi^{-2} N_e, \quad (1.4)$$

а также (r_s, θ) :

$$r_s = (9\pi/2)^{1/3} \Gamma \chi^{-2/3}, \quad \theta = 4/(9\pi)^{1/3} \chi^{-2/3}. \quad (1.5)$$

Здесь $E_H = m_e e^4 / \hbar^2$ — энергия Хартри. Отметим, что $\theta \propto 1/\chi^{2/3}$, то есть больший параметр θ соответствует невырожденным системам (меньшему параметру χ).

Теперь подробнее опишем рассматриваемые системы ионов и электронов. ОКП представляет собой набор точечных положительно заряженных частиц с величиной заряда Ze (ионы) и однородно распределенный компенсирующий фон (электроны) такой плотности, чтобы вся система являлась электронейтральной. Такая модель является неплохим приближением к реальному веществу, когда ионы могут быть рассмотрены классически, а электроны полностью вырождены [21]. Эти условия могут наблюдаться в ядрах белых карликов (для ионов гелия, кислорода и углерода), коре нейтронных звезд (например, для ионов железа), а также в теплом плотном веществе (warm dense matter), которое можно получать в лаборатории в импульсных экспериментах [21]. Эта модель является классической, так как вырожденные электроны в ней учитываются как равномерно распределенный заряд, а энергия определяется электростатическим взаимодействием всех зарядов системы.

Под невырожденной водородной плазмой в данной работе понимается система из *точечных* электронов и протонов, когда длина волны де Броиля электронов много меньше, чем межчастичное расстояние электронов с одинаковой проекцией спина. При этом расстояние между электронами с различной проекцией спина может быть порядка тепловой длины волны де Броиля. Другими словами, многочастичные обменные эффекты пренебрежимо малы в этих условиях. Так как масса протона примерно в две тысячи раз больше массы электрона, то это условие также выполнено и для протонов. Условие невырожденности плазмы может выполняться либо при достаточно высоких температурах (почти идеальный газ) либо при достаточно низких плотностях. Примером может служить плазма на Солнце [22]. Условия малого вырождения и сильного взаимодействия реализуются в так называемой ультрахолодной плазме [23; 24]. Эта область особенно интересна для исследования, так как она требует учета квантовых свойств при высокой неидеальности системы.

Для ОКП и ДКП можно применять методы компьютерного моделирования, которые основаны на принципах статистической физики. Так для расчета термодинамики вещества в теории рас-

сматриваются все возможные конфигурации (положения частиц) в фазовом пространстве; каждой конфигурации присваивается вес. В данной работе рассматривается ансамбль таких конфигураций при фиксированном числе частиц, объеме и температуре; поэтому вес каждой конфигурации задается распределением Больцмана. Далее такие величины, как например энергия и давление, могут быть вычислены как средние по всевозможным конфигурациям.

Так как в моделировании участвует конечное число частиц, серьезной проблемой является изучение свойств системы в так называемом *термодинамическом пределе*. Под термодинамическим пределом в данной работе понимается предел энергии на одну частицу и давления при стремлении числа частиц и объема системы в бесконечность при фиксированной плотности (концентрации) вещества. Так как, вообще говоря, легко себе представить систему, не имеющую такого предела (например, система мягких сфер при показателе жесткости меньше 3), возникает вопрос о существовании термодинамического предела.

Интуитивно понятно, что вопрос существования термодинамического предела связан с устойчивостью системы: необходимо, чтобы система не сжималась в точку, не разлеталась, а также чтобы при больших числах частиц ее полная свободная энергия росла линейно пропорционально числу частиц. Вопрос об устойчивости, а также существовании термодинамического предела с математической точки зрения детально изучался в работах Эллиота Либа [25], а в данной работе будут лишь упомянуты некоторые основные идеи и заключения. Например, было показано [21], что для классической системы из N частиц, взаимодействующих посредством парного потенциала $\phi(\mathbf{r})$, должны выполняться два условия:

1. Условие устойчивости:

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \geq -AN; \quad A \geq 0, \quad (1.6)$$

где потенциальная энергия на одну частицу $U(\mathbf{R})/N$ должна быть ограничена снизу константой A .

2. Ограничение на скорость убывания потенциала:

$$\phi(\mathbf{r}) \leq \frac{B}{|\mathbf{r}|^{3+\varepsilon}} \text{ при } |\mathbf{r}| \geq R, \quad \varepsilon > 0, \quad B > 0, \quad (1.7)$$

то есть потенциал должен достаточно быстро стремиться к нулю на больших межчастичных расстояниях.

Отметим, что условие (1.7) напрямую связано со сходимостью интеграла (1.1). Если потенциал удовлетворяет условию (1.7), то интеграл (1.1) сходится. Таким образом, условия (1.6) и (1.7) выполняются для *короткодействующих* потенциалов, таких как потенциал Леннарда–Джонса или потенциал мягких сфер при параметре жесткости больше 3, что обеспечивает термодинамическую

устойчивость системы, существование термодинамического предела и эквивалентность различных статистических ансамблей. Аналогичное условие можно записать и в случае квантовых систем, что будет рассмотрено в главе 2. Однако для кулоновского потенциала оба условия (1.6) и (1.7) не выполняются.

Существование термодинамического предела для систем с кулоновским взаимодействием, несмотря на нарушение условия (1.7), было доказано Либом и Лебовицем [26] для устойчивых систем (то есть систем с энергией, ограниченной снизу). Данное рассмотрение является чисто классическим и основывается на электрической нейтральности системы и эффектах экранирования. ОКП удовлетворяет этим условиям: так, например, в работе [21] показано, что для энергии ОКП на одну частицу существует ограничение снизу, а именно $U_{\text{OCP}}(\mathbf{R})/N \geq -0.9\Gamma$. Более детальное и общее рассмотрение этого результата можно найти в работе Либа и Нархофера [27]. Там также было показано, что термодинамический предел существует и единственный для системы ОКП¹. Однако классическая ДКП с чисто кулоновским потенциалом является неустойчивой, и, следовательно, для такой системы термодинамический предел отсутствует.

Несмотря на это, зачастую на практике рассматриваются двух (или более) компонентные системы с кулоновским взаимодействием плюс некоторый эффективный потенциал, обеспечивающий стабильность системы (например, уже упомянутый потенциал Леннарда–Джонса). В таких работах возникает интерес к расчету чисто классической кулоновской энергии точечных частиц в периодических граничных условиях с учетом всех взаимодействий с периодическими образами. Рассчитать эту величину можно с помощью техники суммирования Эвальда, что приводит к парному потенциалу Эвальда.

Далее в разделе 1.1 будет рассмотрено несколько способов получения потенциала Эвальда на примере двухкомпонентной электронейтральной системы. Изложение будет, в основном, соответствовать работе [12] с некоторыми дополнительными пояснениями и идеями автора диссертации, в том числе будет обсуждаться проблема дипольного слагаемого, возникающего при суммировании «по сферам».

1.1. Условная сходимость потенциальной энергии и метод Эвальда

В данном разделе рассматривается кубическая ячейка объемом L^3 , содержащая N точечных частиц. Каждая i -я частица имеет заряд q_i и положение \mathbf{r}_i в кубе; положения частиц различны (нет двух частиц, которые находятся в одной и той же точке пространства). Система электронейтральна:

$$\sum_{i=1}^N q_i = 0. \quad (1.8)$$

¹ Для предела в смысле ван Хове, см. [27].

Используются периодические граничные условия, поэтому ячейка повторяется в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Это означает, что частица с координатой \mathbf{r}_i в ячейке имеет бесконечное число изображений с координатами $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$. Здесь \mathbf{n} — целочисленный вектор, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$. На данный момент нас интересует лишь электростатическая задача; термодинамика и вопросы, связанные с существованием статистической суммы, будут рассмотрены в разделе 1.3.

Согласно закону Кулона, полная потенциальная энергия $U_{\text{TCP}}(\mathbf{R})$ основной ячейки двухкомпонентной системы для некоторого набора координат $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ записывается следующим образом (используются гауссовые единицы):

$$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{L|\mathbf{n}|}. \quad (1.9)$$

В формуле (1.9) учитывается взаимодействие частиц основной ячейки и периодических образов. Суммирование ведется по всем целочисленным векторам \mathbf{n} ; штрих означает, что слагаемые с $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ пропускаются, если $i = j$. Таким образом, частица i взаимодействует со всеми своими копиями, но не с самой собой. В правой части уравнения (1.9) для удобства вся сумма разбита на два вклада: парное взаимодействие и взаимодействие частиц со своими же копиями.

Отсюда можно увидеть, что ряд (1.9) сходится условно. Для этого разложим каждое слагаемое ряда в ряд Тейлора по $1/|\mathbf{n}| \leq 1$:

$$\sum'_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} = \sum'_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left[\frac{1}{L|\mathbf{n}|} - \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n})}{L^2 |\mathbf{n}|^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_{ij}|^2}{L^3 |\mathbf{n}|^3} - \frac{3|\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}|^2}{L^3 |\mathbf{n}|^5} \right) + o(|\mathbf{n}|^{-4}) \right]. \quad (1.10)$$

Первые два слагаемые в (1.10) равны нулю вследствие условия электронейтральности (1.8). Таким образом, первое слагаемое, вносящее ненулевой вклад в сумму, убывает как $|\mathbf{n}|^3$, что обеспечивает условную сходимость потенциальной энергии (1.9).

1.1.1. Форсирование абсолютной сходимости

Для того, чтобы произвести суммирование условно сходящегося ряда, необходимо форсировать абсолютную сходимость ряда. Это значит, что необходимо некоторым образом задать порядок сходимости (то есть задать способ составления частичных сумм) с помощью придания веса каждому слагаемому.

Разберем идею форсирования сходимости на хорошо известном примере. Рассмотрим следующий числовой условно сходящийся ряд:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \frac{1}{7} + \dots \quad (1.11)$$

Для того, чтобы найти его сумму, будем составлять частичные суммы следующим образом. Первая частичная сумма состоит из первых положительного и отрицательного слагаемых в (1.11). Следующая частичная сумма является результатом добавления к первой следующих положительного и

отрицательного слагаемых. Такой способ суммирования приводит нас к результату $\ln 2$:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{2n-1} - \frac{1}{2n} \right] = \ln 2. \quad (1.12)$$

Однако порядок суммирования можно изменить:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{4n-3} + \frac{1}{4n-1} - \frac{1}{2n} \right] = 1 + \frac{1}{3} - \frac{1}{2} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} - \frac{1}{4} + \dots = \frac{3 \ln 2}{2} \quad (1.13)$$

и получить совершенно другой результат. Отметим для наглядности, что аналогичные преобразования для абсолютно сходящихся рядов приводят к идентичным результатам:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)^2} - \frac{1}{(2n)^2} \right] = \frac{\pi^2}{12} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(4n-3)^2} + \frac{1}{(4n-1)^2} - \frac{1}{(2n)^2} \right]. \quad (1.14)$$

Для того, чтобы удобнее устанавливать порядок суммирования, придадим каждому слагаемому вес e^{-sn} , где $s > 0$ — некоторое положительное число. Например:

$$L(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{2n-1} - \frac{1}{2n} \right] e^{-sn} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n-1} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n} \right]. \quad (1.15)$$

Таким образом, каждому слагаемому был присвоен некоторый вес таким образом, чтобы зафиксировать порядок суммирования как в уравнении (1.12). Ряд в формуле (1.15) сходится абсолютно $\forall s > 0$. Результатом их суммирования являются следующие функции (суммирование произведено с помощью пакета Mathematica [28]):

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n-1} = e^{-s/2} \operatorname{th}^{-1} (e^{-s/2}) = \ln(2) - \frac{\ln(s)}{2} + o(s^0), \quad (1.16)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-sn}}{2n} = -\frac{1}{2} \ln(1 - e^{-s}) = -\frac{\ln s}{2} + o(s^0). \quad (1.17)$$

Теперь, вычитая эти вклады и находя предел при $s \rightarrow 0$, приходим к ответу (1.12). Отметим, что каждый из рядов (1.16) и (1.17) расходится при $s \rightarrow 0$. Итого, абсолютная сходимость была форсирована с помощью веса e^{-sn} , который фиксирует порядок сходимости, придавая одинаковый и уменьшающийся с ростом n вес определенным слагаемым. Аналогично можно получить ответ (1.13):

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{4n-3} + \frac{1}{4n-1} - \frac{1}{2n} \right] e^{-sn} &= \frac{1}{3} e^{-s} \left({}_3F_1 \left(\frac{1}{4}, 1; \frac{5}{4}; e^{-s} \right) + {}_2F_1 \left(\frac{3}{4}, 1; \frac{7}{4}; e^{-s} \right) \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \ln(\operatorname{sh}(s) - \operatorname{ch}(s) + 1) = \frac{3 \ln 2}{2} + \frac{s}{16} (4 \ln s - \pi - 4 - 4 \ln 8) + o(s), \end{aligned} \quad (1.18)$$

где ${}_2F_1(a, b; c; s) = \sum_{k=0}^{\infty} (a)_k (b)_k z^k / ((c)_k k!)$ — гипергеометрическая функция, а $(x)_k$ — убывающий факториал.

Таким образом, вес e^{-sn} задает алгоритм построения частичных сумм. Ключевое здесь то, что некоторым слагаемым (с одинаковым номером n) придается один и тот же вес, и для последующих слагаемых, добавляющихся к предыдущей частичной сумме, этот вес меньше.

В случае суммы (1.9) необходимо форсировать абсолютную сходимость не только на некотором множестве параметра s , но также и для любых не совпадающих положений частиц в ячейке.

1.1.2. Суммирование по сферам

Потенциальную энергию (1.9) формально можно переписать в более привычном виде парного взаимодействия между частицами в основной ячейке:

$$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tilde{\psi}(0), \quad (1.19)$$

где парный и одночастичный потенциалы принимают следующий вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|}, \quad \tilde{\psi}(0) = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{L|\mathbf{n}|} = \psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}) - \frac{1}{L|\mathbf{n}|} \Big|_{|\mathbf{n}| \rightarrow 0} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\psi(\mathbf{r}) - \frac{1}{r} \right). \quad (1.20)$$

Из разложения (1.10) хорошо видно, что ряд в выражении для $\psi(\mathbf{r})$ *расходится*. Тем не менее, подставляя этот потенциал в (1.19) и пользуясь условием электронейтральности, можно получить сходимость (условную) потенциальной энергии $U_{\text{TCP}}(\mathbf{R})$. Далее будем преобразовывать функцию $\psi(\mathbf{r})$: именно для нее и будет производиться форсирование сходимости.

Прежде чем приступить к преобразованиям, выпишем некоторые свойства (пускай и бесконечного) потенциала $\psi(\mathbf{r})$. Эти свойства должны сохраняться после процедуры форсирования сходимости и проведения суммирования.

1. Во-первых, функция $\psi(\mathbf{r})$ является периодической:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{m}L) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{m}L + L\mathbf{n}|} = \sum_{\mathbf{n}'} \frac{1}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}'|} = \psi(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

где \mathbf{m} — некоторый целочисленный вектор и $\mathbf{n}' = \mathbf{n} + \mathbf{m}$. Финальный вид энергии $U_{\text{TCP}}(\mathbf{R})$ после процедуры форсирования сходимости и суммирования должен иметь такой же вид, как в формуле (1.19), а значит и результирующий потенциал (Эвальда) должен оставаться периодичным.

2. Во-вторых, не менее важное свойство для верификации процедуры суммирования состоит в следующем. Рассмотрим любой набор координат частиц в основной ячейке, которая является электронейтральной. Для определенности можно рассматривать энергию, например, объемно-центрированной кубической решетки. Назовем эту ячейку элементарной. Пусть некоторым образом была рассчитана ее потенциальная энергия на одну частицу, учитывая периодические образы. Теперь составим большую ячейку, которая состоит из восьми элементарных ячеек; иногда такую ячейку называют суперячейкой. Если теперь рассчитать потенциальную энергию такой суперячейки и снова разделить на число частиц (которое стало в 8 раз больше, в сравнении с элементарной), должен получиться в точности такой же результат, как с расчетом только для элементарной ячейки. Этот критерий следует из того, что при таком мультилиплировании физическая система никак не изменилась: вместо расчетной ячейки была рассмотрена не элементарная ячейка, а несколько таких элементарных ячеек. Однако из-за периодических граничных условий и неизменности положения частиц в элементарной и суперячейке, энергия на одну частицу (или потенциал, создаваемый

всеми частицами в некоторой точке) должна оставаться *точно* такой же.

Второй пункт 2 также может быть сформулирован следующим образом. Рассмотрим некоторый ион в основной ячейке. Этот ион окружен бесконечным числом других ионов, которые создают в точке расположения этого иона потенциал. Наша цель состоит в определении этого потенциала в виде суммы эффективных взаимодействий между этим ионом и остальными частицами в элементарной ячейке. Однако при рассмотрении суперячейки в качестве расчетной ячейки, потенциал в точке нахождения этого иона должен оставаться идентичным. Это утверждение эквивалентно условию 2.

Вернемся к потенциалу $\psi(\mathbf{r})$ в уравнении (1.20). Для его дальнейшего преобразования воспользуемся следующим тождеством:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{e^{-tx^2}}{t^{1/2}} dt, \quad (1.22)$$

то есть

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^\infty t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} dt. \quad (1.23)$$

Теперь разделим промежуток интегрирования в (1.23) на две части, вводя параметр α :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} dt + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_{\alpha^2}^\infty t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} dt. \quad (1.24)$$

Обратим внимание, что параметр α имеет размерность обратной длины.

Второе слагаемое в (1.24) принимает следующий вид:

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_{\alpha^2}^\infty t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} dt = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|}. \quad (1.25)$$

Более того, величина $\psi_s(\mathbf{r})$ представляет собой абсолютно сходящийся ряд, так как для $\text{erfc}(x)$ при больших x справедливо асимптотическое поведение $\text{erfc}(x) = e^{-x^2}(1/(\sqrt{\pi}x) + o(1/x^2))$. Так как на малом расстоянии $\psi_s(\mathbf{r})$ имеет кулоновскую расходимость, а на большом расстоянии быстро стремится к нулю, назовем ее короткодействующей частью потенциала (индекс s в $\psi_s(\mathbf{r})$ от слова *short-range*).

Тогда вторая часть является дальнодействующей (long-range), $\psi(\mathbf{r}) = \psi_l(\mathbf{r}) + \psi_s(\mathbf{r})$:

$$\psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} dt = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|}. \quad (1.26)$$

Как хорошо видно из (1.25) и (1.26), была по существу использована формула (1.2) разделения кулоновского потенциала на два вклада: с функцией ошибок erf (дальнодействующая часть) и дополнительной функцией ошибок erfc (короткодействующая часть).

Для проведения дальнейших преобразований, необходимо поменять местами суммирование

и интегрирование местами в (1.26). Такой переход является обоснованным только в случае абсолютной и равномерной сходимости ряда. Таким образом, необходимо форсировать сходимость ряда в (1.26).

Можно выбрать различные весовые функции, которые обеспечат абсолютную и равномерную сходимость ряда. Однако из соображений *удобства* работы в трехмерном пространстве, можно выбрать такую функцию, которая будет придавать одинаковый вес всем слагаемым с одинаковым модулем $|\mathbf{n}|$. Тогда все слагаемые, находящиеся на границе сферы $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = |\mathbf{n}|^2$ для некоторого значения $|\mathbf{n}|$ имеют один и тот же вес. Поэтому в таком случае говорят о суммировании по сферам.

Выберем в качестве весовой функции $\exp(-sL^2|\mathbf{n}|^2)$. Тогда имеем следующее форсирование сходимости:

$$\psi_l(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_l(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{-sL^2|\mathbf{n}|^2} dt. \quad (1.27)$$

Впоследствии необходимо сделать несколько преобразований ряда $\psi_l(\mathbf{r}, s)$, подставить его в полную потенциальную энергию и вычислить предел $s \rightarrow 0$, пользуясь условием электронейтральности. Отметим также, что для конечного $s > 0$ потенциал $\psi_l(\mathbf{r}, s)$ не является периодичным, то есть $\psi_l(\mathbf{r}, s) \neq \psi_l(\mathbf{r} + \mathbf{m}L, s)$, $\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3$. Таким образом, условие 2 не выполнено при $s > 0$. Это значит, что хотя и при $s = 0$ потенциал является периодичным, в пределе $s \rightarrow 0$ апериодичность потенциала после проведения упомянутых преобразований может сохраниться, а значит в пределе $s \rightarrow 0$ можно ожидать несоблюдение условия 2.

Ряд в (1.27) сходится абсолютно при $s > 0$ и равномерно по $(\mathbf{r}, s) \in [0, L]^3 \times [\epsilon, \infty)$ для любого $\epsilon > 0$. Тогда можно поменять порядок интегрирования и суммирования:

$$\psi_l(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{-s|\mathbf{n}|^2} dt = \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} dt \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{-sL^2|\mathbf{n}|^2}. \quad (1.28)$$

Далее необходимо воспользоваться следующим тождеством, которое является свойством θ -функций Якоби:

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-t|\mathbf{a}+\mathbf{n}|^2} = \left(\frac{\pi}{t} \right)^{3/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi^2 n^2/t} e^{2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{a}}. \quad (1.29)$$

Для этого преобразуем показатель экспоненты в уравнении (1.28) следующим образом:

$$-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2 - s|L\mathbf{n}|^2 = -L^2(s+t) \left| \mathbf{n} + \frac{t\mathbf{r}/L}{s+t} \right|^2 - \frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t}. \quad (1.30)$$

В результате использования уравнений (1.29) и (1.30), получаем следующее выражение:

$$\psi_l(\mathbf{r}, s) = \frac{\pi}{L^3} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} \exp\left(-\frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t}\right) (t+s)^{-3/2} \left[1 + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \exp\left(-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{L^2(s+t)}\right) \exp\left(\frac{2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} t / L}{s+t}\right) \right] dt, \quad (1.31)$$

в котором было выделено слагаемое $\mathbf{n} = \mathbf{0}$. Вклады $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$ не содержат расходимости при $s \rightarrow 0$;

произведем интегрирование после изменения порядка суммирования и интегрирования:

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} \exp\left(-\frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t}\right) (t+s)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{L^2(s+t)}\right) \exp\left(\frac{2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} t/L}{s+t}\right) dt = \\ = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{L^2 s}\right) \pi^{3/2} \operatorname{erfi}\left(\frac{\alpha|\mathbf{n}|+iLs\mathbf{r}|}{L\sqrt{s(s+\alpha^2)}}\right)}{L^2 \sqrt{s} |\pi\mathbf{n} + iLs\mathbf{r}|} \xrightarrow{s \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}\right)}{L\pi|\mathbf{n}|^2} \exp(2i\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L), \end{aligned} \quad (1.32)$$

где $\operatorname{erfi}(x) = -i \operatorname{erf}(ix)$. Вклад $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ расходится при $s \rightarrow 0$, так как условие электронейтральности еще не было использовано. Произведем интегрирование и выпишем его асимптотическое поведение при $s \rightarrow 0$:

$$\frac{\pi}{L^3} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} \exp\left(-\frac{st|\mathbf{r}|^2}{s+t}\right) (t+s)^{-3/2} dt = \frac{\pi^{3/2} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r}|}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{s}}}\right)}{L^3 |\mathbf{r}| s^{3/2}} = \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} - \frac{2\pi |\mathbf{r}|^2}{3L^3} + o(s^0). \quad (1.33)$$

Теперь найдем сумму $\psi(\mathbf{r}, s) = \psi_s(\mathbf{r}) + \psi_l(\mathbf{r}, s)$ при $s \rightarrow 0$:

$$\psi(\mathbf{r}, s) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L} + \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} - \frac{2\pi |\mathbf{r}|^2}{3L^3} + o(s^0). \quad (1.34)$$

Параметризованная энергия $U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, s)$ имеет вид уравнения (1.19), но с потенциалом $\psi(\mathbf{r}, s)$:

$$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, s) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}, s) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tilde{\psi}(0, s). \quad (1.35)$$

Запишем парную энергию взаимодействия:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}, s) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij}/L} \right) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{2\pi |\mathbf{r}_{ij}|^2}{3L^3} + o(s^0). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Последнее слагаемое можно преобразовать к дипольному виду:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \frac{2\pi |\mathbf{r}_{ij}|^2}{3L^3} = \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2. \quad (1.37)$$

Аналогично можно получить формулу для одночастичного потенциала:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{0}, s) = \psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}, s) - \frac{1}{L|\mathbf{n}|} \Big|_{|\mathbf{n}| \rightarrow 0} = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha|L\mathbf{n}|)}{|L\mathbf{n}|} + \frac{e^{-\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi|\mathbf{n}|^2} \right) - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{2\pi}{L^3 s} - \frac{\pi}{\alpha^2 L^3} + o(s^0). \quad (1.38)$$

Теперь найдем сумму:

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

$$\begin{aligned}
& + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha |L\mathbf{n}|)}{|L\mathbf{n}|} + \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L\pi |\mathbf{n}|^2} \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + o(s^0) = U_{\text{sphere}}(\mathbf{R}) + o(s^0). \quad (1.39)
\end{aligned}$$

Расходящийся при $s \rightarrow 0$ вклад во второй строке уравнения (1.39) равен нулю вследствие условия электронейтральности (1.8). Таким образом, в методе Эвальда явно учитывается электронейтральность системы, которая проявит себя в разделе 1.2.4.

Для удобства, введем безразмерный параметр $\delta = \alpha L$ и получим следующую формулу для потенциальной энергии некоторой электронейтральной конфигурации заряженных частиц:

$$U_{\text{TCP,sphere}}(\mathbf{R}) = \frac{\xi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2, \quad (1.40)$$

где

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\delta |\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L} \quad (1.41)$$

— *парный* потенциал Эвальда и

$$\xi = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\delta n)}{n} + \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \right] - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(Lv(\mathbf{r}) - \frac{1}{r/L} \right) \quad (1.42)$$

— постоянная, отвечающая за взаимодействие частицы со своими изображениями. Как видно из уравнения (1.42), значение ξ зависит от потенциала взаимодействия. Обратим внимание, что потенциал $v(\mathbf{r})$ и величина ξ зависят от параметра δ ; эта зависимость не будет указываться явно. При этом, потенциальная энергия от параметра δ не зависит.

Проанализируем получившийся результат, в том числе проверим выполнение описанных выше условий 1 и 2. Как уже упоминалось, первое слагаемое в (1.40) отвечает за взаимодействие частиц со своими изображениями. Второе слагаемое в (1.40) есть парное взаимодействие с потенциалом $v(\mathbf{r})$. В условии 1 говорилось, что этот потенциал должен быть периодичным. Проверим это:

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{m}L) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\delta |\mathbf{r}/L + \mathbf{n} + \mathbf{m}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n} + \mathbf{m}|} + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{m}}. \quad (1.43)$$

Последняя экспонента $e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{m}}$ в (1.43) всегда равна единице, так как скалярное произведение целочисленных векторов $\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}$ есть некоторое целое число, а в первом слагаемом можно произвести замену переменных суммирования $\mathbf{n}' = \mathbf{n} + \mathbf{m}$; эти преобразования приводят снова к потенциалу $v(\mathbf{r})$. Таким образом, потенциал Эвальда является периодичным. Отметим в то же время, что в процессе преобразования из потенциала $\psi(\mathbf{r}, s \rightarrow 0)$ был исключен некоторый квадратичный вклад, чтобы в результате получить $v(\mathbf{r})$.

Этот квадратичный вклад после преобразований превратился в последнее слагаемое уравнения (1.40) и содержит квадрат дипольного момента основной ячейки. Зачастую, это слагаемое и

называют дипольным.

Если попробовать проверить формулу (1.40) на выполнение условие 2, окажется, что оно не выполняется. Таким образом, энергия суперячейки, составленная из восьми элементарных ячеек, на одну частицу оказывается не равна энергии на одну частицу для элементарной ячейки.

1.1.3. Проблема дипольного слагаемого и альтернативный метод суммирования

Возникновение дипольного слагаемого при суммировании по сферам, а также вопрос о необходимости его включения или исключения из окончательного результата, являются дискуссионными [12; 29; 30]. В работе [12] предлагается исключить это слагаемое, чтобы удовлетворить правилу о ближайшем изображении (о нем будет сказано позже). Это соображение эквивалентно удовлетворению второму условию 2.

В книге Рапапорта [19], а также книге Аллена и Тилдесли [31] можно увидеть следующую интерпретацию исключения дипольного слагаемого. Результат суммирования ряда есть предел частичных сумм. Суммирование по сферам предполагает составление кластеров (почти) сферической формы из элементарных ячеек. Таким образом, внешнее окружение таких кластеров (например, вакуум или металл) может оказывать влияние на энергию из-за ненулевого дипольного момента кластера. Для того, чтобы избавиться от излишнего вклада, необходимо окружить эти кластеры проводящим веществом (металлом), который экранирует электрическое поле поляризационных зарядов.

С точки зрения автора данной работы, это объяснение является абсурдным. Изначально рассматривается система зарядов в вакууме. Введение дополнительного материала, окружающего заряды, является трюком, который хоть и формально позволяет устраниТЬ дипольное слагаемое, но никаким образом не раскрывает причины его появления. Повторим еще раз: в рассматриваемой системе находятся только точечные заряды в вакууме.

Стоит вернуться к изначальной постановке задачи. Формула для потенциальной энергии периодической кулоновской системы является условно сходящимся рядом. Форсирование сходимости с помощью суммирования по сферам приводит лишь к некоторому возможному результату суммирования, как это было показано на примере простых рядов в уравнениях (1.15) и (1.18). Так как результат суммирования по сферам не удовлетворяет физическому принципу (условию 2), при суммировании возник артефакт, отвечающий данному способу (порядку) суммирования. Это было проиллюстрировано в работе [32] следующим образом.

Рассмотрим некоторую частичную сумму потенциала $\psi_{|\mathbf{n}|}(\mathbf{r}, s)$ (под частичной суммой понимается сумма по нескольким ячейкам для некоторого радиуса сферы $|\mathbf{n}|$). Как уже упомянуто

выше, этот потенциал не является периодичным. Рассмотрим далее величину $\psi_{|\mathbf{n}|}(\mathbf{r} + \mathbf{A}, s)$, где \mathbf{A} — вектор трансляции (то есть точка $\mathbf{r} + \mathbf{A}$ находится в соседней ячейке от основной). Как показано в работе [32] (см. уравнение (54) в [32]), между потенциалом в соседней и основной ячейке выполняется следующее соотношение:

$$\psi_{|\mathbf{n}|}(\mathbf{r} + \mathbf{A}, s) = \psi_{|\mathbf{n}|}(\mathbf{r}, s) + \frac{4\pi \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}}{3V}, \quad (1.44)$$

где \mathbf{P} — дипольный момент основной ячейки, а V — ее объем. Формула (1.44) еще раз показывает, что частичная сумма $\psi_{|\mathbf{n}|}(\mathbf{r}, s)$ при суммировании по сферам не является периодичной функцией. Что еще более критично, дополнительный вклад, нарушающий периодичность, не стремится к нулю в пределе бесконечного числа слагаемых. Таким образом, при суммировании по сферам получается периодичный потенциал плюс некоторый артефакт конечных кластеров, то есть артефакт, возникший из-за форсирования сходимости. Далее можно придумать такие условия, при которых этот артефакт в некотором смысле уничтожается (на примере введения окружающей проводящей среды), однако такой подход лишь скрывает недостатки такого способа суммирования. Для того, чтобы проиллюстрировать, что дипольное слагаемое является лишь артефактом суммирования, произведем суммирование с другим фактором, по модулю равным единице (то есть с сохранением одинакового веса всех слагаемых). Кратко основные результаты такого суммирования приведены в работе [12].

Итак, снова рассмотрим дальнодействующую часть потенциала (1.26). Этот ряд расходится. Форсируем сходимость с помощью фактора $\exp(iL\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\xi})$, где $\boldsymbol{\xi}$ — трехмерный вектор с действительными компонентами. Этот вектор выполняет роль параметра s . Такой фактор суммирования является комплексным числом, равным по модулю единице. Таким образом, форсируется сходимость ряда, однако не абсолютная. В результате, получаем следующее выражение для потенциала:

$$\psi_l(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{iL\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\xi}} dt. \quad (1.45)$$

Ряд в формуле для $\psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi})$ сходится **условно**. Чтобы произвести аналогичные разделу 1.1.2 выкладки, необходимо поменять порядок суммирования и интегрирования. Строго говоря, такой переход обоснован только для абсолютно сходящихся рядов. Так как цель последующих выкладок — лишь иллюстрация наличия артефактов при суммировании условно сходящегося ряда, выполним такую перестановку:

$$\psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{iL\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\xi}} dt \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} dt \sum_{\mathbf{n}} e^{-t|\mathbf{r}+L\mathbf{n}|^2} e^{iL\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\xi}}. \quad (1.46)$$

Еще раз отметим, что переход в уравнении (1.46) не является строгим. Поэтому вместо знака равенства используется символ \Rightarrow . Тем не менее, в последующих формулах будет использоваться

знак равенства.

Теперь снова необходимо воспользоваться тождеством (1.29). Для этого приводим показатель экспоненты в (1.46) к соответствующему виду:

$$-t|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|^2 + iL\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{n} = -tL^2 \left| \mathbf{n} + \left[\frac{\mathbf{r}}{L} - \frac{i\boldsymbol{\xi}}{2tL} \right] \right|^2 - i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi} - \frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4t}. \quad (1.47)$$

Тождество (1.29) для (1.46) приводит к следующей формуле, являющейся аналогом выражения (1.31):

$$\psi_l(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \pi \int_0^{\alpha^2} dt \frac{\exp(-i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}) \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4t}\right)}{t^2 L^3} \left(1 + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{tL^2}\right) \exp\left(2\pi i \mathbf{n} \cdot \left[\frac{\mathbf{r}}{L} - \frac{i\boldsymbol{\xi}}{2tL} \right] \right) \right). \quad (1.48)$$

Снова вклады с $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$ не содержат сингулярности при $\boldsymbol{\xi} \rightarrow \mathbf{0}$. Для интегрирования по переменной t снова меняем порядок суммирования и интегрирования (и снова этот переход не является строгим с математической точки зрения):

$$\pi \int_0^{\alpha^2} dt \frac{e^{-i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}} e^{-\frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4t}}}{t^2 L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{tL^2}} e^{2\pi i \mathbf{n} \cdot \left[\frac{\mathbf{r}}{L} - \frac{i\boldsymbol{\xi}}{2tL} \right]} = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi e^{\frac{-\frac{1}{4}|\boldsymbol{\xi}|^2 - \frac{\pi^2 n^2}{L^2} + \pi \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\xi}/L}{\alpha^2} + \frac{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{L} - i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}}}{L (|\boldsymbol{\xi}|^2 L^2 + 4\pi (\pi n^2 - L\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\xi}))} \xrightarrow{\boldsymbol{\xi} \rightarrow \mathbf{0}} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\mathbf{n}|^2}{\alpha^2 L^2}}}{L \pi |\mathbf{n}|^2} e^{2i\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L}. \quad (1.49)$$

Таким образом, в пределе получили такой же результат, как и при суммировании по сферам (1.32).

Аналогично, вклад при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ расходится при $\boldsymbol{\xi} \rightarrow \mathbf{0}$:

$$\pi \int_0^{\alpha^2} dt \frac{e^{-i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}} e^{-\frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4t}}}{t^2 L^3} = \frac{4\pi e^{-\frac{|\boldsymbol{\xi}|^2}{4\alpha^2} - i\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}}}{|\boldsymbol{\xi}|^2 L^3} = -\frac{\pi}{\alpha^2 L^3} + \frac{4\pi}{|\boldsymbol{\xi}|^2 L^3} - \frac{4i\pi \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}}{|\boldsymbol{\xi}|^2 L^3} - \frac{2\pi |\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi}|^2}{|\boldsymbol{\xi}|^2 L^3} + o(|\boldsymbol{\xi}|^0). \quad (1.50)$$

Суммируя все вместе и вычисляя потенциал самовзаимодействия $\tilde{\psi}(\mathbf{0}, \boldsymbol{\xi})$, получаем следующий результат для энергии:

$$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{\xi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{2\pi}{|\boldsymbol{\xi}|^2 L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{r}_i \right|^2 + o(|\boldsymbol{\xi}|^0). \quad (1.51)$$

Таким образом, снова получено дипольное слагаемое в несколько более общей форме. Вычислим предел при $\boldsymbol{\xi} \rightarrow \mathbf{0}$. Для этого перепишем скалярное произведение через модули векторов $\boldsymbol{\xi}$ и \mathbf{r}_i :

$$\frac{2\pi}{|\boldsymbol{\xi}|^2 L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{r}_i \right|^2 = \frac{2\pi}{L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i |\mathbf{r}_i| \cos(\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\xi}) \right|^2, \quad (1.52)$$

где косинус угла между векторами имеет следующий вид:

$$\cos(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{x\xi_x + y\xi_y + z\xi_z}{|\mathbf{r}| \times \sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}}. \quad (1.53)$$

Рассмотрим предел по разным направлениям. Пусть $\xi_y = \xi_z = 0$, а $\xi_x \rightarrow 0$ ($\boldsymbol{\xi} = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$):

$$\lim_{\boldsymbol{\xi} \rightarrow \mathbf{0}} \cos(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \lim_{\xi_x \rightarrow 0} \frac{x\xi_x}{|\mathbf{r}| \times \xi_x} = \frac{x}{|\mathbf{r}|}. \quad (1.54)$$

Теперь рассмотрим предел по другому направлению. Пусть $\xi_x = \xi_z = 0$, а $\xi_y \rightarrow 0$:

$$\lim_{\boldsymbol{\xi} \rightarrow \mathbf{0}} \cos(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \lim_{\xi_y \rightarrow 0} \frac{y\xi_y}{|\mathbf{r}| \times \xi_y} = \frac{y}{|\mathbf{r}|}. \quad (1.55)$$

Мы получили, что предел по разным направлениям приводит к разным результатам. В таком случае говорят, что предел $\xi \rightarrow \mathbf{0}$ не существует. Такое поведение является проявлением условной сходимости ряда (1.9). Это означает, что можно подобрать такое направление предела $\xi \rightarrow \mathbf{0}$, чтобы $\cos(\mathbf{r}, \xi)$ принял любое значение от -1 до 1, в том числе и ноль. Это иллюстрирует тот факт, что дипольное слагаемое не имеет физического смысла и зависит от способа суммирования. Более того, оно нарушает условие (2), которое следует из эквивалентности двух задач: вычисления энергии на одну частицу для элементарной ячейки и суперячейки. Здесь также можно упомянуть интересный препринт [29], в котором рассматривается суммирование по эллипсу, результат которого содержит дипольное слагаемое в матричном виде.

Все это показывает, что дипольное слагаемое должно быть исключено в случае задачи данной работы, и финальное выражение для потенциальной энергии классической двухкомпонентной кулоновской системы покоящихся зарядов принимает вид:

$$U_{\text{TCP}}^E(\mathbf{R}) = \frac{\xi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}). \quad (1.56)$$

Стоит снова отметить, что нет (их не может быть) строгих математических обоснований, почему результат суммы условно сходящегося ряда должен иметь именно такую форму (1.56). Тем не менее, физические требования к поведению потенциальной энергии 1 и 2, которые приводят к исключению дипольного слагаемого, являются вполне осмысленными.

Наконец, существует строгий метод суммирования, в котором подобных проблем не возникает. Он заключается в рассмотрении потенциала Юкавы вместо кулоновского потенциала, то есть экранированного кулоновского потенциала с бесконечно малым экранированием, в котором не нарушается свойство периодичности даже при конечном экранировании. В нескольких работах [11; 12] выражается некоторое недоверие к такому подходу. С другой стороны, подобное обращение с кулоновским потенциалом является привычным, например, при поиске его преобразования Фурье. Попробуем вычислить преобразование Фурье по определению для кулоновского потенциала:

$$\int \frac{d\mathbf{r}}{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{k^2} \cos(kr) \Big|_0^{+\infty} = \frac{4\pi}{k^2} \left[1 - \lim_{r \rightarrow +\infty} \cos(kr) \right]. \quad (1.57)$$

Этот предел *не существует*. Однако проблема легко решается с помощью экранирования кулоновского потенциала (потенциал Юкавы):

$$\int \frac{d\mathbf{r}}{r} e^{-\kappa r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2} \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2}. \quad (1.58)$$

Таким образом, *всегда* под преобразованием Фурье кулоновского потенциала понимается преобразование Фурье потенциала Юкавы с бесконечно малым параметром экранирования κ , хотя практически никогда об этом не упоминается (некоторые рассуждения об этом можно найти в [33; 34]).

Воспользовавшись аналогичным приемом, рассмотрим потенциальную энергию (1.9) в случае потенциала Юкавы:

$$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, \kappa) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} e^{-\kappa|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}, \kappa) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tilde{\psi}(0, \kappa), \quad (1.59)$$

где

$$\psi(\mathbf{r}, \kappa) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|}}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|}, \quad \tilde{\psi}(0, \kappa) = \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-\kappa L|\mathbf{n}|}}{L|\mathbf{n}|} = \psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}, \kappa) - \left. \frac{e^{-\kappa L|\mathbf{n}|}}{L|\mathbf{n}|} \right|_{|\mathbf{n}| \rightarrow 0}, \quad (1.60)$$

и рассчитаем предел при $\kappa \rightarrow 0$ для $U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, \kappa)$. Отметим, что ряды (1.60) сходятся абсолютно для любого $\kappa > 0$, а также что экранированный потенциал является периодичным ($\psi(\mathbf{r}, \kappa) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{m}L, \kappa)$).

Достаточно подробно процедура суммирования Эвальда для потенциала Юкавы описана в работе [35] (см. формулы (27), (34)–(38)) в случае однокомпонентной плазмы. Произведем аналогичный вывод для двухкомпонентной системы.

Запишем потенциал (1.60) в интегральной форме:

$$\psi(\mathbf{r}, \kappa) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|}}{|\mathbf{r} + L\mathbf{n}|} = \sum_{\mathbf{n}} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} - L\mathbf{n}|}}{|\mathbf{r} - L\mathbf{n}|} = \int w(\boldsymbol{\rho}) \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|} d\boldsymbol{\rho} = \psi_s(\mathbf{r}, \kappa) + \psi_l(\mathbf{r}, \kappa), \quad (1.61)$$

где

$$w(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\mathbf{n}} \delta(\boldsymbol{\rho} - \mathbf{n}L). \quad (1.62)$$

Потенциал также разбивается на две части: быстро убывающую в прямом пространстве и дальнодействующую. Для этого введем вспомогательную функцию:

$$\eta(x) = \frac{\text{erfc}(\alpha x - \kappa/(2\alpha))}{1 + \text{erf}(\kappa/(2\alpha))}. \quad (1.63)$$

Отметим, что выбор данной функции не является единственным (см. раздел 2.2 в [11]). Тогда:

$$\psi_s(\mathbf{r}, \kappa) = \int w(\boldsymbol{\rho}) \eta(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|) \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|} d\boldsymbol{\rho}, \quad (1.64)$$

$$\psi_l(\mathbf{r}, \kappa) = \int w(\boldsymbol{\rho}) [1 - \eta(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|)] \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|} d\boldsymbol{\rho} \equiv \int w(\boldsymbol{\rho}) F(|\boldsymbol{\rho} - \mathbf{r}|) d\boldsymbol{\rho}, \quad (1.65)$$

где

$$F(x) = [1 - \eta(x)] \frac{e^{-\kappa x}}{x}. \quad (1.66)$$

Первая часть потенциала находится простым интегрированием дельта функций:

$$\psi_s(\mathbf{r}, \kappa) = \int \sum_{\mathbf{n}} \delta(\boldsymbol{\rho} - \mathbf{n}L) \eta(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|) \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|}}{|\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}|} d\boldsymbol{\rho} = \sum_{\mathbf{n}} \eta(|\mathbf{r} - \mathbf{n}L|) \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{n}L|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{n}L|}. \quad (1.67)$$

Дальнодействующая часть потенциала является сверткой функций $w(\boldsymbol{\rho})$ и $F(|\boldsymbol{\rho}|)$. Используя теорему о свертке, получаем Фурье образ $\psi_l(\mathbf{k}, \kappa)$ потенциала $\psi_l(\mathbf{r}, \kappa)$:

$$\psi_l(\mathbf{k}, \kappa) = w(\mathbf{k}) \tilde{F}(\mathbf{k}), \quad (1.68)$$

где $\psi_l(\mathbf{k}, \kappa)$ и $w(\mathbf{k})$ — Фурье образы функций $\psi_l(\mathbf{r}, \kappa)$ и $w(\rho)$, соответственно:

$$\psi_l(\mathbf{k}, \kappa) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \psi_l(\mathbf{r}, \kappa) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad w(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int w(\rho) e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho} d\rho, \quad (1.69)$$

и $\tilde{F}(\mathbf{k})$ — Фурье образ функции $F(|\rho|)$, с точностью до постоянной $(2\pi)^3$:

$$\tilde{F}(\mathbf{k}) = \int F(|\rho|) e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho} d\rho = 4\pi \int_0^{+\infty} \rho^2 F(\rho) \frac{\sin(k\rho)}{k\rho} d\rho = \frac{4\pi e^{-\kappa^2/(4\alpha^2)} \left[e^{-k^2/(4\alpha^2)} + \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}k} D(k/(2\alpha)) \right]}{(k^2 + \kappa^2)(1 + \operatorname{erf}(\kappa/(2\alpha)))}, \quad (1.70)$$

$$\tilde{F}(\mathbf{0}) = \frac{4\pi e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha^2}} (1 + \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}\alpha})}{\kappa^2 (1 + \operatorname{erf}(\frac{\kappa}{2\alpha}))}, \quad (1.71)$$

где $D(x)$ — функция Доусона. Фурье образ $w(\mathbf{k})$ находится простым интегрированием:

$$w(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \sum_{\mathbf{n}} \delta(\rho - \mathbf{n}L) e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho} d\rho = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{n}} e^{-iL\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{n}} e^{iL\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{n}/L). \quad (1.72)$$

Последнее равенство в (1.72) является свойством функции под названием «гребень Дирака», которое также может быть получено с помощью сумматорной формулы Пуассона (см. [36] и формулу (1.121)). Разлагая теперь $\psi_l(\mathbf{r}, \kappa)$ в интеграл Фурье и пользуясь (1.68), можем найти дальнодействующую часть потенциала:

$$\begin{aligned} \psi_l(\mathbf{r}, \kappa) &= \int \psi_l(\mathbf{k}, \kappa) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} = \int \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{n}/L) \tilde{F}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} = \\ &= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{n}} \tilde{F}\left(\frac{2\pi\mathbf{n}}{L}\right) e^{i2\pi\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}/L} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \tilde{F}\left(\frac{2\pi\mathbf{n}}{L}\right) e^{i2\pi\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}/L} + \frac{\tilde{F}(\mathbf{0})}{L^3}. \end{aligned} \quad (1.73)$$

Рассмотрим теперь предел $\kappa \rightarrow 0$:

$$\psi_s(\mathbf{r}, \kappa) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{n}L|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{n}L|} + o(\kappa^0), \quad (1.74)$$

$$\psi_l(\mathbf{r}, \kappa) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\pi^2\mathbf{n}^2/(\alpha^2L^2)}}{\pi\mathbf{n}^2} + \frac{1}{L^3} \left(\frac{4\pi}{\kappa^2} - \frac{\pi}{\alpha^2} \right) + o(\kappa^0), \quad (1.75)$$

а также вычислим одночастичный потенциал:

$$\tilde{\psi}(0, \kappa) = \psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{0}, \kappa) - \frac{e^{-\kappa L|\mathbf{n}|}}{L|\mathbf{n}|} \Big|_{|\mathbf{n}| \rightarrow 0} = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{e^{-\pi^2\mathbf{n}^2/(\alpha^2L^2)}}{L\pi\mathbf{n}^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha nL)}{nL} \right] - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{L^3} \left(\frac{4\pi}{\kappa^2} - \frac{\pi}{\alpha^2} \right) + o(\kappa^0). \quad (1.76)$$

Как и ожидалось, возникла расходимость при $\kappa \rightarrow 0$, которая устраняется с помощью условия электронейтральности. В случае однокомпонентной плазмы в работе [35] это эквивалентно отсутствию вклада при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ в формуле (37) из-за наличия фонового заряда. Итак, подставим (1.74), (1.76) и (1.75) в энергию (1.59) (снова используем параметр $\delta = \alpha L$):

$$U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}, \kappa) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{\xi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{1}{L^3} \left(\frac{4\pi}{\kappa^2} - \frac{\pi L^2}{\delta^2} \right) + o(\kappa^0). \quad (1.77)$$

Последнее слагаемое в (1.77) равно нулю вследствие электронейтральности. В результате, снова приходим к формуле (1.56), которая удовлетворяет условиям 1 и 2, а дипольное слагаемое

отсутствует.

1.1.4. О взгляде на проблему дипольного слагаемого в цитируемых работах

Существует огромное число работ и подходов о суммировании решеточных сумм. Ссылки на эти работы, а также обзор некоторых используемых методов, можно найти в работе [11]. Здесь автор данной работы хотел бы обратить внимание на *отношение* к дипольному слагаемому во многих работах.

Существует несколько, в том числе уже упомянутых, работ [12; 32; 37], в которых утверждается о корректности результата суммирования по сферам (то есть необходимости учета дипольного слагаемого). Так, например, в работе [12] (см. формулу (3.6) и обсуждение рядом) упоминается метод суммирования с экранированным кулоновским потенциалом. А именно, в формуле (3.8) показывается, что отличие от результата суммирования по сферам является именно это дипольное слагаемое. Однако из этого делается вывод, что «использование фактора $\exp[-s|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^2]$ для форсирования сходимости для различных частей суммы решетки *неверно* и вносит ошибку, пропорциональную квадрату дипольного момента соответствующей конфигурации». То есть несовпадение финального результата такого способа суммирования с суммированием по сферам интерпретируется как неправильный результат.

Аналогичный подход представлен в работе [32]. При разложении в формуле (66) потенциала Эвальда по расстоянию наблюдается появление квадратичного слагаемого (позже будет показано, что именно это квадратичное слагаемое отвечает за дальнодействие в потенциале Эвальда). Этот квадратичный вклад интерпретируется как «нежелательный». Дипольное слагаемое полностью компенсирует этот квадратичный вклад; поэтому в работе [32] рассматривается моделирование кулоновской системы с учетом этого дипольного слагаемого.

Стоит еще раз вспомнить, что потенциальная энергия кулоновской системы является условно сходящимся рядом. Это значит, что в принципе можно получить *любой* результат при суммировании этого ряда. Строго говоря, с математической точки зрения не существует «правильного» или «неправильного» способа рассчитать условно сходящийся ряд. Тем не менее, видимо, в силу кажущейся формальной обоснованности метода суммирования по сферам, а также его неплохой проработанности и возможности визуализации [31], этот способ идентифицируется как правильный [12].

Способ суммирования по сферам не является чем-то лучше или хуже по сравнению с другими методами суммирования с *математической* точки зрения. Это просто один из вариантов просуммировать *условно сходящийся* ряд. Тем не менее, видимо, можно выделить целый класс

способов суммирования, которые не удовлетворяют физическим условиям 1 и 2, но приводят к правильному с физической точки зрения результату плюс некоторый «артефакт» данного способа суммирования.

В литературе можно найти некоторое объяснение учета дипольного слагаемого. Например, в обзоре Холопова [11] говорится, что возможна несколько другая постановка задачи, а именно «присутствие бесконечно удаленных границ». Предполагается, что вместо «объемно трансляционно-симметричного решения в бесконечном кристалле без границ» рассматривается конечный кристалл, граница которого должна влиять на потенциальную энергию. В то же время, представить себе бесконечно удаленные границы достаточно сложно. К тому же, реальный кристалл зачастую имеет макроскопический объем, тогда как в дипольное слагаемое подставляется объем расчетной ячейки.

Следует отметить, что в большинстве современных работ используется выражение (1.56) без учета дипольного слагаемого. Это выражение можно считать устоявшимся и проверенным на практике, поскольку его использование, а также промежуточные вычисления, не приводят к противоречиям с экспериментальными данными. Помимо этого, автор настоящей работы рассматривает выполнение условий 1 и 2 при использовании формулы (1.56) как дополнительное обоснование его применимости. Однако вопрос о единственности формулы для потенциала, удовлетворяющей указанным условиям, остается открытым и выходит за рамки данной работы.

1.1.5. Потенциальная энергия классической одно- и двухкомпонентной плазмы

В предыдущем разделе 1.1 с помощью рассмотрения экранированного потенциала Эвальда в пределе бесконечно малого экранирования, была получена потенциальная энергия электронейтральной кулоновской системы точечных заряженных частиц с *фиксированными положениями*. Как уже упоминалось, в работе [35] был произведен аналогичный вывод для ОКП. Таким образом, можно записать следующую формулу для потенциальной энергии одно- и двухкомпонентной системы с помощью потенциала Эвальда:

$$U^E(\mathbf{R}) = U_0^E + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1.78)$$

где потенциал Эвальда $v(\mathbf{r})$ определен в уравнении (1.41). Для удобства и вследствие суммирования по всем векторам \mathbf{n} можно заменить мнимую экспоненту на косинус:

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\operatorname{erfc}(\delta |\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L). \quad (1.79)$$

Выражение (1.79) используется в расчетах. Постоянный вклад U_0^E различен в случае двухкомпонентной:

$$U_0^E \rightarrow U_{0,\text{TCP}}^E = \frac{\xi}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (1.80)$$

и однокомпонентной системы

$$U_0^E \rightarrow U_{0,\text{OCP}}^E = \frac{\xi - \pi N / \delta^2}{2L} (Ze)^2 N = U_{0,\text{TCP}} - \frac{\pi N^2}{2\delta^2 L} (Ze)^2, \quad (1.81)$$

где постоянная ξ , которая зависит только от параметра δ , определена в уравнении (1.42). В случае однокомпонентной системы, все заряды в уравнении (1.78) необходимо заменить на Ze , то есть $q_i = Ze$ для всех i в случае ОКП. Последний вклад в уравнении (1.81) отвечает за взаимодействие положительных частиц с фоном и фона с самим собой. Формулы (1.78)–(1.81) будут использоваться в дальнейшем в данной работе.

С помощью формулы (1.78) можно также записать выражение для расчета постоянных Маделунга кристаллических структур. Постоянная Маделунга может быть рассчитана в случае ОКП:

$$M_{\text{OCP}}^E = \frac{r_a}{2L} \left[\xi - \pi N / \delta^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N Lv(\mathbf{r}_{ij}) \right], \quad (1.82)$$

где $r_a = (4\pi N / (3V))^{-1/3}$ — радиус ионной сферы, и в случае ДКП:

$$M_{\text{TCP}}^E = \frac{r_0}{L} \left[\xi z_i + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N z_j Lv(\mathbf{r}_{ij}) \right], \quad (1.83)$$

где $z_i = q_i/e$ — зарядовое (целое) число, а r_0 — расстояние между ближайшими соседями.

Рассмотрим некоторые свойства полученного потенциала Эвальда (1.79). Эти свойства понадобятся для анализа усредненного по углам потенциала Эвальда, приведенного далее в разделе 1.2.

На основную ячейку, рассматриваемую в моделировании, наложены ПГУ. Это означает, что потенциал взаимодействия между частицами должен удовлетворять следующим условиям:

1. быть периодичным;
2. иметь точку минимума;
3. быть симметричным относительно точки минимума.

Чтобы проиллюстрировать эти условия, рассмотрим схематичный рисунок потенциала Эвальда вдоль направления [100] (см. рис. 1.1), или, иначе говоря, в случае одномерной системы. По другим направлениям потенциал ведет себя аналогично (см. рис. 1.2 и 1.6). На рисунке 1.1 изображена элементарная ячейка с одной заряженной частицей в центре ячейки. Эта ячейка повторяется влево и вправо, что соответствует ПГУ. Для исследования потенциальной поверхности, создаваемой такой системой зарядов, поместим в нее пробную частицу с единичным зарядом. Положение

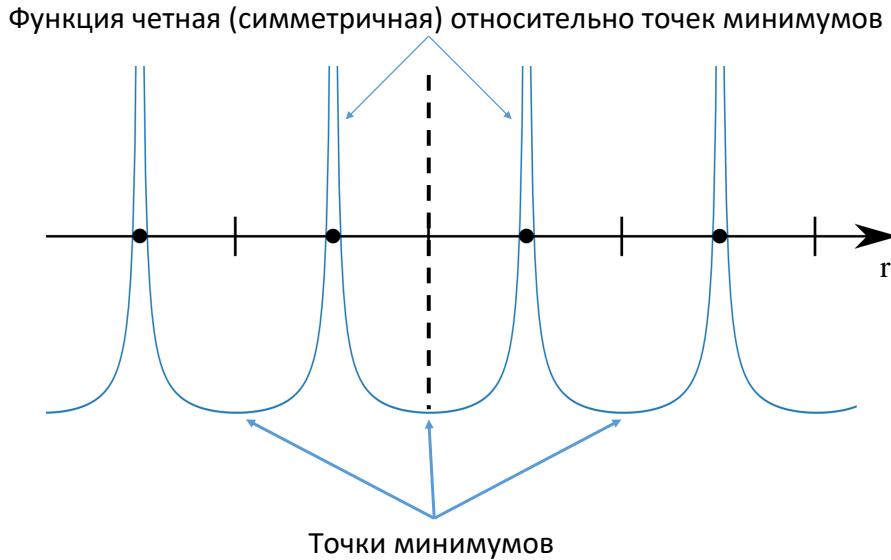


Рис. 1.1. Качественное поведение потенциала Эвальда вдоль направления [100]. Черные точки иллюстрируют положения заряженной частицы и ее изображений; вертикальные линии представляют края элементарной ячейки. Сплошная линия — потенциальная энергия. Она имеет максимум в позициях ионов и минимум между ионами на краю ячейки.

пробной частицы будем варьировать и отображать качественное поведение потенциальной энергии взаимодействия с другими частицами. Так, сплошная линия на рис. 1.1 показывает потенциальную энергию взаимодействия между некоторым пробным единичным зарядом в позиции r и системой частиц, расположенных в центрах периодически повторяющихся ячеек (черные точки на рис. 1.1).

Во-первых, энергия взаимодействия должна быть бесконечной, если положение пробного заряда идентично расположению одного из ионов. Это объясняется тем, что в этом случае в энергию взаимодействия вносит вклад бесконечное взаимодействие с частицей, находящейся в положении пробной. При изменении положения вправо (или влево) от заряженной частицы потенциальная энергия уменьшается практически по кулоновскому закону.

Во-вторых, энергия должна быть минимальной, когда пробный заряд равноудален от двух ионов, то есть находится на краю ячейки. В этом положении пробный заряд также равноудален от всех зарядов. Помимо этого, картина зарядов слева и справа от пробной частицы, находящейся на границе ячейки, плотностью идентична; а значит эта точка является точкой симметрии. Эти соображения показывают причины, по которым потенциал взаимодействия обладает характеристиками 1–3, которые были обозначены выше.

Эти свойства приводят к одному очень важному свойству поведения потенциальной энергии, а точнее потенциалу, создаваемому в некоторой точке. Для иллюстрации рассмотрим потенциал, создаваемый всеми остальными частицами в точке нахождения некоторой частицы i :

$$u(\mathbf{r}_i) = \frac{\xi}{L} q_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_j v(\mathbf{r}_{ij}), \quad U_{\text{TCP}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i u(\mathbf{r}_i). \quad (1.84)$$

На формулу (1.84) можно смотреть как на взаимодействие N частиц с некоторым парным потенциалом $v(\mathbf{r}_{ij})$. Следующие рассуждения производятся именно с этой точки зрения.

Для иллюстрации поведения функции $U_{\text{TCP}}(\mathbf{R})$ рассмотрим самый простой случай, а именно систему из двух частиц с противоположным знаком ($q_1 = -q_2 = -q < 0$). Тогда получаем:

$$u(\mathbf{r}_1) = -\frac{\xi}{L}q + qv(\mathbf{r}_{12}). \quad (1.85)$$

Поместим частицу \mathbf{r}_2 в начало ячейки, то есть $\mathbf{r}_2 = \mathbf{0}$ и для простоты опустим индекс «1». Таким образом, получаем функцию $u(x, y, z)$, описывающую взаимодействие двух частиц. На рис. 1.2 изображена эта функция при $z = 0$.

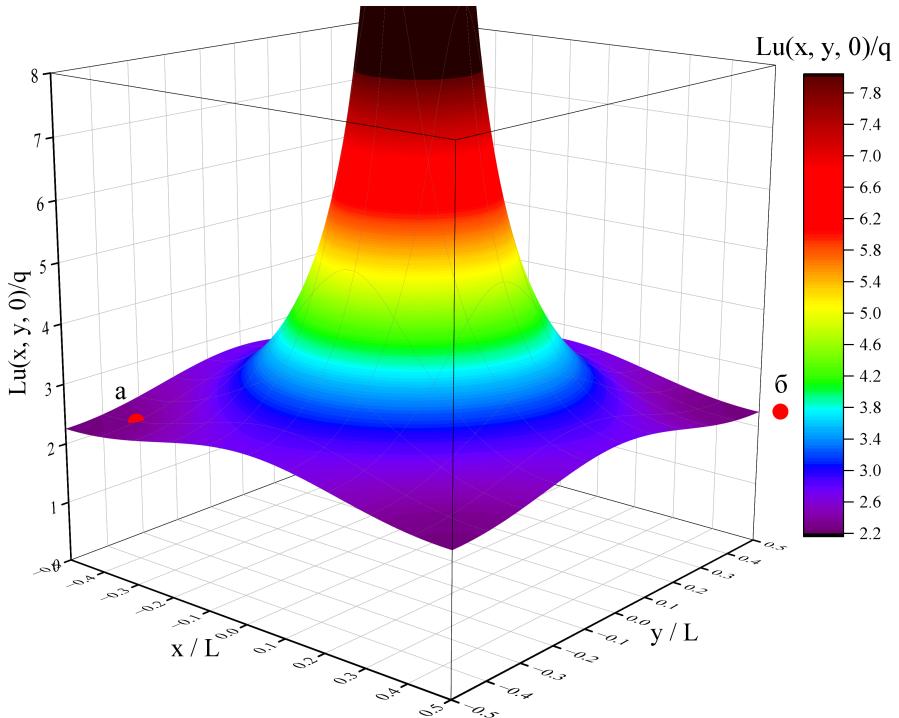


Рис. 1.2. Представление парного потенциала Эвальда. i -ая частица помещена в центр куба. Если частица «а» находится внутри куба, она вносит вклад в $u(\mathbf{r}_i)$. Если частица «б» находится вне куба, ее вклад равен нулю. Таким образом, $v(\mathbf{r})$ можно считать равным нулю, если \mathbf{r} находится вне куба. Следовательно, потенциал Эвальда можно рассматривать как короткодействующий.

С точностью до постоянного слагаемого и знака, функция $u(x, y, z)$ отражает вклад парного взаимодействия частицы, находящейся в начале отсчета, и других частиц. На рис. 1.2 изображены две частицы под символами «а» и «б». Частица «а» находится внутри куба $L \times L \times L$ с центром в начале координат, а частица «б» формально находится вне этого куба (этим частицам также можно сопоставить их изображения — здесь они не показаны). Процедура Эвальда устроена таким образом, что все частицы, которые попали в куб, изображенный на рис. 1.2, вносят вклад во взаимодействие с частицей в центре куба, а частицы вне этого куба — нет. Так, например, взаимодействие с частицей «а» вносит вклад в полную потенциальную энергию, тогда как взаимодействие с частицей «б» не вносит.

Таким образом, можно говорить о том, что потенциал Эвальда обладает некоторой конечной дальностью взаимодействия или «радиусом»² взаимодействия. Этот «радиус» ограничен поверхностью куба размерами $L \times L \times L$ и объемом $V = L^3$. Таким образом, парный потенциал Эвальда является *короткодействующим*; расстояние, на котором частицы взаимодействуют, зависит от направления, а набор граничных точек, за которыми взаимодействие не учитывается, представляет собой поверхность куба. Эта поверхность является экстремумом потенциала, на которой достигаются минимальные значения потенциала (см. также раздел IIА в [38]). Тем не менее, необходимо отметить отличие потенциала Эвальда от других короткодействующих потенциалов: «радиус» взаимодействия не является постоянным, а увеличивается с увеличением объема ячейки (или числа частиц).

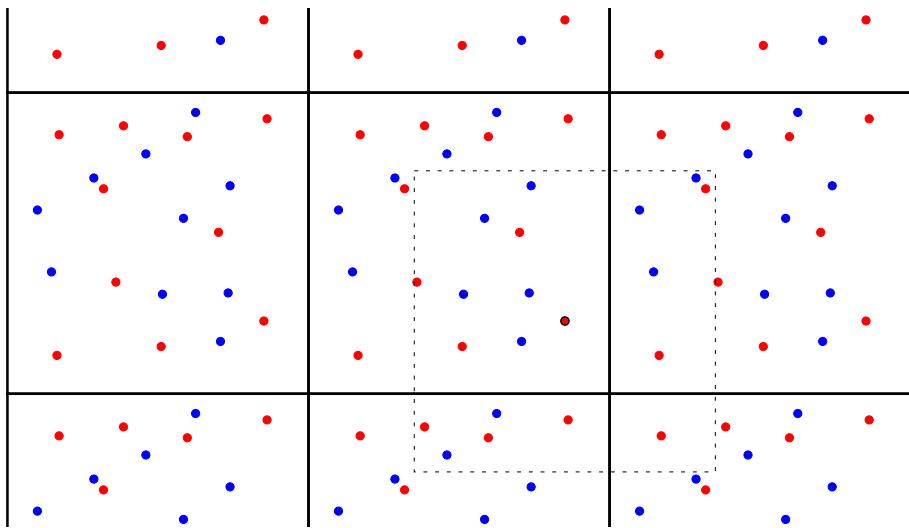


Рис. 1.3. Иллюстрация правила БИ на двумерной системе с ПГУ. Выбранная частица, для которой производятся рассуждения, расположена в правом нижнем углу основной ячейки, а также обведена черным цветом. Правило БИ говорит о том, что для расчета энергии взаимодействия этой частицы с остальными N частицами можно либо просуммировать все ее взаимодействия с частицами в основной ячейке, либо провести куб (квадрат в двумерном случае, показан пунктиром) с центром в этой частице (аналогично рис. 1.2) и просуммировать взаимодействия со всеми частицами, которые попали в этот куб (квадрат) — результат не зависит от способа суммирования.

Рассмотрим теперь выражение (1.84) для нескольких частиц (см. рис. 1.3, где i -ая частица выделена красным цветом с черной границей). Для расчета потенциала $u(\mathbf{r}_i)$ можно напрямую рассчитать величину $u(\mathbf{r}_i)$, суммируя по взаимодействиям i -ой частицы и остальных в основной ячейке. В результате получится некоторое значение $u(\mathbf{r}_i)$. Но рассмотрим теперь иной способ расчета потенциала. С центром в i -ой частице изобразим куб размерами $L \times L \times L$ (см. пунктирный квадрат на рис. 1.3). В этом кубе находится N частиц. Рассчитаем теперь взаимодействия (с потенциалом Эвальда $v(\mathbf{r})$) между i -ой частицей в центре куба и остальными частицами, которые

² Конечно же, термин *радиус взаимодействия* вводится для сферически симметричных потенциалов. В случае кубической ячейки и анизотропного потенциала Эвальда этот термин взят в кавычки.

находятся в этом кубе, добавив также постоянное слагаемое $\frac{\xi}{L}q_i$. В силу того, что потенциал $v(\mathbf{r})$ является периодической функцией, получаем точно такое же значение $u(\mathbf{r}_i)$, как в предыдущем методе суммирования взаимодействий [39].

Таким образом, в периодической системе для расчета взаимодействия некоторой частицы со всеми остальными можно рассчитывать взаимодействия с ближайшими частицами, которые находятся в зоне действия потенциала (кубическая поверхность в случае потенциала Эвальда). Такой способ суммирования взаимодействий называется *правилом ближайшего изображения* (сокращенно *правило БИ*; minimum image convention [39] или дословно *соглашение о минимальном изображении*). Это правило бывает особенно полезным при работе с периодическими системами и потенциалами, имеющими конечный радиус действия, но не являющимися периодичными. В дальнейшем зачастую под суммой $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N$ или под $\sum_{i \neq j}$ понимается сумма именно в смысле правила БИ.

Отдельно отметим крайне полезное для вычисления производных по объему свойство однородности потенциала Эвальда, а также потенциальной энергии (1.78). Для начала подчеркнем, что потенциал Эвальда (1.79) зависит от объема ячейки. Это значит, что если при фиксированных координатах $\mathbf{x} = \mathbf{r}/L$ увеличить L в некоторое число раз, то потенциал $v(\mathbf{r})$ уменьшится в это число раз; то есть $Lv(\mathbf{r})$ есть функция отношения \mathbf{r}/L и не меняется при изменении объема, и $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}; L)$. Вследствие этого, полная потенциальная энергия (1.78) тоже является явной функцией объема (или длины ячейки L), $U^E(\mathbf{r}) = U^E(\mathbf{r}; L)$. Тогда потенциал Эвальда, а также потенциальная энергия являются однородной функцией всех переменных, то есть координат и длины ячейки:

$$v(\gamma\mathbf{r}; \gamma L) = \frac{1}{\gamma}v(\mathbf{r}; L), \quad U^E(\gamma\mathbf{r}_1, \dots, \gamma\mathbf{r}_N; \gamma L) = \frac{1}{\gamma}U^E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; L). \quad (1.86)$$

Обратим внимание, что потенциал Эвальда не является однородным только по координатам частиц, как это выполняется, например, для кулоновского потенциала. Обычно эта явная зависимость потенциала Эвальда, а также потенциальной энергии от L не будет указываться, за исключением вычисления производных по объему (см. раздел 1.3.4).

1.1.6. Потенциальная энергия однокомпонентной плазмы без учета дальнодействия

Как уже говорилось, использование ПГУ позволяет ослабить влияние граничных эффектов и рассматривать термодинамические свойства вещества вдали от границ. Тем не менее, формально не обязательно в выражении потенциальной энергии (1.9) производить суммирование по всевозможным соседним ячейкам. Например, можно рассмотреть обычное выражение для потенциальной

энергии N точечных заряженных частиц:

$$U_{\text{TCP}}^C(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{D}(\mathbf{r}_i) \\ j \neq i}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1.87)$$

а суммирование по всем взаимодействиям воспринимать в смысле правила о ближайшем изображении. В таком случае, получаем систему с ПГУ, но без учета кулоновского дальнодействия. Таким образом, в таком подходе необходимо обрезать кулоновское взаимодействие на некотором расстоянии (или учитывать взаимодействие i -ой частицы только с частицами внутри некоторой области $\mathcal{D}(\mathbf{r}_i)$ вокруг i -ой). Таким образом, сравнивая выражение с потенциалом Эвальда и с усеченным кулоновским потенциалом, можно исследовать влияние учета дальнодействия, например, на сходимость термодинамических функций к термодинамическому пределу (то есть по числу частиц).

Формула (1.87) для энергии ДКП с кулоновским взаимодействием легко записывается. Однако в случае ОКП в литературе, видимо, не существует рассмотрения ее потенциальной энергии с усеченным кулоновским взаимодействием при наличии ПГУ. Далее эта формула будет получена, а ее вывод был представлен автором данной работы в статье [4].

Снова рассмотрим кубическую ячейку объемом $V = L^3$, содержащую N положительно заряженных частиц и однородный нейтрализующий фон, обеспечивающий электронейтральность системы (см. рис. 1.4). На ячейку наложены ПГУ, из-за чего помимо частиц в основной ячейке присутствует бесконечное число изображений этих частиц за пределами основной ячейки.

Для расчета потенциала $u(\mathbf{r})$ в заданной точке \mathbf{r} используется правило БИ. Для вычисления потенциала $u(\mathbf{r})$ вокруг точки \mathbf{r} строится куб (или шар) объемом V , центр которого совпадает с \mathbf{r} (как показано на рис. 1.4). Таким образом, потенциал в точке формируют только взаимодействия с частицами внутри этой области (куба $\mathcal{C}(\mathbf{r})$ или шара $\mathcal{S}(\mathbf{r})$). Заметим, что общее число частиц в шаре $N_s(\mathbf{r})$ может отличаться от N . Количество частиц в шаре с центром в точке \mathbf{r}_i обозначается как $N_{s,i} = N_s(\mathbf{r}_i)$. Для удобства далее приводятся формулы для кубической области, которые затем отдельно корректируются для шара с учетом разницы между $N_{s,i}$ и N , а также формы фона.

Плотность заряда в точке \mathbf{r} складывается из плотности точечных ионов и однородного отрицательно заряженного фона:

$$w(\mathbf{r}) = (Ze) \left[\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \frac{N}{L^3} \right], \quad \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r}')} w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad \forall \mathbf{r}' \in V. \quad (1.88)$$

Здесь $Z > 0$ — зарядовое число, $\mathcal{C}(\mathbf{r}')$ — кубическая область с центром в точке \mathbf{r}' внутри основной ячейки, а $e > 0$ — заряд электрона.

Для определения потенциала в точке \mathbf{r} , где $\mathbf{r} \in \mathcal{C}(\mathbf{0})$ (то есть \mathbf{r} находится в основной ячейке), решается уравнение Пуассона. В данном контексте учитывается только взаимодействие с части-

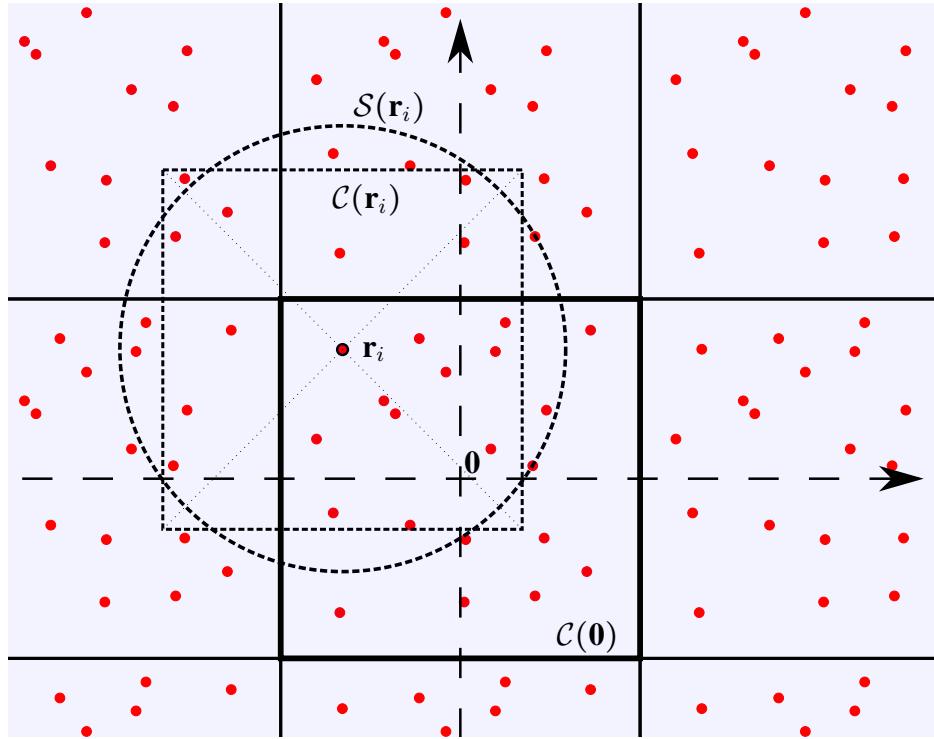


Рис. 1.4. Иллюстрация процедуры расчета потенциала $u(\mathbf{r}_i)$ в точке \mathbf{r}_i . В данном случае \mathbf{r}_i представляет собой положение иона в верхнем левом углу основной ячейки, а $\mathbf{0}$ обозначает начало координат. Для вычисления потенциала сначала определяется кубическая $\mathcal{C}(\mathbf{r}_i)$ (или шаровая $\mathcal{S}(\mathbf{r}_i)$) область, центрированная в точке \mathbf{r}_i . Объем этой области составляет $V = L^3$ ($V = 4\pi r_m^3/3$, где $r_m = (4\pi/3)^{-1/3}L$). Затем выполняется интегрирование по этой области (см. уравнение (1.89)). Учитываются все взаимодействия иона с другими частицами внутри области. Процедура интегрирования соответствует правилу БИ. Для упрощения иллюстрация приведена для двумерной системы. Границы основной ячейки выделены жирными линиями, а области интегрирования показаны пунктирными линиями.

цами в объеме V , ближайшими к точке \mathbf{r} (см. рис. 1.4), без суммирования по всем периодическим копиям других ячеек.

Решение уравнения Пуассона имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r})} \frac{w(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \sum_{i=1}^N \frac{Ze}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} - \frac{NZe}{L^3} \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r})} \frac{d(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \\ &= Ze \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} - \frac{NC}{L} \right) = Ze \sum_{i=1}^N \tilde{\phi}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|), \quad \tilde{\phi}(r) = 1/r - C/L. \quad (1.89) \end{aligned}$$

Константа C определяется геометрией области, по которой выполняется интегрирование. В случае кубической области:

$$C \rightarrow C_C = \frac{1}{L^2} \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r})} \frac{d(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{1}{L^2} \int_{\mathcal{C}} \frac{d\mathbf{b}}{b} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d\tilde{b}_x \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d\tilde{b}_y \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d\tilde{b}_z \frac{1}{\sqrt{\tilde{b}_x^2 + \tilde{b}_y^2 + \tilde{b}_z^2}} = \ln(26 + 15\sqrt{3}) - \frac{\pi}{2} \approx 2.38, \quad (1.90)$$

где $\mathcal{C} = \mathcal{C}(\mathbf{0})$ — основная ячейка (см. рис. 1.4). В случае шара:

$$C \rightarrow C_S = \frac{1}{L^2} \int_{\mathcal{S}(\mathbf{r})} \frac{d(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{1}{L^2} \int_{\mathcal{S}} \frac{d\mathbf{b}}{b} = \frac{4\pi}{L^2} \int_0^{r_m} b db = \frac{2\pi r_m^2}{L^2} = 2\pi(3/(4\pi))^{2/3} \approx 2.42. \quad (1.91)$$

Здесь было введено обозначение $\mathbf{b} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$, что соответствует смещению к центру куба (или шара) \mathbf{r} . Также введены обозначения $\tilde{b}_\alpha = b_\alpha/L$, где $\alpha = \{x, y, z\}$, а $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ обозначает шар с центром в точке \mathbf{r} , $\mathcal{S} = \mathcal{S}(\mathbf{0})$. Следовательно, интегрирование выполняется по кубу (или шару) с центром в точке $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$. Данный расчет соответствует правилу БИ, поэтому вклад фона остается постоянным и не зависит от \mathbf{r} . Стоит отметить, что в конечноразмерных системах это не так [21; 40].

В силу электронейтральности, выраженной уравнением (1.88), среднее значение потенциала взаимодействия $\tilde{\phi}(r)$ равно нулю:

$$\int_{\mathcal{C}, \mathcal{S}} \tilde{\phi}(r) d\mathbf{r} = \int_{\mathcal{C}, \mathcal{S}} \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} - C_{\mathcal{C}, \mathcal{S}} L^2 = 0. \quad (1.92)$$

Полная потенциальная энергия вычисляется путем интегрирования произведения плотности заряда (1.88) и потенциала, полученного из уравнения Пуассона (1.89), за вычетом энергии самовзаимодействия ($\int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| d\mathbf{r} = 1/r_{jj}$):

$$\begin{aligned} U_{\text{OCP}}^{\text{C}}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2} \int w(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{j=1}^N \int \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r} = \\ &= \frac{(Ze)^2}{2} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} - \frac{NC}{L} \sum_{i=1}^N \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} - \frac{N}{L^3} \sum_{i=1}^N \int \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{N^2 C}{L^4} \int d\mathbf{r} \right]. \end{aligned} \quad (1.93)$$

При вычислении интегралов в (1.93) используется правило БИ. Первое слагаемое описывает взаимодействие зарядов и включает сумму всех парных взаимодействий. Каждая i -ая частица взаимодействует только с ближайшими частицами или их изображениями. Таким образом, первое слагаемое преобразуется следующим образом:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r}_i)} \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.94)$$

Под суммой $\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N$ необходимо понимать суммирование в смысле правила БИ, то есть более формально $\sum_{\substack{j \in \mathcal{C}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}}$ в случае кубической области.

Второе и третье слагаемые в (1.93) описывают взаимодействие точечных зарядов с фоном. Каждая i -ая частица окружена отрицательным фоновым зарядом в форме куба (или шара), центрированного на этой частице. Таким образом, получаем:

$$\sum_{i=1}^N \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \rightarrow \sum_{i=1}^N \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r}_i)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = N, \quad (1.95)$$

и

$$\sum_{i=1}^N \int \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \rightarrow \sum_{i=1}^N \int_{\mathcal{C}(\mathbf{r}_i)} \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = \sum_{i=1}^N \int_{\mathcal{C}} \frac{d\mathbf{b}}{|\mathbf{b}|} = L^2 NC. \quad (1.96)$$

Последнее слагаемое в (1.93) описывает взаимодействие фона с фоном и не зависит от положения зарядов.

жения области:

$$\int d\mathbf{r} = L^3. \quad (1.97)$$

В итоге потенциальная энергия ОКП с усеченным кулоновским потенциалом имеет следующий вид ($r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$):

$$U_{\text{OCP}}^C(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{(Ze)^2 N^2}{2L} C = \frac{1}{2} (Ze)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \tilde{\phi}(r_{ij}) - (Ze)^2 \frac{N}{2L} C. \quad (1.98)$$

Отметим, что полная энергия взаимодействия частиц с фоном $-(Ze)^2 N^2 C/L$ по модулю в два раза больше, чем энергия взаимодействия фона с собой $(Ze)^2 N^2 C/(2L)$. Это соотношение зачастую возникает при рассмотрении ОКП, в том числе в случае вырожденных систем [41].

При вычислении потенциала в заданной точке \mathbf{r}_i рассматривается суммирование по частицам в шаре или кубе. В последнем случае следует использовать уравнение (1.98) с константой $C \rightarrow C_C$. При суммировании по шару i -ая частица имеет $N_{s,i} - 1$ соседей в объеме $4\pi r_m^3/3$. Следовательно, верхний предел суммирования по j равен $N_{s,i}$ ($\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \rightarrow \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} = \sum_{i \neq j}^{N_{s,i}}$; см. уравнение (1.99)). Кроме того, в этом случае следует использовать константу $C \rightarrow C_S$.

В случае суммирования по частицам в шаре с центром в точке \mathbf{r}_i целесообразно сместить кулоновский потенциал так, чтобы его значение на границе шара было равно нулю:

$$U_{\text{OCP}}^{C,S}(\mathbf{R}) = \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \left[\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_m} \right] + \frac{(Ze)^2 N(N-1)}{2r_m} - \frac{(Ze)^2 N^2}{2L} C_S. \quad (1.99)$$

Здесь $N_{s,i}$ обозначает количество частиц в шаре с центром в точке \mathbf{r}_i . Заметим, что при смещении потенциала выполняется следующая замена:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \frac{1}{r_m} = \frac{N(N_s - 1)}{r_m} \rightarrow \frac{N(N-1)}{r_m}, \quad N_s = \left(\sum_{i=1}^N N_{s,i} \right) / N, \quad (1.100)$$

где $N_s - 1$ — среднее число соседей. Если раскрыть скобки в уравнении (1.99), то получим:

$$U_{\text{OCP}}^{C,S}(\mathbf{R}) = \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{(Ze)^2 N^2}{2L} C_S + \frac{(Ze)^2 N(N - N_s)}{2r_m}. \quad (1.101)$$

В результате получаем незначительную модификацию формулы (1.98) (в ходе моделирования $N_{s,i}$ обычно близко к N , особенно для сильно неупорядоченной плазмы ($\Gamma \ll 1$), $N - N_{s,i} \approx 0$; см. рис. 4.1). Этот вклад помогает стабилизировать флюктуации суммы $\sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} 1/r_{ij}$, связанные с разницей между количеством частиц в сфере и количеством частиц в кубической ячейке (см. раздел 4.6.1).

Таким образом, было получено выражение для энергии ОКП с усеченным кулоновским потенциалом при суммировании по частицам в шаре или кубе. Это дает возможность оценить влияние дальнодействующих эффектов, включенных в потенциал Эвальда, на сходимость энергии по числу

частиц путем сравнения результатов, полученных с помощью потенциала Эвальда и кулоновского потенциала (см. раздел 4.3.1).

1.2. Усредненный по углам потенциал Эвальда

В предыдущем разделе 1.1.5 была выписана потенциальная энергия (1.78) для одно- и двухкомпонентной кулоновской системы фиксированных положений зарядов через потенциал Эвальда (1.79). Этот потенциал является короткодействующим и учитывает взаимодействие частиц основной ячейки со всеми периодическими образами. Таким образом, этот потенциал можно использовать в моделировании кулоновских систем с периодическими граничными условиями.

Тем не менее, можно заметить, что потенциал Эвальда $v(\mathbf{r})$ является анизотропным. Это значит, что этот потенциал зависит не только от расстояния между частицами, но также и от направления вектора относительно ячейки. Это в том числе проявляется в том, что потенциал Эвальда имеет «радиус» действия, который зависит от направления (см. рис. 1.2). Однако изначально рассматривается система частиц, взаимодействующих с кулоновским потенциалом, который зависит только от расстояния между частицами. Появление зависимости от угла возникает из-за того, что система помещена в кубическую ячейку, которая периодически повторяется в пространстве.

Зачастую основной интерес представляют изотропные системы, такие как плазма, ионные растворы, жидкости и т.д. Анизотропия потенциала взаимодействия в этих случаях порождает большой объем ненужных вычислений. Отсюда возникает идея усреднить потенциал Эвальда по всем направлениям и получить функцию, которая зависит только от расстояния между частицами, но включает в себя взаимодействия с периодическими образами.

Именно такая логика была изложена в работе Е. Якуба и К. Ронки [42] в 2003 году. Ими был представлен усредненный по углам потенциал Эвальда (УУПЭ) и соответствующее выражение для потенциальной энергии в случае двухкомпонентной системы. Впоследствии эти авторы получили аналогичные результаты для однокомпонентной плазмы [43; 44]. Для вывода УУПЭ необходимо рассмотреть анизотропную часть потенциала Эвальда и усреднить ее по всем направлениям. Впоследствии необходимо разложить полученный потенциал в ряд Тейлора. Оказывается, что все коэффициенты этого разложения, кроме первых двух, равны нулю. Самое главное достоинство такого подхода состоит в простоте УУПЭ: он является произведением кулоновского потенциала и полинома третьей степени. Так, если оригинальный потенциал Эвальда имеет достаточно сложную форму и выражен в виде ряда, то УУПЭ имеет явную простую аналитическую форму.

Необходимо также прокомментировать содержание работ Е. Якуба и К. Ронки [42; 43] касающиеся вывода УУПЭ. Так, в работе [42] после усреднения и разложения потенциала в ряд Тейлора не

приводится формула для коэффициентов разложения, и, что более критично, никаким образом не обосновывается их равенство нулю. Как будет показано дальше, равенство нулю коэффициентов разложения в формуле (5) в [42] достигается только в пределе $\delta \rightarrow \infty$. В работе по ОКП [43] явного вывода УУПЭ и потенциальной энергии не производится; более того, основная формула (8) в [43], в которой приводится потенциальная энергия ОКП, неверна, а попытки использовать ее в моделировании приводят к расходящимся с ростом числа частиц результатам. Поэтому существовала необходимость в детальном и аккуратном выводе УУПЭ в случае ОКП и ДКП, а также соответствующих выражений для потенциальной энергии.

Помимо этого, идея усреднения потенциала Эвальда по направлениям в работе 2003 года [42] не нова; этот потенциал можно найти в более ранних работах по ОКП [38] (см. формулу [38, (2.11)]). Более того, аналогичный подход описан в рукописном отчете 1983 года [45], написанном на французском языке. Этот отчет содержит ссылку на недоступный для просмотра технический отчет 1969 года [46], где, как утверждается в [45], Д. Париж предложил методику усреднения потенциала Эвальда. В отчете [46] (цитата по [45]) «Д. Париж ... получает сферическую часть потенциала, аналитически вычисляя сферическое среднее для каждого слагаемого суммы Эвальда. Затем он проводит численное суммирование и табулирует потенциал на сетке точек r для интерполяции в программе Монте–Карло». Таким образом, судя по доступным источникам, идея усреднения потенциала Эвальда по направлениям впервые была высказана в 1969 году в отчете [46]. Однако первый опубликованный вариант УУПЭ для ОКП появился в 1983 году в отчете [45]; более того, в этом отчете вывод УУПЭ произведен в более общем виде (для экранированного кулоновского потенциала), что, как оказалось, сделать гораздо проще с математической точки зрения. Поэтому не совсем верно называть подход усреднения потенциала Эвальда по направлениям подходом или потенциалом Якуба и Ронки, как можно найти в некоторых источниках [41; 47], в том числе в публикациях автора данной работы [1; 2].

Также в литературе можно найти термин «потенциал Вигнера» [48; 49] для системы типа ОКП. Этот потенциал имеет вид УУПЭ плюс ряд по сферическим гармоникам, причем коэффициенты гармоник подбираются таким образом, чтобы удовлетворить ПГУ (см. [48, уравнение (3.2)] и [50]). Квадратичная часть этого потенциала возникает при решении уравнения Пуассона с равномерной плотностью заряда. Таким образом, в квадратичной части УУПЭ учитывается электронейтральность системы, притом даже в случае двухкомпонентной системы.

Следует также отметить совпадение УУПЭ с потенциалами в других моделях. Например, в модели ионной сферы (см. рис. 5 и раздел II.B.2 в [51]), а также самосогласованного потенциала в модели Томаса–Ферми в пределе высоких температур [52]. Такое совпадение обусловлено постановкой этих задач: точечная частица, окруженная однородным компенсирующим зарядом. Далее

будет показано (1.191), что УУПЭ порождает именно такую плотность заряда.

Выпишем результат, который получается в результате процедуры усреднения потенциала Эвальда по углам:

$$U^a(\mathbf{R}) = U_0^a + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \tilde{\varphi}(r_{ij}), \quad (1.102)$$

где

$$\tilde{\varphi}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} \left[1 + \frac{1}{2} (r/r_m) ((r/r_m)^2 - 3) \right], & r \leq r_m \\ 0, & r > r_m. \end{cases} \quad (1.103)$$

— сдвинутый УУПЭ, а постоянные слагаемые различны в случае двухкомпонентной:

$$U_0^a \rightarrow U_{0,\text{TCP}}^a = -\frac{3}{4r_m} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (1.104)$$

и однокомпонентной системы

$$U_0^a \rightarrow U_{0,\text{OCP}}^a = -\frac{3(Ze)^2}{20r_m} N(N+5). \quad (1.105)$$

Можно также записать выражения для постоянных Маделунга в случае ОКП:

$$M_{\text{OCP}}^a = \frac{r_a}{2r_m} \left[-\frac{3}{10}(N+5) + \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} r_m \tilde{\varphi}(r_{ij}) \right] \quad (1.106)$$

и в случае ДКП:

$$M_{\text{TCP}}^a = \frac{r_0}{r_m} \left[-\frac{3}{2} z_i + \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} z_j r_m \tilde{\varphi}(r_{ij}) \right]. \quad (1.107)$$

Напомним, что $r_m = (4\pi/3)^{-1/3} L$.

Несмотря на то, что фактически ОКП и ДКП имеют одну и ту же формулу (1.78) для расчета потенциальной энергии (с точностью до постоянного слагаемого), исторически вывод УУПЭ в этих случаях был проделан различными путями: сначала в пределе $\delta \rightarrow \infty$ в работе [1], а далее в случае $\delta = \sqrt{\pi}$ в работе [2]. Рассмотрим теперь процедуру вывода УУПЭ в случае ДКП, представленную в [1].

1.2.1. Вывод УУПЭ в случае двухкомпонентной плазмы

Для начала рассмотрим уравнение (1.78) при $\delta \gg 1$. В этом случае всеми слагаемыми порядка $\text{erfc}(\delta n)/n$ можно пренебречь, так как $\lim_{\delta \rightarrow \infty} \text{erfc}(\delta n)/n = 0$ для любого $n > 0$ (например, $\text{erfc}(5) \approx 10^{-12}$). Тогда получаем следующее модифицированное выражение для потенциальной энергии ДКП:

$$U_{\text{TCP}}^{\text{E}_{\delta \gg 1}}(\mathbf{R}) = \frac{\xi_{\delta \gg 1}}{2L} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v_{\delta \gg 1}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1.108)$$

где

$$\xi_{\delta \gg 1} = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}, \quad (1.109)$$

$$v_{\delta \gg 1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\delta r/L)}{r/L} + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L) \right]. \quad (1.110)$$

Определим усредненный по углам потенциал Эвальда следующим образом:

$$v_{\delta \gg 1}^a(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} v_{\delta \gg 1}(\mathbf{r}) d\psi. \quad (1.111)$$

Единственным фактором, требующим усреднения, является косинус ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = nr \cos \theta$):

$$\frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} \cos(2\pi nr \cos \theta/L) d\psi = \frac{L/r}{2\pi n} \sin(2\pi nr/L). \quad (1.112)$$

Таким образом, получаем усредненный по углам парный потенциал $v_{\delta \gg 1}^a(r)$:

$$v_{\delta \gg 1}^a(r) = \frac{1}{r} \left[\operatorname{erfc}(\delta r/L) + \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \exp(-\pi^2 n^2 / \delta^2) n^{-3} \sin(2\pi nr/L) \right]. \quad (1.113)$$

Разложим его в сходящийся ряд по r , разложив $\operatorname{erfc}(\delta r/L)$ и $\sin(2\pi nr/L)$ в ряд Тейлора:

$$v_{\delta \gg 1}^a(r) = \frac{1}{r} \left(1 + \sum_{k=1}^{+\infty} C_k r^{2k+1} \right), \quad (1.114)$$

с коэффициентами

$$C_k = \frac{2(-1)^k}{(2k+1)L^{2k+1}} \left[\frac{(2\pi)^{2k-1}}{(2k)!} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} f_k(\mathbf{n}) - \frac{\delta^{2k+1}}{\sqrt{\pi} k!} \right]. \quad (1.115)$$

Этот ряд сходится для любого действительного r , так как ряды Тейлора для $\operatorname{erfc}(w)$ и $\sin(w)$ сходятся для любого действительного аргумента w . Здесь введено обозначение

$$f_k(\mathbf{n}) = f_k(n) = \exp(-\pi^2 n^2 / \delta^2) n^{2(k-1)}. \quad (1.116)$$

Легко найти C_0 :

$$C_0 = \frac{1}{L} \left[\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \exp(-\pi^2 n^2 / \delta^2) n^{-2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}} \right] = \xi_{\delta \gg 1} / L = \lim_{r \rightarrow 0} \left(v_{\delta \gg 1}(\mathbf{r}) - \frac{1}{r} \right). \quad (1.117)$$

Заметим, что коэффициент C_0 тоже зависит от парного потенциала взаимодействия. Для вычисления C_k при $k \geq 1$ необходимо суммировать бесконечный ряд по \mathbf{n} . Дальнейшие вычисления проводятся для $k \geq 1$.

Для удобства включим слагаемое с $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ в сумму уравнения (1.115). Поскольку $f_k(\mathbf{0}) = \delta_{1,k}$:

$$\sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} f_k(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) - \delta_{1,k}. \quad (1.118)$$

Здесь $\delta_{i,j}$ — символ Кронекера. Теперь уравнение (1.115) преобразуется в следующее выражение:

$$C_k = \frac{2(-1)^k}{(2k+1)L^{2k+1}} \left[\frac{(2\pi)^{2k-1}}{(2k)!} \sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) - \frac{\delta^{2k+1}}{\sqrt{\pi} k!} \right] + \frac{2\pi}{3L^3} \delta_{1,k} \quad (1.119)$$

для $k \geq 1$. Таким образом, необходимо точно вычислить следующий ряд по всем целочисленным

векторам \mathbf{n} :

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}), \quad k \geq 1. \quad (1.120)$$

Ниже такой ряд будет вычислен для любого $\delta > 0$. В работе [42] утверждается, что $C_k = 0$ для $k \geq 2$. Ниже будет показано, что это верно только в пределе $\delta \rightarrow \infty$.

Для суммирования ряда удобнее всего воспользоваться сумматорной формулой Пуассона [36] (см. также [53, Теорема 6.11]):

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{q}} F_k(\mathbf{q}), \quad (1.121)$$

где

$$F_k(\mathbf{q}) = \int e^{-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) d\mathbf{n} = \frac{2\delta^{2k+1}}{\pi^{2k}} \Gamma(k + 1/2) e^{-\delta^2 q^2} M(1 - k, 3/2, \delta^2 q^2) \quad (1.122)$$

— преобразование Фурье функции $f_k(\mathbf{n})$. Суммирование теперь выполняется по целочисленному вектору $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z) \in \mathbb{Z}^3$. $M(a, b, x)$ — это гипергеометрическая функция Куммера (Похгаммера), определенная рядом:

$$M(a, b, x) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{a^{(s)}}{b^{(s)} s!} x^s, \quad (1.123)$$

где $a^{(s)}$ обозначает возрастающий факториал:

$$a^{(0)} = 1, \quad a^{(s)} = a(a+1)(a+2)\cdots(a+s-1). \quad (1.124)$$

Согласно определению (1.123):

$$M(1 - k, 3/2, x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(1 - k)^{(s)}}{(3/2)^{(s)} s!} x^s. \quad (1.125)$$

Поскольку $(1 - k)^{(k)} = 0$, $(1 - k)^{(k+1)} = 0$ и так далее, ряд обрывается:

$$M(1 - k, 3/2, x) = \sum_{s=0}^{k-1} a_{s,k} x^s, \quad a_{s,k} = \frac{(1 - k)^{(s)}}{(3/2)^{(s)} s!}, \quad a_{0,k} = 1. \quad (1.126)$$

Подставляя (1.126) в (1.122), получаем ряд (1.120) в следующем виде:

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) = \frac{2\delta^{2k+1}}{\pi^{2k}} \Gamma(k + 1/2) \sum_{s=0}^{k-1} a_{s,k} \delta^{2s} \sum_{\mathbf{q}} e^{-\delta^2 q^2} q^{2s}. \quad (1.127)$$

Для выполнения суммирования по \mathbf{q} используем полиномиальную теорему:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}} q^{2s} e^{-\delta^2 q^2} &= \sum_{\mathbf{q}} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)^s e^{-\delta^2 q^2} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = s} \frac{s!}{\alpha_1! \alpha_2! \alpha_3!} q_x^{2\alpha_1} q_y^{2\alpha_2} q_z^{2\alpha_3} e^{-\delta^2 q_x^2} e^{-\delta^2 q_y^2} e^{-\delta^2 q_z^2} = \\ &= \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = s} \frac{s!}{\alpha_1! \alpha_2! \alpha_3!} \left(\sum_{q_x = -\infty}^{+\infty} q_x^{2\alpha_1} e^{-\delta^2 q_x^2} \right) \times \left(\sum_{q_y = -\infty}^{+\infty} q_y^{2\alpha_2} e^{-\delta^2 q_y^2} \right) \times \left(\sum_{q_z = -\infty}^{+\infty} q_z^{2\alpha_3} e^{-\delta^2 q_z^2} \right). \end{aligned} \quad (1.128)$$

Суммирование по $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \geq 0$ выполняется только при условии $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = s$. Каждая внутренняя сумма связана с θ -функцией Якоби с нулевым аргументом:

$$\sum_{q=-\infty}^{+\infty} q^{2\alpha} e^{-\delta^2 q^2} = (-1)^\alpha \left(\frac{1}{2\delta} \frac{\partial}{\partial \delta} \right)^\alpha \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}), \quad (1.129)$$

где $\vartheta_3(0, x)$ определена как:

$$\vartheta_3(0, x) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} x^{q^2} = 1 + 2 \sum_{q=1}^{+\infty} x^{q^2}, \quad |x| < 1. \quad (1.130)$$

Таким образом, подставляя (1.128) в (1.127), получаем окончательную формулу:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) &= \frac{2}{\pi^{2k}} \Gamma(k + 1/2) \delta^{2k+1} \sum_{s=0}^{k-1} a_{s,k} \delta^{2s} \frac{(-1)^s s!}{2^s} \times \\ &\times \sum_{\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3=s} \frac{1}{\alpha_1! \alpha_2! \alpha_3!} \left(\frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial \delta} \right)^{\alpha_1} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) \times \left(\frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial \delta} \right)^{\alpha_2} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) \times \left(\frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial \delta} \right)^{\alpha_3} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}). \end{aligned} \quad (1.131)$$

Таким образом, суммирование по неограниченному трехмерному аргументу преобразуется в конечную сумму.

Формула (1.131) была протестирована для $1 \leq k \leq 4$ с использованием Wolfram Mathematica [28]: численное суммирование $\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n})$ и символьическое вычисление правой части (1.131) для $0.8 \leq \delta \leq 3$ дают одинаковые результаты с точностью до машинной погрешности. Здесь ограничение $\delta \geq 0.8$ возникает из-за того, что Mathematica не может вычислить окончательный численный результат для малых δ . Хотя это не используется в данной работе, формула (1.131) может быть полезна для численных вычислений производных θ -функции Якоби $\vartheta_3(0, x)$.

Наиболее интересный с практической точки зрения результат получается в пределе $\delta \rightarrow \infty$. В пределе $\delta \rightarrow \infty$ θ -функция становится постоянной:

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \vartheta_3(0, e^{-\delta^2}) = \lim_{x \rightarrow 0} \vartheta_3(0, x) = 1. \quad (1.132)$$

Таким образом, в выражении (1.131) ненулевой вклад дают только производные нулевого порядка, а значит только слагаемое $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0 = s$ вносит вклад в (1.131). В результате для всех $k \geq 1$ получаем:

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) = \frac{2}{\pi^{2k}} \Gamma(k + 1/2) \delta^{2k+1}, \quad \delta \rightarrow \infty. \quad (1.133)$$

Этот асимптотический результат остается справедливым даже при сравнительно малых значениях δ (см. рис. 1.5). Отметим также, что этот результат получается формальной заменой суммирования в (1.133) интегрированием по всему пространству:

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) \rightarrow \int_0^{\infty} 4\pi n^2 f_k(n) dn = \frac{2}{\pi^{2k}} \Gamma(k + 1/2) \delta^{2k+1}. \quad (1.134)$$

Этот переход, конечно же, не является обоснованным. Однако обосновать его в пределе $\delta \rightarrow \infty$ можно с помощью сумматорной формулы Эйлера–Маклорена (см. приложение B [1]).

Используя связь $\Gamma(k + 1/2) = \frac{(2k)! \sqrt{\pi}}{2^{2k} k!}$, получаем все коэффициенты для $k \geq 1$:

$$C_k = \frac{2\pi}{3L^3} \delta_{1,k}, \quad \delta \rightarrow \infty. \quad (1.135)$$

Следует отметить, что данный ключевой результат был приведен в работе [42] без доказательства.

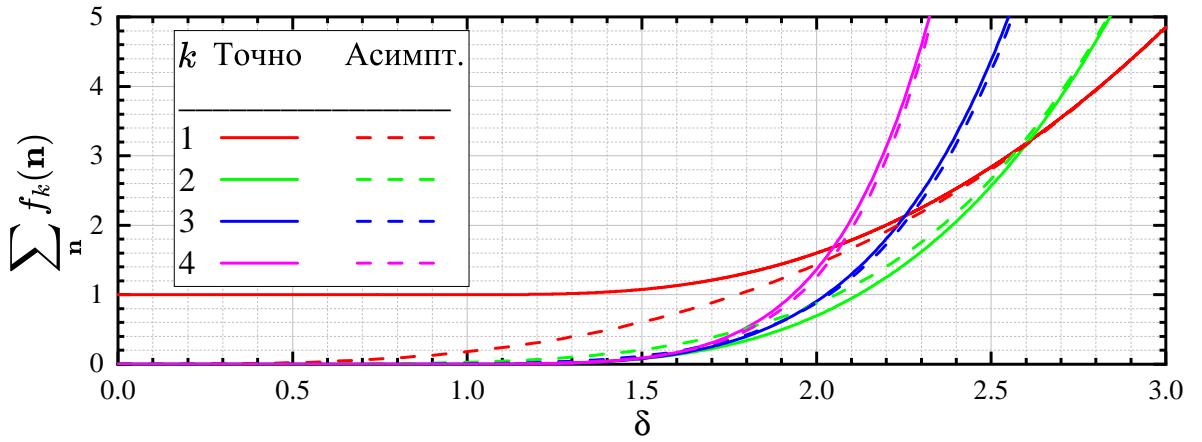


Рис. 1.5. Ряд (1.120) как функция δ для $1 \leq k \leq 4$. Сплошные линии представляют собой численное суммирование. Пунктирные линии — асимптотическое поведение при $\delta \rightarrow \infty$ (1.133).

Кроме того, в пределе $\delta \rightarrow 0$ выполняется соотношение (см. рис. 1.5):

$$\sum_{\mathbf{n}} f_k(\mathbf{n}) = \delta_{1,k}, \quad \delta \rightarrow 0, \quad (1.136)$$

которое было впервые получено автором данной работы в [1].

После усреднения парный потенциал (1.114) принимает следующую простую форму:

$$v_{\delta \gg 1}^a(r) = \frac{1 + C_0 r + C_1 r^3}{r}, \quad (1.137)$$

а полная потенциальная энергия системы U_{TCP}^E (1.108) заменяется следующим выражением U_{TCP}^a :

$$U_{\text{TCP}}^a(\mathbf{R}) = \frac{\tilde{C}_0}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} (1 + \tilde{C}_0 r_{ij} + C_1 r_{ij}^3). \quad (1.138)$$

Отметим, что суммирование теперь производится по шару объема V с центром в точке \mathbf{r}_i .

Потенциал взаимодействия изменился, а значит константа \tilde{C}_0 также должна измениться, так как она зависит от потенциала взаимодействия по определению. Ее значение будет определено в уравнении (1.145). Постоянный вклад в энергию (1.138) преобразуется следующим образом вместе со вторым слагаемым в потенциале взаимодействия:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \tilde{C}_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tilde{C}_0 r_{ij} = \frac{\tilde{C}_0}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j. \quad (1.139)$$

В итоге полная энергия системы принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} U_{\text{TCP}}^a(\mathbf{r}) &= \frac{\tilde{C}_0}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left(1 + \frac{2\pi}{3L^3} r_{ij}^3 \right) = \\ &= \frac{\tilde{C}_0}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \varphi(r_{ij}), \end{aligned} \quad (1.140)$$

где

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right)^3 \right] \quad (1.141)$$

— парный потенциал взаимодействия³. Здесь $r_m = (\frac{3}{4\pi})^{1/3}L$ — радиус сферы, объем которой эквивалентен объему L^3 ($\frac{4\pi}{3}r_m^3 = L^3$). Выражение (1.141) будем называть усредненным потенциалом или усредненным по углам потенциалом Эвальда (УУПЭ).

Суммирование производится в соответствии с правилом БИ. Это приводит к тому, что УУПЭ равен нулю за пределами сферы радиуса r_m . Таким образом, в точке $r = r_m$ потенциал испытывает скачок со значения $\varphi(r_m)$ до нуля. Чтобы избежать этого скачка, сдвигем потенциал таким образом, чтобы в точке $r = r_m$ он равнялся нулю:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j [\varphi(r_{ij}) - \varphi(r_m) + \varphi(r_m)] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \tilde{\varphi}(r_{ij}) + \frac{\varphi(r_m)}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j, \quad (1.142)$$

где потенциал $\tilde{\varphi}(r)$ определен в уравнении (1.103). Перепишем последний вклад в выражении (1.142) в следующей форме:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j (1 - \delta_{i,j}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j - \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.143)$$

Таким образом, получаем следующую формулу для энергии (см. уравнения (7) и (8) в [42]):

$$U_{\text{TCP}}^a(\mathbf{R}) = \frac{\tilde{C}_0 + \varphi(r_m)}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j - \sum_{i=1}^N \frac{3q_i^2}{4r_m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \tilde{\varphi}(r_{ij}). \quad (1.144)$$

Постоянная \tilde{C}_0 определяется потенциалом взаимодействия:

$$\tilde{C}_0 = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\tilde{\varphi}(r) - 1/r \right) = -\frac{3}{2r_m} = -\varphi(r_m) \quad (1.145)$$

где использовано $\varphi(r_m) = 3/(2r_m)$. Таким образом, первое слагаемое в (1.144) равно нулю, а энергия принимает вид:

$$U_{\text{TCP}}^a(\mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{3q_i^2}{4r_m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i)} q_i q_j \tilde{\varphi}(r_{ij}). \quad (1.146)$$

Радиус взаимодействия УУПЭ немного больше, чем половина длины ячейки [54], $r_m > L/2$. Это приводит к тому, что ион i взаимодействует не только с частицами в основной ячейке, но и с их изображениями (см. раздел III в [42]). Несмотря на это, обычные методы атомистического моделирования, например, использующие список соседей, остаются справедливыми, если рассматривать УУПЭ как потенциал с усечением в точке $r = r_m$. Таким образом, для расчета взаимодействий каждая частица в основной кубической ячейке окружается сферой радиуса r_m ; все взаимодействия центральной частицы с другими частицами и их изображениями внутри этой сферы суммируются (см. рис. 1.4). Подробности можно найти в разделе 3.1.2, а также разделе 3 и рис. 2 [54].

³ В случае УУПЭ индекс TCP у обозначения $\varphi(r)$ пропустим.

1.2.2. Вывод УУПЭ в случае однокомпонентной плазмы

Теперь произведем вывод УУПЭ для ОКП, аналогично работе [2] автора данной работы. Традиционно, в случае ОКП в качестве параметра δ используется значение $\delta = \sqrt{\pi}$ [39; 55; 56]. Помимо этого, часть постоянного вклада в (1.81) обычно включена в потенциал взаимодействия. Это связано с тем, что плотность заряда в некоторой точке создается не только точечными частицами, но также и равномерно распределенным компенсирующим фоном. Это также должно проявляться в потенциале взаимодействия наличием постоянных вкладов таким образом, чтобы среднее значение потенциала было равно нулю. Таким образом, в соответствии с решением уравнения Пуассона с ПГУ и также фиксированием параметра $\delta = \sqrt{\pi}$, можно получить следующее уравнение для энергии ОКП:

$$U_{\text{OCP}}^E(\mathbf{R}) = \tilde{U}_{0,\text{OCP}} + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \tilde{v}_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1.147)$$

где

$$\tilde{v}_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r}) = v_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r}) - 1/L, \quad \tilde{U}_{0,\text{OCP}} = \frac{(Ze)^2}{2L} (\xi_{\delta=\sqrt{\pi}} - 1) N. \quad (1.148)$$

В результате, среднее значение потенциала $\tilde{v}_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r})$ равно нулю:

$$\frac{1}{V} \int_V \tilde{v}_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (1.149)$$

Формула (1.147) сводится к (1.78) при $\delta = \sqrt{\pi}$ подстановкой (1.148) в (1.147) и раскрытием скобок.

Для удобства введем также в данном разделе обозначение $\mathbf{x} = \mathbf{r}/L$. Далее необходимо снова определить УУПЭ в случае (1.148):

$$v_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} v_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r}) d\psi. \quad (1.150)$$

Потенциал $v_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r})$, то есть сам потенциал Эвальда (1.79), содержит слагаемые, которые являются функцией $|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|$ и раньше были отброшены, чего нельзя сделать при $\delta = \sqrt{\pi}$. Для усреднения перепишем выражение $|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|$ в следующем виде:

$$|\mathbf{x} + \mathbf{n}| = \sqrt{x^2 + n^2 + 2nx \cos \theta}, \quad (1.151)$$

где θ — угол между векторами \mathbf{x} и \mathbf{n} . Теперь выполним интегрирование по угловой переменной для слагаемого с дополнительной функцией ошибок:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}|\mathbf{x} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{x} + \mathbf{n}|} = \frac{f(|n - x|) - f(|n + x|)}{2\pi n x}, \quad (1.152)$$

где функция $f(n)$ определяется следующим образом:

$$f(n) = e^{-\pi n^2} - \pi n \text{erfc}(\sqrt{\pi}n). \quad (1.153)$$

Усреднение второго слагаемого в $v_{\delta=\sqrt{\pi}}(\mathbf{r})$ такое же, как в формуле (1.112). Таким образом, усредненный по углам парный потенциал $v_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(x)$ принимает вид:

$$Lv_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(x) = \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}x)}{x} + \frac{1}{2\pi x} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{n} \left[f(|n-x|) - f(|n+x|) + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \sin(2\pi n x) \right]. \quad (1.154)$$

Так как в дальнейшем потенциал будет использоваться совместно с правилом БИ, важным является поведение потенциала при $r < L$, то есть $x < 1$. Поскольку минимальное значение n равно 1, раскроем модуль следующим образом: $|n-x| = n-x$. Далее разложим $Lv_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(x)$ в сходящийся ряд по x в точке $x = 0$:

$$Lv_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(x) = \frac{1}{x} + \xi_{\delta=\sqrt{\pi}} + \frac{2\pi x^2}{3} + \sum_{k=2}^{\infty} C_k x^{2k}. \quad (1.155)$$

Так как в выражении (1.154) присутствуют функции $f(n+x)$ и $f(n-x)$, разложить их при $x = 0$ напрямую не получится. Для этого воспользуемся следующим трюком. Представим функцию $f(n+x)$ в виде интеграла Фурье для переменной \mathbf{n} :

$$f(n+x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_n[f(n)](\omega) e^{-i\omega n} d\omega, \quad (1.156)$$

где $\mathcal{F}_n[f(n)](\omega)$ — преобразование Фурье:

$$\mathcal{F}_n[f(n)](\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(n) e^{i\omega n} dn. \quad (1.157)$$

Используя следующее свойство преобразования Фурье:

$$\mathcal{F}_n[f(x+n)](\omega) = e^{-i\omega x} \mathcal{F}_n[f(n)](\omega), \quad (1.158)$$

получаем

$$f(n+x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega x} \mathcal{F}_n[f(n)](\omega) e^{-i\omega n} d\omega. \quad (1.159)$$

Таким образом, выражение $f(n-x) - f(n+x)$ преобразуется в:

$$f(n-x) - f(n+x) = 2i \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_n[f(n)](\omega) \sin(\omega x) e^{-i\omega n} d\omega. \quad (1.160)$$

Теперь разложим $\sin(\omega x)$ в ряд Тейлора в точке $x = 0$:

$$f(n-x) - f(n+x) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(2i \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_n[f(n)](\omega) \frac{(-1)^k \omega^{2k+1}}{(2k+1)!} e^{-i\omega n} d\omega \right) x^{2k+1}, \quad (1.161)$$

или, используя обозначение обратного преобразования Фурье, перепишем уравнение (1.161):

$$f(n-x) - f(n+x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2i(-1)^k}{(2k+1)!} \mathcal{F}_{\omega}^{-1}[\omega^{2k+1} \mathcal{F}_n[f(n)](\omega)](n) x^{2k+1}. \quad (1.162)$$

Преобразование Фурье $\mathcal{F}_n[f(n)](\omega)$ имеет вид:

$$\mathcal{F}_n[e^{-\pi n^2} - \pi n \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi}n)] = -\frac{e^{-\pi \omega^2}}{2\pi \omega^2} - \frac{1}{2} i \delta'(\omega). \quad (1.163)$$

Под $\delta'(\omega)$ понимается производная δ -функции. Поскольку уравнение (1.163) умножается на ω^{2k+1} , второй вклад не оказывает влияния при $k \geq 1$. Таким образом:

$$\mathcal{F}_\omega^{-1} \left[\omega^{2k+1} \left(-\frac{e^{-\pi\omega^2}}{2\pi\omega^2} \right) \right] (n) = i 2^{1+2k} \pi^{k+\frac{1}{2}} n \Gamma \left(k + \frac{1}{2} \right) e^{-\pi n^2} M \left(1 - k, \frac{3}{2}, n^2 \pi \right), \quad (1.164)$$

где $M(a, b, x)$ — гипергеометрическая функция (1.123). Разлагая функции erfc и \sin в точке $x = 0$ в уравнении (1.154), получаем выражение для C_k в уравнении (1.155) (если $k \geq 1$):

$$C_k = (-1)^k \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} e^{-\pi n^2} \left[\frac{2^{2k} \pi^{2k-1} n^{2k-2}}{(2k+1)!} - \frac{2^{1+2k} \pi^{k-\frac{1}{2}}}{(2k+1)!} \Gamma \left(k + \frac{1}{2} \right) M \left(1 - k, \frac{3}{2}, n^2 \pi \right) \right] - \frac{2(-1)^k \pi^k}{(2k+1)k!}. \quad (1.165)$$

Добавляя и вычитая вклад при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ и используя свойство Γ -функции $\Gamma(k+1/2) = (2k)! \sqrt{\pi} / (2^{2k} k!)$, получаем окончательное выражение для C_k при $k \geq 1$:

$$C_k = (-1)^k \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi n^2} \left[\frac{2^{2k} \pi^{2k-1} n^{2k-2}}{(2k+1)!} - \frac{2^{1+2k} \pi^{k-\frac{1}{2}}}{(2k+1)!} \Gamma \left(k + \frac{1}{2} \right) M \left(1 - k, \frac{3}{2}, n^2 \pi \right) \right] + \frac{2\pi}{3} \delta_{1,k}, \quad (1.166)$$

где $\delta_{1,k}$ — символ Кронекера.

Теперь снова используем формулу Пуассона:

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi n^2} n^{2k-2} = \sum_{\mathbf{q}} F_k(\mathbf{q}), \quad (1.167)$$

где

$$F_k(\mathbf{q}) = \int e^{-\pi n^2} n^{2k-2} e^{-2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}} d\mathbf{n} = 2\pi^{\frac{1}{2}-k} \Gamma \left(k + \frac{1}{2} \right) e^{-\pi q^2} M \left(1 - k, \frac{3}{2}, q^2 \pi \right) \quad (1.168)$$

— преобразование Фурье от функции $e^{-\pi n^2} n^{2k-2}$. Подставляя (1.168) в левую часть уравнения (1.169), получаем, что:

$$\frac{2^{2k} \pi^{2k-1}}{(2k+1)!} \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi n^2} n^{2k-2} = \frac{2^{1+2k} \pi^{k-\frac{1}{2}}}{(2k+1)!} \Gamma \left(k + \frac{1}{2} \right) \sum_{\mathbf{n}} e^{-\pi n^2} M \left(1 - k, \frac{3}{2}, n^2 \pi \right), \quad (1.169)$$

из которого следует, что $C_k = 0$ для $k \geq 2$ и $C_1 = 2\pi/3$. В результате получаем потенциал вида (1.137):

$$\tilde{v}_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(r) = v_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(r) - 1/L = \frac{1}{r} \left[1 + \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} (\xi_{\delta=\sqrt{\pi}} - 1) \frac{r}{r_m} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right)^3 \right] = \frac{1}{r} + \frac{2\tilde{U}_{0,\text{OCP}}}{N(Ze)^2} + \frac{2\pi r^2}{3V}. \quad (1.170)$$

Постоянное слагаемое

$$\left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} (\xi_{\delta=\sqrt{\pi}} - 1) = 2M_{sc}, \quad M_{sc} = -0.88005944211 \quad (1.171)$$

выражено через постоянную Маделунга простой кубической решетки [57] и отвечает за взаимодействие с фоном. Однако если ранее взаимодействия суммировались внутри кубической ячейки, то теперь суммирование производится внутри сферической ячейки (как на рис. 1.4). Поэтому постоянное слагаемое необходимо скорректировать.

Коррекцию можно произвести, например, с помощью кластерного разложения и условия того, что в пределе малого взаимодействия потенциальная энергия должна быть равна нулю, как это было сделано в [2]. Однако существует более простое соображение, которое сразу приводит к верному ответу. Ранее постоянный вклад в потенциале (1.148) обеспечивал равенство нулю его среднего

значения. Тогда этот постоянный вклад необходимо скорректировать с помощью условия, которое обеспечивает равенство нулю среднего значения потенциала в сфере:

$$\int_0^{r_m} 4\pi r^2 \varphi_{\text{OCP}}(r) dr = 0, \quad \varphi_{\text{OCP}}(r) = \frac{1}{r} \left[1 - C \frac{r}{r_m} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right)^3 \right], \quad (1.172)$$

где постоянная C определяется равенством нулю интеграла от потенциала по ячейке. Решая это уравнение, получаем $C = 1.8$, что совсем немного отличается от значения $2|M_{sc}| = 1.76$; однако это небольшое отличие обеспечивает сходимость потенциальной энергии по числу частиц. Таким образом, УУПЭ в случае ОКП принимает следующий вид:

$$\varphi_{\text{OCP}}(r) = \frac{1}{r} \left[1 - \frac{9r}{5r_m} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right)^3 \right], \quad \varphi_{\text{OCP}}(r_m) = -\frac{3}{10r_m}. \quad (1.173)$$

В соответствии с заменой $(\frac{3}{4\pi})^{1/3}(\xi_{\delta=\sqrt{\pi}} - 1) \rightarrow 1.8$ меняется также и постоянный вклад (1.148):

$$\tilde{U}_{0,\text{OCP}} \rightarrow \tilde{U}_{0,\text{OCP}}^a = -\frac{9(Ze)^2}{10r_m} N, \quad (1.174)$$

$$U_{\text{OCP}}^a(\mathbf{R}) = -\frac{9(Ze)^2}{10r_m} N + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \varphi_{\text{OCP}}(r_{ij}). \quad (1.175)$$

Снова сдвинем потенциал таким образом, чтобы его значение на границе сферы было равно нулю:

$$\begin{aligned} U_{\text{OCP}}^a(\mathbf{R}) &= -\frac{9(Ze)^2}{10r_m} N + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \varphi_{\text{OCP}}(r_m) + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \tilde{\varphi}(r_{ij}) = \\ &= -\frac{3(Ze)^2}{20r_m} N(N_s + 5) + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \tilde{\varphi}(r_{ij}), \quad N_s = \left(\sum_{i=1}^N N_{s,i} \right) / N, \end{aligned} \quad (1.176)$$

где потенциал $\tilde{\varphi}(r)$ определен в уравнении (1.103). Как и в случае с кулоновским потенциалом (1.100), среднее значение N_s заменяется на N . В результате, получаем следующее уравнение для энергии ОКП:

$$U_{\text{OCP}}^a(\mathbf{R}) = -\frac{3(Ze)^2}{20r_m} N(N + 5) + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \tilde{\varphi}(r_{ij}). \quad (1.177)$$

Как видно, процесс поиска коэффициентов разложения, а также их вычисления, не очень прост. Оказывается, что в случае ОКП получить УУПЭ можно намного проще с помощью экранированного кулоновского потенциала (потенциала Юкавы) и усреднить потенциал взаимодействия, не производя процедуру Эвальда.

1.2.3. УУПЭ в случае потенциала Юкавы и предельный переход

В работе 1983 года [45] описывается намного более простой и элегантный способ вывода УУПЭ (1.170) в случае ОКП. Делается это снова с помощью экранированного кулоновского потенциала (то есть путем рассмотрения юкавовской ОКП в пределе малого экранирования). Приведем

этот вывод далее.

Рассмотрим ЮОКП, согласно работе [35]. Ее потенциальная энергия дается следующим выражением:

$$U_{\text{OCP}}(\mathbf{R}, \kappa) = U_{0, \text{OCP}}(\kappa) + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \tilde{\psi}(\mathbf{r}_{ij}, \kappa), \quad (1.178)$$

где

$$U_{0, \text{OCP}}(\kappa) = \frac{(Ze)^2 N}{2} \lim_{r \rightarrow 0} (\tilde{\psi}(\mathbf{r}, \kappa) - 1/r), \quad (1.179)$$

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, \kappa) = \sum_{\mathbf{n}} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{n}L, \kappa) - \frac{\phi(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}, \kappa)}{V}, \quad (1.180)$$

и $\phi(\mathbf{k}, \kappa) = 4\pi/(k^2 + \kappa^2)$ — Фурье компонента юкововского потенциала. Последнее слагаемое в потенциале (1.180) возникает из-за наличия компенсирующего фона (см. формулу (25) в [35]). Для потенциала (1.180) можно применить процедуру суммирования Эвальда, как было показано в разделе 1.1.3. Далее можно усреднить получившийся результат по направлениям и разложить потенциал в ряд, как это было сделано в разделе 1.2.2. Результат такого преобразования можно найти в работе [58]. Однако в результате этой процедуры получаются настолько сложные выражения для коэффициентов, что нет никакой надежды получить аналогичное равенство нулю некоторых коэффициентов, как это можно сделать в ОКП (см. раздел 1.2.2). Оказывается, что этого не нужно делать.

Применим процедуру усреднения потенциала по углам сразу к (1.180), отделив не требующий усреднения вклад при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$:

$$\tilde{\psi}^a(r, \kappa) = \phi(r, \kappa) + \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\omega \phi(\mathbf{r} + \mathbf{n}L, \kappa) - \frac{4\pi}{V\kappa^2}. \quad (1.181)$$

Теперь вычислим среднее каждой компоненты ряда:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} d\omega \phi(\mathbf{r} + \mathbf{n}L, \kappa) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \frac{\exp(-\kappa\sqrt{r^2 + L^2n^2 + 2rnL\cos\theta})}{\sqrt{r^2 + L^2n^2 + 2rnL\cos\theta}} = \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa r} \phi(\mathbf{n}L, \kappa). \quad (1.182)$$

При взятии интеграла было учтено, что $r < nL$. Таким образом, получаем следующее выражение для усредненного потенциала:

$$\tilde{\psi}^a(r, \kappa) = \phi(r, \kappa) + \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa r} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{n}L, \kappa) - \frac{\tilde{\phi}(\mathbf{0}, \kappa)}{V}, \quad \tilde{\phi}(\mathbf{0}, \kappa) = \frac{4\pi}{\kappa^2}. \quad (1.183)$$

Рассматривая выражение (1.179) для постоянного слагаемого в энергии, можно выразить ряд по всем целочисленным векторам:

$$U_{\text{OCP},0}(\kappa) = \frac{(Ze)^2 N}{2} \left[\sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{n}L, \kappa) - \frac{4\pi}{V\kappa^2} \right] \Rightarrow \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{n}L, \kappa) = \frac{2U_{\text{OCP},0}(\kappa)}{(Ze)^2 N} + \frac{4\pi}{V\kappa^2}. \quad (1.184)$$

Подставив (1.184) в (1.183), получаем УУПЭ в случае ЮОКП:

$$\tilde{\psi}^a(r, \kappa) = \phi(r, \kappa) + \frac{2U_{\text{OCP},0}(\kappa)}{(Ze)^2 N} \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa r} + \frac{4\pi}{V\kappa^2} \left[\frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa r} - 1 \right]. \quad (1.185)$$

Вычисляя теперь предел при $\kappa \rightarrow 0$, получаем формулу (1.170):

$$\tilde{\psi}^a(r, \kappa) = \frac{1}{r} + \frac{2U_{\text{OCP},0}(0)}{(Ze)^2 N} + \frac{2\pi r^2}{3V} + o(\kappa^0) = \tilde{v}_{\delta=\sqrt{\pi}}^a(r) + o(\kappa^0). \quad (1.186)$$

Как видно, такой способ не только намного проще, но и дает выражение для УУПЭ в случае потенциала Юкавы. Более того, сложная функциональная зависимость $\tilde{\psi}^a(r, \kappa)$ в (1.185) показывает, что путь вывода, который можно проделать с кулоновским потенциалом, обречен на провал в случае потенциала Юкавы, так как пришлось бы угадать из коэффициентов разложения функциональную форму в виде (1.185). Отметим также, что формула (1.185) была приведена в работе [59], посвященной исследованию распределения электрических микрополей в электрон-ионной плазме.

В следующем разделе будет проведен анализ полученного потенциала взаимодействия.

1.2.4. Анализ УУПЭ: конечность радиуса взаимодействия, порождаемая плотность заряда и правило о ближайшем изображении

Проанализируем полученный УУПЭ в случае двухкомпонентной системы (см. раздел 1.2.1). Для начала отметим, что УУПЭ (1.141) достигает минимального значения $3/(2r_m) > 0$ в точке $r = r_m$. Как уже было описано в разделе 1.1.5, минимум потенциала при использовании ПГУ определяет его радиус действия; в случае обычного потенциала Эвальда он определялся кубической ячейкой размерами $L \times L \times L = V$ (см. рис. 1.2). В случае УУПЭ радиус действия определяется сферой радиуса r_m то есть объема $4\pi r_m^3/3 = V$. Минимальное значение потенциала, то есть радиус взаимодействия, не зависит от направления; точки минимума потенциала образуют поверхность сферы. Теперь, по аналогии с уравнением (1.84), в соответствии с правилом БИ, окружим i -ую частицу шаром радиуса r_m так, чтобы \mathbf{r}_i находился в центре шара, и вычислим потенциал $u(\mathbf{r}_i)$, создаваемый другими частицами в точке нахождения i -ой, используя уравнение (1.146):

$$u(\mathbf{r}_i) = -\frac{3q_i}{2r_m} + \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_j \tilde{\varphi}(r_{ij}), \quad U_{\text{TCP}}^a(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i u(\mathbf{r}_i) \quad (1.187)$$

В этом случае необходимо учитывать все частицы, находящиеся в шаре объема $L^3 = 4\pi r_m^3/3$. Следовательно, выражение (1.141) рассматривается только до расстояния r_m ; для $r > r_m$ переопределим $\varphi(r)$ равным нулю, $\varphi(r > r_m) = 0$. Такое переопределение не влияет на полную потенциальную энергию (поскольку радиус взаимодействия равен r_m), но оказывается удобным для реализации алгоритма вычислений. Так, сдвинув потенциал в точке r_m , получаем уравнение (1.103) для потенциала взаимодействия, которое используется далее в моделировании.

Разъясним теперь запись $\sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}}$. Для вычисления потенциальной энергии по уравнению (1.102) в точке \mathbf{r}_i необходимо использовать следующий алгоритм:

1. Перейти к опорной точке \mathbf{r}_i выбранного иона i ;
2. Вычислить энергию его взаимодействия с каждым j -м ионом, если $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq r_m$.

Таким образом, необходимо перейти к рассмотрению шаровой области $\mathcal{S}(\mathbf{r}_i)$, которая накладывается на периодическую кубическую ячейку (см. рис. 1.4). Теперь на выбранный ион оказывают влияние не только частицы, находящиеся в основной ячейке, но и частицы, расположенные внутри шара. Общее число частиц в шаре $N_{s,i} = N_s(\mathbf{r}_i)$ зависит от положения центра шара, \mathbf{r}_i .

Теперь исследуем, какую плотность заряда создает каждая частица в шаре. Рассмотрим одну частицу с зарядом q_1 , находящуюся в точке \mathbf{r}_1 внутри шара. Она создает в некоторой точке \mathbf{r} потенциал:

$$q_1 \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|). \quad (1.188)$$

Вычислим плотность заряда $\rho(\mathbf{r})$ в точке \mathbf{r} :

$$\Delta(q_1 \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)) = -4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad (1.189)$$

используя уравнение Пуассона. Лапласиан усредненного потенциала имеет следующий вид:

$$\Delta\varphi(r) = -4\pi\delta(\mathbf{r}) + \frac{3}{r_m^3}. \quad (1.190)$$

Тогда плотность заряда:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{\Delta(q_1 \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|))}{4\pi} = q_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) - \frac{3q_1}{4\pi r_m^3}. \quad (1.191)$$

Видно, что эта точечная частица не является кулоновской в обычном смысле. Помимо точечной плотности $q_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$, она создает равномерно распределенный заряд противоположного знака во всем шаре с плотностью $-3q_1/(4\pi r_m^3)$. Эту частицу можно рассматривать как обычную кулоновскую точечную частицу плюс некоторый дополнительный заряд вокруг нее. Взаимодействие этого дополнительного заряда с другой частицей определяется дополнительным кубическим вкладом $\frac{1}{2}(r/r_m)^3$ в усредненном потенциале (1.141). Более того, плотность заряда (1.191) такова, что весь шар оказывается электрически нейтральным:

$$\int_{\mathcal{S}(\mathbf{r}_1)} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = q_1 - \frac{3q_1}{4\pi r_m^3} \frac{4\pi r_m^3}{3} = 0. \quad (1.192)$$

Это отражает то, что электронейтральность системы представляет собой неотъемлемую характеристику УУПЭ. Таким образом, УУПЭ (1.141) описывает взаимодействие шаров радиуса r_m с нулевым зарядом; шары взаимодействуют друг с другом только если расстояние между их центрами меньше r_m .

Сравним теперь поведение УУПЭ и потенциала Эвальда вдоль трех основных кристаллографических направлений, а также чисто кулоновский потенциал. Для этого по аналогии с уравнением (1.85) рассмотрим потенциал взаимодействия между частицей в начале отсчета и в точке \mathbf{r}_1 ($q_1 = -q_2 = -q < 0$):

$$u(\mathbf{r}_1) = \frac{3q}{2r_m} + q\tilde{\varphi}(r_1) \equiv q\varphi(r_1). \quad (1.193)$$

Потенциалы Эвальда изображены до минимального значения (до радиуса взаимодействия), поскольку их поведение на больших расстояниях тривиально (см. рис. 1.1 и рассуждения выше), а УУПЭ до значения r_m (см. рис. 1.6). Все эти потенциалы стремятся к кулоновскому на малых

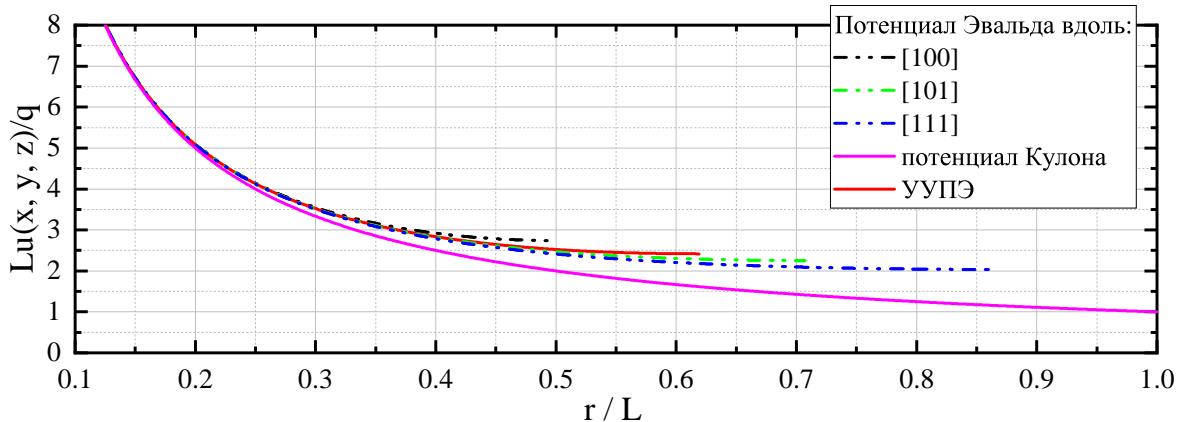


Рис. 1.6. Потенциал взаимодействия двух частиц с зарядами $q_1 = -q_2 = -q < 0$ как функция приведенного расстояния r/L . В трехмерном виде потенциал Эвальда представлен на рис. 1.2.

расстояниях; в частности, для УУПЭ:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\varphi(r)}{1/r} = 1. \quad (1.194)$$

Однако на больших расстояниях их поведение различается. Кривая УУПЭ располагается между кривыми потенциалов Эвальда вдоль направлений [100] и [111]. Также кривые различаются положениями минимума. Наименьшее ($r/L = 1/2$) и наибольшее ($\sqrt{3}/2$) положения минимумов соответствуют потенциалу Эвальда вдоль направлений [100] и [111], соответственно. Значение $r_m/L \approx 0.62$ для $\varphi(r)$ находится между ними. Тот факт, что $r_m/L > 1/2$, создает некоторые трудности при расчете взаимодействий и будет обсуждаться далее (см. раздел 3.1.2).

Также стоит отметить, что процедура усреднения сохраняет однородность потенциала Эвальда по координатам и длине ячейки (1.86). Так $\tilde{\varphi}(r) = \tilde{\varphi}(r, L)$, $U_0^a = U_0^a(L)$ и

$$\tilde{\varphi}(\gamma r, \gamma L) = \gamma^{-1} \tilde{\varphi}(r, L), \quad U_0^a(\gamma L) = \gamma^{-1} U_0^a(L), \quad \gamma > 0, \quad (1.195)$$

то есть вся потенциальная энергия (1.102) также однородна по координатам и длине ячейки.

1.3. Термодинамика классических систем: энергия, термодинамическое и вириальное давление

Получив выражение для потенциальной энергии кулоновских систем с дальнодействием (1.56) (а также без дальнодействия (1.98)) для фиксированных положений зарядов, можно построить термодинамику этих систем; то есть записать выражение для статистической суммы и получить выражения для энергии и давлении при заданных температуре и объеме.

1.3.1. *NVT* ансамбль

Итак, рассмотрим систему зарядов в классических моделях ДКП и ОКП в заданном объеме V . Им соответствует потенциальная энергия $U(\mathbf{R})$. Гамильтониан кулоновской системы также зависит от импульсов частиц \mathbf{p}_i :

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = K(\mathbf{P}) + U(\mathbf{R}), \quad K(\mathbf{P}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (1.196)$$

Массы всех частиц для простоты выкладок равны m , $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$.

Соединим эту систему с термостатом температуры T , а также введем обозначение для обратной температуры $\beta = (k_B T)^{-1}$. Тогда функция распределения по импульсам и координатам при фиксированных *NVT* параметрах (то есть в каноническом ансамбле) задается следующим образом:

$$w(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(\mathbf{P}, \mathbf{R})), \quad Z = Z(T, V) = \frac{Q}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (1.197)$$

где $\Lambda = \Lambda(T) = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$ — тепловая длина волны де Бройля и Q — конфигурационный интеграл:

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-\beta U(\mathbf{R})). \quad (1.198)$$

Таким образом, полная энергия системы и ее потенциальная энергия вычисляются как средние значения по ансамблю:

$$E = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = \frac{1}{ZN!(2\pi\hbar)^{3N}} \int H e^{-\beta H} d\mathbf{R} d\mathbf{P} = \frac{3}{2} N k_B T + \langle U(\mathbf{R}) \rangle, \quad (1.199)$$

где под угловыми скобками понимается усреднение по конфигурациям (или ансамблю):

$$\langle (\dots) \rangle \equiv \frac{1}{Q} \int (\dots) e^{-\beta U(\mathbf{R})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.200)$$

Отметим, что иногда указание зависимости от \mathbf{R} , например, в энергии $U(\mathbf{R})$ для удобства будет опускаться.

Следует уточнить важный вопрос, касающийся статистической суммы ДКП. Формально, для полностью классической двухкомпонентной кулоновской системы статистическая сумма Z (или конфигурационный интеграл (1.198)) *не существует*. Это обусловлено расходимостью интеграла в области фазового пространства, где разноименные заряды сближаются на бесконечно малые

расстояния, а потенциальная энергия стремится к минус бесконечности. Такое поведение означает присутствие связанных состояний, описание которых требует привлечения аппарата квантовой механики. Так, для корректного описания такой классической (точнее, невырожденной) двухкомпонентной кулоновской системы требуется применение подходов, основанных на матрице плотности. Такое рассмотрение будет произведено в главе 2 данной работы.

Тем не менее, часто помимо кулоновского взаимодействия предполагается некоторое дополнительное отталкивательное взаимодействие (например, в форме потенциала Леннарда–Джонса [54]), которое устраняет расходимость статистической суммы. Хотя в данной работе такие эффективные классические потенциалы не рассматриваются, при работе с термодинамическими функциями в системе с разноименными зарядами необходимо понимать наличие этого дополнительного отталкивания, либо воспринимать все преобразования достаточно формально. В то же время, в случае ОКП связанных состояний нет, энергия ограничена снизу, статистическая сумма не расходится и может быть вычислена без дополнительных оговорок.

1.3.2. Парная корреляционная функция

Одной из величин, отражающих структуру вещества, является двухчастичная корреляционная функция, $g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$:

$$g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{V^2}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (1.201)$$

В случае идеального газа, эта функция равна единице (с точностью до фактора $(N-1)/N$). Если потенциальная энергия системы может быть записана в виде:

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \mathcal{Q}^2 \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (1.202)$$

то есть в виде парного взаимодействия с некоторым парным потенциалом $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ (символ \mathcal{Q}^2 имеет размерность заряда в квадрате), то средняя по ансамблю потенциальная энергия выражается через $g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$:

$$\langle U(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{2} \mathcal{Q}^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \left\langle \int \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \right\rangle = \frac{N^2 \mathcal{Q}^2}{2V^2} \int \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \quad (1.203)$$

В случае, когда потенциал $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ зависит только от разности векторов, то есть $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, корреляционная функция так же зависит только от разности векторов:

$$\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \implies g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = g_2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \quad (1.204)$$

Для иллюстрации этого, рассмотрим систему из трех частиц:

$$g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{V^2}{N^2 Q} \left[e^{-\beta Q^2 \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)} \int d\mathbf{r}_3 e^{-\beta Q^2 \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_3)} e^{-\beta Q^2 \phi(\mathbf{q}_2, \mathbf{r}_3)} + \dots \right]. \quad (1.205)$$

В выражении (1.205) выписано только первое слагаемое; остальные имеют похожий вид, что приводит к альтернативному определению корреляционной функции [60]:

$$g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{V^2}{Q} \int \exp [-\beta U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.206)$$

Теперь введем в уравнении (1.205) замену переменных $\mathbf{t} = \mathbf{r}_3 - \mathbf{q}_2$ и воспользуемся свойством потенциала (1.204):

$$g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{V^2}{N^2 Q} \left[e^{-\beta Q^2 \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)} \int d\mathbf{t} e^{-\beta Q^2 \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{t})} e^{-\beta Q^2 \phi(-\mathbf{t})} + \dots \right] = g_2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \quad (1.207)$$

В результате замены получаем необходимое свойство (1.204). Для случая N частиц необходимо ввести $N - 2$ замен переменных. Также в случае (1.204) связь корреляционной функции и потенциальной энергии (1.203) принимает следующий вид:

$$\langle U(\mathbf{R}) \rangle = \frac{N^2 Q^2}{2V} \int \phi(\mathbf{q}) g_2(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (1.208)$$

В некоторых случаях, когда система является изотропной, интегрирование производится в сферических координатах:

$$\langle U(\mathbf{R}) \rangle = \frac{2\pi N^2 Q^2}{V} \int_0^\infty q^2 \phi(q) g_2(q) dq. \quad (1.209)$$

В случае ОКП среднее значение межчастичного потенциала равно нулю (см. формулу (1.92)).

Тогда формулу (1.208) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \langle U(\mathbf{R}) \rangle &= \frac{N^2 (Ze)^2}{2V} \int \phi(\mathbf{q}) [g_2(\mathbf{q}) - 1] d\mathbf{q} + \frac{N^2 (Ze)^2}{2V} \int \phi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \\ &= \frac{N^2 (Ze)^2}{2V} \int \phi(\mathbf{q}) [g_2(\mathbf{q}) - 1] d\mathbf{q} \quad (\text{для ОКП}). \end{aligned} \quad (1.210)$$

В случае изотропной ОКП:

$$\langle U(\mathbf{R}) \rangle = \frac{2\pi N^2 (Ze)^2}{V} \int q^2 \phi(q) [g_2(q) - 1] dq \quad (\text{для ОКП}). \quad (1.211)$$

Из последнего равенства хорошо видно, что вычитание единицы позволяет избежать расходимости потенциальной энергии, так как $g_2(q) \approx 1$ при больших q .

1.3.3. Термодинамическое и вириальное давление

Давление системы взаимодействующих точечных частиц может быть рассчитано исходя из двух точек зрения: с точки зрения термодинамики и с точки зрения механики. В определенном случае (об этом будет сказано далее), который обычно подразумевается, эти формулы отличаются только способом усреднения: по ансамблю или по времени, соответственно.

С точки зрения термодинамики, давление определяется производной по объему от логарифма статистической суммы:

$$\beta P_F = - \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial V} \right)_T, \quad \beta F = -\ln Z, \quad (1.212)$$

где F обозначает свободную энергию. Производная может быть переписана в терминах конфигурационного интеграла (1.198) вследствие независимости длины волны де Броиля (1.197) от объема:

$$\beta P_F = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T. \quad (1.213)$$

Так как объем явно не входит в конфигурационный интеграл, необходимо произвести масштабирование (скейлинг) переменных. Для этого рассмотрим некоторый начальный объем системы $V_0 = L_0^3$. Увеличим объем системы в γ раз для некоторой конкретной точки в конфигурационном пространстве, рассчитаем все производные и зафиксируем $\gamma \rightarrow 1$. Тогда необходимо сделать следующую замену переменных:

$$L = \gamma L_0, \quad V = \gamma^3 V_0, \quad \mathbf{r}_i = \gamma \mathbf{r}_{i,0}, \quad d\mathbf{r}_i = \gamma^3 d\mathbf{r}_{i,0}, \quad dV = 3V d\gamma / \gamma, \quad (1.214)$$

где $\mathbf{r}_{i,0}$ — координаты частицы в ячейке начального объема V_0 . Тогда конфигурационный интеграл принимает следующий вид:

$$Q = \int d\mathbf{r}_{1,0} \dots d\mathbf{r}_{N,0} \gamma^{3N} e^{-\beta U}, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \frac{\gamma}{3V} \left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T, \quad (1.215)$$

а производная по объему превращается в производную по γ . Вычислим ее:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T = \int d\mathbf{r}_{1,0} \dots d\mathbf{r}_{N,0} \frac{\partial}{\partial \gamma} (\gamma^{3N} e^{-\beta U})_T = 3N\gamma^{-1}Q + \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \left(-\frac{\partial(\beta U)}{\partial \gamma} \right)_T e^{-\beta U}. \quad (1.216)$$

Затем подставим производную по γ в (1.213) и получим выражение для термодинамического давления, P_F :

$$\beta P_F = \frac{1}{3V_0\gamma^2 Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T = \frac{\gamma}{3VQ} \left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma} \right)_T = N/V - \frac{\gamma}{3V} \left(\left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial \gamma} \right)_T \right) = N/V - \left(\left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial V} \right)_T \right). \quad (1.217)$$

Формула (1.217) совпадает с уравнением (4) в работе [61].

Первое слагаемое в уравнении (1.217) соответствует вкладу идеального газа, а второе описывает избыточное давление, обусловленное неидеальностью (взаимодействием) системы. Можно также ввести моментальное давление для некоторой конкретной конфигурации частиц:

$$\beta P_F(\mathbf{R}) = N/V - \left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial V} \right)_T, \quad (1.218)$$

рассчитывать эту величину на каждом шаге моделирования и усреднить затем ее по конфигурациям. Для последующего взятия производной необходимо рассмотреть конкретный вид потенциальной энергии.

Прежде чем сделать это, рассмотрим расчет давления с точки зрения классической механики. В этом случае, координаты и импульсы частиц являются функцией времени t . Пользуясь видом кинетической энергии и усредняя по времени, можно получить следующее соотношение для ки-

нетической энергии и силами в системе, называемое вириальной теоремой (см. стр. 38 в [62]):

$$2\langle K \rangle_\tau + \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau = 0. \quad (1.219)$$

Первое слагаемое представляет собой удвоенную кинетическую энергию системы, а второе слагаемое есть сумма скалярных произведений координаты каждой частицы на силу, действующую на эту частицу. При этом, обе величины усреднены по очень большому (бесконечному) промежутку времени τ (3.2). По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы, получаем выражение для средней кинетической энергии:

$$2\langle T \rangle_\tau = 3Nk_B T. \quad (1.220)$$

Рассмотрим теперь силы, действующие в системе. Во-первых, присутствуют межчастичные силы из-за взаимодействия. Во-вторых, из-за наличия конечного объема необходимо ввести силу, сдерживающую объем системы. Этой силой служит давление. Суммируя давление каждого участка поверхности объема системы, получаем следующее выражение (см. стр. 119 в [63]):

$$3Nk_B T + \sum_{i=1}^N \langle \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau = 3Nk_B T + \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle_\tau - P_W \int \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} = 0. \quad (1.221)$$

Пользуясь формулой Остроградского–Гаусса, получаем, что поверхностный интеграл принимает простую форму:

$$P_W \int \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} = P_W \int_V \operatorname{div} \mathbf{r} dV = 3P_W V. \quad (1.222)$$

В результате, получается следующее выражение для вириального давления:

$$\beta P_W = N/V + \frac{\langle \beta W \rangle_\tau}{3V}, \quad (1.223)$$

где межчастичный (или внутренний) вириал W имеет вид:

$$W = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i. \quad (1.224)$$

Здесь \mathbf{f}_i — сила, действующая на i -ую частицу со стороны остальных частиц. Таким образом, в величину W вносят вклад только межчастичные силы. Также удобно записать вириал (1.224) в парной форме:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}, \quad (1.225)$$

где \mathbf{f}_{ij} — сила, действующая на i -ю частицу со стороны j -й частицы.

Стоит отметить, что с точки зрения автора данной работы, описанная процедура вывода вириального давления является несколько непрозрачной. Эта процедура описана в таком же виде, как, например, в пятом томе курса теоретической физики Ландау и Лифшица [63]. Аналогичный вывод можно найти в книге Аллена и Тилдесли (см. стр. 62 в [31]).

Таким образом, было получено два определения давления: термодинамическое P_F в уравне-

нии (1.217) и вириальное P_W в уравнении (1.223). В случае, когда потенциальная энергия представляется парным потенциалом:

$$U(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \phi(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1.226)$$

который *не зависит от объема* явно, то формула (1.217) легко сводится к (1.223). Для этого рассмотрим производную $(\partial(\beta U)/\partial\gamma)_T$ в (1.216):

$$\left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial\gamma} \right)_T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \left(\frac{\partial\phi(\gamma\mathbf{r}_{ij,0})}{\partial\gamma} \right)_T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \phi(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij,0}. \quad (1.227)$$

Вводя обозначение $\mathbf{f}_{ij} = -q_i q_j \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} \phi(\mathbf{r}_{ij})$ и фиксируя $\gamma = 1$, получаем:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = (3V)^{-1} \left\{ 3NQ + \frac{\beta}{2} \int d\mathbf{R} e^{-\beta U(\mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\} \quad (1.228)$$

и давление:

$$\beta P_F = N/V + \frac{\langle \beta W \rangle}{3V}, \quad (1.229)$$

что по форме совпадает с вириальным давлением (1.223). Заметим, что формула (1.229) была получена в случае (1.226), когда парный потенциал зависит только от вектора \mathbf{r}_{ij} .

Формулы для вириального и термодинамического давления в случае (1.226) совпадают по форме, но отличаются способом усреднения. В случае термодинамического давления усреднение производится по всевозможным конфигурациям в соответствии с распределением Больцмана. В случае вириального давления усреднение производится по времени. В соответствии с эргодической гипотезой, эти способы усреднения приводят к одному и тому же значению давления. В рамках данной работы эта гипотеза считается верной. Независимо от способа вывода формулы (через статистическую сумму или анализ динамики системы), в моделировании формулы для усреднения по времени $\langle \dots \rangle_T$ могут быть использованы взаимозаменямы с выражениями для усреднения по ансамблю $\langle \dots \rangle$ независимо от способа моделирования (Монте-Карло или МД).

Как уже упоминалось, вириальное давление, то есть давление, рассчитанное исходя из сил межчастичного взаимодействия, может приводить к неверному результату. Это обусловлено тем, что при вариации объема в давление может вносить вклад не только вариация положения частиц (градиент потенциала), но и вариация самого потенциала, если он зависит от объема. Потенциал Эвальда явно содержит зависимость от длины ячейки, что может приводить к дополнительным в сравнении с вириальным вкладам в давление.

1.3.4. Поправка к вириальному давлению

Рассмотрим снова формулу (1.217) и предположим, что потенциальная энергия зависит не только от положения частиц, но и явно зависит от длины ячейки (объема):

$$U = U(\mathbf{R}; L) = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; L). \quad (1.230)$$

Тогда при дифференцировании по объему воспользуемся правилом дифференцирования функции многих переменных:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}\right)_{T,L} \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dL} + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,\mathbf{r}_i} \right] \frac{dL}{dV} = -\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i + \frac{L}{3V} \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,\mathbf{r}_i}, \quad (1.231)$$

где $\mathbf{f}_i = -(\partial U / \partial \mathbf{r}_i)_{T,L}$ и используется равенство $d\mathbf{r}_i/dL = \mathbf{r}_i/L$. Обозначение $(\partial / \partial L)_{T,\mathbf{r}_i}$ указывает, что производная берется исключительно по параметру L , от которого явным образом зависит потенциальная энергия. Зависимость координат от объема учитывается в первом слагаемом уравнения (1.231), $(\partial / \partial \mathbf{r}_i)_{T,L}$, где индексы T и L означают постоянство температуры и размера ячейки соответственно.

Подставляя уравнение (1.231) в формулу (1.217), получаем связь между вириалом и давлением для систем, энергия которых зависит от размера ячейки L :

$$\beta P_F = \left[N/V + \frac{\langle \beta W \rangle}{3V} \right] - \frac{1}{3V} \left\langle L \left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i} \right\rangle. \quad (1.232)$$

Таким образом, явная зависимость потенциальной энергии от размера ячейки приводит к дополнительному вкладу в давление. Способ вывода этого вклада из динамических соображений, в частности, непосредственно из вириальной теоремы, не ясен. В то же время нет оснований полагать, что вириальная теорема и дифференцирование свободной энергии должны приводить к различным результатам для давления. Поэтому введем следующее определение скорректированного вириального давления:

$$\beta P_W^{\text{corr}} = \left[N/V + \frac{\langle \beta W \rangle_\tau}{3V} \right] - \frac{1}{3V} \left\langle L \left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i} \right\rangle_\tau \equiv \beta P_W - \frac{1}{3V} \left\langle L \left(\frac{\partial(\beta U)}{\partial L} \right)_{T,\mathbf{r}_i} \right\rangle_\tau. \quad (1.233)$$

Снова отметим, что для корректировки вириального давления используется эргодическая гипотеза. Аналогичная корректировка была получена ранее в общем виде в работах [61; 64]. Несмотря на полученное еще в 2006 году [61] несоответствие вириального и термодинамического давления, во многих работах используется именно вириальное давление; в том числе такой подход реализован в пакете LAMMPS.

Отметим, что явная зависимость потенциала от объема не является экзотикой и спецификой использования ПГУ. Аналогичная ситуация возникает в моделях среднего атома, когда атом окружен сферической ячейкой с некоторой плотностью заряда [52]. В такой задаче самосогласованный потенциал зависит от температуры и объема, что также приводит к дополнительным вкладам в давление в сравнении с вириальным. Хотя определение вириального давления, например, для мо-

дели Томаса–Ферми обычно не используется, оно используется в более сложной модели среднего атома, а именно в модели Либермана [65; 66]. Согласно работе [66], термодинамическое и вириальное определения приводят в этой модели к различным значениям, а отличие связано именно с поверхностными вкладами.

В следующем разделе будет получена корректная формула для давления кулоновских систем, а также поправки к вириальному давлению в случае потенциала Эвальда.

1.3.5. Давление классических кулоновских систем

Обычно давление классических кулоновских систем получают из вириального давления (1.223) и вириала (1.225) следующим образом. Если между частицами кулоновское взаимодействие, то $\mathbf{f}_{ij} = q_i q_j \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}^3$. Подставляя эту формулу в вириал (1.225), получаем, что вириал совпадает с кулоновской потенциальной энергией (1.87):

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}^3 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j / r_{ij} = U(\mathbf{R}). \quad (1.234)$$

В результате, пользуясь уравнением (1.223), получаем давление кулоновских систем:

$$\beta P = N/V + \frac{\langle \beta U(\mathbf{R}) \rangle}{3V}, \quad (1.235)$$

где усреднение производится либо по времени, либо по конфигурациям.

Однако зачастую в моделировании в качестве потенциала взаимодействия используется не кулоновский потенциал, а потенциал Эвальда или УУПЭ, для которого соотношение между потенциальной энергией и давлением (1.235) не вполне очевидно. Тем не менее, его можно доказать, воспользовавшись термодинамическим определением давления (1.217) и однородностью потенциала Эвальда (1.86) (или УУПЭ (1.195)). Производная в уравнении (1.217) теперь записывается следующим образом:

$$\gamma \left(\frac{\partial(\beta U(\gamma \mathbf{r}_1, \dots, \gamma \mathbf{r}_N; \gamma L))}{\partial \gamma} \right)_T = \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{1}{\gamma} \beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; L) \right)_T = -\beta U(\gamma \mathbf{r}_1, \dots, \gamma \mathbf{r}_N; \gamma L). \quad (1.236)$$

Тогда выражение (1.217) упрощается до:

$$\beta P_F = N/V + \frac{\langle \beta U(\mathbf{R}) \rangle}{3V}, \quad (1.237)$$

где $U(\mathbf{R})$ — потенциальная энергия кулоновской системы, выраженная с помощью потенциала Эвальда ($U^E(\mathbf{R})$) или УУПЭ ($U^a(\mathbf{R})$).

Покажем теперь, что прямое использование вириального давления (1.223) для кулоновских систем приводит к иному выражению для давления, а также получим необходимую поправки к вириальному давлению (1.233). Чтобы рассчитать вириальное давление, необходимо в первую

очередь рассчитать вириал (1.225):

$$W = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot q_i q_j \nabla v(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j F(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1.238)$$

где

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{n}} \frac{G(|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} (r^2/L + \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}) + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-\pi^2 n^2/\delta^2}}{\pi n^2} \frac{2\pi}{L^2} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}) \sin\left(\frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}\right), \quad (1.239)$$

и:

$$G(x) = \frac{2\delta e^{-\delta^2 x^2}}{\sqrt{\pi} x} + \frac{\operatorname{erfc}(\delta x)}{x^2}. \quad (1.240)$$

Из уравнения (1.239) хорошо видно, что функция $F(\mathbf{r})$ не выражается через потенциал Эвальда, что в итоге не приведет к равенству вириала и потенциальной энергии. Помимо этого, при дифференцировании пропадают все постоянные вклады, отвечающие за взаимодействие частиц со своими же изображениями, а также связанные с фоном вклады. Они содержатся в поправке $L(\partial U/\partial L)_{T,\mathbf{r}_i}$:

$$L\left(\frac{\partial U^E(\mathbf{R})}{\partial L}\right)_{T,\mathbf{r}_i} = -U_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j v(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j F(\mathbf{r}_{ij}). \quad (1.241)$$

Подставляя полученные результаты в формулу (1.233), получаем компенсацию вкладов, связанных с градиентом потенциала Эвальда, что приводит к формуле (1.235).

Аналогичные выкладки справедливы в случае УУПЭ:

$$W = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot q_i q_j \nabla \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{r_{ij}^2}{r_m^3} \right), \quad (1.242)$$

$$L\left(\frac{\partial U^a(\mathbf{R})}{\partial L}\right)_{T,\mathbf{r}_i} = -U_0^a + \frac{3}{4} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \left(\frac{1}{r_m} - \frac{r_{ij}^2}{r_m^3} \right). \quad (1.243)$$

Снова после подстановки в формулу (1.233), получаем формулу (1.235).

Итак, было продемонстрировано, что для вычисления давления классических кулоновских систем необходимо использовать формулу (1.237), которая связывает потенциальную энергию и давление. Таким образом, процедура Эвальда и ПГУ сохраняет «теорему вириала для однородных потенциалов»: избыточное давление полностью определяется потенциальной энергией. Отметим, что в квантовом случае это соотношение не выполняется.

1.3.6. Удобные единицы измерения энергии в моделировании ОКП

Ранее были выписаны несколько формул для расчета потенциальной энергии ОКП в размерных единицах. Тем не менее, для этой системы существуют некоторые традиционные единицы, используемые во многих работах по моделированию ОКП [39; 55]. Такой выбор связан с тем, что в полностью классической системе вся термодинамика определяется лишь одним параметром

неидеальности (см. параграф 32 в [63]):

$$\Gamma = (Ze)^2 \beta / r_a, \quad 4\pi r_a^3 / 3 = V/N, \quad (1.244)$$

откуда следует, что $(L/r_a) = (4\pi N/3)^{1/3}$ и $r_m/r_a = N^{1/3}$. Так, в качестве единицы длины обычно используется радиус ионной сферы r_a , а средняя по ансамблю потенциальная энергия, деленная на температуру, $\beta \langle U \rangle$, зависит только от параметра Γ для данного числа частиц.

Перепишем формулы для энергии в безразмерном виде. Формула (1.78) энергии, выраженной через потенциал Эвальда для ОКП, принимает вид:

$$\beta U_{\text{OCP}}^{\text{E}}(\mathbf{R}) = \beta U_{0,\text{OCP}}^{\text{E}} + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N r_a v(\mathbf{r}_{ij}), \quad \beta U_{0,\text{OCP}}^{\text{E}} = \frac{\xi - \pi N/\delta^2}{2(L/r_a)} N \Gamma. \quad (1.245)$$

Формула для энергии (1.99), выраженная через кулоновский потенциал в сферической области, принимает вид:

$$\beta U_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}(\mathbf{R}) = \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \left[\frac{1}{r_{ij}/r_a} - \frac{1}{r_m/r_a} \right] + \frac{\Gamma N(N-1)}{2r_m/r_a} - \frac{\Gamma N^2}{2(L/r_a)} C_{\mathcal{S}}, \quad (1.246)$$

а формула (1.98) для кубической области:

$$\beta U_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{C}}(\mathbf{R}) = \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}/r_a} - \frac{\Gamma N^2}{2(L/r_a)} C_{\mathcal{C}}. \quad (1.247)$$

Также формула (1.102), выраженная через УУПЭ, принимает следующий вид:

$$\beta U_{\text{OCP}}^{\text{a}}(\mathbf{R}) = \beta U_{0,\text{OCP}}^{\text{a}} + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}}^N r_a \tilde{\varphi}(r_{ij}), \quad \beta U_{0,\text{OCP}}^{\text{a}} = -\frac{3\Gamma}{20r_m/r_a} N(N+5). \quad (1.248)$$

Таким образом, в расчете все величины длины нужно измерять в r_a (например, положив во всех формулах величину r_a равной единице), получая при этом энергию, деленную на температуру. Именно формулы (1.245)–(1.248) будут использоваться далее в расчетах.

1.3.7. Предел Дебая–Хюккеля

В пределе слабого взаимодействия ($\Gamma \ll 1$) представляется возможным рассчитать термодинамические функции невырожденных кулоновских систем аналитически. В случае двухчастичной системы такой расчет нашел отражение в теории электролитов, когда концентрация ионов в растворе является малой. Именно для такого случая в 1923 году [67] Дебаем и Хюккелем была разработана теория разбавленных растворов сильных электролитов и получено выражение для коэффициента активности. В данной работе основной интерес представляют результаты, касающиеся экранирования потенциала, а также полной потенциальной энергии невырожденной плазмы малой плотности.

В литературе можно найти вывод для потенциала и кулоновской поправки в случае двухком-

понентной системы (см., например, [63]). Здесь будет кратко получен предел Дебая–Хюкеля для парной корреляционной функции и потенциальной энергии в случае ОКП.

Как видно из уравнения (1.210), для вычисления потенциальной энергии ОКП необходимо знать парную корреляционную функцию. В случае слабого взаимодействия (или низкой плотности) парная корреляционная функция связана с потенциалом $\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$. Рассмотрим выражение (1.206) снова для трех частиц:

$$\begin{aligned} g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \frac{V^2}{Q} \int \exp \left[-\beta(Ze)^2 (\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_3) + \phi(\mathbf{q}_2, \mathbf{r}_3)) \right] d\mathbf{r}_3 = \\ &= e^{-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)} \frac{V^2}{Q} \int \exp \left[-\beta(Ze)^2 (\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_3) + \phi(\mathbf{q}_2, \mathbf{r}_3)) \right] d\mathbf{r}_3. \end{aligned} \quad (1.249)$$

Так как газ взаимодействует очень слабо, необходимо интегрировать по функции распределения идеального газа. Тогда $\beta\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx 0$, а конфигурационный интеграл $Q = V^N$. В результате, получаем следующий результат:

$$g_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = e^{-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)} \frac{V^2}{V^3} \int d\mathbf{r}_3 = e^{-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)}. \quad (1.250)$$

В случае, когда потенциал $\phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$, получаем парную корреляционную функцию в пределе $\Gamma \rightarrow 0$:

$$g_2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = e^{-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}. \quad (1.251)$$

Так как координаты \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 есть просто некоторые координаты в пространстве, не связанные с положениями частиц, то величина $\phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$ имеет смысл потенциала, создаваемого всеми частицами в точке \mathbf{q}_1 относительно точки \mathbf{q}_2 . Поэтому в формулу (1.251) необходимо подставлять не парный потенциал взаимодействия, а потенциал, создаваемый всеми частицами в системе.

Более строгое объяснение состоит в том, что парная корреляционная функция может быть записана точно через потенциал средней силы $\mathcal{W}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$:

$$g_2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = e^{-\beta\mathcal{W}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}. \quad (1.252)$$

Для функции $\mathcal{W}(\mathbf{q})$ справедливо кластерное разложение, аналогично разложению Майера (см. раздел 8.8 в [68]). «Нулевой» порядок разложения состоит именно из парного потенциала взаимодействия. Однако для кулоновского потенциала необходимо учитывать более высокие порядки разложения, а именно использовать суммирование по диаграммам, чтобы избежать расходимости потенциальной энергии из-за дальнодействующего характера потенциала. Так, например, можно просуммировать по так называемым «кольцевым» диаграммам (см. формулу (8.160) в [68]), что приводит к следующему выражению для потенциала средней силы:

$$-\beta\mathcal{W}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \approx -\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \frac{N}{V} \int [-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}_3)] [-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{r}_3 - \mathbf{q}_2)] d\mathbf{r}_3 +$$

$$+ \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int [-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{q}_1 - \mathbf{r}_3)] [-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_3)] [-\beta(Ze)^2 \phi(\mathbf{r}_4 - \mathbf{q}_2)] d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 + \dots \quad (1.253)$$

Пользуясь теоремой о свертке, можно переписать уравнение (1.253) в Фурье пространстве:

$$-\beta \mathcal{W}(k) \approx -\beta(Ze)^2 \phi(k) + \frac{N}{V} [-\beta(Ze)^2 \phi(k)]^2 + \left(\frac{N}{V} \right)^2 [-\beta(Ze)^2 \phi(k)]^3 + \dots \quad (1.254)$$

Производя формальное суммирование в соответствии с формулой геометрической прогрессии, получаем:

$$\mathcal{W}(k) \approx \frac{(Ze)^2 \phi(k)}{1 + \frac{N}{V} \beta(Ze)^2 \phi(k)}, \quad \phi(k) = \frac{4\pi}{k^2} \quad (1.255)$$

или

$$\mathcal{W}(r) \approx \frac{(Ze)^2 \beta}{r} e^{-q/\lambda_D}, \quad \lambda_D = (4\pi (Ze)^2 \beta N/V)^{-1/2}, \quad (1.256)$$

что будет получено далее с помощью уравнения Пуассона (1.263).

Итак, чтобы найти такое распределение потенциала в системе, необходимо решить уравнение Пуассона. В системе присутствуют положительно заряженные точечные ионы и равномерно распределенный отрицательный заряд. Будем считать, что вся система находится в термодинамическом равновесии; это значит, что впоследствии все величины (типа потенциала) уже усреднены по NVT -ансамблю.

Поместим точку отсчета на некоторый точечный заряд. Тогда потенциал, создаваемый относительно этого иона на радиус-векторе \mathbf{q} , задается следующим уравнением Пуассона:

$$(Ze) \Delta u(\mathbf{q}) = -4\pi \rho(\mathbf{q}). \quad (1.257)$$

Плотность заряда $\rho(\mathbf{q})$ создается другими ионами и фоновым зарядом. Распределение плотности заряда для компенсирующего фона постоянно и не зависит от радиус-вектора \mathbf{q} :

$$\rho_e = -\frac{ZeN}{V}. \quad (1.258)$$

Если говорить о распределении плотности точечных зарядов, будем решать самосогласованную задачу. Все частицы создают некоторый потенциал $u(\mathbf{q})$. Сами частицы также находятся в этом потенциале. Тогда равновесное распределение зарядов соответствует распределению Больцмана:

$$\rho_i(\mathbf{q}) = \frac{ZeN}{V} e^{-(Ze)^2 \beta u(\mathbf{q})} + Ze \delta(\mathbf{q}). \quad (1.259)$$

Подставляя полученную плотность заряда в уравнение Пуассона, получаем уравнение Пуассона–Больцмана:

$$\Delta u(\mathbf{q}) = -4\pi \left[\frac{N}{V} (e^{-(Ze)^2 \beta u(\mathbf{q})} - 1) + \delta(\mathbf{q}) \right]. \quad (1.260)$$

Так как нас интересует случай малого взаимодействия ($\Gamma \ll 1$), разложим экспоненту до линейного слагаемого:

$$(e^{-(Ze)^2 \beta u(\mathbf{q})} - 1) = -(Ze)^2 \beta u(\mathbf{q}). \quad (1.261)$$

В результате, получим следующее уравнение:

$$\left(\Delta - \frac{1}{\lambda_D^2} \right) u(\mathbf{q}) = -4\pi\delta(\mathbf{q}), \quad \lambda_D = (4\pi(Ze)^2\beta N/V)^{-1/2}, \quad (1.262)$$

где λ_D — длина Дебая. Это уравнение необходимо решать в сферических координатах. Учитывая, что на малых расстояниях $u(\mathbf{q}) = 1/|\mathbf{q}|$, а на больших q потенциал стремится к нулю, получаем:

$$u(\mathbf{q}) = \frac{e^{-q/\lambda_D}}{q}, \quad \Gamma \ll 1. \quad (1.263)$$

Отметим, что потенциал в точке \mathbf{q} создается *всеми* зарядами в системе. По форме данный потенциал полностью совпадает с парным потенциалом Юкавы. Зная распределение потенциала относительно некоторого иона, можно записать парную корреляционную функцию (1.251) относительно этого иона:

$$g_2(\mathbf{q}) = \exp \left\{ -\beta \frac{(Ze)^2}{q} e^{-q/\lambda_D} \right\} \approx 1 - \beta \frac{(Ze)^2}{q} e^{-q/\lambda_D}, \quad \Gamma \ll 1. \quad (1.264)$$

Вновь обратимся к связи потенциальной энергии и парной корреляционной функции (1.210). Уравнение (1.264) задает структуру ОКП. Вычитание из нее единицы учитывает наличие компенсирующего фона. Также все заряды в системе на микроскопическом уровне взаимодействуют с потенциалом Кулона. Тогда получим выражение для потенциальной энергии ОКП в пределе $\Gamma \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \beta \langle U(\mathbf{R}) \rangle / N &= \frac{\beta N}{2V} \int \frac{(Ze)^2}{q} [g_2(\mathbf{q}) - 1] d\mathbf{q} = \\ &= -2\pi\beta^2(Ze)^4 N/V \int_0^\infty q \phi(q) dq = -2\pi\beta^2(Ze)^4 N \lambda_D / V = -\frac{\sqrt{3}}{2} \Gamma^{3/2}. \end{aligned} \quad (1.265)$$

Полученный результат является первой поправкой к энергии идеального газа.

Этот результат можно улучшать, пользуясь кластерным (вириальным) разложением [69; 70]. На сегодняшний день, самым продвинутым результатом такой процедуры является работа Ортнера [71], в которой было получено следующее уравнение для энергии ОКП:

$$\beta \langle U(\mathbf{R}) \rangle / N = p_0 \Gamma^{3/2} + p_1 \Gamma^3 \ln \Gamma + p_2 \Gamma^3 + p_3 \Gamma^{9/2} \ln \Gamma + p_4 \Gamma^{9/2} + p_5 \Gamma^6 \ln^2 \Gamma + p_6 \Gamma^6 \ln \Gamma + p_7 \Gamma^6, \quad (1.266)$$

где

$$p_0 = -\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad p_1 = -9/8, \quad p_2 = -9 \ln 3/8 - 3C_E/2 + 1, \quad p_3 = -27\sqrt{3}/16,$$

$$p_4 \approx 0.2350, \quad p_5 = -81/16, \quad p_6 \approx -2.0959, \quad p_7 \approx 0.0676, \quad (1.267)$$

и $C_E \approx 0.577$ — постоянная Эйлера–Маскерони. Если первая поправка Дебая–Хюкеля применима до $\Gamma = 10^{-2}$ с точностью 0.5%, то уравнение Ортнера дает ошибку 0.01% при $\Gamma = 0.1$. Тем не менее, уже при $\Gamma = 1$ разложение дает значительную ошибку (десятка процентов). Разложение (1.266) можно несколько улучшить, подстраивая коэффициенты под результаты расчета энергии в гиперцепном приближении [72] (см. также рис. 4.6). Тем не менее, даже такая процедура не позволяет получить высокую точность при $\Gamma \gg 1$. Поэтому единственным способом исследования кулонов-

ских сильно взаимодействующих систем является компьютерное моделирование; в то же время, представленные аналитические поправки служат надежным тестом для верификации результатов моделирования.

1.4. Основные результаты и заключение главы

В этой главе были рассмотрены термодинамические свойства классических кулоновских систем при наличии периодических граничных условий. Отдельное внимание уделено выводу потенциала Эвальда и показано, что дипольное слагаемое в энергии является артефактом форсирования сходимости ряда «по сферам». В случае однокомпонентной плазмы было выведено уравнение для потенциальной энергии через кулоновский потенциал с шаровой и кубической областью взаимодействия с ПГУ, то есть без учета взаимодействия основной ячейки со всеми периодическими образами. Главным результатом главы является усредненный по углам потенциал Эвальда в случае двух- и однокомпонентной системы. Также было рассмотрено два определения давления: термодинамическое и вириальное. Было показано, что зависимость потенциала от объема ячейки приводит к дополнительному вкладу в давление, которое не учитывается в вириальном давлении.

Результаты главы были опубликованы в рецензируемых изданиях [1; 2; 4; 5; 7] и сборниках тезисов.

Глава 2

Представление термодинамических свойств в терминах матрицы плотности с учетом дальнодействия

Как уже говорилось в начале предыдущей главы, классическая двухкомпонентная кулоновская система является неустойчивой. Строго говоря, для такой системы нельзя построить термодинамику из-за расходности ее статистической суммы [20]. Для того, чтобы правильно описать термодинамические свойства таких систем, необходимо рассматривать их с точки зрения квантовой механики. Тогда классическое условие стабильности (1.6) заменяется на условие H -стабильности: энергия основного состояния системы ограничена снизу величиной, пропорциональной первой степени числа частиц.

H -устойчивость системы частиц с кулоновским взаимодействием была впервые доказана Дайсоном и Ленардом [73; 74]. Более простое доказательство было предложено Либом и Тиррингом [75] в рамках нерелятивистской квантовой механики. Еще один важный факт был установлен Дайсоном [76], который показал, что для предотвращения коллапса частицы хотя бы одного вида должны быть фермионами. Таким образом, как принцип неопределенности, так и принцип запрета Паули обеспечивают устойчивость вещества.

Из вышесказанного следует, что корректное моделирование ДКП должно учитывать как квантовые эффекты, так и статистику Ферми. Это возможно с использованием современных суперкомпьютеров, но требует значительных вычислительных ресурсов. По этой причине зачастую классическая ДКП заменяется некоторой модельной системой, для которой выполняется условие (1.6) или оба условия (1.6) и (1.7) [77; 78].

Например, притягивающий и отталкивающий кулоновские потенциалы в ДКП могут быть заменены отталкивающим дебаевским потенциалом [79]; также притягивающий кулоновский потенциал может быть заменен некоторым квантовым псевдопотенциалом, ограниченным снизу (или просто усеченным на малых расстояниях кулоновским потенциалом). Также возможно моделирование ДКП с кулоновским потенциалом, в процессе которого искусственно предотвращаются столкновения разноименных зарядов. Каждый из перечисленных подходов приводит к устойчивой системе с конечным термодинамическим пределом, однако очевидно, что любая такая система не является, строго говоря, двухкомпонентной кулоновской системой зарядов. Ниже рассматриваются некоторые конкретные упрощения, которые часто используются в компьютерном моделировании.

Некоторые примеры псевдопотенциалов включают псевдопотенциал Дойча [80; 81], который практически совпадает с потенциалом, имеющим отталкивающую сердцевину [82] (см. уравнение (14) в работе [78]), кулоновский потенциал с «полочкой» [83; 84] (см. уравнение (9) в работе [85]), коррекцию в нуле с помощью добавления очень малого числа к расстоянию между частицами (см. уравнение (1) в работе [86]) или модификацию для плавного затухания до конечного значения в нуле [87; 88], а также другие подходы [89].

Одним из наиболее обоснованных способов построения псевдопотенциала с учетом принципа неопределенности является вычисление суммы Слейтера [90; 91]. Расчет суммы Слейтера в первом порядке теории возмущений приводит к известному псевдопотенциалу Кельбга [92; 93], который использовался в многочисленных расчетах [41; 94—96]. Его основное достоинство заключается в том, что псевдопотенциал Кельбга является решением уравнения Блоха на матрицу плотности в пределе высоких температур. Можно сказать, что этот псевдопотенциал был получен из первых принципов.

Для учета обменных эффектов между электронами в МД-моделировании к потенциалу взаимодействия добавляется эффективное отталкивание [97] (см. уравнение (16) в работе [78], уравнение (5) в работе [95] и уравнение (7) в работе [98]). Такие расчеты позволяют получать как термодинамические [82], так и неравновесные свойства [87; 99—102], а также изучать процессы релаксации [103]. Классическое моделирование Монте-Карло ДКП с различными псевдопотенциалами также применяется [104—108], хотя и реже, чем МД.

Как уже упоминалось, исходя из первых принципов можно получить псевдопотенциал, корректно учитывающий квантовые свойства в пределе высоких температур. Однако зачастую под первопринципным моделированием имеется в виду метод квантовой молекулярной динамики (КМД), в случае которого электронная система рассчитывается в рамках метода функционала плотности (МФП) в приближении Кона–Шэма [109—111]. Обычно этот метод применяется для плотных систем, в которых электронная подсистема является умеренно и сильно вырожденной, что не является объектом исследования данной работы. Тем не менее, существует множество работ по моделированию водородной плазмы этим методом [112; 113]. В этом случае электронная подсистема рассчитывается в приближении самосогласованного поля, а ее влияние на движение классических протонов рассчитывается с помощью теоремы Гельмана–Фейнмана. Из-за необходимости решать матричные уравнения, похожие на уравнение Шредингера, трудоемкость этого метода составляет $O(N^3)$, что ограничивает число частиц в моделировании несколькими сотнями.

Альтернативный метод, позволяющий избежать использования псевдопотенциалов, заключается в представлении частиц в виде волновых пакетов (метод волновых пакетов, Wave-Packet MD) [114]. Этот метод позволяет рассчитывать термодинамические свойства неидеальной плаз-

мы [115] и имеет меньшую вычислительную сложность N^2 по сравнению с КМД. Таким образом, он требует значительно меньше времени (на несколько порядков) для выполнения одного шага моделирования (см. таблицу I в работе [116]).

Более распространенной практикой для первопринципного моделирования водорода является использование метода квантового Монте-Карло с интегралами по траекториям (МКИТ или Path Integral Monte Carlo, PIMC) [96; 113; 117—120]. Теоретически этот метод позволяет получать результаты для любых значений параметра неидеальности и вырождения с любой заданной точностью (иногда в этом случае используется термин «квазиточные результаты» [121]). Однако основной проблемой МКИТ является «проблема знаков», возникающая при суммировании по перестановкам координат фермионов [122], которая может быть приближенно решена путем сведения матрицы плотности к форме детерминанта [123; 124] или произведению детерминантов [125]. Другим методом является приближение фиксированных узлов, разработанное Сиперли [126]. В настоящее время предлагаются и другие методы для обхода проблемы знаков, которая пока остается нерешенной в случае взаимодействующего Ферми газа [41; 122; 127—131]. Стоит отметить, что точность таких приближений практически невозможно оценить, из-за чего достоверность таких результатов может быть подвергнута сомнению, особенно в вырожденном случае.

Свойства водородной плазмы также изучались с использованием гиперцепного приближения (ГЦП или HNC) [132; 133], которое учитывает вырождение электронов. На основе этих расчетов было построено уравнение состояния [134; 135], которое может быть использовано для разработки широкодиапазонной модели плазмы [136—140].

В моделировании методом МД важно отслеживать образование и распад классических связанных состояний в плазме. Связанные состояния могут быть определены путем анализа либо энергии частиц [82], либо их траекторий [141; 142]. В работе [82] показано, что количество связанных состояний может значительно варьироваться в зависимости от глубины псевдопотенциала на малых расстояниях. Кроме того, образование связанных состояний играет ключевую роль в изучении процессов рекомбинации [86]. В классическом методе Монте-Карло доля связанных состояний может быть искажена процессом выборки [105]. Также в теоретических исследованиях связанные состояния создают ряд трудностей из-за расходности атомной статистической суммы [143—146].

Еще одной важной проблемой, возникающей при корректном моделировании ДКП, является учет дальнодействующих эффектов. Для их учета, как правило, применяются ПГУ [82; 98] и различные численные методы, основанные на процедуре Эвальда, включая методы частиц в ячейках [147], быстрый мультипольный метод [148] и метод гладких частиц в ячейках Эвальда [149]. Тем не менее, при квантовом моделировании ДКП такие взаимодействия часто игнорируются [84; 95]. Некоторые авторы обсуждают неоднозначности и численные сложности, возникающие при

использовании процедуры Эвальда и ПГУ [87; 102; 150]. Особенно остро эта проблема проявляется в моделировании двухкомпонентных систем методом МКИТ, где дальнодействующие взаимодействия, как правило, не учитываются [98; 117; 118; 123; 151], хотя в некоторых недавних работах эти вопросы рассматриваются [41; 152]. Пренебрежение кулоновским дальнодействием может приводить к более медленной сходимости термодинамических свойств по числу частиц, особенно в системах с выраженным близким и дальнодействующим порядком, как будет показано в разделе 4.3.1. В отличие от ДКП, в моделировании однородного электронного газа потенциал Эвальда применяется практически всегда [32; 124; 125; 153; 154], как и в случае ОКП, где учет дальнодействующих эффектов стал стандартной практикой [39; 155] с самой первой работы по моделированию ОКП в 1966 году [55].

В данной работе рассматривается невырожденная неидеальная ДКП. Обычно такие условия возникают при высоких температурах или низких плотностях. В последнем случае такое состояние называется *ультрахолодной плазмой*; оно изучается как экспериментально [23; 24; 156; 157], так и с помощью моделирования [82; 86; 91; 101; 103; 158; 159]. При моделировании в этом случае необходимо учитывать как квантовые эффекты на малых расстояниях, так и дальнодействующие на больших. Таким образом, одной из задач данной работы является разработка первопринципного метода моделирования, правильно учитывающего поведение псевдопотенциала на больших и малых расстояниях.

Далее будут рассмотрены основы метода Кельбга для решения уравнения Блоха в высокотемпературном пределе, учет в этом решении дальнодействия с помощью УУПЭ, а также представление термодинамики квантовых систем в виде интегралов по траекториям.

2.1. Матрица плотности и ее связь с термодинамикой

Рассмотрим квантовую систему N частиц с массами m_i с гамильтонианом \hat{H} . Пусть волновые функции $\Psi_l(\mathbf{R})$, где $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, являются решением стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi_l(\mathbf{R}) = E_l\Psi_l(\mathbf{R}), \quad \Psi_l(\mathbf{R}) \equiv \Psi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{R} | \Psi_l \rangle, \quad (2.1)$$

где l — номер состояния. Также будут использоваться обозначения Дирака, $|\Psi_l\rangle$, для волновой функции $\Psi_l(\mathbf{R})$. Гамильтониан запишется следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U}, \quad \hat{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i}, \quad (2.2)$$

где \hat{K} и \hat{U} — операторы кинетической и потенциальной энергии, соответственно, а $\hat{\mathbf{p}}_i$ — оператор импульса i -ой частицы. Также достаточно полезными являются соотношения полноты координат-

ного базиса и взаимосвязь с импульсным базисом:

$$\hat{1} = \int d\mathbf{R} |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}|, \quad \hat{1} = \int d\mathbf{P} |\mathbf{P}\rangle\langle\mathbf{P}|, \quad \langle\mathbf{R}|\mathbf{P}\rangle = \frac{e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{P}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3N/2}}, \quad (2.3)$$

где \mathbf{R} — координатная переменная, а \mathbf{P} — импульсная переменная, сопряженная к \mathbf{R} .

Термодинамические свойства квантовой системы при температуре T могут быть вычислены с использованием матрицы плотности $\hat{\rho}(\beta)$ и ее координатного представления $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta)$ [160]:

$$\hat{\rho}(\beta) = \exp(-\beta\hat{H}), \quad \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle\mathbf{R}|\hat{\rho}(\beta)|\mathbf{R}'\rangle = \sum_l e^{-\beta E_l} \Psi_l^*(\mathbf{R}) \Psi_l(\mathbf{R}'), \quad (2.4)$$

где $\Psi_l^*(\mathbf{R})$ — комплексно-сопряженная величина к $\Psi_l(\mathbf{R})$. Матрица плотности удовлетворяет следующему дифференциальному уравнению Блоха:

$$\frac{d\hat{\rho}(\beta)}{d\beta} = -\hat{H}\hat{\rho}(\beta). \quad (2.5)$$

Отметим, что в матрице плотности $\hat{\rho}(\beta)$ не учитывается тождественность частиц.

В общем случае, статистическая сумма должна учитывать неразличимость частиц с помощью перестановок координат [160]. Однако поскольку рассматривается невырожденный случай $\chi \ll 1$, перестановки координат дают пренебрежимо малый вклад. В результате, система подчиняется распределению Больцмана; такие частицы часто называют *больцманонами*. Тогда статистическая сумма $Z(\beta)$ принимает следующий вид:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \text{Sp} \hat{\rho}(\beta) = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta). \quad (2.6)$$

Обратим внимание, что в статистическую сумму $Z(\beta)$ вводится фактор $1/N!$, который учитывает всевозможные перестановки координат частиц. Этот фактор возникает при рассмотрении вырожденных систем и антисимметризации матрицы плотности [160], как уже говорилось выше. Более естественно было бы вписать этот фактор в саму матрицу плотности; однако так как в основном преобразования будут производиться для несимметризованной матрицы плотности, этот фактор включается в формулу для статистической суммы. Энергия и давление могут быть рассчитаны как производные от статистической суммы:

$$E = -\left(\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta}\right)_V, \quad \beta P = \left(\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial V}\right)_\beta, \quad (2.7)$$

а при подстановке статистической суммы в результате можно получить формулы для энергии и давления конкретных конфигураций; термодинамические же величины будут выражаться как средние по ансамблю от этих величин.

Так как решить N -частичное уравнение Шредингера не представляется возможным, необходимо использовать численные методы Монте–Карло для нахождения средних по ансамблю. Для этого требуется найти явное выражение для матрицы плотности в координатном представлении:

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle\mathbf{R}|\exp(-\beta\hat{K} - \beta\hat{U})|\mathbf{R}'\rangle. \quad (2.8)$$

В случае, когда взаимодействие отсутствует, матрица плотности $\rho_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle \mathbf{R} | e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}' \rangle$ выглядит следующим образом [160]:

$$\rho_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \prod_{i=1}^N \left[\left(\frac{m_i}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_i}{2\hbar^2\beta}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)^2\right) \right]. \quad (2.9)$$

Так как операторы кинетической и потенциальной энергии не коммутируют, обычно матрица плотности может быть получена аналитически только в пределе высоких температур. Например, в соответствии с формулой Троттера [161]:

$$\exp(-\beta \hat{K} - \beta \hat{U}) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\exp(-\varepsilon \hat{K}) \exp(-\varepsilon \hat{U}) \right)^{n+1}, \quad \varepsilon = \beta/(n+1), \quad (2.10)$$

что позволяет в качестве высокотемпературной матрицы плотности рассматривать выражение $\langle \mathbf{R} | \exp(-\beta \hat{K}) | \mathbf{R}' \rangle \langle \mathbf{R} | \exp(-\beta \hat{U}) | \mathbf{R}' \rangle$. Однако формула Троттера (2.10) справедлива только для ограниченных снизу операторов \hat{U} . Это значит, что в случае двухкомпонентной кулоновской системы формула Троттера не применима. С физической точки зрения это значит, что при применении этой формулы для двухкомпонентной системы статистическая сумма расходится из-за области фазового пространства, в которой частицы могут подходить друг к другу сколь угодно близко, приводя к стремлению потенциальной энергии в минус бесконечность.

2.1.1. Псевдопотенциал Кельбга в общем виде

Для неограниченных снизу потенциалов необходимо использовать теорию возмущений для решения уравнения Блоха (2.5). Такой подход был представлен в работе Г. Кельбга [92]. Для этого определяется следующий оператор $\hat{G}(\beta)$:

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta(\hat{U} + \hat{K})} = e^{-\beta \hat{U}} e^{-\beta \hat{K}} \hat{G}(\beta), \quad (2.11)$$

где $\hat{G}(\beta) \neq \hat{1}$ для $\beta > 0$. Дифференцируя уравнение (2.11) и умножая его слева на $e^{\beta \hat{K}} e^{\beta \hat{U}}$, можно получить (11) в [92]:

$$\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = e^{\beta \hat{K}} \left(\hat{K} - e^{\beta \hat{U}} \hat{K} e^{-\beta \hat{U}} \right) e^{-\beta \hat{K}} \hat{G}(\beta). \quad (2.12)$$

Далее используется разложение экспоненты в ряд Тейлора:

$$e^{\pm \beta \hat{U}} = \hat{1} \pm \beta \hat{U} + \frac{\beta^2}{2} \hat{U}^2 + \dots \quad (2.13)$$

Таким образом, второе слагаемое в скобках в уравнении (2.12) принимает вид:

$$e^{\beta \hat{U}} \hat{K} e^{-\beta \hat{U}} = \hat{K} + \beta [\hat{U}, \hat{K}] + \frac{\beta^2}{2} [\hat{U}, [\hat{U}, \hat{K}]] + \frac{\beta^3}{6} [\hat{U}, [\hat{U}, [\hat{U}, \hat{K}]]] + \dots \quad (2.14)$$

Кельбг утверждает, что «ряд обрывается на слагаемом порядка β^2 из-за структуры оператора кинетической энергии». Он не доказывает это утверждение. Тем не менее, оно верно, поскольку оператор кинетической энергии содержит только производные второго порядка; поэтому коммутатор $[\hat{U}, [\hat{U}, [\hat{U}, \hat{K}]]] = 0$ (см. доказательство в приложении в [162]). Это приводит к обнулению

слагаемых высшего порядка по β .

В результате, Кельбгом было получено следующее *точное* дифференциальное уравнение на оператор $\hat{G}(\beta)$:

$$\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = -e^{\beta\hat{K}} \left\{ \beta[\hat{U}, \hat{K}] + \frac{\beta^2}{2} [\hat{U}, [\hat{U}, \hat{K}]] \right\} e^{-\beta\hat{K}} \hat{G}(\beta), \quad \hat{G}(0) = \hat{1}, \quad (2.15)$$

которое можно решить в первом порядке теории возмущений методом итераций. Для этого нужно переписать уравнение (2.15) в следующем виде (в первом порядке по \hat{U}):

$$\frac{d\hat{G}(\beta)}{d\beta} = -\beta e^{\beta\hat{K}} [\hat{U}, \hat{K}] e^{-\beta\hat{K}} \hat{G}(\beta) = \beta \frac{d}{d\beta} (e^{\beta\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta\hat{K}}) \hat{G}(\beta). \quad (2.16)$$

Выполняя формальное интегрирование уравнения (2.16) по β , получаем уравнение (13) в [92]:

$$\begin{aligned} \hat{G}(\beta) = \hat{1} + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{\beta_1\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta_1\hat{K}}) \hat{G}(\beta) d\beta_1 = \hat{1} + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{\beta_1\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta_1\hat{K}}) \hat{1} d\beta_1 + \\ + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{\beta_1\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta_1\hat{K}}) \int_0^{\beta_1} \beta'_1 \frac{d}{d\beta'_1} (e^{\beta'_1\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta'_1\hat{K}}) \hat{1} d\beta'_1 d\beta_1 + \dots \end{aligned} \quad (2.17)$$

В первом порядке теории возмущений в выражении для $\hat{G}(\beta)$ остаются первые два слагаемых:

$$\hat{G}(\beta) = \hat{1} + \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{\beta_1\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta_1\hat{K}}) d\beta_1. \quad (2.18)$$

Матрица плотности получается подстановкой уравнения (2.18) в (2.11):

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta\hat{U}} e^{-\beta\hat{K}} + e^{-\beta\hat{U}} e^{-\beta\hat{K}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{\beta_1\hat{K}} \hat{U} e^{-\beta_1\hat{K}}) d\beta_1. \quad (2.19)$$

Это основное уравнение в [92]. Его можно преобразовать к следующему виду (уравнение (14) в [92]):

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta\hat{U}} e^{-\beta\hat{K}} + e^{-\beta\hat{U}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}} \hat{U} e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}}) e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1. \quad (2.20)$$

Пусть оператор потенциальной энергии имеет следующий вид:

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \phi(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.21)$$

Теперь разложим потенциал взаимодействия $\phi(\mathbf{r}_{ij})$ в интеграл Фурье:

$$\phi(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (2.22)$$

Здесь $\phi(\mathbf{k})$ является компонентой Фурье потенциала $\phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$. Тогда полная потенциальная энергия имеет следующий вид:

$$\hat{U} = \frac{1}{16\pi^3} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \int d\mathbf{k} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (2.23)$$

Таким образом, матрица плотности в (2.20) принимает вид:

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta\hat{U}}e^{-\beta\hat{K}} + \frac{1}{16\pi^3} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \int d\mathbf{k} \phi(\mathbf{k}) e^{-\beta\hat{U}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{(\beta_1-\beta)\hat{K}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-(\beta_1-\beta)\hat{K}} \right) e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1. \quad (2.24)$$

Для простоты положим далее массы всех частиц равными m . Можно показать, что (см. подробности в [162]):

$$e^{\beta'\hat{K}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\beta'\hat{K}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \exp\left(\beta' \frac{\hbar^2 t^2}{m} + \beta' \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j)\right). \quad (2.25)$$

Теперь подставим уравнение (2.25) в (2.24):

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\beta) = & e^{-\beta\hat{U}}e^{-\beta\hat{K}} + \\ & + \frac{1}{16\pi^3} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \int d\mathbf{k} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\beta\hat{U}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\frac{\hbar(\beta_1-\beta)}{m} \mathbf{k} \cdot (\hat{\mathbf{p}}_i - \hat{\mathbf{p}}_j) + \frac{\hbar^2(\beta_1-\beta)}{m} t^2} \right) e^{-\beta\hat{K}} d\beta_1. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Таким образом, было получено уравнение (19) в [92]. Теперь может быть получено координатное представление матрицы плотности (см. подробности вывода в [162]):

$$\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)^2} e^{-\beta U(\mathbf{R})} \left\{ 1 + \beta U(\mathbf{R}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right\}, \quad (2.27)$$

где $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)$ обозначает функционал Кельбга:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^1 d\alpha \int \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{ij}(\alpha)} \exp(-\alpha(1-\alpha)\lambda_{ij}^2(\beta)k^2) d\mathbf{k} \quad (2.28)$$

с диагональными элементами:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) = \frac{1}{4\pi^3} \int \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \frac{D(\lambda_{ij} k/2)}{\lambda_{ij} k} d\mathbf{k}, \quad (2.29)$$

и была введена замена $\alpha = \beta_1/\beta$, $\beta d\alpha = d\beta_1$. Здесь $\lambda_{ij} = \lambda_{ij}(\beta) = \sqrt{\hbar^2\beta/(2\mu_{ij})}$ — приведенная тепловая длина волны де Бройля, $\mu_{ij}^{-1} = m_i^{-1} + m_j^{-1}$ — приведенная масса, $D(x)$ — функция Доусона. Здесь и далее

$$\mathbf{d}_{ij}(\alpha) = \alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha) \mathbf{r}'_{ij}, \quad d_{ij}(\alpha) = |\alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha) \mathbf{r}'_{ij}|, \quad (2.30)$$

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

Рассмотрим функцию e^x . Если $x \ll 1$, то приближенно выполнено равенство $e^x \approx 1 + x$. Уравнение (2.27) было получено в первом порядке по \hat{U} . Таким образом, следующая величина должна быть намного меньше 1:

$$\left| \beta U(\mathbf{R}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right| \ll 1. \quad (2.31)$$

Уравнение (2.31) является условием применимости теории возмущений. Поэтому можно фор-

мально использовать эквивалентность $1 + x$ и e^x для малых x :

$$1 + \beta U(\mathbf{R}) - \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \approx e^{\beta U(\mathbf{R})} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right\}. \quad (2.32)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2.27), получаем:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)^2} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right\}. \quad (2.33)$$

В результате, в координатном представлении матрица плотности (2.19) имеет вид (с учетом постоянного слагаемого U_0 в потенциальной энергии):

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \rho_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) \exp(-\beta U_0) \exp \left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \neq i} q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) \right), \quad (2.34)$$

Постоянное слагаемое в потенциальной энергии приводит к дополнительному множителю $e^{-\beta U_0}$ в матрице плотности (2.34); если такой вклад отсутствует (например, в случае кулоновского потенциала), этот множитель исчезает.

Отметим, что на расстояниях $r_{ij} \gg \lambda_{ij}$ псевдопотенциал Кельбга совпадает с соответствующим ему потенциалом $\phi(\mathbf{r})$. Продемонстрируем это следующим образом. Так как основной вклад в интеграл вносят значения при $kr_{ij} \sim 1$, то $k \sim 1/r_{ij}$. Пользуясь тем, что $1/r_{ij} \ll 1/\lambda_{ij}$, получаем $k \sim 1/r_{ij} \ll 1/\lambda_{ij}$, откуда следует $k\lambda_{ij} \ll 1$. В то же время, в пределе $k\lambda_{ij} \ll 1$ фактор $D(\lambda_{ij}k/2)/(\lambda_{ij}k)$ стремится к $1/2$, что приводит к совпадению псевдопотенциала и потенциала:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \frac{1}{4\pi^3} \int \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \frac{D(\lambda_{ij}k/2)}{\lambda_{ij}k} d\mathbf{k} \sim \frac{1}{8\pi^3} \int \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} d\mathbf{k} = \phi(\mathbf{r}_{ij}), \quad r_{ij} \gg \lambda_{ij}. \quad (2.35)$$

Объясняется это тем, что большие расстояния соответствуют малым векторам k . А если расстояние намного больше, чем длина волны де Броиля, то этому соответствуют волновые вектора, длина которых много меньше длины волны де Броиля ($k \ll 1/\lambda_{ij}$).

Пошаговый вывод уравнения (2.34) в общем виде не является тривиальным и может быть найден в других работах [163], в том числе был разобран автором данной работы [162]. Также уравнения (2.28), (2.29) могут быть использованы для построения псевдопотенциалов для любого потенциала, для которого существует Фурье-образ [120].

В случае кулоновского потенциала, $\phi(\mathbf{k}) = 4\pi/k^2$, решение Кельбга имеет следующий вид [117]:

$$\Phi \rightarrow \Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{d_{ij}(\alpha)} \operatorname{erf} \left(\frac{d_{ij}(\alpha)/\lambda_{ij}(\beta)}{2\sqrt{\alpha(1-\alpha)}} \right) \quad (2.36)$$

с диагональными элементами $\Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) \equiv \Phi_0(r_{ij}; \beta)$:

$$\Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) = \frac{1}{r_{ij}} \left(1 - \exp \left(-\frac{r_{ij}^2}{\lambda_{ij}^2(\beta)} \right) + \frac{\sqrt{\pi}r_{ij}}{\lambda_{ij}(\beta)} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_{ij}}{\lambda_{ij}(\beta)} \right) \right), \quad (2.37)$$

а постоянная U_0 в уравнении (2.34) должна быть равна нулю.

2.1.2. Псевдопотенциал Кельбга с учетом дальнодействия

Как уже упоминалось, подставляя различные потенциалы взаимодействия в формулу (2.29), можно получать соответствующие псевдопотенциалы взаимодействия. Таким образом, можно учесть дальнодействие в псевдопотенциале Кельбга с помощью УУПЭ (1.103). Для этого найдем его преобразование Фурье:

$$\tilde{\varphi}(k) = \int \tilde{\varphi}(r) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} d\mathbf{r} = 4\pi \int_0^{r_m} r^2 \tilde{\varphi}(r) \frac{\sin(rk)}{rk} dr = \frac{4\pi}{k^2} \left[1 + \frac{3\cos(r_m k)}{r_m^2 k^2} - \frac{3\sin(r_m k)}{r_m^3 k^3} \right] \equiv \frac{4\pi}{k^2} \zeta(k; r_m). \quad (2.38)$$

Поскольку УУПЭ сферически симметричен, то $\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \tilde{\varphi}(k)$. Следовательно, интеграл по \mathbf{k} в уравнении (2.28) можно взять по углам в сферических координатах:

$$\int \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_{ij}(\alpha)} e^{-\alpha(1-\alpha)\lambda_{ij}^2 k^2} d\mathbf{k} = \frac{4\pi}{\lambda_{ij}^2 d_{ij}(\alpha)} \int_0^\infty s \tilde{\varphi}(s/\lambda_{ij}) \sin(s d_{ij}(\alpha)/\lambda_{ij}) e^{-\alpha(1-\alpha)s^2} ds, \quad (2.39)$$

где была введена переменная $s = \lambda_{ij} k$. В дальнейшем также будут использоваться следующие обозначения:

$$x_{ij}(\alpha) = d_{ij}(\alpha)/\lambda_{ij}, \quad x_m = r_m/\lambda_{ij}, \quad \mathbf{x}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/\lambda_{ij}. \quad (2.40)$$

Подставляя преобразование Фурье УУПЭ (2.38) в уравнение (2.39), получаем интеграл по α и s :

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{d\alpha}{d_{ij}(\alpha)} \int_0^\infty \frac{2}{s} \zeta\left(\frac{s}{\lambda_{ij}}; \frac{r_m}{\lambda_{ij}}\right) \sin(s d_{ij}(\alpha)/\lambda_{ij}) e^{-\alpha(1-\alpha)s^2} ds. \quad (2.41)$$

Если функция $\zeta(k; r_m)$ равна 1 (в случае кулоновского потенциала), результатом взятия интеграла является псевдопотенциал Кельбга (2.36). Далее функцию $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)$ будем называть *псевдопотенциалом Кельбга-УУЭ*. В этом случае псевдопотенциал состоит из двух вкладов: обычный псевдопотенциал Кельбга плюс вклад, отвечающий за дальнодействие:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = \Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) + \Phi_1(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta), \quad (2.42)$$

$$\Phi_1(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{d\alpha}{d_{ij}(\alpha)} \times I(d_{ij}(\alpha)/\lambda_{ij}, r_m/\lambda_{ij}, \alpha), \quad (2.43)$$

где

$$I(x_{ij}(\alpha), x_m, \alpha) = \int_0^\infty \frac{2}{s} \left[\frac{3\cos(x_m s)}{x_m^2 s^2} - \frac{3\sin(x_m s)}{x_m^3 s^3} \right] \sin(s x_{ij}(\alpha)) e^{-\alpha(1-\alpha)s^2} ds. \quad (2.44)$$

Интегрирование уравнения (2.44) по переменной s приводит к следующему выражению для $I(x_{ij}(\alpha), x_m, \alpha)$:

$$I(x_{ij}(\alpha), x_m, \alpha) = \frac{1}{4x_m^3} \left[2\sqrt{\pi} \sqrt{(1-\alpha)\alpha} (f_1(x_{ij}(\alpha)) - f_1(-x_{ij}(\alpha))) + f_2(x_{ij}(\alpha)) - f_2(-x_{ij}(\alpha)) \right], \quad (2.45)$$

где:

$$f_1(x_{ij}(\alpha)) \equiv [4(1-\alpha)\alpha - (2x_m - x_{ij}(\alpha))(x_m + x_{ij}(\alpha))] \exp\left(-\frac{(x_m + x_{ij}(\alpha))^2}{4(1-\alpha)\alpha}\right), \quad (2.46)$$

$$f_2(x_{ij}(\alpha)) \equiv \pi \left[-3x_{ij}(\alpha) (2(\alpha-1)\alpha + x_m^2) - 2x_m^3 + x_{ij}^3(\alpha) \right] \operatorname{erf}\left(\frac{x_m + x_{ij}(\alpha)}{2\sqrt{(1-\alpha)\alpha}}\right). \quad (2.47)$$

Подставляя этот результат в уравнение (2.42), получаем псевдопотенциал Кельбга-УУЭ в виде определенного интеграла по α . Эта форма удобна для численных расчетов (см. приложение А).

Для квазиклассического моделирования необходимо также знать явное выражение в случае $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}'_{ij}$; таким образом, $d_{ij}(\alpha)$ заменяется на r_{ij} в уравнении (2.42). Для удобства далее пропустим индексы ij . Теперь сначала вычислим интеграл по α в уравнении (2.43):

$$\frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{d\alpha}{r} I(r/\lambda, r_m/\lambda, \alpha) = \frac{4}{r\pi} \int_0^\infty \frac{ds}{s^2} \left[\frac{3 \cos(r_m s/\lambda)}{r_m^2 s^2/\lambda^2} - \frac{3 \sin(r_m s/\lambda)}{r_m^3 s^3/\lambda^3} \right] \sin(sr/\lambda) D(s/2), \quad (2.48)$$

где было использовано:

$$\int_0^1 d\alpha e^{-\alpha(1-\alpha)s^2} = \frac{2D(s/2)}{s}. \quad (2.49)$$

Интеграл в уравнении (2.48) может быть вычислен напрямую. Таким образом, общее выражение для диагонального псевдопотенциала Кельбга-УУЭ имеет следующий вид:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) \equiv \Phi(r; r_m, \beta) = \Phi_0(r; \beta) + \Phi_1(r; r_m, \beta), \quad (2.50)$$

где

$$\Phi_1(r; r_m, \beta) = \frac{4}{r\pi} \left[I_{\text{all}}(r/\lambda, r_m/\lambda) - I_{\text{all}}(-r/\lambda, r_m/\lambda) - \frac{r}{4\lambda} \pi^{3/2} \right], \quad (2.51)$$

$$I_{\text{all}}(x, x_m) = I_{\text{exp}}(x, x_m) + I_{\text{erf}}(x, x_m) + I_{\text{mod}}(x, x_m), \quad (2.52)$$

$$I_{\text{exp}}(x, x_m) = \frac{\pi e^{-(x_m+x)^2} (x_m + x)}{128x_m^3 |x_m + x|} (2x^2 x_m - 2x^3 + 10x x_m^2 - 5x + 6x_m^3 + 3x_m), \quad (2.53)$$

$$I_{\text{erf}}(x, x_m) = \frac{\pi^{3/2}}{256x_m^3} (4(x_m + x) ((x^2 + 3)x_m - x(x^2 + 3) + 5x x_m^2 + 3x_m^3) - 3) \operatorname{erf}(|x_m + x|), \quad (2.54)$$

$$I_{\text{mod}}(x, x_m) = \frac{\pi |x_m + x|}{16x_m^3 (x_m + x)} (x^3 - 3x x_m^2 + x - 2x_m^3). \quad (2.55)$$

Отметим, что модули в уравнениях (2.53)–(2.55) играют важную роль в уравнении (2.51) в слагающем $I_{\text{all}}(-r/\lambda, r_m/\lambda)$. Хотя псевдопотенциал Кельбга с учетом дальнодействия выглядит достаточно громоздким, его удобно использовать в вычислениях в виде интерполяционного полинома на одномерной сетке.

Перечислим основные свойства полученного псевдопотенциала Кельбг-УУЭ:

- Если $r_m \rightarrow \infty$, то УУПЭ стремится к кулоновскому потенциалу, а $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)$ (2.42)

стремится к псевдопотенциальному Кельбга $\Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)$ (2.36):

$$\lim_{r_m \rightarrow \infty} \Phi_1(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = 0, \quad \lim_{r_m \rightarrow \infty} \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = \Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta). \quad (2.56)$$

2. $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)$ конечен при нулевом расстоянии ($\mathbf{r}_{ij} \rightarrow 0, \mathbf{r}'_{ij} \rightarrow 0$) и равен некоторому значению $\eta(r_m, \beta)$, а $\eta(r_m, \beta)$ стремится к значению псевдопотенциала Кельбга при нулевом расстоянии ($\sqrt{\pi}/\lambda$) в пределе $r_m \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}_{ij} \rightarrow \mathbf{0}, \mathbf{r}'_{ij} \rightarrow \mathbf{0}; r_m, \beta) &= \frac{1 - e^{-r_m^2/\lambda^2}}{2r_m^3/\lambda^2} + \frac{e^{-r_m^2/\lambda^2}}{r_m} - \frac{3}{2r_m} + \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda} \operatorname{erf}(r_m/\lambda) \\ &= \eta(r_m, \beta) \xrightarrow[r_m \rightarrow \infty]{} \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda} = \Phi_0(\mathbf{r}_{ij} \rightarrow \mathbf{0}, \mathbf{r}'_{ij} \rightarrow \mathbf{0}; \beta). \end{aligned} \quad (2.57)$$

3. Диагональный псевдопотенциал Кельбга-УУЭ $\Phi(r; r_m, \beta)$ стремится к нулю достаточно быстро:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (\exp(r^{(2-\xi)}) \Phi(r; r_m, \beta)) = 0, \quad \forall \xi > 0. \quad (2.58)$$

4. В точке $r = r_m$ функция $\Phi(r; r_m, \beta)$ трижды непрерывно дифференцируема:

$$\lambda \Phi(r_m; r_m, \beta) = -\frac{3\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(2x_m)}{64x_m^4} + \frac{e^{-4x_m^2}}{2x_m} - \frac{e^{-4x_m^2}}{16x_m^3} - \frac{e^{-x_m^2}}{x_m} + \frac{1}{4x_m^3} - \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(x_m) + \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(2x_m), \quad (2.59)$$

$$\lambda \frac{\partial \Phi(r; r_m, \beta)}{\partial r} \Big|_{r=r_m} = \frac{3\sqrt{\pi} (1 - 8x_m^2) \operatorname{erf}(2x_m) + 4x_m e^{-4x_m^2} (16x_m^2 e^{3x_m^2} - 3)}{64x_m^5 \lambda}. \quad (2.60)$$

Однако четвертая производная имеет разрыв при $r = r_m$:

$$\frac{\partial^4 \Phi(r; r_m, \beta)}{\partial r^4} \Big|_{r=r_m+0} - \frac{\partial^4 \Phi(r; r_m, \beta)}{\partial r^4} \Big|_{r=r_m-0} = \frac{6}{\lambda^2 r_m^3}. \quad (2.61)$$

Таким образом, диагональный псевдопотенциал экспоненциально быстро стремится к нулю при $r \gg r_m$ (см. рис. 2.1). Такое поведение обеспечивается тем, что на больших расстояниях $r \gg \lambda$ псевдопотенциал $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)$ практически совпадает с классическим потенциалом взаимодействия $\phi(\mathbf{r}_{ij})$, который ему соответствует. Так как псевдопотенциал Кельбга-УУЭ был получен на основе УУПЭ, который равен нулю при $r \geq r_m$, это свойство сохраняется и для псевдопотенциала. Стоит отметить, что при использовании полученного псевдопотенциала должно соблюдаться условие на размер ячейки, а именно $r_m \gg \lambda$.

Псевдопотенциал Кельбга обладает важным свойством, а именно конечностью значения на малых расстояниях (см. рис. 2.1). Эта конечность возникает из-за учета некоммутативности операторов кинетической и потенциальной энергий, то есть вследствие принципа неопределенностей. В результате, потенциальная энергия оказывается ограничена снизу, что стабилизирует кулоновскую систему (предотвращает падение электрона на протон) и обеспечивает сходимость статистической суммы.

Тем не менее, псевдопотенциал Кельбга обладает некоторыми особенностями, которые огра-

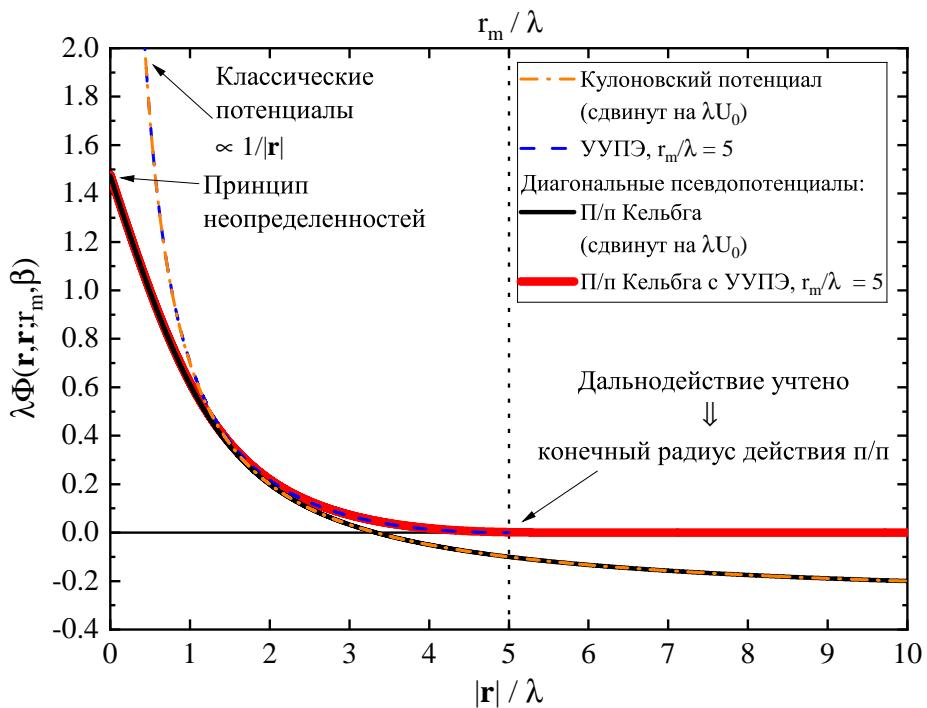


Рис. 2.1. Потенциалы и псевдопотенциалы взаимодействия для кулоновских систем. Индексы ij опущены. Классические потенциалы (кулоновский и УУПЭ) неограниченно возрастают при $r \rightarrow 0$. Учет принципа неопределенности приводит к устранению этой расходимости и конечности псевдопотенциала при $r \rightarrow 0$. На больших расстояниях $r \gg \lambda$ квантовые эффекты практически не оказывают влияние, поэтому кулоновский потенциал и УУПЭ совпадают с псевдопотенциалом Кельбга и Кельбга-УУЭ соответственно. Учет эффектов дальнодействия в УУПЭ и Кельбг-УУЭ п/п приводит к конечному радиусу взаимодействия r_m , тогда как область взаимодействия кулоновского потенциала и псевдопотенциала Кельбга неограничена. Кулоновский потенциал и псевдопотенциал Кельбга сдвинуты на величину λU_0^α для удобства сравнения с п/п Кельбга-УУЭ; тем не менее, слагаемое U_0 не вносит вклад в потенциальную энергию в случаях кулоновского потенциала и исходного псевдопотенциала Кельбга.

ничивают область его применимости. Во-первых, этот псевдопотенциал зависит от температуры. Это значит, что данный псевдопотенциал имеет физический смысл только при фиксированной температуре системы (например, в NVT -ансамбле), а значит, строго говоря, его применение в неравновесных задачах не является обоснованным. Это также приводит к дополнительным поправкам к потенциальной энергии (2.72) из-за необходимости дифференцировать псевдопотенциал по температуре. Во-вторых, этот псевдопотенциал был получен в высокотемпературном пределе. Так, решение Кельбга (2.34) применимо при достаточно высоких температурах при условии [162]:

$$\left| \frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) - \frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \phi(\mathbf{r}_{ij}) \right| \ll 1. \quad (2.62)$$

То есть псевдопотенциал справедлив только в случае, когда отличие потенциальной энергии, рассчитанной с функцией $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta)$, от классической, рассчитанной с потенциалом $\phi(\mathbf{r})$, мало. Таким образом, этот псевдопотенциал неправильно описывает связные состояния, когда важна область псевдопотенциала на малых расстояниях; в том числе, этот псевдопотенциал не описывает образование молекул водорода. Фактически, его можно использовать для моделирования системы

при $\Gamma \ll 1$, то есть почти идеального газа. В-третьих, псевдопотенциал Кельбга больше не является однородной функцией координат и длины ячейки. Чтобы понять это, можно использовать его представление в следующем виде:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) = \frac{1}{r} F\left(\frac{r}{\lambda}, \frac{r_m}{\lambda}\right). \quad (2.63)$$

Так как приведенная тепловая длина волны де Бройля не меняется при вариации объема, отношение r/λ меняется при этой вариации. В результате, при расчете давления квантовой кулоновской системы необходимо использовать отдельное выражение для давления, которое уже не связано с потенциальной энергией.

Таким образом, в псевдопотенциале Кельбга было учтено кулоновское дальнодействие. Для его применения необходимо учесть правильную зависимость от температуры. Чтобы учесть температурные эффекты, можно использовать два метода. Одним из самых общих и широко используемых методов является представление термодинамики с интегралами по траекториям.

2.2. Представление термодинамики с интегралами по траекториям

Используя то, что гамильтониан \hat{H} коммутирует сам с собой, можно представить оператор плотности в виде $n + 1$ одинаковых экспоненциальных сомножителей:

$$\exp(-\beta \hat{H}) = \prod_{k=0}^n \exp(-\varepsilon \hat{H}), \quad (2.64)$$

где $\varepsilon = \beta/(n + 1)$. Используя далее соотношение полноты для координатного базиса (2.3), можно представить матрицу плотности в виде n повторных интегралов:

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_n \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1; \varepsilon) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \varepsilon) \dots \rho(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}'; \varepsilon), \quad (2.65)$$

где $\mathbf{R}_k = (\mathbf{r}_{1,k}, \dots, \mathbf{r}_{N,k})$ представляет набор всех промежуточных координат, или «бусин», на k -ом слое. Теперь каждая i -ая частица рассматривается как замкнутая ломаная (путь или «траектория») $(\mathbf{r}_{i,0}, \mathbf{r}_{i,1}, \dots, \mathbf{r}_{i,n}, \mathbf{r}_{i,0})$, или набор «бусин», $\mathbf{r}_{i,k}$. Характерный размер, под которым понимается тепловая длина волны де Бройля, частиц в случае электрона и протона составляет $\Lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m_e}$ и $\Lambda\sqrt{m_e/m_p}$, соответственно (см. рис. 2.2); именно такой «размах» траекторий следует ожидать в моделировании водородной плазмы в равновесии. В пределе $n \rightarrow \infty$ можно получить представление матрицы плотности в виде функционального интеграла по непрерывным траекториям [160], когда ломаные переходят в непрерывные кривые. На практике рассматриваются только конечные значения n .

Подставляя полученное выражение для матрицы плотности (2.65) в статистическую сум-

му (2.6), получаем представление $Z(\beta)$ с интегралами по траекториям:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \int_{V^N} d\mathbf{R}_0 \int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_n \rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1; \varepsilon) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \varepsilon) \dots \rho(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_0; \varepsilon). \quad (2.66)$$

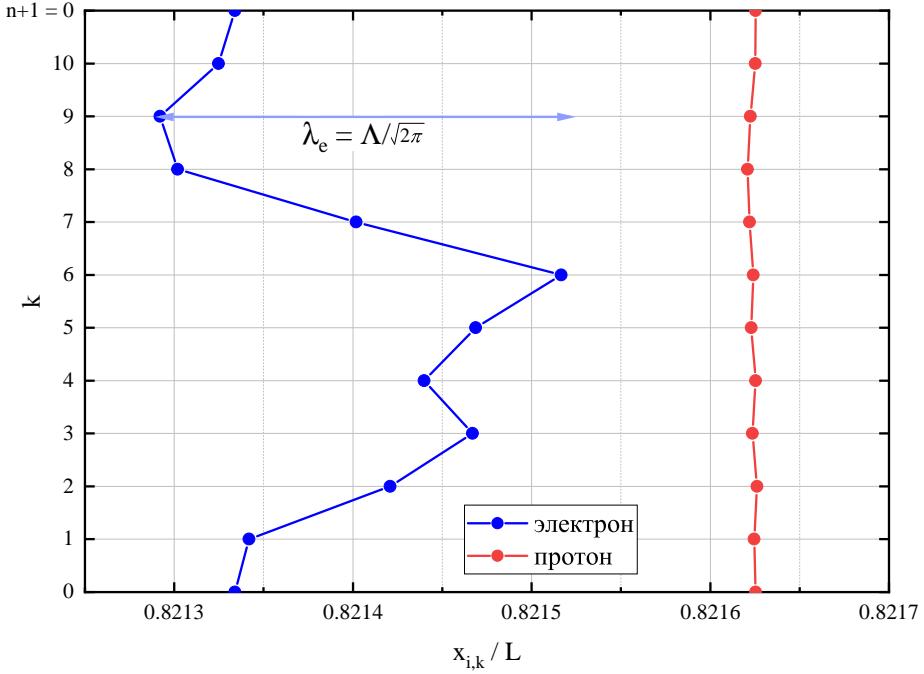


Рис. 2.2. Представление электронов и протонов в виде интегралов по траекториям для $n = 10$. Горизонтальная ось показывает проекцию x -оей координаты частицы $\mathbf{r}_{i,k} = (x_{i,k}, y_{i,k}, z_{i,k})$, а вертикальная ось показывает номер высокотемпературного разбиения или «бусины», k . Каждая траектория замкнута; то есть $\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,0}$. Характерная тепловая длина волны электрона равна $\lambda_e = \sqrt{\hbar^2 \beta / m_e} = \Lambda / \sqrt{2\pi}$, а протона $\lambda_p = \sqrt{\hbar^2 \beta / m_p} \ll \lambda_e$ (λ_p меньше λ_e в $\sqrt{m_p/m_e} \approx 43$ раза).

Перепишем произведение матриц плотности в уравнении (2.66) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1; \varepsilon) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \varepsilon) \dots \rho(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_0; \varepsilon) = \\ = \prod_{i=1}^N \left(\frac{m_i}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3(n+1)/2} \exp(-\beta U_0 - S(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta)), \end{aligned} \quad (2.67)$$

где $(S(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta) \equiv S(\mathcal{R}; r_m, \beta)$ и $\varepsilon = \beta/(n+1)$)

$$S(\mathcal{R}; r_m, \beta) = \sum_{k=0}^n \left(\sum_{i=1}^N \frac{m_i(\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1})^2}{2\hbar^2\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_{i,k}) \\ i \neq j}} q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon) \right). \quad (2.68)$$

В данной работе величина $S(\mathcal{R}; r_m, \beta)$ называется *действием*; здесь $\mathbf{r}_{ij,k} = \mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{j,k}$. Заметим, что $S(\mathcal{R}; r_m, \beta)$ безразмерно. Также используется обозначение $\mathcal{R} = (\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1})$ с $\mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{R}_0$ для всех конфигурационных переменных.

Полная энергия является суммой кинетической и потенциальной энергии, усредненных по ансамблю:

$$\beta E \equiv \langle \beta E(\mathcal{R}, \beta) \rangle = \beta E_{\text{kin}} + \beta E_{\text{pot}} = -\beta \left(\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \right)_V. \quad (2.69)$$

Дифференцируя уравнение (2.66), получаем кинетическую энергию:

$$\beta E_{\text{kin}} \equiv \langle \beta E_{\text{kin}}(\mathcal{R}, \beta) \rangle = \frac{3N}{2}(n+1) - \left\langle \sum_{k=0}^n \sum_{i=1}^N \frac{m_i(\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1})^2}{2\hbar^2 \varepsilon} \right\rangle, \quad (2.70)$$

и потенциальную энергию:

$$\beta E_{\text{pot}} \equiv \langle \beta E_{\text{pot}}(\mathcal{R}; r_m, \beta) \rangle = \frac{\varepsilon}{2} \left\langle \sum_{k=0}^n \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_{i,k}) \\ i \neq j}} q_i q_j \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon) \right\rangle + \beta U_0, \quad (2.71)$$

где $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; r_m, \varepsilon)$ — вклад в потенциальную энергию взаимодействия, учитывающий температурную зависимость псевдопотенциала:

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; r_m, \varepsilon) = \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; r_m, \varepsilon) + \varepsilon \left(\frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; r_m, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_V, \quad (2.72)$$

а среднее по ансамблю определяется следующим образом:

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{N! Z(\beta)} \int (\dots) \prod_{k=0}^n \rho(\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_{k+1}; r_m, \varepsilon) d\mathbf{R}_k. \quad (2.73)$$

Полная энергия некоторой конфигурации выражается через сумму кинетического и потенциального вклада $\beta E(\mathcal{R}, \beta) = \beta E_{\text{kin}}(\mathcal{R}, \beta) + \beta E_{\text{pot}}(\mathcal{R}; r_m, \beta)$.

Отметим следующую особенность формулы для кинетической энергии (2.70). В пределе $n \rightarrow \infty$ каждый из вкладов расходится, тогда как сумма является конечной. Несмотря на ее формальную справедливость, такое поведение может приводить к росту статистической погрешности с ростом n . Для того, чтобы избежать этого, можно ввести безразмерные переменные по аналогии с работой [117]. Подробности такой замены можно найти в работе [131]. В данной работе такая замена не будет произведена.

Полученные формулы для статистической суммы, кинетической и потенциальной энергии являются достаточно общими для невырожденной системы частиц, и могут применяться для моделирования методом Монте-Карло с интегралами по траекториям. Отметим, что в формуле (2.66) для статистической суммы используется матрица плотности при температуре в $n+1$ раз больше необходимой. Таким образом, рассчитывая термодинамические свойства при различном числе разбиений n , необходимо исследовать их на сходимость; так, начиная с некоторого числа высокотемпературных разбиений, термодинамические свойства перестанут зависеть от n . Это значит, что условие применимости псевдопотенциала Кельбга выполняется для каждой матрицы плотности $\rho(\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_{k+1}; \varepsilon)$.

Тем не менее, такой метод достаточно сильно увеличивает трудоемкость вычислений. Помимо этого, как будет показано далее (см. рис. 5.3), связанные состояния, возникающие при моделировании двухкомпонентной системы, значительно усложняют моделирование методом Монте-Карло. Гораздо удобнее в таком случае использовать методы молекулярной динамики для описания связанных состояний (см. рис. 5.8).

В качестве альтернативы можно использовать методы молекулярной динамики с интегралами по траекториям [164; 165]. Это позволит решить проблемы, возникающие в стандартном методе Монте–Карло, и учесть температурные эффекты. Однако этот метод не был использован в данной работе. Вместо этого, можно воспользоваться обычным методом молекулярной динамики с использованием диагональной матрицы плотности для конечной температуры. Однако для этого необходимо знать диагональную часть матрицы плотности для заданной температуры $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; r_m, \beta)$, а именно правильно учесть изменение ее потенциальной части с понижением температуры. Для этого в случае водородной плазмы в работе 2004 года [166] был предложен улучшенный псевдопотенциал Кельбга.

2.3. Силы и потенциалы взаимодействия в водородной плазме для молекулярной динамики

Как уже упоминалось, в случае слабо вырожденной электронной подсистемы плазму можно рассматривать с квазиклассической точки зрения. В таком случае можно учитывать только диагональную часть матрицы плотности, поскольку недиагональные вклады дают почти одинаковое значение из-за незначительного размера приведенной тепловой длины волны де Броиля по сравнению с межчастичным расстоянием. Это приводит к частному случаю $n = 0$ в формуле (2.68), который сводится к квазиклассическому моделированию с диагональным псевдопотенциалом $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta)$:

$$S(\mathbf{R}; r_m, \beta) = \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta). \quad (2.74)$$

Здесь было использовано условие $\mathbf{r}_{i,n+1} = \mathbf{r}_{i,0}$, поэтому кинетическое слагаемое в уравнении (2.68) исчезает в случае $n = 0$. Таким образом, средняя полная энергия имеет следующий вид:

$$\beta E = \frac{3N}{2} + \frac{\beta}{2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta) \right) + \beta U_0, \quad (2.75)$$

Только в отсутствие связанных состояний можно разделить полную энергию на кинетическую

$$\beta E_{\text{kin}} = \frac{3N}{2}, \quad n = 0, \quad (2.76)$$

и потенциальную

$$\beta E_{\text{pot}} = \frac{\beta}{2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta) \right) + \beta U_0, \quad n = 0. \quad (2.77)$$

В то же время, при наличии связанных состояний имеет смысл только полная энергия, так как орбитальное движение электронов не вполне корректно относить к кинетической энергии.

2.3.1. Улучшенный псевдопотенциал Кельбга

Для учета температурных эффектов в матрице плотности необходимо получать псевдопотенциал напрямую из решения уравнения Блоха, то есть точной матрицы плотности. Однако удобно не решать уравнение Блоха, а использовать следующее свойство матрицы плотности:

$$\rho(\beta) = e^{-\beta\hat{H}/2} e^{-\beta\hat{H}/2} \implies \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \int d\mathbf{Q} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{Q}; \beta/2) \rho(\mathbf{Q}, \mathbf{R}'; \beta/2). \quad (2.78)$$

Тогда, зная матрицу плотности при температуре $2T$, можно найти матрицу плотности при температуре T . Таким образом, можно в качестве начального приближения выбрать решение Кельбга (или более простое квазиклассическое выражение [160]) и получить матрицу плотности для любой положительной температуры. Проделывая такую операцию несколько раз, можно получить матрицу плотности для любой температуры. Такая техника в литературе называется *matrix-squaring*.

Эта процедура была проделана в работе [166]. Однако для того, чтобы было удобно использовать полученные расчеты, в обычный псевдопотенциал Кельбга был введен температурный параметр $\gamma_{ij}(\beta)$:

$$\Phi_0^I(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; \beta) \equiv \Phi_0^I(r_{ij}; \beta) = \frac{1}{r_{ij}} \left\{ 1 - \exp \left(- \left(\frac{r_{ij}}{\lambda_{ij}(\beta)} \right)^2 \right) + \frac{\sqrt{\pi} r_{ij}}{\lambda_{ij}(\beta) \gamma_{ij}(\beta)} \operatorname{erfc} \left(\gamma_{ij}(\beta) \frac{r_{ij}}{\lambda_{ij}(\beta)} \right) \right\}, \quad (2.79)$$

чтобы аппроксимировать полученную матрицу плотности. Параметр $\gamma_{ij}(\beta)$ представляет собой функцию температуры, зависящую от типов взаимодействующих частиц i и j . Явная зависимость γ_{ij} от температуры для электрон-протонного и электрон-электронного взаимодействий приведена в уравнениях (22) и (23) соответственно в работе [166]. Приведем эти уравнения здесь:

$$\gamma_{ep}(\beta) = \frac{x_\beta + x_\beta^2}{1 + a_{ep}x_\beta + x_\beta^2}, \quad (2.80)$$

$$\gamma_{ee}(\beta) = \frac{\gamma_{ee,0} + a_{ee}x_\beta + x_\beta^2}{1 + x_\beta^2}, \quad \gamma_{ee,0} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \tilde{x}_\beta^3 \frac{1}{\ln(8\tilde{x}_\beta^4/\sqrt{\pi}) - 3\tilde{x}_\beta^2}, \quad (2.81)$$

где $x_\beta = \sqrt{8\pi/(\beta E_H)}$, $\tilde{x}_\beta = (\pi^2 \beta E_H/4)^{1/6}$, $a_{ep} = 1.090(14)$, $a_{ee} = 0.18(1)$.

Таким образом, определим улучшенный Кельбг-УУЭ псевдопотенциал:

$$\Phi^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) = \Phi_0^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta) + \Phi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta), \quad (2.82)$$

который можно использовать для точного учета связанных состояний и дальнодействующих кулоновских взаимодействий. Стоит однако отметить, что улучшенный псевдопотенциал (2.79) является аппроксимацией потенциальной части точной матрицы плотности, что в принципе может приводить к неправильному поведению потенциальной энергии, особенно в случае низких температур. Более того, коэффициент γ_{ij} подбирался по значению матрицы плотности в нуле, из-за чего поведение улучшенного псевдопотенциала Кельбга на конечных расстояниях может быть ошибочным. Также не ясна (и не рассматривается в работе [166]) точность градиента улучшенного

псевдопотенциала Кельбга в сравнении с точным псевдопотенциалом. Помимо этого, дополнительная зависимость от температуры $\gamma_{ij}(\beta)$ приводит к дополнительным температурным вкладам в энергию при вычислении производных по температуре.

Таким образом, на данный момент известны все псевдопотенциалы взаимодействия: протон–протон, электрон–электрон и электрон–протон. Однако, как говорилось выше, для устойчивости системы необходимо также учитывать спин электрона. Так, $N/2$ электронов разбиваются на две подгруппы: $N/4$ электронов с проекцией спина $+1/2$ («вверх») и $N/4$ электронов с проекцией спина $-1/2$ («вниз»). Рассмотрим, каким образом учитывается спин во взаимодействии электронов.

2.3.2. Принцип Паули в моделировании водородной плазмы

Для того, чтобы получить поправки к псевдопотенциальному взаимодействию, связанные с запретом Паули, необходимо произвести симметризацию матрицы плотности. Для этого рассмотрим систему из двух электронов. Полная волновая функция такой двухчастичной системы должна быть антисимметрична при перестановке всех (координатных и спиновых) переменных [167]. Если полная волновая функция является произведением координатной ее части и спиновой части, то антисимметризация полной волновой функции может быть достигнута двумя способами: в случае, когда спиновая часть симметрична («спины сонаправлены»), то координатная часть должна быть антисимметричной; если же спиновая часть антисимметрична («спины антипараллельны»), то координатная часть должна быть симметричной. Будем говорить, что в первом случае электроны находятся в триплетном состоянии, а во втором случае — в синглетном. Тогда диагональные элементы матрицы плотности системы двух электронов в синглетном и триплетном состоянии записываются следующим образом [160; 166]:

$$\rho_{ee}^{S(T)}((\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2); \beta) = \frac{1}{2} \left[\rho((\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2); \beta) \pm \right. \\ \left. \pm \rho((\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), (\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1); \beta) \right] \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^3 e^{-\beta U_0} \exp(-\beta e^2 \Phi_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}_{12}; \beta)), \quad (2.83)$$

где коэффициент $1/2$ есть $1/N!$, знак «+» отвечает за синглетное состояние (координатная часть волновой функции симметрична), а знак «-» — за триплетное (координатная часть волновой функции антисимметрична). Помимо этого, матрица плотности приравнивается к матрице плотности больцмановского вида, в которой определен новый псевдопотенциал $\Phi_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}_{12}; \dots, \beta)$, в котором, помимо собственно кулоновского взаимодействия, учитывается обмен. Подставляя матрицу плотности (2.34) в (2.83), получаем:

$$\exp(-\beta e^2 \Phi_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}_{12}; r_m, \beta)) = e^{-\beta e^2 \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{12}; r_m, \beta)} \pm \exp\left(-\frac{m_e r_{12}^2}{\hbar^2 \beta}\right) e^{-\beta e^2 \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}_{12}, -\mathbf{r}_{12}; r_m, \beta)}. \quad (2.84)$$

Как видно, возник вклад $\Phi_{ee}^I(\mathbf{r}_{12}, -\mathbf{r}_{12}; r_m, \beta)$, связанный с перестановкой координат. В случае, когда система слабо вырождена, можно воспользоваться следующим приближением:

$$\Phi_{ee}^I(\mathbf{r}_{12}, -\mathbf{r}_{12}; r_m, \beta) \approx \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{12}; r_m, \beta), \quad (2.85)$$

которое следует из аппроксимации недиагонального псевдопотенциала диагональными слагаемыми [117; 166]:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; r_m, \beta) \approx \frac{1}{2} (\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) + \Phi(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; r_m, \beta)). \quad (2.86)$$

Стоит отметить, что в случае высокотемпературного решения Кельбга приближение (2.86) применимо с хорошей точностью. Однако в случае низких температур оно может не соблюдаться [168], особенно на малых расстояниях.

Уравнение (2.84) преобразуется следующим образом:

$$\exp(-\beta e^2 \Phi_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}_{12}; r_m, \beta)) = e^{-\beta e^2 \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{12}; r_m, \beta)} \left[1 \pm \exp\left(-\frac{m_e r_{12}^2}{\hbar^2 \beta}\right) \right], \quad (2.87)$$

откуда можно найти необходимый псевдопотенциал, учитывающий температурные эффекты, дальнодействие, а также спин электронов:

$$\Phi_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}; r_m, \beta) = \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) - \frac{1}{\beta e^2} \ln \left(1 \pm \exp\left(-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta}\right) \right). \quad (2.88)$$

Таким образом, на малых расстояниях дополнительный вклад в случае синглетного состояния стремится к некоторому числу, а в случае триплетного состояния расходится логарифмически:

$$-\ln \left(1 \pm \exp\left(-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta}\right) \right) = \begin{cases} -\ln(2) + o(r), & \text{«+»} \\ -\ln\left(\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta}\right) + o(r), & \text{«-»,} \end{cases} \quad (2.89)$$

что должно предотвращать сближение двух электронов с одинаковой проекцией спина на расстояния ближе, чем порядка $\sqrt{\hbar^2 \beta / m_e} = \lambda_e$.

Однако, как показывают расчеты [166; 169], логарифмической расходимости оказывается недостаточно для предотвращения сближения электронов в молекуле водорода. Это обусловлено тем, что наличие, например, в атоме протона приводит к ослаблению отталкивания электронов с одинаковой проекцией спина, и такие электроны могут подойти достаточно близко (ближе, чем длина волны λ_e , см. рис. 2.3). Если такое происходит, в системе образуется область, в которую можно добавить очень большое количество электронов и протонов в единое связанное состояние. Это приводит к тому, что в системе при достижении температуры 50 кК и ниже (порядка энергии диссоциации молекулы водорода) наблюдается образование нефизических «кластеров» [166; 169]. Можно говорить о том, что наблюдается коллапс системы в точку, который и должен был предотвращаться учетом статистики Ферми. Тем не менее, причины, по которым это происходит, не до конца понятны, так как никаких значительных приближений, кроме (2.86), при выводе

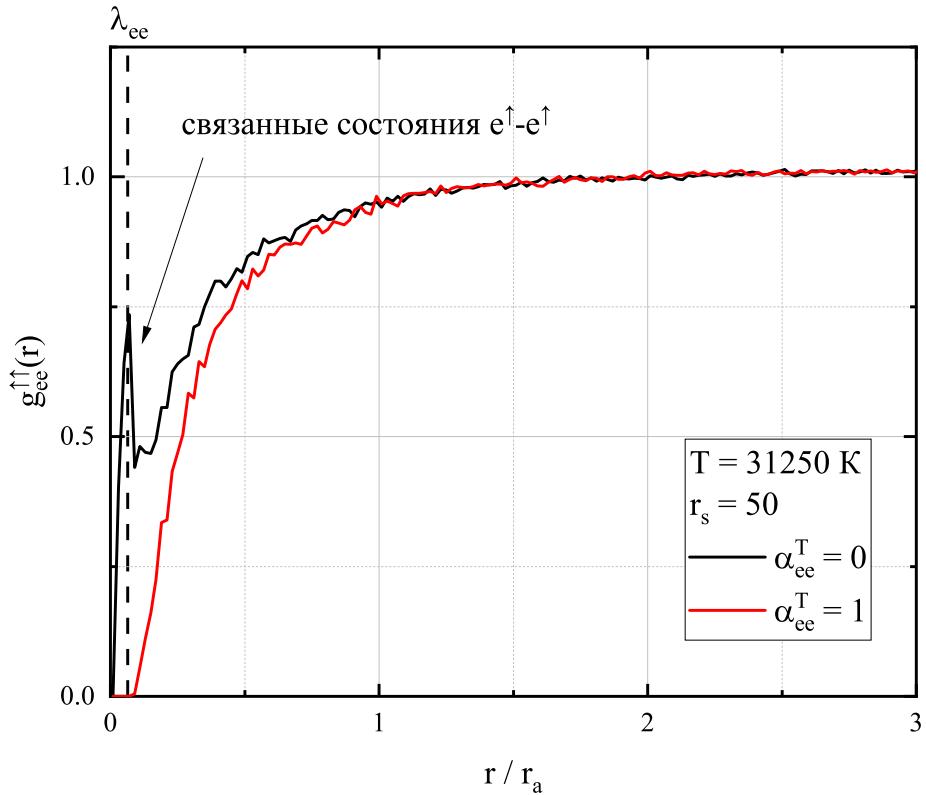


Рис. 2.3. Пример образования связанных состояний электронов с одинаковой проекцией спина. Черная кривая получена без модификации сил ($\alpha_{ee}^T = 0$), а красная с использованием (2.91) с параметром $\alpha_{ee}^T = 1$.

формулы (2.88) сделано не было.

В работе [166], где исследовался аналогичный метод расчета (без учета дальнодействия), было выдвинуто предположение, что наблюдаемые эффекты могут быть связаны с многочастичными взаимодействиями. Это соображение справедливо для условий, рассматриваемых в работе [166], где $\chi \sim 1$. Однако в случае невырожденной системы вклад квантовых многочастичных эффектов в общее взаимодействие мал.

Несостоятельность объяснения кластеризации через многочастичные взаимодействия становится очевидной при рассмотрении системы, состоящей из 2+2 электронов и 4 протонов. В данной конфигурации многочастичность сводится к учету перестановок внутри каждой подгруппы электронов. Поскольку число частиц в каждой подгруппе ограничено двумя, взаимодействие между ними носит парный характер. Тем не менее, даже в такой малой системе при низких температурах наблюдается кластеризация и сближение электронов с одинаковой проекцией спина. Возможное объяснение состоит в том, что электроны с одинаковой проекцией спина не вполне могут рассматриваться как точечные частицы *в динамике*: конечный размер их тепловых волн де Броиля приводит к усилению отталкивания между ними, что предотвращает коллапс системы. В следующем разделе будет рассмотрено возможное приближенное решение данной проблемы.

2.3.3. Учет конечного значения тепловой длины волны де Бройля электронов

Автор диссертации объясняет недостаточное отталкивание электронов с одинаковой проекцией спина следующим качественным образом. Когда два электрона с одинаковой проекцией спина подходят друг к другу достаточно близко, начинает играть роль конечного значения их тепловых длин волн де Бройля, что не учитывается в (2.88). Электроны, «центры» которых находятся друг от друга на расстоянии r , «чувствуют» друг друга на меньшем расстоянии порядка $r - \lambda_e$ (см. рис. 2.4). Таким образом, если учесть конечное значение тепловой длины волны де Бройля электронов, они должны рассеяться друг на друге. Однако так как электроны в рассматриваемом подходе являются точечными, достаточного отталкивания не происходит. Таким образом, по мнению автора данной работы проблема заключается в неправильном описании части матрицы плотности, отвечающей за кулоновское взаимодействие, возможно связанной с аппроксимацией (2.86).

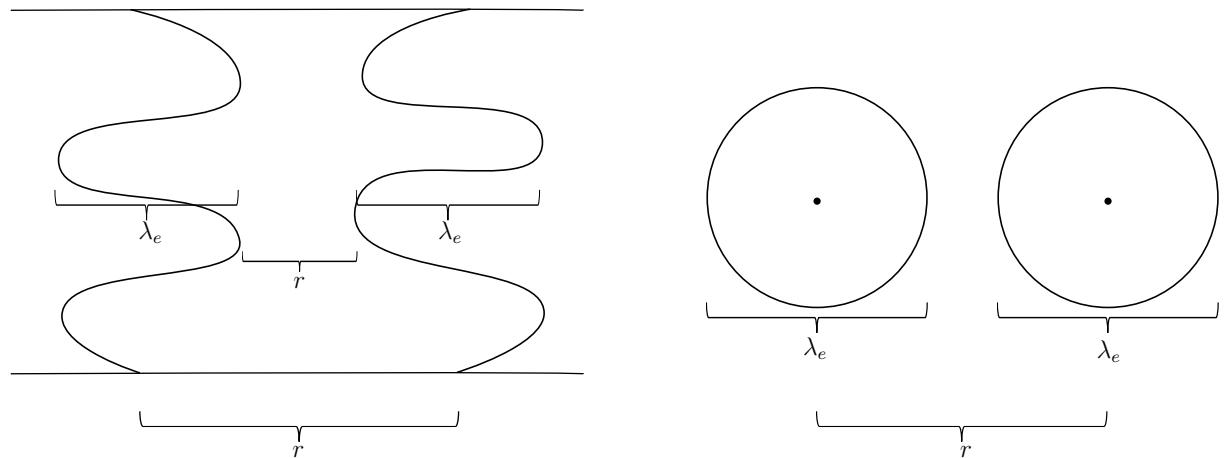


Рис. 2.4. Качественная иллюстрация способа учета конечного значения тепловой длины волны де Бройля двух электронов в силах (слева по аналогии с рис. 2.2; справа качественно показаны две траектории на плоскости). Показаны характерные траектории двух электронов с одинаковой проекцией спина (перестановка тождественная). Размах каждой траектории равен λ_e . Центры этих траекторий находятся на расстоянии r , тогда как взаимодействие происходит между всеми точками траекторий, в том числе на расстоянии $r - \lambda_e$. Таким образом, отталкивание между электронами должно усиливаться.

Для того, чтобы исправить образование нефизических связанных состояний, в данной работе предлагается следующее. В молекулярной динамике сила межэлектронного взаимодействия задается градиентом псевдопотенциала:

$$\mathbf{f}_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}; r_m, \beta) = -\nabla \Phi_{ee}^{S(T)}(\mathbf{r}; r_m, \beta). \quad (2.90)$$

Эта сила недостаточно расталкивает электроны с одинаковой проекцией спина. Тогда в *силу* взаимодействия можно ввести фактор, усиливающий кулоновское отталкивание электронов на расстоянии порядка длины волны де Бройля. Сделаем это следующим образом:

$$\mathbf{f}_{ee}^T(\mathbf{r}; r_m, \beta) \rightarrow -\frac{e^2 r^2}{(r - \alpha_{ee}^T \lambda_{ee})^2} \nabla \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) + \frac{1}{\beta} \nabla \ln \left(1 - \exp \left[-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta} \right] \right). \quad (2.91)$$

Отметим, что первый вклад отвечает за кулоновское взаимодействие, а второй за обменное. Таким образом, кулоновское отталкивание (точечных) электронов работает так, будто бы электроны находятся на расстоянии $r - \alpha_{ee}^T \lambda_{ee}$, где α_{ee}^T — число порядка единицы. Такая модификация вносится только в силу взаимодействия электронов с одинаковой проекцией спина; расчет полной потенциальной энергии, а также сил взаимодействия между другими частицами остается без изменения. Эффект от такой модификации сил может быть виден на примере рис. 2.3. Число α_{ee}^T выбирается минимально возможным, чтобы предотвратить образование кластеров.

Таким образом, с помощью описанной модификации приближенно учитывается конечное значение тепловой длины волны де Броиля электронов. Хотя такая модификация не является строго обоснованной, она позволяет добиться правильного поведения электронной подсистемы и обеспечить образование молекул без образования кластеров.

2.4. Финальные формулы для расчета энергии и давления невырожденной водородной плазмы

Для начала получим формулу для расчета давления невырожденной водородной плазмы. Для этого можно воспользоваться формулой (1.218), заменив потенциальную энергию на действие:

$$\beta P_F(\mathbf{R}) = N/V - \left(\frac{\partial(\beta U_0 + S(\mathbf{R}; r_m, \beta))}{\partial V} \right)_T. \quad (2.92)$$

Так как вклады от различных типов частиц различаются, удобно ввести следующую форму:

$$\beta P(\mathbf{R})V/N = 1 + \frac{\beta U_0}{3N} + (\beta/N) \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} q_i q_j p_{ij}(r_{ij}, r_m, \beta), \quad (2.93)$$

где

$$p_{ij}(r_{ij}, r_m, \beta) = p_0^I(r_{ij}, \beta) + p_1(r_{ij}, r_m, \beta) + \delta_{i,e} \delta_{j,e} p_{ij}^{S(T)}(r_{ij}, \beta). \quad (2.94)$$

Для удобства введем также обозначения $x_{ij} = r_{ij}/\lambda_{ij}$ и $x_m = r_m/\lambda_{ij}$. Для вклада от улучшенного псевдопотенциала Кельбга получаем:

$$p_0^I(r_{ij}, \beta) = -\frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial \gamma} \Phi_0^I(\gamma r_{ij}, \beta) \Big|_{\gamma=1} = \frac{1}{6r_{ij}} \left[1 + 2x_{ij}^2 e^{-\gamma_{ij} x_{ij}^2} - e^{-x_{ij}^2} (1 + 2x_{ij}^2) \right]. \quad (2.95)$$

Вклад, отвечающий за дальнодействие (при $r_{ij} \leq r_m$), имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} p_1(r_{ij}, r_m, \beta) &= -\frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial \gamma} \Phi_1(\gamma r_{ij}, \gamma r_m, \beta) \Big|_{\gamma=1} = \\ &= -\frac{1}{96r_{ij}x_m^3} \left[3\sqrt{\pi} (2x_{ij}^2 - 2x_m^2 + 1) (\operatorname{erf}(x_{ij} - x_m) + \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{erf}(x_{ij} + x_m)) - 8x_{ij} (x_{ij}^2 - 3x_m^2 + 3) + 6e^{-(x_{ij} + x_m)^2} (x_{ij} - x_m) + 6e^{-(x_{ij} - x_m)^2} (x_{ij} + x_m) \right]. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Дополнительный вклад, отвечающий за различные проекции спинов электронов, имеет вид:

$$p_{ij}^{\text{S(T)}}(r_{ij}, \beta) = \mp \frac{1}{3\beta e^2} \frac{x_{ij}^2}{e^{-x_{ij}^2} \pm 1}. \quad (2.97)$$

При этом, обозначение $\delta_{i,e}\delta_{j,e}$ в формуле (2.94) означает, что этот вклад не равен нулю только в случае, когда частицы i и j являются электронами. Если дальнодействие не учитывается, то вклады $\beta U_0/(3N)$ и $p_1(r_{ij}, r_m, \beta)$ равны нулю.

Далее выпишем формулу для расчета полной энергии:

$$\beta E(\mathbf{R}) = \frac{3N}{2} + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} r_a \mathcal{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta) - \frac{3N\Gamma}{4r_m/r_a}, \quad (2.98)$$

где

$$\mathcal{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta) = \mathcal{F}_0^I(r_{ij}, \beta) + \mathcal{F}_1(r_{ij}; r_m, \beta) + \delta_{i,e}\delta_{j,e}\mathcal{F}_{ij}^{\sigma_1, \sigma_2}(r_{ij}, \beta) \quad (2.99)$$

по аналогии с уравнением (2.94). Тогда вклад от улучшенного псевдопотенциала Кельбга имеет вид:

$$\mathcal{F}_0^I(r_{ij}, \beta) = \Phi_0^I(r_{ij}, \beta) + \beta \frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \beta)}{\partial \beta} \equiv \Phi_0^I(r_{ij}, \beta) + \beta \frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \lambda_{ij}(\beta), \gamma_{ij}(\beta))}{\partial \beta}. \quad (2.100)$$

Производная по температуре от улучшенного псевдопотенциала Кельбга будет выписана дальше (см. уравнение (2.104)). Вклад, отвечающий за дальнодействие, имеет следующий вид (см. уравнение (2.51)):

$$\mathcal{F}_1(r_{ij}; r_m, \beta) = \Phi_1(r_{ij}; r_m, \beta) + \beta \frac{\partial \Phi_1(r_{ij}; r_m, \beta)}{\partial \beta}, \quad (2.101)$$

где производная по температуре при $r_{ij} \leq r_m$ имеет вид (используются обозначения $x_{ij} = r_{ij}/\lambda_{ij}$ и $x_m = r_m/\lambda_{ij}$):

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial \Phi_1(r_{ij}; r_m, \beta)}{\partial \beta} &= \\ &= \frac{1}{128 r_{ij} x_m^3} \left[\sqrt{\pi} \left(4 \left(x_{ij}^4 - 3x_{ij}^2(2x_m^2 + 1) + 8x_{ij}x_m^3 - 3x_m^4 \right) + 12x_m^2 - 9 \right) \operatorname{erf}(x_{ij} - x_m) + \right. \\ &\quad + \sqrt{\pi} \left(4 \left(x_{ij}^4 - 3x_{ij}^2(2x_m^2 + 1) - 8x_{ij}x_m^3 - 3x_m^4 \right) + 12x_m^2 - 9 \right) \operatorname{erf}(x_{ij} + x_m) + \\ &\quad + 2 e^{-(x_{ij} + x_m)^2} \left(2x_{ij}^3 - 2x_{ij}^2 x_m - x_{ij}(10x_m^2 + 7) - 6x_m^3 + 9x_m \right) + \\ &\quad \left. + 2 e^{-(x_{ij} - x_m)^2} \left(2x_{ij}^3 + 2x_{ij}^2 x_m - x_{ij}(10x_m^2 + 7) + 6x_m^3 - 9x_m \right) + 64 x_{ij} (\sqrt{\pi} x_m^3 + 1) \right]. \quad (2.102) \end{aligned}$$

Дополнительный вклад, отвечающий за различные проекции спинов электронов:

$$\mathcal{F}_{ij}^{\sigma_1, \sigma_2}(r_{ij}, \beta) = -\frac{1}{\beta e^2} \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(1 \pm \exp \left[-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta} \right] \right) = \frac{1}{\beta e^2} \frac{\mp \exp \left[-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta} \right] \left(\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta} \right)}{\left(1 \pm \exp \left[-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta} \right] \right)}. \quad (2.103)$$

Найдем производную по температуре от улучшенного псевдопотенциала Кельбга. Так как

$\Phi_0^I(r_{ij}, \beta) = \Phi_0^I(r_{ij}, \lambda_{ij}(\beta), \gamma_{ij}(\beta))$, то

$$\beta \frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \beta)}{\partial \beta} = \frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \lambda_{ij}(\beta), \gamma_{ij}(\beta))}{\partial \lambda_{ij}(\beta)} \beta \frac{\partial \lambda_{ij}(\beta)}{\partial \beta} + \frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \lambda_{ij}(\beta), \gamma_{ij}(\beta))}{\partial \gamma_{ij}(\beta)} \beta \frac{\partial \gamma_{ij}(\beta)}{\partial \beta}. \quad (2.104)$$

Выпишем все производные в уравнении (2.104):

$$\frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \lambda_{ij}(\beta), \gamma_{ij}(\beta))}{\partial \lambda_{ij}(\beta)} = \frac{1}{\lambda_{ij}^3} \left[2r_{ij} \left(\exp \left(-\frac{\gamma_{ij}^2 r_{ij}^2}{\lambda_{ij}^2} \right) - \exp \left(-\frac{r_{ij}^2}{\lambda_{ij}^2} \right) \right) - \frac{\sqrt{\pi} \lambda_{ij} \operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma_{ij} r_{ij}}{\lambda_{ij}} \right)}{\gamma_{ij}} \right], \quad (2.105)$$

$$\frac{\partial \Phi_0^I(r_{ij}, \lambda_{ij}(\beta), \gamma_{ij}(\beta))}{\partial \gamma_{ij}(\beta)} = -\frac{1}{\gamma_{ij}^2 \lambda_{ij}^2} \left[\sqrt{\pi} \lambda_{ij} \operatorname{erfc} \left(\frac{\gamma_{ij} r_{ij}}{\lambda_{ij}} \right) + 2\gamma_{ij} r_{ij} \exp \left(-\frac{\gamma_{ij}^2 r_{ij}^2}{\lambda_{ij}^2} \right) \right], \quad (2.106)$$

$$\beta \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \beta} = \lambda_{ij}/2. \quad (2.107)$$

В случае взаимодействия между электроном и протоном (см. уравнение (2.80)):

$$\beta \frac{\partial \gamma_{ep}(\beta)}{\partial \beta} = -\frac{x_\beta}{2} \times \frac{1 + 2x_\beta + (-1 + a_{ep})x_\beta^2}{(1 + a_{ep}x_\beta + x_\beta^2)^2}. \quad (2.108)$$

В случае взаимодействия между электронами (см. уравнение (2.81)):

$$\beta \frac{\partial \gamma_{ee}(\beta)}{\partial \beta} = \frac{1}{6(1 + x_\beta^2)^2} \left[3x_\beta \left[2(-1 + \gamma_{ee,0})x_\beta + a_{ee}(-1 + x_\beta^2) \right] + \frac{2(1 + x_\beta^2)\tilde{x}_\beta^3 \left(4 + 3\tilde{x}_\beta^2 - 3 \ln \left(\frac{8\tilde{x}_\beta^4}{\sqrt{\pi}} \right) \right)}{\sqrt{\pi} \left(\ln \left(\frac{8\tilde{x}_\beta^4}{\sqrt{\pi}} \right) - 3\tilde{x}_\beta^2 \right)^2} \right]. \quad (2.109)$$

Формулы (2.93) и (2.98) будут использованы для расчета давления и энергии конфигураций в МД при моделировании в LAMMPS. Межчастичные силы в МД задаются формулами (3.26)–(3.29).

2.5. Основные результаты и заключение главы

В данной главе было рассмотрено представление термодинамики невырожденной водородной плазмы с помощью матрицы плотности, в которой учитываются необходимые для устойчивости системы квантовые эффекты. Матрица плотности получается из высокотемпературного решения Г. Кельбга, а в случае конечных температур используется аппроксимация с помощью улучшенного псевдопотенциала Кельбга, разработанная А. В. Филиновым с соавторами. Кулоновское дальнодействие учитывается с помощью решения Кельбга вместе с усредненным по углам потенциалом Эвальда. Таким образом, получается парный псевдопотенциал взаимодействия (улучшенный Кельбг-УУЭ), в котором учитываются квантовые свойства и эффекты дальнодействия, что позволяет правильно описать связанные состояния. Теоретически этот псевдопотенциал может быть использован для моделирования невырожденной водородной плазмы при любых положительных температурах.

Отдельное внимание было уделено учету принципа запрета Паули для электронов с одинаковой проекцией спина. В этом случае, антисимметризация матрицы плотности приводит к дополнительному расходящемуся на малых расстояниях вкладу, который предотвращает сближение электронов с одинаковой проекцией спина. Тем не менее, на практике оказывается, что этого

отталкивания не хватает для предотвращения образования нефизических кластеров, в которых два электрона с одинаковой проекцией спина находятся в одном связанном состоянии. Это обстоятельство объясняется тем, что в квазиклассическом рассмотрении не учитывается конечное значение тепловой длины волны де Броиля электронов. Был предложен приближенный способ учета взаимодействия частиц на меньших, чем их центры, расстояниях в силах взаимодействия электронов. Как будет показано далее, такая модификация сил позволяет стабилизировать систему. Полученные псевдопотенциалы взаимодействия, выражение для энергии и давления плазмы будут использованы для моделирования методом МД.

Помимо этого, было рассмотрено представление термодинамики в виде интегралов по траекториям. Этот метод позволяет точно учесть температурные эффекты. На основании этого метода можно построить алгоритм моделирования методом Монте–Карло для нахождения средних энергии и давления.

Результаты главы были опубликованы в рецензируемых изданиях [3; 6; 9; 162] и сборниках тезисов.

Глава 3

Метод расчета, используемый в работе

В предыдущих главах были рассмотрены термодинамические свойства двух кулоновских систем: однокомпонентной плазмы и водородной (то есть двухкомпонентной) плазмы, соответственно, в главах 1 и 2. Для этих систем были выписаны формулы для усреднения по NVT -ансамблю, формулы для потенциальной энергии и давления для расчета уравнения состояния. Для того, чтобы получить эти свойства при заданных плотности и температуре (или параметре неидеальности и вырождении), необходимо использовать компьютерное моделирование.

Существуют две основные группы методов атомистического моделирования: Монте–Карло и молекулярная динамика. На эти методы можно смотреть как на разные способы построения конфигураций частиц таким образом, чтобы получаемая выборка удовлетворяла каноническому (или некоторому выбранному) ансамблю. Классический алгоритм метода МК обеспечивает такую выборку автоматически, а в МД необходимо внести некоторые дополнительные переменные (термостат), так как решение уравнений Ньютона для замкнутой системы сохраняет полную энергию (что соответствует микроканоническому ансамблю). В данной работе используется только канонический ансамбль во всех случаях.

Как методы МК, так и МД могут быть реализованы с использованием интегралов по траекториям. В данной работе используется классический метод МК для ОКП, а для водородной плазмы используется как метод МК с интегралами по траекториям (в случае слабого взаимодействия), так и обычная молекулярная динамика с псевдопотенциалом Кельбга (в случае умеренного взаимодействия). Далее будут описаны базовые алгоритмы моделирования этими методами. При этом программа для моделирования методом МК была реализована автором данной работы, а МД-моделирование производится с помощью пакета LAMMPS [170].

При самостоятельной реализации процедуры расчета потенциальной энергии возникают некоторые особенности, связанные с суммированием по взаимодействиям в шаре. Это особо проявляется в случае использования недиагональной матрицы плотности, когда необходимо учитывать взаимодействие сразу четырех бусин. Далее будет детально описан алгоритм, разработанный и примененный в данной работе.

3.1. Методы Монте Карло и молекулярной динамики

В первую очередь, возникает интерес в расчете термодинамических свойств, например, энергии и давления. Эти свойства выражаются как средние от некоторых моментальных величин, рассчитанных для некоторого конкретного расположения частиц в пространстве. На усреднение можно смотреть с двух разных точек зрения.

С одной стороны, пользуясь аппаратом статистической механики, среднее необходимо воспринимать в смысле теории вероятностей: если известна некоторая величина как функция координат частиц $O(\mathbf{R})$, а также задана функция распределения $W(\mathbf{R})$, среднее необходимо понимать как следующий интеграл:

$$\langle O(\mathbf{R}) \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} O(\mathbf{R}) W(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} W(\mathbf{R})}. \quad (3.1)$$

В таком случае можно применять различные численные методы для взятия многомерного интеграла в (3.1).

С другой стороны, пользуясь вторым законом Ньютона, можно рассматривать движения частиц под действием сил со стороны других частиц. Тогда вводится параметр времени t , а также траектории всех частиц $\mathbf{R}(t)$. Таким образом, среднее можно воспринимать как усреднение по длительному времени моделирования τ :

$$\langle O(\mathbf{R}) \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau O(\mathbf{R}(t)) dt. \quad (3.2)$$

В таком случае, необходимо численно решать уравнение Ньютона, на каждом временном шаге рассчитывать необходимую величину, а в последствии усреднить по всем моментам времени.

Вообще говоря, средние в уравнениях (3.1)–(3.2) не обязаны быть равны. Однако в данной работе будет предполагаться их равенство; это предположение есть эргодическая гипотеза. Таким образом, выбор способа усреднения определяется лишь удобством выбора метода моделирования и поведением каждой системы в конкретном случае.

3.1.1. Метод Монте–Карло для классической системы

Методы МК находят широкое применение в различных областях науки благодаря своей универсальности. Основное преимущество этих методов заключается в возможности вычисления интегралов с заданной точностью независимо от их размерности. Это делает их особенно полезными в статистической физике, где часто требуется рассчитывать многомерные интегралы, размерность которых достигает $3N$, где N — число частиц в системе.

Суть метода МК заключается в генерации выборки точек в фазовом пространстве и аппроксимации интегралов суммой по этой выборке. Вместо случайного выбора точек, более эффективным

подходом является генерация конфигураций в соответствии с заданным распределением вероятностей $W(\mathbf{R})$. Это позволяет значительно повысить точность и скорость расчетов. В данной работе рассматривается классический метод МК для моделирования системы точечных частиц, который в дальнейшем обобщается на случай интегралов по траекториям.

Для реализации метода используется алгоритм Метрополиса-Гастингса [31; 171; 172]. Основная цель этого алгоритма — генерация выборки конфигураций в соответствии с распределением Больцмана:

$$\exp(-\beta U(\mathbf{R})), \quad (3.3)$$

где $U(\mathbf{R})$ — потенциальная энергия системы (или действие в случае квантовой системы). На первом этапе выбирается начальная конфигурация системы $\mathbf{R}^{(0)} = (\mathbf{r}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(0)})$, для которой вычисляется потенциальная энергия $U(\mathbf{R}^{(0)})$. Затем случайным образом выбирается частица с номером i , и ее положение изменяется на случайную величину в пределах интервала $[-\Delta_{\text{MC}}, \Delta_{\text{MC}}]$ по каждой пространственной координате. Таким образом, формируется новое пробное положение частицы $\mathbf{r}_i^{(1)}$.

После этого вычисляется изменение потенциальной энергии $\Delta U = U(\mathbf{R}^{(1)}) - U(\mathbf{R}^{(0)})$. Поскольку изменяется положение только одной частицы, расчет ΔU требует $N - 1$ операций. Вероятность начальной конфигурации пропорциональна $\exp(-\beta U(\mathbf{R}^{(0)}))$, а новой конфигурации — $\exp(-\beta U(\mathbf{R}^{(1)}))$. Если новая конфигурация более вероятна, она принимается и становится текущей. В противном случае новая конфигурация принимается с вероятностью $\exp(-\beta \Delta U)$, а с вероятностью $1 - \exp(-\beta \Delta U)$ отклоняется, и текущей остается конфигурация $\mathbf{R}^{(0)}$. Этот процесс повторяется для последующих шагов.

Данный алгоритм гарантирует, что последовательность конфигураций образует цепь Маркова, равновесное распределение которой соответствует распределению Больцмана [172]. Важно отметить, что метод не ограничивается использованием распределения Больцмана и может быть обобщен на произвольное распределение $W(\mathbf{R})$, для которого вычисляются средние значения.

Эффективность генерации конфигураций играет ключевую роль в успешном применении метода МК. Одним из способов повышения эффективности является динамический выбор параметра Δ_{MC} , который определяет максимальное смещение частицы на каждом шаге. Если значение Δ_{MC} слишком мало, конфигурации будут мало отличаться друг от друга, что приведет к высокой вероятности принятия новых конфигураций (близкой к 100%). Однако в этом случае алгоритм будет «тоттаться» в ограниченной области фазового пространства, что замедлит сходимость по конфигурациям. С другой стороны, если Δ_{MC} слишком велико (например, $\Delta_{\text{MC}} = L/2$, где L — размер системы), новые конфигурации могут оказаться далекими от равновесных, что приведет к

низкой вероятности их принятия, а значит снова очень малой эффективности моделирования.

Эмпирически установлено, что оптимальная эффективность алгоритма достигается при поддержании доли принятых конфигураций на уровне около 50% [173]. Для этого в процессе моделирования можно динамически регулировать параметр Δ_{MC} . Например, каждые 100 шагов вычисляется процент принятых конфигураций. Если этот процент меньше 50%, значение Δ_{MC} уменьшается (например, на 5%); если процент превышает 50%, Δ_{MC} увеличивается. Именно такой подход используется в данной работе.

В разделе 3.1.3 будет рассмотрено обобщение данного метода на случай интегралов по траекториям, а именно метод МК с интегралами по траекториям (МКИТ). Далее также будет описан подход к учету взаимодействий между частицами, используемый для расчета потенциальной энергии в рамках модели УУПЭ.

3.1.2. Алгоритм расчета потенциальной энергии с УУПЭ

Напомним, что при расчете потенциальной энергии с использованием УУПЭ (1.102) необходимо выполнять суммирование по всем частицам, находящимся внутри шара с центром в i -ой частице (см. рис. 1.4). Рассмотрим более подробно алгоритм вычисления суммы $\sum_{\substack{j \in S(r_i) \\ i \neq j}}$ в уравнении (1.102). Стоит отметить, что впервые этот алгоритм был детально описан в работе [54], спустя 7 лет после публикации работы Якуба и Ронки [42].

Основная особенность такого расчета заключается в том, что радиус взаимодействия $r_m \approx 0.62L$ несколько превышает половину длины ячейки $L/2$. Это приводит к необходимости учета некоторых частиц «дважды»: во взаимодействие может быть включена как сама j -ая частица, так и ее периодическое изображение.

Пример такой ситуации иллюстрируется на рис. 3.1, который соответствует рис. 1 из статьи [54]. Рассмотрим расчет взаимодействий i -ой частицы со всеми остальными. Построим шар радиусом r_m с центром в точке расположения i -ой частицы. Также построим кубическую ячейку с центром в частице i ; координаты частиц внутри этой ячейки могут быть легко рассчитаны с помощью сдвига центра основной ячейки. Частицы «а» и «б» (рис. 3.1) явно попадают как в кубическую ячейку, так и в шар — взаимодействие с этими частицами необходимо учесть. В то же время частица «в», хотя и находится внутри кубической ячейки, не попадает в шар, и взаимодействие с ней учитывать не нужно. Кроме того, в шар включаются области, выходящие за пределы кубической ячейки. Например, в такую область попадает периодическое изображение частицы «б», обозначенное как «б'», взаимодействие с которой также должно быть учтено. Таким образом, взаимодействие частицы i с частицей «б» учитывается «дважды», чего не наблюдается

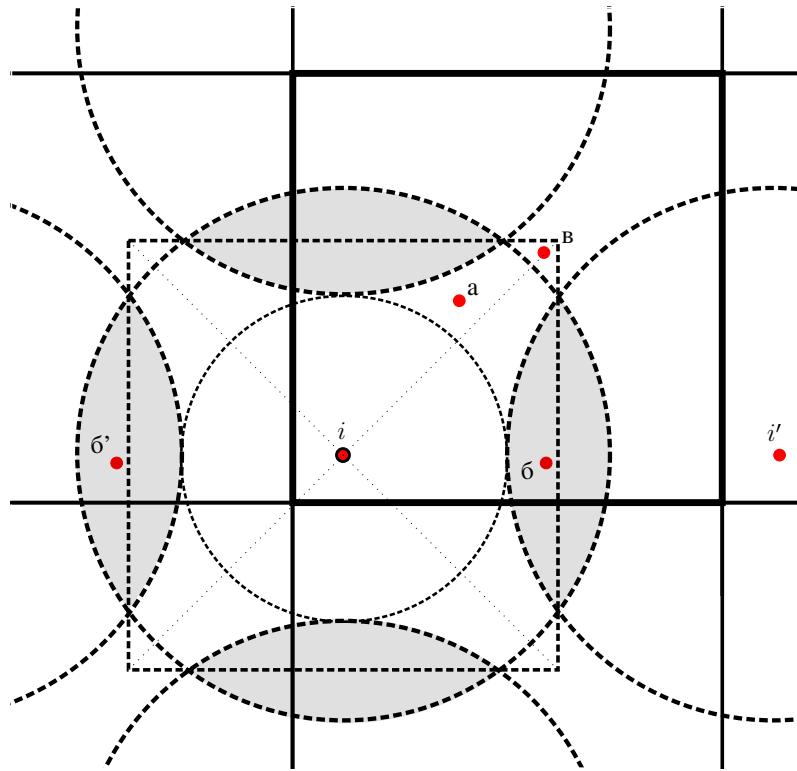


Рис. 3.1. Иллюстрация алгоритма расчета взаимодействий с потенциалом, радиус действия которого r_m . Границы основной ячейки показаны жирным. Радиус большой сферы равен r_m , а маленькой $L - r_m$. Частица i взаимодействует с частицами « a » и « b », а также с изображением « b' ». Частица « v » не вносит вклад во взаимодействие. Серым показаны области, частицы в которых вносят вклад «дважды».

при использовании обычного потенциала Эвальда.

В работе [54] предложен алгоритм расчета всех взаимодействий с учетом выхода за пределы кубической ячейки. Конкретная реализация этого алгоритма, используемая в данной работе, представлена в виде псевдокода в Алгоритме 1. В Алгоритме 1 используется массив `units`, содержащий 26 векторов `n`, состоящих из нулей и ± 1 . Этот массив применяется для суммирования по всем соседним ячейкам:

$$\text{units} = \{(n_{x,u}, n_{y,u}, n_{z,u})\}, \quad (3.4)$$

где $n_{x,u}, n_{y,u}, n_{z,u}$ принимают значения ± 1 или 0. При этом нулевой вектор $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$ исключен из массива `units`.

Таким образом, если частица имеет периодическое изображение, которое необходимо учесть (что может выполняться при условии $|\mathbf{r}_{ij}| > L - r_m$), производится суммирование по всем соседним изображениям с проверкой их нахождения внутри шара. Стоит отметить, что данный алгоритм может быть дополнительно оптимизирован, так как поиск таких частиц требуется только в области, исключенной из сферической области кубической ячейки. В данной работе используется Алгоритм 1.

Процесс суммирования $\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{s,i}} \tilde{v}(r_{ij})$ может быть реализован с помощью параллельных вычис-

Алгоритм 1 Вычисление потенциала и числа частиц $N_{s,i}$ в шаре $\mathcal{S}(\mathbf{r}_i)$ для частицы i с учетом периодических граничных условий. Функция `vec_pbc` корректирует вектор расстояния, а $\tilde{\varphi}$ вычисляет УУПЭ.

```

1: procedure AAEP_potential( $\mathbf{r}_i$ )
2:    $u_i^a \leftarrow 0$                                  $\triangleright$  Инициализация потенциала
3:    $N_{s,i} \leftarrow 1$                              $\triangleright$  Инициализация счетчика
4:   for  $j = 1, N; j \neq i$  do
5:      $\mathbf{r}_{ij} \leftarrow \text{vec\_pbc}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$        $\triangleright$  Вычисление вектора расстояния в соответствии с
       правилом БИ
6:     if  $|\mathbf{r}_{ij}| \leq r_m$  then                       $\triangleright$  Проверка расстояния
7:        $u_i^a \leftarrow u_i^a + \tilde{\varphi}(\mathbf{r}_{ij})$        $\triangleright$  Добавление вклада в потенциал
8:        $N_{s,i} \leftarrow N_{s,i} + 1$                        $\triangleright$  Увеличение счетчика
9:       if  $|\mathbf{r}_{ij}| > L - r_m$  then
10:        for  $\mathbf{n}$  in units do                          $\triangleright$  Перебор соседних ячеек
11:           $\mathbf{q}_{ij} \leftarrow \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L$            $\triangleright$  Коррекция расстояния
12:          if  $|\mathbf{q}_{ij}| \leq r_m$  then                   $\triangleright$  Добавление вклада
13:             $u_i^a \leftarrow u_i^a + \tilde{\varphi}(\mathbf{q}_{ij})$        $\triangleright$  Увеличение счетчика
14:             $N_{s,i} \leftarrow N_{s,i} + 1$ 
15:          end if
16:        end for
17:      end if
18:    end if
19:  end for
20:  return  $(u_i^a, N_{s,i})$                                  $\triangleright$  Возврат результата
21: end procedure

```

лений. В ходе моделирования методом МК вклады этой суммы распределяются между различными процессами, что позволяет существенно ускорить вычисления. Подобный подход был рассмотрен в работе [54].

3.1.3. Метод МК с интегралами по траекториям

В данном разделе рассматривается метод моделирования МК с интегралами по траекториям (МКИТ). В этом подходе функция распределения принимает более сложный вид по сравнению с классическим распределением Больцмана, хотя и сохраняет схожие черты:

$$\exp(-S(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta)), \quad (3.5)$$

$$S(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta) = S_K(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; \beta) + S_U(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta), \quad (3.6)$$

где $S(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta)$ — безразмерное действие, состоящее из кинетического вклада:

$$S_K(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; \beta) = \sum_{k=0}^n \sum_{i=1}^N \frac{m_i(\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1})^2}{2\hbar^2 \varepsilon} \quad (3.7)$$

и вклада, связанного со взаимодействием:

$$S_U(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; r_m, \beta) = \frac{\varepsilon}{2} \sum_{k=0}^n \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_{i,k}) \\ i \neq j}} q_i q_j \Phi(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon). \quad (3.8)$$

Алгоритм смещения частиц в рамках МКИТ заключается в следующем. На первом этапе задается случайная начальная конфигурация $(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$. Например, положения \mathbf{R}_0 могут быть заданы случайно, а остальные положения \mathbf{R}_k для $k \geq 1$ могут совпадать с \mathbf{R}_0 . Для этой конфигурации вычисляются начальные значения кинетической и потенциальной энергии, а также действия. Затем случайным образом выбирается частица i , и ее положение изменяется.

Сдвиг частицы происходит в два этапа: сначала частица перемещается *как целое* на случайный вектор (то есть все бусины $\mathbf{r}_{i,k}$ сдвигаются на один и тот же вектор для случайного i), причем каждая компонента вектора изменяется в пределах $[-\Delta_{\text{cl}}, \Delta_{\text{cl}}]$. После этого каждая компонента каждой бусины $\mathbf{r}_{i,k}$, где $k \in [0, n]$, дополнительно сдвигается на случайную величину $\delta_{\text{MC}} \in (0, \sqrt{\hbar^2 \varepsilon / m_i})$. В результате формируется новая замкнутая траектория $(\mathbf{r}'_{i,0}, \mathbf{r}'_{i,1}, \dots, \mathbf{r}'_{i,n}, \mathbf{r}'_{i,0})$. Затем вычисляются изменения действия ΔS и энергии $\beta \Delta E_{\text{kin}}, \beta \Delta E_{\text{pot}}$. Новая конфигурация принимается с вероятностью $\min(1, e^{-\Delta S})$.

Однако в данном подходе возникает особенность: бусины, принадлежащие одной частице, оказываются сильно «связанными» друг с другом, что обусловлено кинетическим вкладом действия. Если бусины распределены случайным образом или сосредоточены в одной точке для частицы i , такое распределение будет далеким от равновесного. Поэтому перед моделированием системы с взаимодействием необходимо подготовить начальную конфигурацию, соответствующую распределению невзаимодействующих частиц $\exp(-S_K(\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_{n+1}; \beta))$. В результате такого моделирования положения бусин быстро достигают равновесного состояния, и последняя конфигурация может быть использована для дальнейшего моделирования системы с учетом взаимодействий.

Необходимо также отметить, что каждая бусина считается «независимой» частицей. Это означает, что при расчете как потенциального, так и кинетического вкладов в действие используется правило БИ. Это необходимо для того, чтобы позволить траекториям выходить за пределы основной ячейки; прямое вычисление разности $|\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1}|$ без использования правила БИ может привести к резкому увеличению действия в процессе моделирования. Другими словами, без применения правила БИ все траектории оказываются «заперты» внутри основной ячейки.

3.1.4. Суммирование взаимодействий с недиагональной матрицей плотности

В классическом методе МК, уравнение (1.102), алгоритм 1 вычисления суммы $\sum_{\substack{j \in \mathcal{S}(\mathbf{r}_i) \\ i \neq j}} \sum_{\substack{s=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}}$ в потенциальной энергии четко определен. Алгоритм расчета подробно описан в разделе 3.1.2 (см. также [54]). Однако при вычислении суммы

$$u^{\text{Kelbg-AAE}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{k=0}^n \sum_{j \neq i} q_j \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon) \quad (3.9)$$

возникает неопределенность, связанная с учетом взаимодействия четырех бусин в слагаемом $\mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon)$ из-за взаимодействия на слоях k и $k+1$. Если частицы точечные ($n = 0$), взаимодействуют только те частицы, которые находятся внутри сферы с центром в i -ой частице. Для частиц, представленных дискретными траекториями, возможны четыре случая (см. рис. 3.2):

1. $|\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m$ и $|\mathbf{r}_{ij,k+1}| \leq r_m$;
2. $|\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m$ и $|\mathbf{r}_{ij,k+1}| > r_m$;
3. $|\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m$ и $|\mathbf{r}_{ij,k+1}| \leq r_m$;
4. $|\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m$ и $|\mathbf{r}_{ij,k+1}| > r_m$.

Для первого и четвертого случаев процедура расчета очевидна: вклад в сумму (3.9) равен $\mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon) \neq 0$ или нулю соответственно. Однако второй и третий случаи порождают неопределенность: взаимодействие есть на одном слое, но отсутствует на другом. Для проверки метода расчета были реализованы три варианта: «включающий», «исключающий» и «метод первого слоя». Обозначим \mathcal{F} за вклад в сумму (3.9) для краткости (пропустим аргументы).

Включающий метод учитывает взаимодействие, если оно происходит на любом из слоев:

$$\mathcal{F} = \begin{cases} \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon), & |\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m \text{ или } |\mathbf{r}_{ij,k+1}| \leq r_m, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (3.10)$$

Исключающий метод учитывает взаимодействие только при его наличии на обоих слоях:

$$\mathcal{F} = \begin{cases} \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon), & |\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m \text{ и } |\mathbf{r}_{ij,k+1}| \leq r_m, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (3.11)$$

Метод первого слоя учитывает взаимодействие только на слое k :

$$\mathcal{F} = \begin{cases} \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon), & |\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (3.12)$$

Метод первого слоя основан на следующих рассуждениях. Действуя матрицей плотности $\hat{\rho}(\beta)$ из (2.19) на вектор $\langle \mathbf{R}_k |$ в случае УУПЭ, получаем:

$$\langle \mathbf{R}_k | \hat{\rho}(\beta) = \langle \mathbf{R}_k | e^{-\beta \hat{U}^a} e^{-\beta \hat{K}} + \langle \mathbf{R}_k | e^{-\beta \hat{U}^a} e^{-\beta \hat{K}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} \left(e^{\beta_1 \hat{K}} \hat{U}^a e^{-\beta_1 \hat{K}} \right) d\beta_1. \quad (3.13)$$

Если $|\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m$, второе слагаемое в уравнении (3.13) обращается в ноль, так как при $|\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m$ парная часть равна нулю, то есть $\hat{U}^a = U_0^a$. Таким образом, величина $\langle \mathbf{R}_k | \hat{\rho}(\beta)$ в (3.13) может быть

записана как:

$$\langle \mathbf{R}_k | \hat{\rho}(\beta) = \langle \mathbf{R}_k | e^{-\beta \hat{U}^a} e^{-\beta \hat{K}} + \begin{cases} \langle \mathbf{R}_k | e^{-\beta \hat{U}^a} e^{-\beta \hat{K}} \int_0^\beta \beta_1 \frac{d}{d\beta_1} (e^{\beta_1 \hat{K}} \hat{U}^a e^{-\beta_1 \hat{K}}) d\beta_1, & \text{если } |\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m, \\ 0, & \text{если } |\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m, \end{cases} \quad (3.14)$$

так как производная от единичного оператора, который возникает при подстановке $\hat{U}^a = U_0^a$, равна нулю. После проекции $\langle \mathbf{R}_k | \hat{\rho}(\beta)$ на $|\mathbf{R}_{k+1}\rangle$ получаем:

$$\langle \mathbf{R}_k | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}_{k+1} \rangle = \begin{cases} \text{Уравнение (2.34),} & \text{если } |\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m, \\ e^{-\beta U_0^a} \langle \mathbf{R}_k | e^{-\beta \hat{K}} | \mathbf{R}_{k+1} \rangle, & \text{если } |\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m. \end{cases} \quad (3.15)$$

Преобразование из верхней строки уравнения (3.14) в верхнюю строку уравнения (3.15) было кратко описано в разделе 2.1.1 (см. подробности в работе [162]). Нижняя строка уравнения (3.15) соответствует уравнению (2.34), если $\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = 0$. Таким образом, если $|\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m$, вклад в сумму (3.9) отличен от нуля, а если $|\mathbf{r}_{ij,k}| > r_m$, вклад равен нулю. Это обосновывает метод первого слоя, представленный в уравнении (3.12).

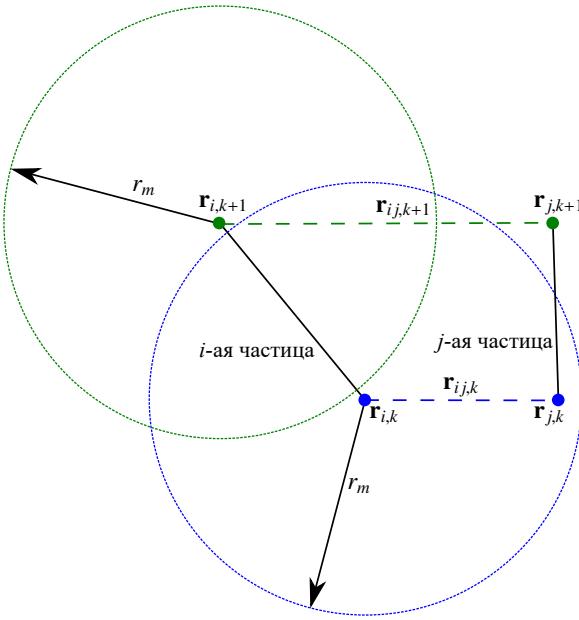


Рис. 3.2. Схематическая иллюстрация метода первого слоя (3.12). Расстояние между бусинами на k -м слое меньше r_m , а на $(k+1)$ -м слое больше. В этом случае вклад в потенциальную энергию равен $\mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \varepsilon)$. Расстояния $|\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1}|$ и $|\mathbf{r}_{j,k} - \mathbf{r}_{j,k+1}|$ увеличены для наглядности.

Для проверки методов рассмотрим среднее число взаимодействий

$$\langle N_{\text{int}}(\mathbf{r}_s) \rangle = \left\langle \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n \sum_{\substack{j_e \\ j_e \neq s}} \mathbb{1}(\mathbf{r}_{s j_e, k}, \mathbf{r}_{s j_e, k+1}; r_m, \varepsilon) \right\rangle \quad (3.16)$$

между электронами в ходе моделирования МКИТ для фиксированных положений протонов при

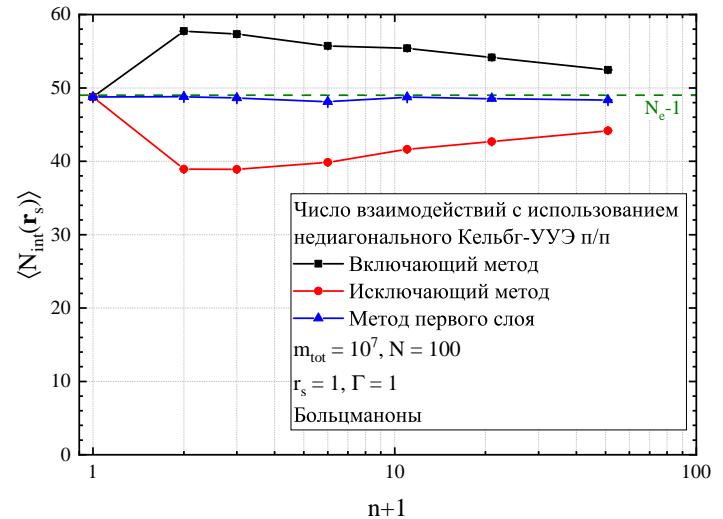


Рис. 3.3. Среднее число взаимодействий в ходе моделирования МКИТ как функция n для трех методов: включающего (3.10), исключающего (3.11) и метода первого слоя (3.12).

$\Gamma = r_s = 1$ и $N_e = 50$. Здесь s — номер электрона, выбранного для перемещения на текущем шаге МК, j_e нумерует электроны, а $\mathbf{r}_{s_{je},k} = \mathbf{r}_{s,k} - \mathbf{r}_{j_e,k}$. Индикатор $\mathbb{1}(\mathbf{r}_{s_{je},k}, \mathbf{r}_{s_{je},k+1}; r_m, \varepsilon)$ показывает, учитывается ли взаимодействие между бусинами $\mathbf{r}_{s,k}, \mathbf{r}_{j_e,k}, \mathbf{r}_{s,k+1}, \mathbf{r}_{j_e,k+1}$ согласно одному из методов (3.10)–(3.12).

Для выбора метода, позволяющего устраниить неопределенность, используются следующие утверждения. Среднее число взаимодействий должно быть близко к числу соседей в кубической ячейке, $N_e - 1$. Также предпочтительно использовать метод, результаты которого слабо зависят от параметра n . Результаты расчетов представлены на рис. 3.3.

В данном случае параметр $\chi \approx 3.76$, что указывает на необходимость учета обменных эффектов для электронов. Расчеты без антисимметризации приведены исключительно для демонстрации различий в количестве взаимодействий, которые проявляются особенно ярко при большом «размахе» траекторий (то есть при достаточно большом параметре вырождения χ).

Наблюдается, что три метода дают идентичные результаты при $n = 0$. При увеличении n включающий метод (3.10) завышает число взаимодействий по сравнению с $N_e - 1$, тогда как исключающий метод (3.11) занижает это значение. В третьем подходе (3.12) число взаимодействий слабо изменяется с ростом n и остается близким к среднему значению $N_e - 1$. Также видно, что с увеличением n среднее число взаимодействий стремится к $N_e - 1$ во всех случаях.

Таким образом, в качестве наиболее надежного и слабо зависящего от числа разбиений n метода используется метод *первого слоя*. Только этот метод применяется в данной работе. Все, сказанное выше, относится также и к расчету действия. Следует отметить, что включающий и исключающий методы могут давать корректный результат при увеличении n , поскольку $\mathbf{r}_{ij,k+1} \rightarrow \mathbf{r}_{ij,k}$ при $n \rightarrow \infty$, однако их сходимость по n может быть медленнее по сравнению с методом первого слоя.

3.2. Классическая и квазиклассическая молекулярная динамика

Как уже упоминалось, рассчитывать средние можно не только по конфигурациям, сгенерированным в соответствии с некоторым заданным распределением, но также полученным с помощью решения уравнений движения Ньютона (3.2):

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{f}_i(t) = - \left(\frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{T,V}. \quad (3.17)$$

Однако тогда возникает вопрос об интегралах движения, так как решение уравнения Ньютона для замкнутой системы сохраняет ее полную энергию, что соответствует NVE ансамблю, когда в данной работе основной интерес представляют расчеты при фиксированной температуре, особенно в случае использования псевдопотенциала Кельбга, который содержит температуру в качестве

параметра.

Для того, чтобы получаемые в результате решения уравнения движения конфигурации соответствовали NVT ансамблю, а не NVE , необходимо ввести дополнительные силы, которые будут поддерживать температуру, близкую к заданной; иначе говоря, необходимо использовать термостат. Наиболее обоснованным является термостат Нозе–Гувера [174], так как такой метод гарантирует соответствие полученных траекторий NVT ансамблю.

Метод Нозе–Гувера основан на расширении фазового пространства системы за счет введения фиктивной переменной ζ , которая играет роль «тепловой ванны», замедляя или ускоряя движения реальных частиц. Таким образом, рассматривается следующий гамильтониан расширенной системы:

$$H_{\text{ext}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}, \zeta, \eta) = K(\mathbf{P}) + U(\mathbf{R}) + \frac{m_Q \zeta^2}{2} + gk_B T \eta \equiv H(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + \frac{m_Q \zeta^2}{2} + gk_B T \eta. \quad (3.18)$$

Уравнения движения при этом модифицируются следующим образом:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (3.19)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i - \zeta \mathbf{p}_i, \quad (3.20)$$

$$\dot{\eta} = \zeta, \quad (3.21)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{2}{m_Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{gk_B T}{2} \right), \quad (3.22)$$

где m_Q — параметр, определяющий инерционность термостата, T — заданная температура, а $gk_B T/2$ соответствует средней кинетической энергии системы в каноническом ансамбле. Параметр g есть число степеней свободы системы в моделировании¹. Интегрирование уравнений (3.19) гарантирует, что на траекториях для полного фазового пространства $(\mathbf{P}(t), \mathbf{R}(t); p_s(t), s(t))$ будет сохраняться полная энергия расширенной системы, тогда как на траекториях из фазового пространства реальных частиц $(\mathbf{P}(t), \mathbf{R}(t))$ будет сохраняться температура. Можно построить аналогичные схемы и для других ансамблей, например, NPT [19].

Для интегрирования уравнений движения используется схема Верле [175], которая обеспечивает сохранение полной энергии системы. Этот метод основан на разложении координат частиц в ряд Тейлора по времени, что позволяет аппроксимировать их положение на следующем шаге интегрирования:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{(\Delta t)^3}{6} \dddot{\mathbf{r}}(t) + O((\Delta t)^4), \quad (3.23)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \Delta t \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) - \frac{(\Delta t)^3}{6} \dddot{\mathbf{r}}(t) + O((\Delta t)^4). \quad (3.24)$$

Сложив эти два уравнения, можно исключить слагаемые, содержащие первую и третью производ-

¹ Зачастую, $g = 3(N - 1)$, так как схема моделирования предполагает сохранение положения центра масс.

ные, что приводит к следующей формуле для вычисления координат:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \ddot{\mathbf{r}}(t) + O((\Delta t)^4). \quad (3.25)$$

Метод Верле демонстрирует долговременное сохранение энергии [176], что делает его популярным в программах для молекулярной динамики. Важно отметить, что этот метод обладает вторым порядком аппроксимации, при этом силы, действующие на частицы, нужно вычислять на каждом шаге лишь один раз. В данной работе используется схема Верле с термостатом Нозе–Гувера, реализованная в пакете LAMMPS.

Отметим, что в уравнении (3.17) в качестве сил используется градиент потенциальной энергии классической системы $U(\mathbf{R})$. Такой подход применим для систем без связанных состояний, требующих квантового описания. Например, он подходит для моделирования однокомпонентной классической плазмы. Однако при моделировании водородной плазмы прямое применение этого подхода может привести к некорректным результатам: электрон, приближаясь к протону, может ускоряться из-за больших сил притяжения на малых расстояниях, что, в сочетании с численными ошибками, может привести к разрушению связанного состояния. Такое поведение не является физически корректным.

Для применения такой же схемы моделирования в случае невырожденной водородной плазмы, необходимо в качестве сил использовать градиенты псевдопотенциалов. Так, силы между электронами и протонами, \mathbf{f}_{ep} , двумя электронами, $\mathbf{f}_{ee}^{S(T)}$, и двумя протонами, \mathbf{f}_{pp} , задаются следующими уравнениями (см. также раздел 2.3):

$$\mathbf{f}_{ep} = e^2 \nabla \Phi_{ep}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta), \quad (3.26)$$

$$\mathbf{f}_{ee}^S = -e^2 \nabla \Phi_{ee}^S(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta), \quad (3.27)$$

$$\mathbf{f}_{ee}^T = -e^2 \frac{r^2}{(r - \alpha_{ee}^T \lambda_{ee})^2} \nabla \Phi_{ee}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta) + \frac{1}{\beta} \nabla \ln \left(1 - \exp \left[-\frac{m_e r^2}{\hbar^2 \beta} \right] \right), \quad (3.28)$$

$$\mathbf{f}_{pp} = -e^2 \nabla \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}; r_m, \beta), \quad (3.29)$$

где улучшенный псевдопотенциал Кельбга–УУЭ определен в уравнении (2.82). Отметим, что в уравнениях движения силы представляют собой градиенты псевдопотенциалов, вычисленных при фиксированных β и V ; именно они определяют траектории частиц и структуру системы. Термодинамические функции, напротив, учитывают явную зависимость псевдопотенциала от β и V , входящую в больцмановский вес. В соответствии с этим энергия системы и давление вычисляются по стандартным формулам для зависимых от температуры и объема псевдопотенциалов, что приводит к дополнительным слагаемым $(\partial \Phi^I(r; \beta) / \partial \beta)_V$ и $(\partial \Phi^I(r; \beta) / \partial V)_\beta$. Таким образом обеспечивается термодинамическая согласованность.

Помимо этого, в качестве сил протон-протонного взаимодействия можно рассматривать не

Таблица 3.1. Выбранные значения параметра α_{ee}^T в силах взаимодействия между электронами с одинаковой проекцией спина. Было выбрано минимальное значение, предотвращающее образование связанных состояний электронов с одинаковой проекцией спина (см. раздел 2.3.2).

Γ	0.1	0.25	0.4	0.5	0.65	0.8	1	1.5	2	2.5	3
α_{ee}^T	0	0	1	1	1.25	1.5	1.75	2.25	3	4	5

квантовый псевдопотенциал, а классический потенциал взаимодействия, так как тепловая длина волны де Броиля намного меньше, чем расстояния между протонами. В данной работе в качестве межпротонных сил используется псевдопотенциал Кельбга (2.50) (без улучшения).

3.3. Зависимость от числа частиц и анализ погрешности

При проведении моделирования начальная конфигурация выбирается случайным образом, и ее энергия, как правило, не соответствует равновесной. В процессе моделирования энергия системы значительно изменяется до некоторого момента, после чего начинает осциллировать около среднего значения (см. рис. 3.4). Этот момент считается началом равновесного участка. Поскольку строгий критерий выхода на равновесие отсутствует, появление равновесного участка определяется «на глаз». Таким образом, начальные конфигурации, не соответствующие равновесному состоянию, отбрасываются, а оставшийся равновесный участок используется для расчета средних значений искомых величин и их статистических погрешностей.

Для вычисления среднего значения энергии и ее статистической ошибки применяется метод блочного усреднения [177, Глава 11.4]. Равновесная часть моделирования разбивается на n_b блоков (см. рис. 3.4), каждый из которых содержит m_{tot}/n_b значений энергии. Среднее значение энергии для каждого блока вычисляется как:

$$\bar{E}(l) = \frac{1}{m_{\text{tot}}/n_b} \sum_{m=(l-1) \times m_{\text{tot}}/n_b}^{l \times m_{\text{tot}}/n_b} U(\mathbf{R}_m), \quad (3.30)$$

где $l = 1, \dots, n_b$ — номер блока. Общее среднее значение энергии определяется как среднее по всем блокам:

$$E = \frac{1}{n_b} \sum_{l=1}^{n_b} \bar{E}(l) = \frac{1}{m_{\text{tot}}} \sum_{m=1}^{m_{\text{tot}}} U(\mathbf{R}_m). \quad (3.31)$$

Статистическая ошибка энергии на одну частицу, $\beta E/N$, оценивается как корень из дисперсии средних значений по блокам:

$$\sigma_E = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{1}{n_b-1} \sum_{l=1}^{n_b} (\beta \bar{E}(l) - \beta E)^2}. \quad (3.32)$$

В данной работе участок моделирования обычно разбивается на 5 частей.

Для получения термодинамического предела $N \rightarrow \infty$ зависимость $\beta E/N$ от $1/N$ необходимо аппроксимировать и вычислить предел при $1/N \rightarrow 0$. В работах [72; 178] по моделированию

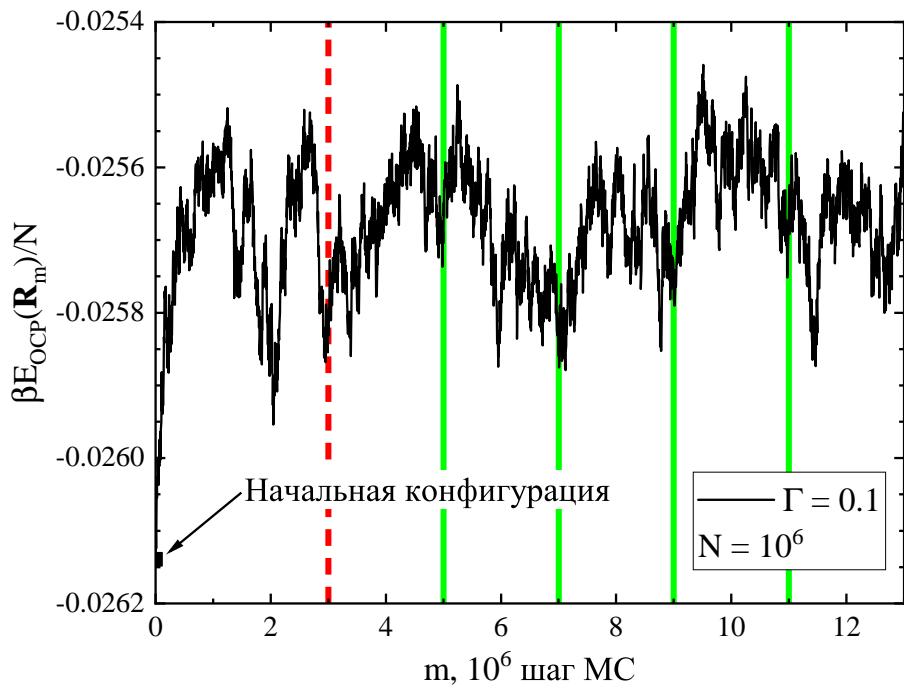


Рис. 3.4. Характерное поведение энергии при моделировании. В данном случае, представлена зависимость потенциальной энергии ОКП $\beta E_{\text{OCP}}^a/N$ для 10^6 частиц при $\Gamma = 0.1$ в моделировании МК. Вертикальная пунктирная красная линия обозначает начало равновесного участка. Зеленые сплошные вертикальные линии показывают разбиение равновесного участка на блоки. Зависимость энергии в моделировании методом МД имеет схожий вид.

ОКП утверждается, что при $N \rightarrow \infty$ в случае малого взаимодействия зависимость $\beta N^{-1} E_{\text{OCP}}(N)$ принимает следующий вид:

$$\frac{\beta E_{\text{OCP}}}{N}(N) - (\beta E_{\text{OCP}}/N)_\infty \sim N^{-2/3}, \quad \Gamma \rightarrow 0. \quad (3.33)$$

Для случая $\Gamma \gg 1$ авторы работ [72; 178] используют аппроксимацию вида $\beta N^{-1} E_{\text{OCP}}(1/N) = (\beta E_{\text{OCP}}/N)_\infty + b(1/N^{2/3})$, а также ее квадратичный аналог. В данной работе в случае ОКП используется следующая функция для *всех* значений Γ и N :

$$\frac{\beta E_{\text{OCP}}}{N}(1/N) = (\beta E_{\text{OCP}}/N)_\infty + b(1/N)^\gamma. \quad (3.34)$$

Значения параметров $(\beta E_{\text{OCP}}/N)_\infty$, b и γ определяются из процедуры аппроксимации. Хотя не существует теоретического обоснования данного приближения (3.34), полученные данные хорошо аппроксимируются с помощью этой формулы (см. рис. 4.3).

В случае водородной плазмы значительный вклад в энергию вносят связанные состояния, из-за чего можно ожидать существенно иного поведения зависимости энергии от числа частиц. Опытным путем удалось выяснить, что линейная и квадратичная аппроксимации неплохо описывают полученные из моделирования данные:

$$\frac{\beta E}{N}(1/N) = (\beta E/N)_\infty + b(1/N) + c(1/N)^2, \quad (3.35)$$

где в линейном случае необходимо установить $c = 0$.

Рассмотрим свойства аппроксимации зависимости от числа частиц, представленной формулой (3.34). Для наглядности на рис. 3.5 приведены графики, иллюстрирующие поведение (3.34) для различных значений параметра γ при фиксированных параметрах $b/\Gamma = -1$ и $(\beta E/N)_\infty/\Gamma = -0.5$; для удобства пропустим индекс ОСР. Анализ графиков позволяет сделать вывод, что с увеличением значения γ зависимость от числа частиц N становится *слабее*. Напротив, при уменьшении γ зависимость от N усиливается. В случае, когда $\gamma < 1$, функция (3.34) демонстрирует резкое изменение при стремлении $1/N$ к нулю, что особенно хорошо видно на вставке к рис. 3.5.

Для более детального анализа скорости сходимости по N и характера зависимости от числа частиц рассмотрим производную $\partial(\beta E/N)/\partial N^{-1}$ функции (3.34):

$$\frac{\partial(\beta E/N)}{\partial N^{-1}} = b\gamma \left(\frac{1}{N}\right)^{\gamma-1} \xrightarrow[1/N \rightarrow 0]{} \begin{cases} 0, & \gamma \geq 1 \\ \text{sign}(b\gamma) \times \infty, & \gamma < 1. \end{cases} \quad (3.36)$$

Из данного выражения следует, что вблизи термодинамического предела можно выделить два случая: $\gamma \geq 1$ и $\gamma < 1$. В первом случае ($\gamma \geq 1$) производная стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$, что указывает на слабую зависимость от числа частиц. Во втором случае ($\gamma < 1$) производная стремится к бесконечности, что свидетельствует о сильной зависимости от N . Таким образом, предпочтительным является вариант, при котором $\gamma \geq 1$.

В работах Кайоль и соавторов (см. уравнение (2.4) в [72] и уравнение (4.6) в [178]) было показано, что $\gamma \rightarrow 2/3$ при $\Gamma \rightarrow 0$ и $1/N \rightarrow 0$. Это накладывает нижний предел на значение γ в зависимости (3.34), а также подчеркивает необходимость использования относительно большого числа частиц в области $\Gamma \ll 1$ для достижения надежного термодинамического предела.

3.4. Параметры МД моделирования водородной плазмы

При моделировании водородной плазмы в программе LAMMPS необходимо использовать безразмерные величины. Иначе говоря, необходимо задать некоторые единицы изменения, например, энергии и расстояния. В данной работе энергия измеряется в единицах ε , длина измеряется в единицах σ , а масса в единицах m , которые определены следующим образом:

$$\varepsilon = e^2/r_a, \quad \sigma = r_a, \quad m = m_e. \quad (3.37)$$

Фактически это означает использование единиц измерений типа Леннарда–Джонса, хотя (псевдо)-потенциал взаимодействия имеет другую форму записи.

Помимо этого удобно вспомнить атомные единицы измерения энергии, длины и времени:

$$E_H = e^2/a_B, \quad a_B = \hbar^2/(m_e e^2), \quad t_{\text{at}} = \hbar/E_H, \quad (3.38)$$

чтобы связать, например, реальное время с временем в LAMMPS. Например, шаг по времени Δt^L ,

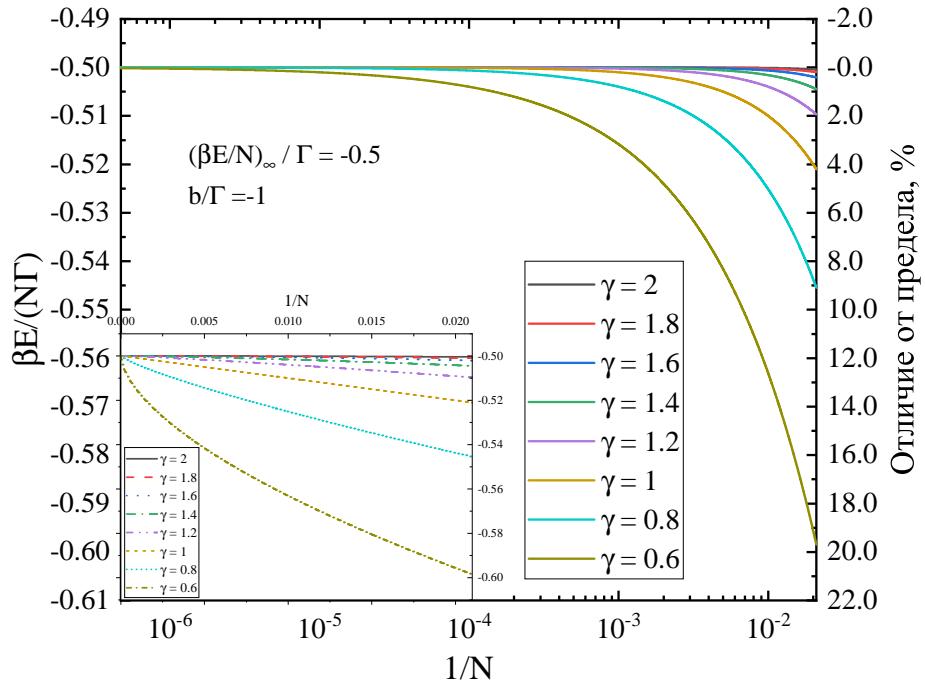


Рис. 3.5. Иллюстрация зависимости от числа частиц N , определяемой уравнением (3.34), в логарифмическом масштабе для различных значений γ . На вставке в нижнем левом углу приведены те же функции в линейном масштабе, что позволяет наглядно продемонстрировать усиление зависимости от N при уменьшении γ при $1/N \rightarrow 0$. На правой вертикальной оси отложена величина $[(\beta E/N)/(\beta E/N)_{\infty} - 1] \times 100\%$, которая представляет собой разницу между потенциальной энергией при конечном N и ее значением в термодинамическом пределе. Аналогичные зависимости для результатов метода МК представлены на рис. 4.3(а)-(г).

который указывается во входном файле моделирования, можно связать с шагом по времени Δt , измеренным в секундах, следующим образом:

$$\Delta t = \Delta t^L \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} = t_{at} \Delta t^L \sqrt{\frac{9\pi\Gamma^3}{2\chi^2}}. \quad (3.39)$$

Любой промежуток времени моделирования и времени, измеренного в секундах, связаны коэффициентом $t_{at} \sqrt{9\pi\Gamma^3/(2\chi^2)}$.

Помимо этого, плазма обладает некоторым характерным временем релаксации внутренних процессов, который отражает период плазменных колебаний. Эту величину можно записать для электронов и для протонов. Таким образом, для того, чтобы получить корректный результат, время моделирования должно быть много больше, чем период плазменных колебаний самых тяжелых частиц (в данном случае — протонов). При этом шаг моделирования Δt^L выбирается таким образом, чтобы температура системы сохранялась, а остальные термодинамические параметры (например, энергия) не испытывали сильных скачков.

Выразим период плазменных колебаний в единицах атомного времени через параметры плазмы Γ и χ . Плазменная частота для электронов и соответствующий им период плазменных колеба-

ний:

$$\omega_e = \sqrt{4\pi n_e e^2 / m_e}, \quad \tau_e = 2\pi / \omega_e. \quad (3.40)$$

Подставляя теперь концентрацию электронов из уравнения (1.4), получаем связь периода плазменных колебаний и параметров плазмы:

$$\tau_e = t_{at} \sqrt{6\pi^3 \Gamma^3} / \chi, \quad \tau_p = \sqrt{m_p / m_e} \tau_e. \quad (3.41)$$

Плазменный период колебаний для протонов в $\sqrt{m_p / m_e}$ раз больше, чем для электронов. Отметим, что отношение масс в моделировании отличается от реального (см. раздел 5.2.1; при моделировании МД используется соотношение $m_p / m_e = 200$).

В результате, если в ходе моделирования было произведено m_{tot} шагов, то полное время моделирования относится к периоду электронных колебаний следующим образом:

$$\frac{m_{\text{tot}} \Delta t}{\tau_e} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} m_{\text{tot}} \Delta t^L, \quad \omega_e \Delta t = \sqrt{3} \Delta t^L. \quad (3.42)$$

Для протонного времени колебаний:

$$\frac{m_{\text{tot}} \Delta t}{\tau_p} = \sqrt{m_e / m_p} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} m_{\text{tot}} \Delta t^L, \quad \omega_p \Delta t = \sqrt{3 m_e / m_p} \Delta t^L. \quad (3.43)$$

Оба этих числа должны быть много больше единицы. Так как второе требование на протонное время более жесткое, получаем следующее соотношение, которое должно быть удовлетворено:

$$m_{\text{tot}} \gg \frac{2\pi}{\sqrt{3} \Delta t^L} \sqrt{m_p / m_e}. \quad (3.44)$$

Таким образом, следует выбирать число шагов как минимум порядка $20\pi \sqrt{m_p / m_e} / (\sqrt{3} \Delta t^L)$.

Как хорошо видно, число шагов обратно пропорционально шагу по времени. Невырожденный режим предполагает малость параметра вырождения, $\chi \ll 1$. Однако, если выбрать очень маленький параметр вырождения, в моделировании МД приходится выбрать очень маленький шаг из-за увеличения скорости вращения электрона вокруг протона, что значительно увеличивает трудоемкость расчета. Покажем это следующим образом.

Характерная скорость вращения электрона по орбите в атоме водорода $v_e = \hbar / (m_e a_B)$. В моделировании за единицу измерения скорости отвечает величина $\sqrt{\varepsilon / m}$. Тогда безразмерная скорость вращения электрона имеет вид:

$$v_e \sqrt{m / \varepsilon} = \frac{\hbar}{m_e a_B} \times \sqrt{\frac{m_e r_a}{e^2}} = \sqrt{r_s} \propto \frac{\Gamma^{1/2}}{\chi^{1/3}}. \quad (3.45)$$

Таким образом, чем меньше параметр вырождения, тем выше скорость вращения электронов в безразмерных единицах моделирования. А значит, необходимо уменьшать шаг моделирования для описания более «крутоей» траектории вращения. Таким образом, существует некоторое ограничение снизу на величину параметра вырождения. В качестве оптимального параметра в данной работе выбрано значение $\chi = 10^{-2}$. Этот параметр, с одной стороны, является достаточно малым, чтобы

эффектами обмена можно было пренебречь, а с другой достаточно большим, чтобы удовлетворить условию (3.44).

3.5. Алгоритм расчета состава и степени ионизации водородной плазмы

Так как электроны и протоны представлены точками, в ходе моделирования становится возможным различать свободные частицы, атомы, молекулы и заряженные комплексы. Это позволяет рассчитать состав водородной плазмы и определить степень ионизации, представляющей собой долю электронов, находящихся в свободном состоянии.

Для решения этой задачи применяется кластерный анализ. Суть его заключается в следующем: если расстояние между двумя частицами меньше заданного порогового значения, то эти частицы относятся к одному кластеру. Для расстояния между электронами и протонами вводится параметр d_H , а для расстояния между протонами — параметр d_{HH} . Эти величины являются входными параметрами алгоритма и задаются вручную.

Перед началом расчета состава системы опишем метод выбора значений параметров d_H и d_{HH} . Для этого вычисляются радиальные функции распределения для пар протон-электрон $g_{p-e}(r)$ и протон-протон $g_{p-p}(r)$. Далее указанные функции умножаются на $4\pi r^2$, чтобы получить плотность вероятности нахождения частицы в сферическом слое на расстоянии r от данной частицы. Характерные графики этих функций приведены на рис. 3.6.

Для определения значений параметров d_H и d_{HH} сначала на графике функции $4\pi r^2 g(r)$ находится максимум, что задает положение пика. Затем определяется, в какой точке слева от пика функция становится равной нулю, что называется левым нулем пика. Расстояние между этим левым нулем и положением самого пика определяет полуширину пика. Затем от левого нуля откладывается удвоенная полуширина пика, и полученное значение принимается за d_H или d_{HH} в зависимости от типа функции распределения ($g_{p-e}(r)$ или $g_{p-p}(r)$ соответственно). В тех случаях, когда после пика, соответствующего связанному состоянию, функция резко падает до нуля (что бывает при высоких неидеальностях), за значение d_H или d_{HH} принимают не удвоенную полуширину пика, а положение правого нуля — то есть той точки, где функция после пика снова становится равной нулю. В некоторых случаях параметр d_{HH} также может быть определен непосредственно по виду функции распределения аналогичным образом.

Рассмотрим теперь конкретную конфигурацию протонов и электронов в некоторый момент времени. Формально, эти частицы могут образовывать следующие структуры:

- H^+ — свободный протон;

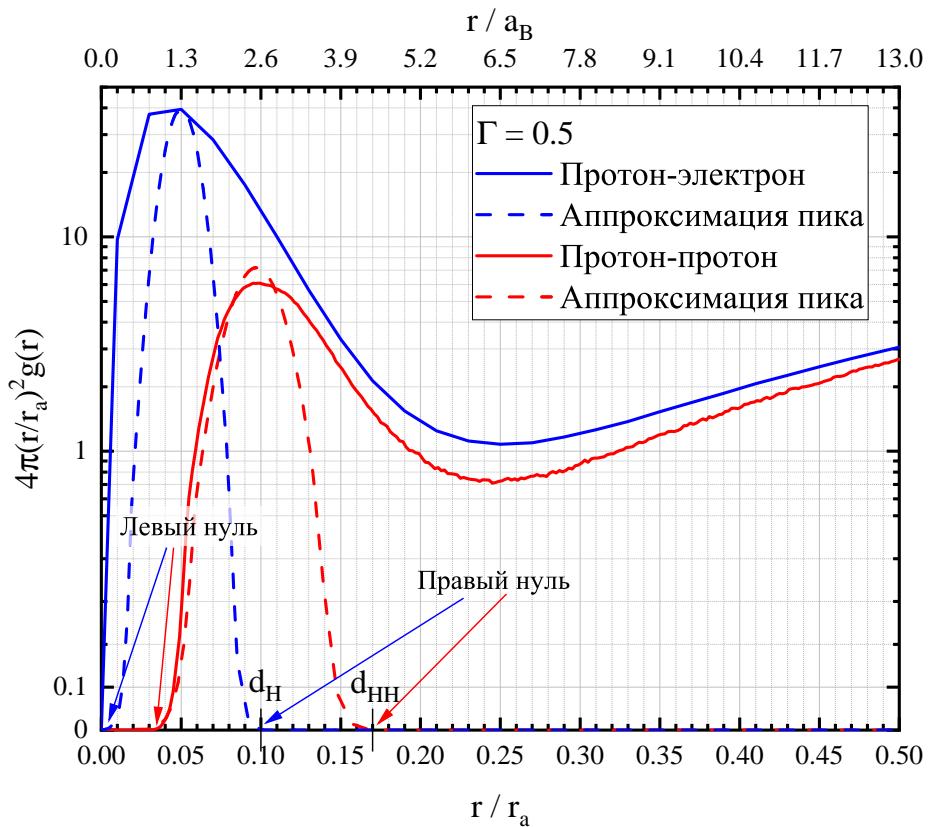


Рис. 3.6. Иллюстрация алгоритма выбора расстояний d_H и d_{HH} . Синей и красной сплошными линиями показаны $4\pi r^2 g(r)$ в случае электрон-протон и протон-протон соответственно. Для наглядности процедуры пунктирными линиями изображены положения пиков в Гауссовой форме; при этом совпадение пунктирной линии и сплошной не требуется. В данном случае, «правый нуль» соответствует пунктирным линиям.

- H — нейтральный атом, состоящий из одного электрона и одного протона;
- H^- — заряженный комплекс, состоящий из одного протона и двух электронов;
- H_2 — нейтральная молекула, состоящая из двух протонов и двух электронов;
- H_2^+ — заряженный комплекс, состоящий из двух протонов и одного электрона;
- H_3^+ — заряженный комплекс, состоящий из трех протонов и двух электронов;
- H_3^{2+} — заряженный комплекс, состоящий из трех протонов и одного электрона.

Кроме того, в системе могут присутствовать свободные электроны, не входящие в состав перечисленных структур.

Алгоритм определения состава системы состоит из нескольких этапов. Изначально имеется список всех протонов и электронов. На первом шаге для каждого протона находится ближайший электрон. Если расстояние между ними меньше d_H , они объединяются в атом H , после чего обе частицы исключаются из списка доступных протонов и электронов. В результате формируется

список «первичных» атомов, а также списки оставшихся свободных протонов и электронов (в том числе, эти списки могут быть пусты).

На втором этапе рассматриваются полученные первичные атомы. Пары атомов, протоны которых находятся на расстоянии, меньшем d_{HH} , объединяются в молекулы H_2 . Использованные атомы исключаются из списка первичных, в результате чего формируются список первичных молекул и список оставшихся первичных атомов.

Далее осуществляется поиск комплексов H_2^+ . Для этого среди оставшихся первичных атомов и свободных протонов находятся такие пары, расстояние между протонами в которых меньше d_{HH} . Найденные комбинации объединяются в комплексы H_2^+ , которые также исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Аналогичным образом определяются комплексы H_3^+ и H_3^{2+} . Для поиска H_3^+ рассматриваются молекулы H_2 и свободные протоны. Если расстояние между одним из протонов молекулы и свободным протоном меньше d_{HH} , частицы объединяются в комплекс H_3^+ . При определении H_3^{2+} проверяется расстояние между протонами комплексов H_2^+ и оставшимися свободными протонами. Все использованные соединения исключаются из списка доступных.

Последним шагом является обнаружение отрицательно заряженных ионов H^- . Для этого проверяется расстояние между оставшимися атомами и свободными электронами: если оно меньше d_H , формируется комплекс H^- . Протоны и электроны, не вошедшие в комплексы, считаются свободными.

Для расчета процентного содержания каждого типа комплексов определяется доля протонов, содержащихся в данных комплексах, от общего числа протонов в системе. Например, если найдено 12 молекул H_2 , то в них содержится 24 протона. При общем числе протонов, равном 100, доля молекул составляет 24%. Аналогично рассчитываются доли остальных соединений. Суммарная доля всех комплексов составляет 100%. Степень ионизации определяется как отношение числа свободных электронов к общему числу электронов в системе. Полученные значения усредняются по всем временным шагам молекулярно-динамического моделирования, что позволяет определить равновесный состав водородной плазмы.

Этот алгоритм был реализован автором данной работы на языке Python. Для поиска частиц на некотором заданном расстоянии используется KD-дерево из пакета `scipy`. При расчете расстояний учитываются ПГУ.

3.6. Заключение главы

В данной главе были рассмотрены методы моделирования ОКП и водородной плазмы в каноническом ансамбле, а именно методы молекулярной динамики и Монте–Карло, в том числе с интегралами по траекториям. Были рассмотрены особенности суммирования взаимодействия в случае УУПЭ в классическом и квантовом случаях, когда для расчета вероятности конфигурации и термодинамических величин используется матрица плотности. Также был рассмотрен способ аппроксимации зависимости энергии от числа частиц, расчет термодинамического предела и статистической погрешности результатов.

В случае МД обсуждались некоторые особенности при моделировании водородной плазмы, а именно ограничения на малость параметра вырождения, длины траекторий и единиц измерения в LAMMPS. Также детально был рассмотрен алгоритм расчета состава водородной плазмы.

Глава 4

Результаты моделирования однокомпонентной плазмы

В 1966 году первое масштабное численное исследование ОКП было выполнено Брашем, Салином и Теллером с использованием метода Монте-Карло [55]. Авторы рассчитали термодинамические свойства и радиальные функции распределения в диапазоне $0.05 \leq \Gamma \leq 100$, соответствующем жидкому состоянию (точнее говоря, флюиду, так как переход газ–жидкость отсутствует в модели ОКП). Однако использовалось малое число частиц $N \leq 500$, что особенно критично при $\Gamma \ll 1$, когда длина Дебая становится большой [72]; термодинамический предел не рассматривался.

В 1973 году была опубликована известная работа Хансена [39], в которой уравнение состояния жидкой ОКП было построено на основе данных МК моделирования в диапазоне $1 \leq \Gamma \leq 160$. Число частиц в ячейке также было небольшим ($N \leq 250$), и термодинамический предел не исследовался. Анизотропная часть потенциала Эвальда аппроксимировалась разложением по кубическим гармоникам; точность этого приближения была подвергнута критике в разделе II работы [179]. Кроме того, видимо в формулах работы [39] присутствуют опечатки (например, в уравнениях (7) или (B3)).

В работе [179] Слаттери, Дуллен и Де Витт использовали более точную аппроксимацию потенциала Эвальда по сравнению с [39; 55]. Авторы исследовали как жидкую, так и кристаллическую фазы ОКП ($1 \leq \Gamma \leq 300$). С использованием 128 частиц они построили уравнение состояния для обеих фаз и оценили точку кристаллизации ОКП $\Gamma_m = 168 \pm 4$. Зависимость от числа частиц была рассмотрена теми же авторами уже в последующей работе [180]. В ней предполагалась линейная зависимость от N^{-1} , а термодинамический предел определялся экстраполяцией данных МК. Также в этой работе [180] приведено существенно отличающееся от предыдущего результата значение параметра кристаллизации $\Gamma_m = 178 \pm 1$.

Как видно, сходимость результатов по N является ключевым вопросом всех подобных исследований, включая изучение кристаллизации ОКП. Важность этого аспекта обсуждается в работе [181], где использовалось $N \leq 1024$. При этом рассматривалась «поправка на центр масс» к энергии ОКП, используемая, например, в работах [39; 180].

Значительный прогресс в точности результатов МК моделирования был достигнут в работах Кайоль с соавторами [38; 72; 178; 182—184]. Начиная со статьи [182], они разработали метод моделирования ОКП на сферических поверхностях различной размерности. Возможности этого подхода были продемонстрированы на примере двумерной ОКП [183] с использованием $N \leq 256$ в области $0.5 \leq \Gamma \leq 200$. В [38] Кайоль сравнил с теоретической точки зрения моделирование в

кубической ячейке и на сфере. С помощью этого метода были получены наиболее достоверные до недавнего времени значения энергии ОКП: для $1 \leq \Gamma \leq 190$ в [178] и для $0.1 \leq \Gamma \leq 1$ в [72]. В обеих работах рассматривался термодинамический предел; в [178] использовалось $N \leq 3200$, а в [72] до 51200 частиц. Для снижения статистической погрешности в МК моделировании производилось рекордное число шагов (10^8 – 10^9).

Из изложенного выше следует, что со временем проблеме зависимости от числа частиц в моделировании ОКП уделяется все больше внимания. Современные вычислительные мощности позволили увеличить число частиц в МК моделировании с $N = 10^2$ в 1966 г. [55] до $N = 5 \times 10^4$ в 2010 г. [72], а также существенно снизить статистическую погрешность.

Что касается метода молекулярной динамики, то он в основном применяется для исследования динамических и переносных свойств ОКП [184—186], в том числе при наличии внешних полей [187—189]. Первая ссылка на моделирование МД приведена в [55], а первое «масштабное» исследование выполнено Хансеном с соавторами [190; 191]. В этих работах представлены расчеты автокорреляционной функции скорости и динамического структурного фактора. Теплопроводность и вязкость ОКП вычислены в [192] с использованием формулы Кубо. Энергия ОКП также может быть получена из МД-моделирования [193], как и оценка точки ее кристаллизации Γ_m [194]. Также методом МД была исследована система ОКП с потенциалом Юкавы (ЮОКП) [195; 196], включая предел слабого экранирования [197]. В таком режиме результаты для ЮОКП стремятся к результатам для ОКП [35].

Два основных теоретических подхода к исследованию термодинамических свойств ОКП развиваются параллельно: теория интегральных уравнений для РФР $g(r)$ и разложение энергии по параметру Γ . Начиная с работы Дебая и Хюккеля [67], где было получено разложение энергии вплоть до вклада порядка $\Gamma^{3/2}$, достигнут значительный прогресс. В [70] для этой цели использовалась диаграммная техника. Согласно Кайоль [72], дальнейшее развитие подхода Ортнера [71] не привело к существенным отличиям от результата [70]. Тем не менее, эти исследования расширили область применимости разложения до $\Gamma \leq 0.1$, тогда как результат Дебая–Хюккеля надежен лишь при $\Gamma \leq 0.01$. В работе [198] выведено приближенное «первопринципное» уравнение состояния ОКП с погрешностью 2–5% в диапазоне $0 \leq \Gamma \leq 250$.

Однако разложение по Γ не дает относительно точных результатов даже при $\Gamma = 1$ (см. рис. 1 в [72] и раздел 3.7 в [21], а также рис. 4.6). При больших Γ применяется теория интегральных уравнений для РФР. В частности, гиперцепное приближение (ГЦП или HNC) [199] дает достаточно точные значения энергии при $\Gamma \leq 1$. Однако при сильном взаимодействии интегральные уравнения требуют корректировки для согласования с результатами моделирования [155; 200; 201].

Таким образом, несмотря на развитие теоретических методов, численное моделирование

остается незаменимым инструментом исследования ОКП, особенно в области сильного взаимодействия. Это обуславливает потребность в быстрых и эффективных методах расчета, обеспечивающих высокую точность. Для уменьшения вычислительных затрат в сравнении с обычным потенциалом Эвальда в данной работе используется УУПЭ, выражение для потенциальной энергии которого было получено в разделе 1.2.2.

4.1. Верификация процедуры расчета УУПЭ: расчет постоянных Маделунга

В данном разделе для проверки корректности процедуры расчета энергии ОКП с помощью УУПЭ вычисляется постоянная Маделунга M для объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) решеток. Для расчета постоянной Маделунга используется формула (1.106). Как будет видно далее, в расчетной ячейке рассматривалось вплоть до 2×10^8 частиц. Фактически в случае очень большого числа частиц расчет производился «на лету»: в цикле рассчитывались положения частиц и вклад от каждой частицы добавлялся в общую сумму. Такой алгоритм позволяет рассчитывать постоянную Маделунга для любого числа частиц, так как в этом случае оперативная память компьютера практически не используется.

Результаты расчетов представлены в таблицах 4.1 и 4.2 для ОЦК и ГЦК решеток соответственно. Несмотря на то, что количество ионов в сфере N_s отличается от общего числа частиц N , а ионная конфигурация не обладает сферической симметрией, наблюдается сходимость значений постоянной Маделунга M с увеличением N для обоих типов решеток. Следует отметить, что величина N_s , как и постоянная Маделунга M , не зависит от индекса i .

Наблюдается сходимость значений постоянной Маделунга, и точность в 6 значащих цифрах достигается при числе частиц порядка $\sim 10^8$ для обеих решеток. Данный анализ подтверждает применимость УУПЭ для расчета энергии даже для *упорядоченных* структур. Точность расчетов может быть дополнительно повышена за счет увеличения единственного параметра — числа частиц N . Приведенные точные значения могут быть рассчитаны с помощью формулы (1.82), их также можно найти в [57]. Стоит также отметить, что несмотря на ошибки в основной формуле для потенциальной энергии ОКП в работе [44], приведенные в ней значения постоянных Маделунга в случае ОКП вместе с УУПЭ верны.

Далее рассмотрим среднее число взаимодействий ОКП в моделировании Монте-Карло. Как упоминалось ранее, число ионов $N_{s,i}$ в сфере вокруг выбранного иона i может отличаться от общего числа частиц N , что особенно проявляется в кристаллической структуре (как показано выше). Пусть $N_s(\mathbf{R}_m)$ обозначает количество ионов в сфере с центром в начальном положении

Таблица 4.1. Постоянная Маделунга для ОЦК-решетки, рассчитанная по формуле (1.106) при увеличении числа ионов N . Здесь N_c обозначает количество примитивных ячеек в суперячейке, при этом $N = 2N_c^3$. Элементарная ячейка ($N_c = 1$) состоит из двух частиц с положениями (0,0,0) и (0.5,0.5,0.5) в единицах L/r_a .

N_c	N	$N_s - N$	M_{OCP}^a	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

Таблица 4.2. Постоянная Маделунга для ГЦК-решетки, рассчитанная по формуле (1.106) при увеличении числа ионов N . Здесь N_c обозначает количество примитивных ячеек в суперячейке, при этом $N = 4N_c^3$. Элементарная ячейка ($N_c = 1$) состоит из четырех частиц с положениями (0,0,0), (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.5) в единицах L/r_a .

N_c	N	$N_s - N$	M_{OCP}^a	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

случайно выбранного иона на m -ом шаге пробного перемещения. Оказывается, что среднее число ионов

$$\bar{N}_s = \frac{1}{m_{\text{tot}}} \sum_{m=1}^{m_{\text{tot}}} N_s(\mathbf{R}_m) \quad (4.1)$$

в ходе МК моделирования неупорядоченной системы близко к N . На рис. 4.1 представлены зависимости $N_s(\mathbf{R}_m)$ и потенциальной энергии $\beta U(\mathbf{R}_m)/N$ на равновесном участке траектории для моделирования с параметрами $N = 10^3$, $\Gamma = 1$. В данном случае среднее значение $\bar{N}_s = (1.000 \pm 0.009) \times 10^3$ близко к $N = 10^3$.

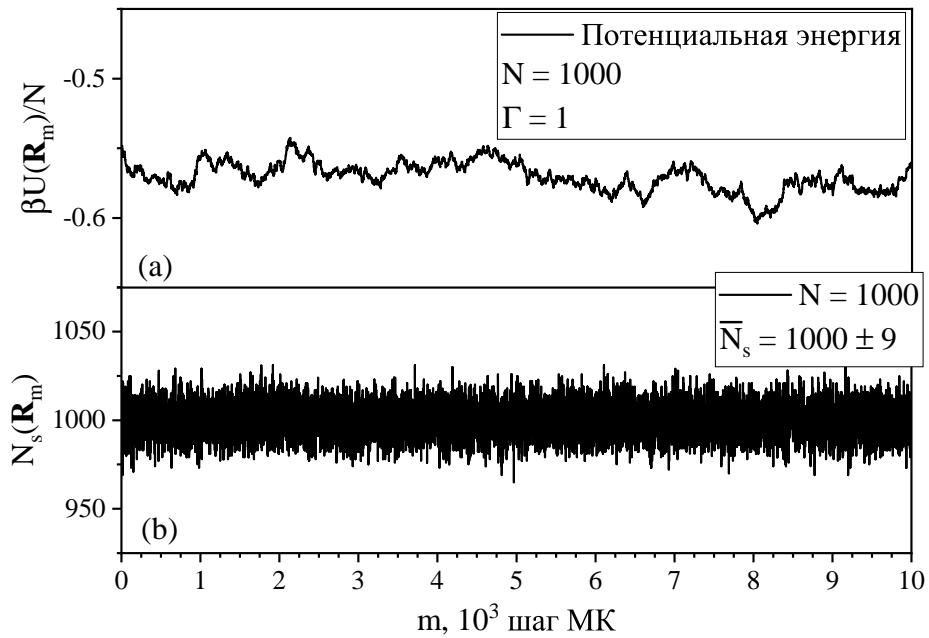


Рис. 4.1. Потенциальная энергия на равновесном участке МК моделирования и число ионов в сфере случайной частицы на шаге m , $N = 10^3$, $\Gamma = 1$. (а) Потенциальная энергия. (б) Число ионов в сфере.

Таким образом, было показано, что процедура усреднения потенциала Эвальда по углам и полученное выражение для энергии правильно воспроизводят постоянные Маделунга. Это позволяет далее перейти к равновесному моделированию ОКП методом Монте–Карло при некотором заданном параметре неидеальности. Для того, чтобы убедиться в справедливости представленного подхода, далее будет рассчитана структура ОКП (а именно, ее РФР) с обычным потенциалом Эвальда и с УУПЭ.

4.2. Радиальная функция распределения ОКП

РФР, $g(r)$, была рассчитана по результатам МК моделирования с использованием как обычного потенциала Эвальда, так и УУПЭ для значений $\Gamma = 0.1, 1, 10, 100$ и $N = 10^4$ с помощью программы VMD [202]. Результаты представлены на рис. 4.2. Для расчета $g(r)$ было выбрано 10^4 конфигураций из МК моделирования. Как хорошо видно, полученные обоими методами кривые для всех наборов параметров совпадают друг с другом (с точностью до статистической погрешности).

Тем не менее, при $N = 10^2$ и $\Gamma = 100$ наблюдаются различия в $g(r)$, начиная со второго максимума (см. рис. 4.3). В то же время, обе функции для $\Gamma = 100, N = 10^2$ отклоняются от корректной $g(r)$; это связано с тем, что такого числа частиц недостаточно для описания структуры ОКП при $\Gamma = 100$, так как $g(r)$ не вышла в этом случае на единицу. При достижении сходимости по числу частиц N функции распределения, полученные с использованием потенциала Эвальда и

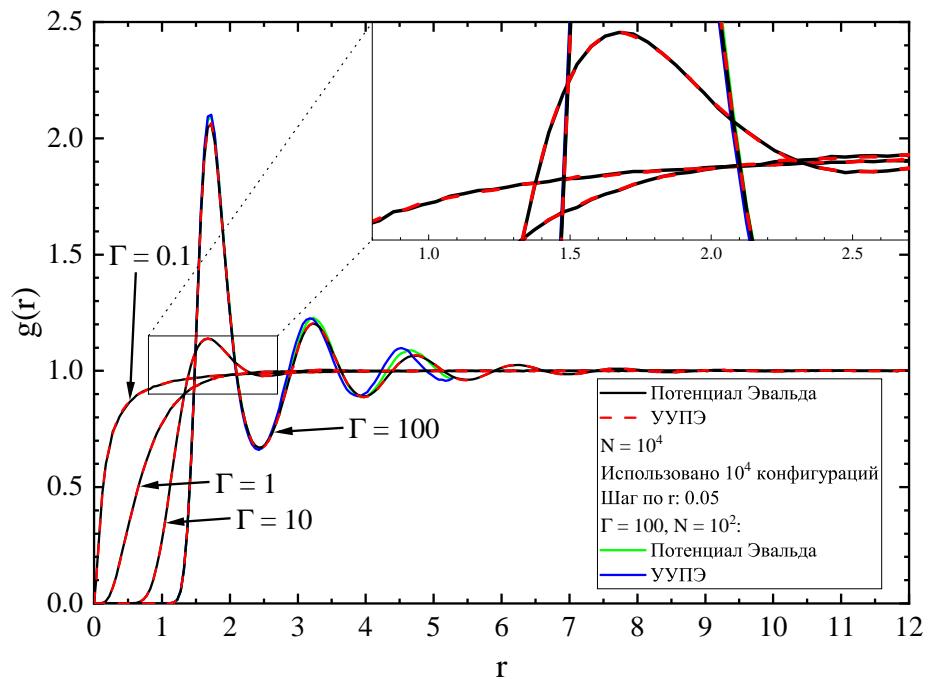


Рис. 4.2. Радиальная функция распределения $g(r)$, рассчитанная по результатам МК моделирования с использованием потенциала Эвальда (черные сплошные линии) и УУПЭ (красные пунктирные линии) для $\Gamma = 0.1, 1, 10, 100$ и $N = 10^4$. Для расчета $g(r)$ использовано 10^4 конфигураций. Результаты, полученные обоими методами, находятся в хорошем согласии. Зеленой и синей линиями представлены $g(r)$ для $\Gamma = 100, N = 10^2$, рассчитанные с использованием обоих потенциалов; наблюдается значительное расхождение.

УУПЭ, совпадают.

Таким образом, УУПЭ правильно воспроизводит структуру ОКП в моделировании МК при конечных Γ , что снова подтверждает применимость этого подхода для корректного моделирования ОКП. Далее будет рассмотрена зависимость потенциальной энергии ОКП от числа частиц и рассчитан термодинамический предел.

4.3. Сходимость по числу частиц: влияние дальнодействия и термодинамический предел

Зависимость от числа частиц N остается одной из ключевых проблем атомистического моделирования кулоновских систем [82; 116; 203; 204]. С теоретической точки зрения, задача заключается в определении термодинамических свойств в термодинамическом пределе (ТДП). Это подразумевает проведение расчетов при постоянной концентрации (или плотности) N/V с последующим устремлением числа частиц N и объема системы V к бесконечности. На практике вычисления выполняются для конечных возрастающих значений N , после чего зависимость от $1/N$ экстраполируется для получения ТДП. Еще более ярко эта проблема проявляется при вери-

ификации методов расчета. Так как зачастую точные аналитические результаты известны только в пределе малой неидеальности (например, предел Дебая–Хюккеля), когда радиус Дебая становится очень большим, необходимо использовать очень большое число частиц в моделировании для достижения ТДП.

Для снижения эффектов конечного размера системы обычно используются периодические граничные условия [19], а для учета всех кулоновских взаимодействий — метод Эвальда. Тем не менее, возникает вопрос о необходимости использования потенциала Эвальда и учета кулоновского дальнодействия из-за высокой вычислительной сложности потенциала Эвальда в сравнении с кулоновским потенциалом. Например, в расчетах электронного газа применение потенциала Эвальда подвергалось критике. В работе Фрейзера и соавторов [32] показано, что чистый кулоновский потенциал и потенциал Эвальда без квадратичного вклада демонстрируют лучшую сходимость энергии по числу частиц в сравнении с обычным потенциалом Эвальда для рассмотренной системы. Авторы утверждают, что «традиционный выбор, примером которого служит метод Эвальда, не является оптимальным». Далее будет показано на примере ОКП, что критика применения потенциала Эвальда, упомянутая даже в аннотации [32], является излишне общей.

Рассмотрим далее зависимость от числа частиц потенциальной энергии ОКП; в частности, сравним зависимости, полученные с использованием усеченного кулоновского потенциала (1.246)–(1.247), потенциала Эвальда (1.245) и УУПЭ (1.248). Для этого сначала с помощью аппроксимации (3.34) рассчитывается ТДП на основе полученных с помощью УУПЭ результатов моделирования. Наблюдаемая зависимость от числа частиц в случае кулоновского потенциала аппроксимируется для определения параметров экстраполяции (3.34) к ТДП ОКП, полученному с помощью УУПЭ.

4.3.1. Термодинамический предел и влияние учета дальнодействия на сходимость энергии по числу частиц

Далее рассматривается зависимость энергии ОКП, полученной методом МК, от числа частиц N для различных значений параметра Γ , а также с помощью различных потенциалов взаимодействия: кулоновский потенциал, потенциал Эвальда и УУПЭ. На рис. 4.3 представлены соответствующие аппроксимации данных МК моделирования (3.34). Также на рисунке приведены параметры уравнения (3.34), полученные для УУПЭ и двух различных реализаций кулоновского взаимодействия.

В таблице 4.3 представлены результаты МК моделирования потенциальной энергии ОКП для различного числа частиц N и параметров неидеальности Γ , полученные с использованием

кулоновского потенциала в сферической (1.246) и кубической (1.247) областях. Также в таблице 4.5 приведены результаты моделирования с УУПЭ, а в таблице 4.4 с помощью потенциала Эвальда. Все расчеты проведены в диапазоне $0.01 \leq \Gamma \leq 100$ (см. табл. 4.5). Отметим, что термодинамический предел был получен для УУПЭ, и эти значения для всех Γ использовались и в случае других потенциалов. В таблице 4.6 представлены результаты экстраполяции в сравнении с данными МК моделирования, результатами ГЦП из работ Кайоль и Жиль [72; 178] и выражением Ортнера, формула (94) в [71] (см. также (1.266)).

Таблица 4.3. Результаты МК моделирования потенциальной энергии ОКП при $\Gamma = 0.1, 1, 10, 100$ в зависимости от N с использованием кулоновского потенциала в сферической и кубической областях. Цифры в скобках соответствуют одной стандартной ошибке. Значения для $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{c}}$ приведены при $\Gamma \leq 10$, так как при больших значениях параметра неидеальности наблюдается аномальная кристаллизация (см. раздел 4.6.2).

Γ	N	$-\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}/(N\Gamma)$	$-\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{c}}/(N\Gamma)$
0.1	10^2	0.2852(6)	0.2847(6)
	10^3	0.2612(9)	0.2611(5)
	10^4	0.2579(9)	0.2576(8)
1	10^2	0.5771(2)	0.5782(2)
	10^3	0.5719(2)	0.5726(2)
	10^4	0.5715(2)	0.5714(3)
10	10^2	0.80309(15)	0.8081(2)
	10^3	0.80038(17)	0.80155(16)
	10^4	0.79984(8)	0.80026(6)
100	150	0.90230(9)	—
	10^3	0.8818(5)	—
	10^4	0.87683(6)	—

Таблица 4.4. Результаты МК моделирования для $-\beta E_{\text{OCP}}^{\text{E}}/N$ при $\Gamma = 0.1, 1, 10, 100$ в зависимости от N с использованием потенциала Эвальда (1.245). Цифры в скобках соответствуют одной стандартной ошибке.

$\Gamma \backslash N$	10^2	150	10^3	10^4
0.1	0.029815(34)	—	0.026178(61)	0.025737(35)
1	0.57646(21)	—	0.57197(24)	0.57153(28)
10	8.0031(11)	—	7.99955(70)	7.9977(12)
100	87.5327(77)	87.524(12)	87.5278(77)	87.5208(45)

С практической точки зрения, предпочтительным является метод (т.е. вид потенциала взаимодействия), который дает значение, ближайшее к ТДП, при сравнительно небольшом числе частиц N . На рис. 4.3, *a* видно, что использование метода Эвальда (потенциал Эвальда или УУПЭ) не приводит к значительному улучшению сходимости по N при $\Gamma = 0.1 \ll 1$. Более того, при $N = 100$ энергия, рассчитанная с использованием кулоновского потенциала, ближе к ТДП, чем

Таблица 4.5. Результаты МК моделирования для $-\beta E_{\text{Ocr}}^a/N$ при $\Gamma = 0.01, 0.05, 0.1, 1, 10, 100, 120, 150, 170$ в зависимости от N с использованием УУПЭ. Цифры в скобках соответствуют одной стандартной ошибке.

$\Gamma \backslash N$	10^2	150	10^3	5×10^3	10^4	5×10^4	10^5	10^6
0.01	0.0020724(45)	—	0.0011814(96)	—	0.000917(12)	0.000875(11)	0.000866(15)	0.000863(14)
0.05	0.0126662(30)	—	0.009855(38)	—	0.009439(31)	—	0.009409(54)	0.009409(31)
0.1	0.029951(50)	—	0.026144(11)	—	0.025756(63)	—	0.025704(21)	0.025691(37)
1	0.57682(21)	—	0.57201(15)	—	0.57144(21)	—	0.57149(34)	0.57142(14)
10	8.0043(14)	—	7.9985(13)	—	7.9982(14)	—	7.9982(14)	—
100	87.485(11)	87.645(11)	87.5295(62)	—	87.5248(50)	—	87.5235(33)	—
120	—	—	105.3489(86)	105.3468(82)	105.3463(54)	105.3460(37)	105.3461(24)	—
150	—	—	132.1111(10)	132.1122(93)	132.1124(71)	132.1091(33)	132.1104(24)	—
170	—	—	149.969(13)	149.9727(90)	149.9743(81)	149.9669(44)	149.9697(34)	—

Таблица 4.6. Термодинамический предел результатов МК моделирования для минус потенциальной энергии при $\Gamma = 0.01, 0.05, 0.1, 1, 10, 100, 120, 150, 170$. Результаты, полученные с использованием УУПЭ, хорошо согласуются с данными Кайоль и Жиль при $\Gamma = 1$, а также с теоретическими значениями при $\Gamma = 0.01\text{--}0.1$. При $\Gamma = 10, 100$ наблюдается небольшое расхождение с результатами работы [178]. В третьей строке представлен термодинамический предел данных из [178], полученный с использованием уравнения (3.34). Цифры в скобках соответствуют одной стандартной ошибке.

Γ	0.01	0.05	0.1	1	10	100	120	150	170
МК (УУПЭ, эта работа)	0.0008611(42) ^a	0.009395(13)	0.0256975(35)	0.571414(24)	7.998170(16)	87.52382(55)	105.346(5)	132.1101(5)	149.9692(14)
МК (Кайоль и другие [72; 178])	—	—	0.025127(34)	0.571403(22)	7.997974(45)	87.52693(24)	105.3490(4)	132.1141(5)	149.9722(5)
Данные Кайоль, аппрокс. (3.34)	—	—	—	0.571654(88)	7.997996(39)	87.52442(75)	—	—	—
Ортнер [71, Ур.(94)]	0.00086193	0.009386	0.025699 174	1.665188	—	—	—	—	—
Дебай–Хюккель, $\sqrt{3}\Gamma^{3/2}/2$	0.00086603	0.009682	0.027386128	0.8666025	—	—	—	—	—
ГДП (HNC)	0.00086198 ^b	0.009387 ^b	0.025688 548	0.57045534	—	—	—	—	—

^a Только значения при $N \geq 10^4$ были использованы для аппроксимации (3.34)

^b Получено из аппроксимации таблицы 1 в [72]

результаты, полученные методом Эвальда. Во всех случаях показатель степени γ немногим меньше единицы.

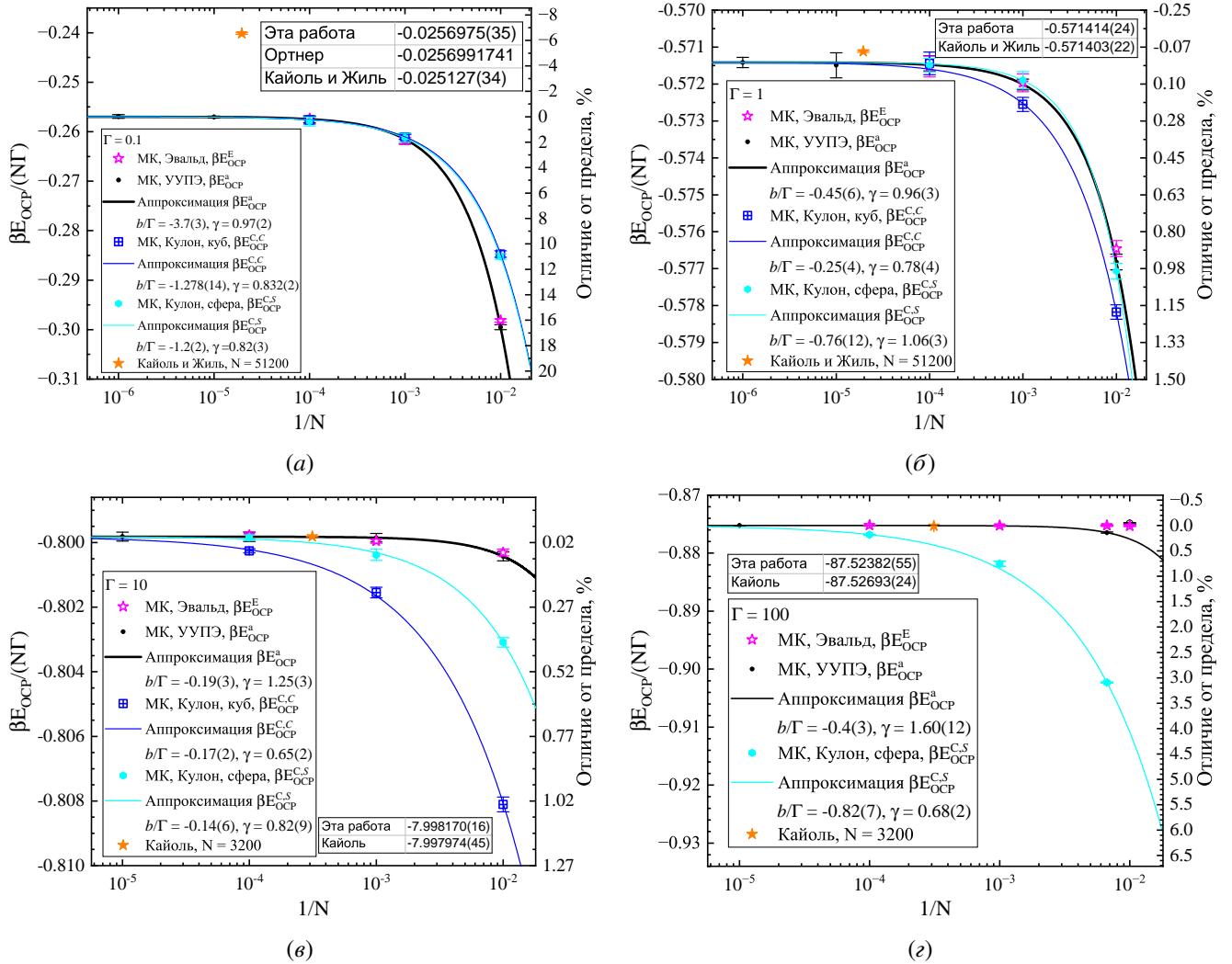


Рис. 4.3. Зависимость результатов МК моделирования для ОКП от числа частиц N при использовании потенциала Эвальда, УУПЭ, а также кулоновского потенциала с кубической и сферической областями (см. рис. 1.4) при значениях параметра $\Gamma = 0.1, 1, 10, 100$. В таблицах указан термодинамический предел, который был получен с помощью УУПЭ. Зависимость от N для кулоновского потенциала аппроксимирована с целью определения параметров γ и b ; значения $(\beta E_{\text{OCP}}/N)_{\infty}$ были зафиксированы и взяты из зависимости для УУПЭ (в таблицах). Аппроксимации показаны сплошными линиями. Чёрные точки с погрешностями получены с помощью УУПЭ, фиолетовые звезды соответствуют результатам с использованием потенциала Эвальда, синим цветом показаны результаты для кулоновского потенциала с кубической областью, а бирюзовым — со сферической областью. Оранжевые звезды обозначают данные МК для наибольшего числа частиц N , представленные в [72; 178]. В таблицах также приведены значения термодинамического предела, указанные в работах Кайоль и Жиль [72; 178] и полученные из кластерного разложения Ортнера [71]. Цифры в скобках указывают величину одной стандартной погрешности.

На рис. 4.3, б для $\Gamma = 1$ видно, что результаты для $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}$ и $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{E}}$ имеют практически идентичные зависимости от $1/N$. В то же время зависимость $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{C}}$ от N сильнее, что указывает на большее отклонение этого метода от ТДП при $N = 10^2$ и $N = 10^3$. Однако при $N = 10^4$ все методы дают одинаковые результаты. В частности, показатели γ для УУПЭ и $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}$ близки к единице,

тогда как для кубической области, $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{C}}$, $\gamma = 0.78$, что указывает на более сильную зависимость от N .

При $\Gamma = 10$ наблюдается значительное различие в результатах (см. рис. 4.3, в). Метод Эвальда демонстрирует наиболее слабую зависимость от N . В то же время расчеты с использованием кулоновского потенциала показывают гораздо более сильную зависимость от N . Кривая для $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{C}}$ имеет наименьшее значение γ , тогда как кривая для $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{E}}$ — наибольшее, что свидетельствует о более слабой зависимости от N . Кроме того, аппроксимирующая зависимость для $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}$ становится близкой¹ к $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{E}}$ только при $N \approx 10^4$, а к $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{a}}$ — при $N \approx 10^5$. Таким образом, различие между результатами МК моделирования и ТДП составляет менее 0.1%, если в расчетах учитываются дальнодействующие эффекты (что соответствует $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{E}}$ и $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{a}}$) при $N \geq 10^2$. С другой стороны, для кулоновского потенциала отклонения от ТДП составляют около 1% при $N = 10^2$. Следовательно, при $\Gamma = 10$ метод Эвальда повышает точность расчетов на порядок величины при $N = 10^2$.

При $\Gamma = 100$ этот эффект становится еще более выраженным. Значения $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{E}}$ и $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{a}}$ отличаются от ТДП не более чем на 0.01% при $N \geq 10^2$ и демонстрируют слабую зависимость от N ($\gamma = 1.6$). Однако результаты для чистого кулоновского потенциала $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}$ показывают сильную зависимость от N ($\gamma = 0.68$). При $N \approx 10^2$ различие между $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}$ и ТДП составляет около 3%, что на два порядка больше, чем для потенциала Эвальда. При $N \geq 10^5$ различие между аппроксимацией для данных кулоновского потенциала и аппроксимацией для данных УУПЭ составляет менее 0.04%. Результаты для $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{C}}$ при $\Gamma = 100$ не представлены, так как при моделировании в кубической области наблюдаются численные особенности, приводящие к некорректным физическим результатам (см. раздел 4.6.2).

Для иллюстрации различий между использованием метода Эвальда и чистого кулоновского потенциала рассмотрим связь между потенциальной энергией и ее радиальной функцией распределения (1.211). Для наглядности рассмотрим сдвинутый кулоновский потенциал и УУПЭ для $N = 100$, а также радиальную функцию распределения для $\Gamma = 10$ (см. рис. 4.4).

Потенциалы не различаются при $r/r_a \ll 1$, однако с увеличением r эти различия быстро возрастают. В результате в области, где набирается интеграл ($r \leq 3r_a$), различия в потенциалах приводят к значительным различиям в потенциальной энергии. Это расхождение обусловлено учетом дальнодействующих эффектов в методе Эвальда.

Заключая, можно сказать, что при расчете термодинамических свойств плазмы для $\Gamma \geq 1$ использование метода Эвальда значительно улучшает скорость сходимости энергии в сравнении с использованием усеченного кулоновского потенциала, что позволяет использовать небольшое чис-

¹ Различие между аппроксимацией $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{a}}$ и $\beta E_{\text{OCP}}^{\text{C}, \text{S}}$ составляет менее $10^{-2}\%$.

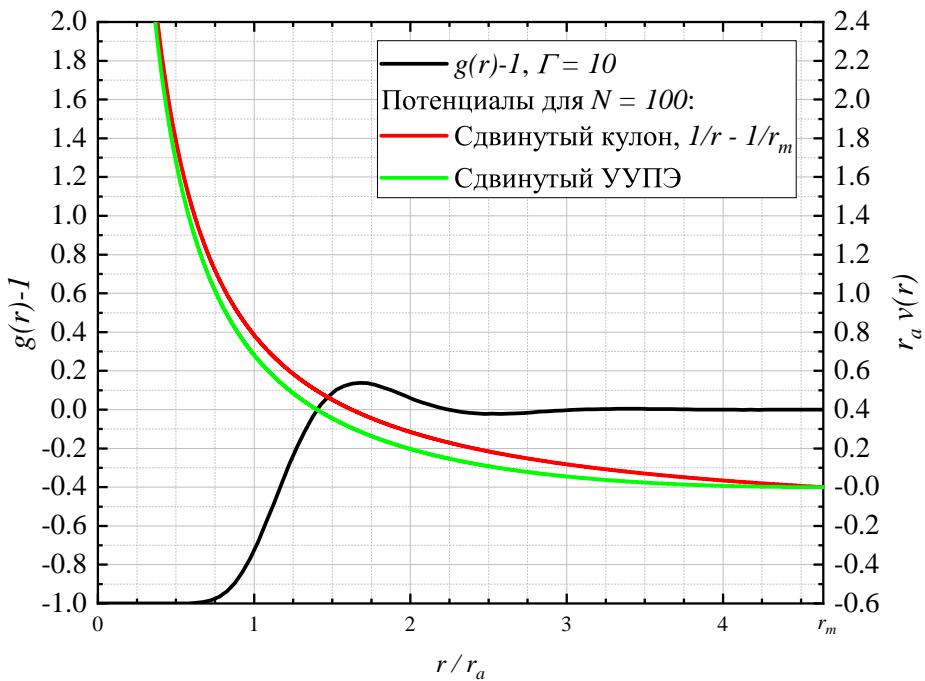


Рис. 4.4. Иллюстрация формулы (1.211) для $\Gamma = 10$ и $N = 100$. Черная кривая представляет радиальную функцию распределения ОКП минус единица. Красная линия соответствует сдвинутому кулоновскому потенциалу (1.99), а зеленая линия — сдвинутому УУПЭ (1.103). Оба потенциала равны нулю при $r = r_m = N^{1/3}r_a$, что соответствует границе сферы (см. рис. 1.4).

ло частиц. С одной стороны, данный вывод кажется тривиальным. С другой стороны, существуют работы, в которых критикуется использование потенциала Эвальда с точки зрения его сходимости по N . Как уже упоминалось, Фрейзер и соавторы [32] в аннотации своей статьи утверждают, что потенциал Эвальда может не быть оптимальным выбором, отмечая, что «идеи, изложенные в данной работе, носят общий характер: они могут быть применены к любому типу квантового или классического моделирования методом Монте-Карло». Однако критика потенциала Эвальда в работе [32] не применима к случаю однокомпонентной плазмы.

Таким образом, для ОКП техника суммирования Эвальда обеспечивает наиболее быструю сходимость по числу частиц. Далее полученный термодинамический предел будет сравниваться с результатами других работ, а также будет произведено сравнение поведения результатов для УУПЭ и потенциала Эвальда.

4.3.2. Сравнение полученного термодинамического предела с результатами других работ

В работе [72] приведены значения энергии ОКП для $\Gamma = 0.1; 1$, полученные путем решения интегральных уравнений на корреляционную функцию в гиперцепном приближении (ГЦП, метод, описанный в [199]). Согласно [72], эти результаты являются наиболее точными теоретическими значениями энергии ОКП в области малых Γ . В этом режиме также хорошую точность демон-

стрирует Г-разложение Ортнера [71]. Для сравнения результатов УУПЭ на рис. 4.3 приведены результаты МК моделирования из работ [72; 178], а также результаты, полученные с использованием потенциала Эвальда.

Хотя аппроксимация (3.34) достаточно точно описывает зависимость энергии от $1/N$ в широком диапазоне значений N и Γ , при $\Gamma = 100$ точка $N = 100$ в случае УУПЭ выпадает из общей зависимости по неизвестным причинам. Эта точка была исключена из процедуры аппроксимации.

Для $\Gamma = 1$ полученные результаты совпадают с результатами Кайоль и Жиль. В случае $\Gamma = 0.01\text{--}0.1$ полученный ТДП согласуется с результатами ГЦП и Ортнера, что свидетельствует в пользу представленного метода по сравнению с МК моделированиями из [72], которые значительно отличаются в случае $\Gamma = 0.1$ в сравнении с теоретическим результатом Ортнера. При $\Gamma = 10$ и $\Gamma = 100$ наблюдается расхождение с результатами Кайоль на $2 \times 10^{-3}\%$ и $4 \times 10^{-3}\%$ соответственно, что превышает статистическую ошибку.

Для данных МК моделирования Кайоль [178] была выполнена аппроксимация по формуле (3.34); результаты представлены в таблице 4.6 (третья строка). Видно, что для $\Gamma = 1, 100$ значения энергии существенно изменяются. В отличие от оригинальных результатов Кайоль, эти значения совпадают с нашими при $\Gamma = 100$ и отличаются при $\Gamma = 1$. Отметим, что Кайоль использовал различные аппроксимирующие функции для разных значений Γ (см. таблицу II в [178]), что с точки зрения автора данной работы является небольшим недостатком. В данной работе для ОКП используется только одна аппроксимирующая зависимость (3.34).

На рис. 4.3 приведены данные МК моделирования для наибольшего N из работ [72; 178] (оранжевые звезды). Несмотря на то, что λ_D^3 значительно меньше объема системы, автор данной работы полагает, что для заявленной в [178] точности $N = 3200$ недостаточно. Это обстоятельство может увеличивать погрешность термодинамического предела в [178].

Результаты МК моделирования с использованием потенциала Эвальда представлены в таблице 4.4 и на рис. 4.3 (фиолетовые звезды). Видно, что традиционное моделирование с потенциалом Эвальда и моделирование с использованием УУПЭ дают близкие результаты при $N \geq 10^3$ для всех рассматриваемых Γ . В то же время при $N = 10^2$ наблюдаются различия, наибольшее из которых соответствует $\Gamma = 100$.

4.4. Уравнение состояния флюида ОКП

Как уже говорилось, вся термодинамика ОКП зависит только от параметра неидеальности Γ . Так безразмерная потенциальная энергия на одну частицу в термодинамическом пределе $(\beta E_{\text{OCP}}/N)_\infty$ зависит только от параметра Γ . Под уравнением состояния обычно понимается связь

давления, температуры и плотности. Зная температуру и плотность, можно однозначно рассчитать параметр Γ , а значит и потенциальную энергию. Давление ОКП напрямую связано с потенциальной энергией (1.235); таким образом, достаточно знать связь энергии и параметра Γ для знания уравнения состояния ОКП.

В работе [178] была приведена следующая аппроксимация для значений энергии в термодинамическом пределе, полученных методом Монте–Карло:

$$(\beta E_{\text{OCP}}/N)_{\infty}^{\text{I}} = A + B\Gamma + C\Gamma^s + D\Gamma^{-s}, \quad (4.2)$$

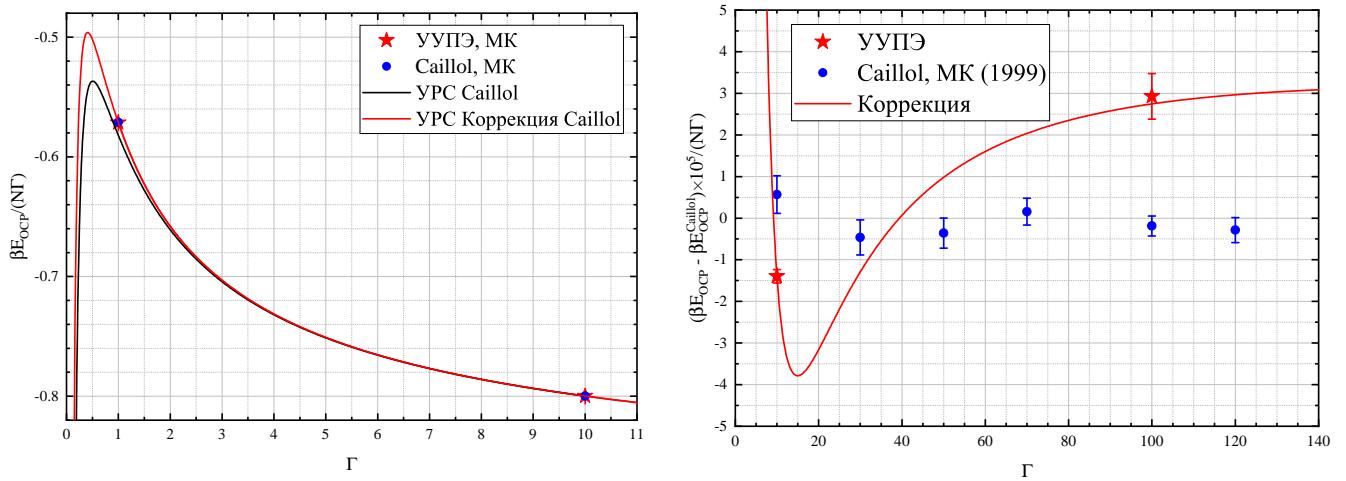
которая является обобщением уравнения (5) работы [179] (см. также уравнение (3) в [205]). Коэффициенты аппроксимации указаны в таблице 4.7 (второй столбец), а область применимости этого уравнения $\Gamma \in [3, 190]$.

Несмотря на такую широкую область применимости, это уравнение вызывает некоторые вопросы. Во-первых, хорошо известно, что точка плавления ОКП приблизительно равна $\Gamma_m = 175$ [137]. Поэтому единое уравнение как для флюида ОКП, так и для кристаллической фазы не является последовательным, так как оно должно содержать некоторую особенность в точке плавления. Во-вторых, при малых Γ это уравнение приводит к совершенно неправильным результатам. Таким образом, область $\Gamma \in [0.1, 3]$, для которой нет аналитических результатов, остается неописанной. Возможно, что авторам работы [178] не удалось описать малые неидеальности так как используемый ими метод, видимо, содержит ошибку, которая приводит к несовпадению аналитического и расчетного результата при $\Gamma = 0.1$, как видно на рис. 4.3.

Сначала скорректируем поведение функции в области $\Gamma \in [1, 100]$. Для этого были изменены коэффициенты A, C, D ; их новые значения приведены в таблице 4.7 (третий столбец). Также скорректированная кривая показана на рис. 4.5, *a* в области небольших Γ , а также на рис. 4.5, *b*. На рис. 4.5, *b* хорошо видно, что при небольших Γ результаты Кайоль лежат выше, а при $\Gamma \geq 40$ наоборот ниже полученных с помощью УУПЭ.

Таблица 4.7. Коэффициенты для уравнения состояния ОКП (4.2). В первом столбце указаны коэффициенты, представленные в работе [178], а во втором столбце эти коэффициенты были немного скорректированы в соответствии с полученным с помощью УУПЭ термодинамическим пределом 4.6. Третий столбец содержит коэффициенты нового УРС, которое правильно описывает интервал $\Gamma \in [0.1, 3]$, в отличие от работы [178].

	Кайоль	Коррекция	Новое УРС (4.2)
<i>A</i>	-0.074970642	-0.094629899	-0.5425760160
<i>B</i>	-0.899588379	то же	-0.8987900948
<i>C</i>	0.494646173	0.497997328	0.7585195383
<i>D</i>	-0.102192495	-0.075193290	0.1114323301
<i>s</i>	0.354161214	то же	0.2888260309
Γ	[3, 190]	[1, 100]	[0.1, 170]



(a) Зависимость потенциальной энергии от параметра неидеальности.

(b) Отличие от аппроксимации работы Кайоль [178].

Рис. 4.5. Красными и синими символами показываются данные МК, полученные в данной работе с помощью УУПЭ и в работе [178]. Черной кривой показано уравнение состояния (4.2) с коэффициентами, приведенными в работе [178]. Красная кривая — скорректированное УРС с коэффициентами, приведенными в таблице 4.7 в третьем столбце.

Помимо этого, представляется возможным значительно улучшить поведение УРС в области $\Gamma \in [0.1, 3]$. Для этого, коэффициенты аппроксимации (4.2) были подобраны таким образом, чтобы кривая проходила через результаты, полученные с помощью УУПЭ, а при малых $\Gamma \leq 0.5$ была близка к расчетам в ГЦП приближении. Обновленные коэффициенты приведены в четвертом столбце таблицы 4.7, а сама кривая представлена на рис. 4.6 вместе с оригинальным УРС из [178], расчетами в приближении ГЦП из [72], а также предельными разложениями Ортнера [71] и приближением Дебая–Хюкеля.

Как видно, значительно изменились коэффициенты A и D , которые влияют на поведение кривой при малых Γ , причем параметр D теперь имеет другой знак. Это отражается на рис. 4.6 в том, что новое УРС при $\Gamma \rightarrow 0$ стремится к $+\infty$, тогда как УРС из [178], наоборот, стремится к $-\infty$. Помимо этого, новое УРС лучше описывает результаты расчетов в ГЦП и совпадает с данными МК моделирования с УУПЭ в области $\Gamma \in [0.1, 1]$. В данной работе моделирование производилось при $\Gamma \leq 170$, что позволяет использовать новое УРС и в области рядом с плавлением.

Тем не менее, выражение (4.2) не описывает предел Дебая–Хюкеля, то есть не позволяет правильно аппроксимировать поведение энергии в режиме слабой неидеальности. Для решения этой проблемы в работе [137] было предложено другое выражение для энергии ОКП:

$$(\beta E_{OCP}/N)_{\infty}^{\text{II}} = \frac{A_1 \Gamma^{3/2}}{\sqrt{\Gamma + A_2}} + \frac{A_3 \Gamma^{3/2}}{\Gamma + 1} + \frac{B_1 \Gamma^2}{\Gamma + B_2} + \frac{B_3 \Gamma^2}{\Gamma^2 + B_4}, \quad (4.3)$$

где $A_3 = -\sqrt{3}/2 - A_1/\sqrt{A_2}$. Коэффициенты, полученные Потехиным и Шабрие [137] для данных Кайоля, и новые коэффициенты, подобранные для данных МК с УУПЭ, представлены в табли-

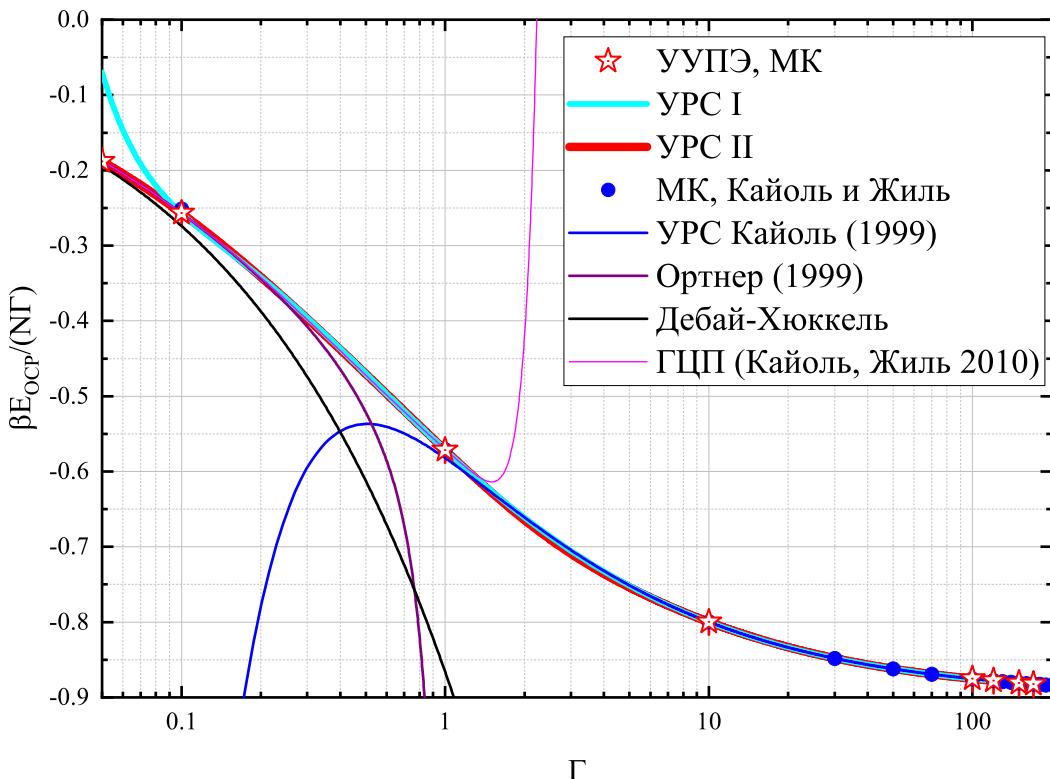


Рис. 4.6. Сравнение различных зависимостей потенциальной энергии на одну частицу от параметра неидеальности. Красными звездами и синими точками показаны результаты моделирования МК, полученные в данной работе и [72; 178], соответственно. Синей кривой показано УРС из работы Кайоль [178], а красной и голубой кривой показано новое УРС в соответствии с результатами моделирования УУПЭ. Фиолетовым цветом показан результат кластерного разложения Ортнера [71], а черным показан предел Дебая–Хюккеля. Пурпурным цветом показана аппроксимация результатов расчетов в гиперцепном приближении из работы [72].

це 4.8. Красная сплошная кривая на рис. 4.6 показывает, что уравнение II (4.3) воспроизводит предел $\Gamma \ll 1$, согласуется с результатами ГЦП в диапазоне $0.1 \leq \Gamma \leq 1$ и с данными МК с УУПЭ в режиме сильного взаимодействия.

Отметим, что как уравнение (4.2), так и уравнение (4.3) воспроизводят данные термодинамического предела, полученные в данной работе, в пределах полученных статистических погрешностей во всем диапазоне данных.

Таблица 4.8. Коэффициенты для уравнения состояния ОКП (4.3). В первом столбце перечислены коэффициенты, приведенные в работе [137] на основе данных Кайоля [178], а во втором на основе полученных в этой работе данных МК с УУПЭ.

	Кайоль [137; 178]	Новое УРС (4.3)
A_1	-0.907347	-0.7678971255
A_2	0.62849	0.5059769059
B_1	4.50×10^{-3}	-0.1336099542
B_2	170	3.588111959
B_3	-8.4×10^{-5}	-0.1440005434
B_4	3.70×10^{-3}	5.177602644

Как уже отмечалось выше, давление ОКП непосредственно связано с потенциальной энергией системы, поэтому для определения уравнения состояния ОКП достаточно знать зависимость (4.2). Тем не менее, необходимо учитывать некоторые особенности модели ОКП, связанные с ее давлением и сжимаемостью. Для обычных веществ выполняется условие термодинамической устойчивости $(\partial P / \partial V)_T < 0$, которое эквивалентно положительности коэффициента сжимаемости. Однако в случае ОКП это условие нарушается: при $\Gamma > 3$ сжимаемость ОКП становится отрицательной [206]. Более того, в указанной области параметров отрицательный вклад в давление со стороны взаимодействия полностью компенсирует положительный кинетический вклад, что приводит к отрицательным значениям общего давления. Несмотря на это, все термодинамические характеристики ОКП остаются корректно определенными, а термодинамический предел для данной системы существует [27].

Нестандартное поведение термодинамических функций ОКП объясняется тем, что в рамках этой модели не учитывается энергия однородного фона, то есть уравнение состояния электронов. Другими словами, в модели ОКП однородный фон полагается несжимаемым. Если же рассмотреть, в самом простом приближении, однородный фон как вырожденный идеальный ферми-газ, то дополнительный вклад в свободную энергию обеспечит положительность давления и сжимаемости модифицированной модели [206], восстанавливая ее физическую интерпретацию. Следует также отметить, что в модели ОКП отсутствует фазовый переход газ–жидкость. Вместе с тем, рядом исследователей подчеркивается [207], что, хотя строго говоря фазовой границы не существует, по некоторым признакам можно установить эту границу около $\Gamma_l \approx 50$.

4.5. Производительность вычислений с использованием УУПЭ

Важным аспектом с практической точки зрения является сравнение производительности вычислений при использовании точной формулы Эвальда и УУПЭ. Как уже было показано выше, огромная эффективность УУПЭ позволила на несколько порядков увеличить число частиц при сравнимых вычислительных затратах. Далее будет оценен выигрыш в скорости при использовании УУПЭ в сравнении с прямым расчетом с помощью потенциала Эвальда.

Для демонстрации эффективности расчетов с использованием УУПЭ в сравнении с потенциалом Эвальда была вычислена постоянная Маделунга для ОЦК-решетки при различном числе частиц N в суперячейке, а также измерено время вычислений. В случае потенциала Эвальда в сумме по векторам \mathbf{n} были учтены несколько слагаемых с $n_x, n_y, n_z = -6, \dots, 6$. Все расчеты выполнялись последовательно на процессоре Intel Core i7-7700HQ с базовой тактовой частотой 2.8 ГГц. Результаты представлены на рис. 4.7.

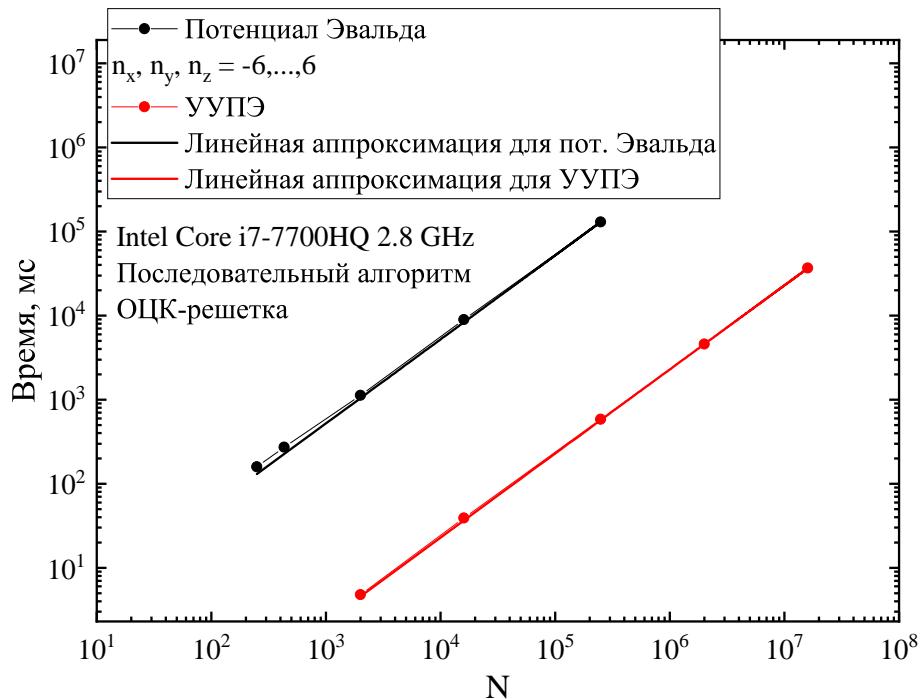


Рис. 4.7. Время расчета постоянной Маделунга для ОЦК-решетки в зависимости от числа частиц N в двойном логарифмическом масштабе. Оба метода демонстрируют линейную зависимость от N ; расчет с использованием УУПЭ выполняется в 230 раз быстрее, чем с использованием потенциала Эвалльда. Коэффициент наклона кривой (в линейном масштабе) для потенциала Эвалльда составляет 0.521 мс, а для УУПЭ — 2.39×10^{-3} мс.

Оба метода демонстрируют линейную зависимость времени вычислений от числа частиц N . Отношение наклонов линейных зависимостей составляет ≈ 230 , что означает, что расчет постоянной Маделунга с использованием УУПЭ выполняется в 230 раз быстрее, чем с использованием потенциала Эвалльда.

В работе [72] указано, что для системы с $N = 51200$ частиц требуется «один месяц для расчета 10000 конфигураций». В данной работе было рассчитано 10^7 конфигураций за 46 часов и за 3 недели для $N = 10^5$ и $N = 10^6$ соответственно. Это означает, что аналогичный расчет для $N = 50000$ и 10^4 шагов МК занял бы $46/2/10^7 \times 10^4 = 0.023$ часа. Таким образом, можно грубо оценить, что скорость проведенных в данной работе вычислений примерно в 30 тысяч раз выше, чем в [72]. Благодаря этому УУПЭ может быть применен для моделирования систем с очень большим числом частиц в суперячейке, как это было сделано выше. К сожалению, провести прямое сравнение производительности с работами [72; 178] не представляется возможным из-за сложности реализации метода расчета на гиперсфере [38]. Стоит также отметить, что в недавней работе по моделированию однородного электронного газа указывается схожий рост производительности в сравнении с потенциалом Эвалльда [208].

Можно предположить, что все упомянутые в этой главе преимущества УУПЭ будут также проявляться в случае невырожденной двухкомпонентной плазмы. Этот вопрос детально рассмат-

риваются в следующей главе 5.

4.6. Некоторые аномальные результаты

В процессе работы были обнаружены некоторые побочные результаты, которые представляют методологический интерес и требуют некоторых дополнительных объяснений.

Во-первых, эти результаты касаются замены среднего числа частиц в сферической области на полное число частиц в кубической ячейке в формулах для энергии ОКП в случае усеченного кулоновского потенциала, а также УУПЭ. Как уже упоминалось, такая замена позволяет стабилизировать флуктуации энергии взаимодействия при суммировании по шару. Далее смысл этого предложения будет проиллюстрирован на примере расчета постоянной Маделунга простой кубической ячейки и кулоновского потенциала в сферической области.

Во-вторых, в разделе 4.3.1 было упомянуто, что при использовании кулоновского потенциала в кубической области наблюдается странное поведение ОКП, которое заключается в кристаллизации при на порядок меньшем параметре неидеальности в сравнении со стандартным результатом. Как будет показано далее, такое поведение наблюдается даже при использовании достаточно большого числа частиц 10^4 .

4.6.1. Стабилизация флуктуаций потенциальной энергии в сферической области

При выводе формул для энергии ОКП в случае кулоновского потенциала в сферической области, а также в случае УУПЭ, на финальном шаге вывода производилась замена среднего числа частиц в сфере на заданное число частиц, N . Этот шаг не был обоснован математически, однако он приводит к более стабильным результатам. Покажем далее на примере расчета постоянных Маделунга в случае кулоновского потенциала в сферической области, к чему приведет невыполнение такой замены.

Рассмотрим выражение (1.101) без дополнительного вклада $\propto (N - N_{s,i})$:

$$\tilde{U}_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}(\mathbf{R}) = \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{(Ze)^2 N^2}{2L} C_{\mathcal{S}}, \quad (4.4)$$

где константа $C_{\mathcal{S}}$ определена в уравнении (1.91). Для исследования поведения этой формулы вычислим константу Маделунга для простой кубической решетки (элементарная ячейка содержит только одну частицу в вершине). Значение этой константы составляет -0.88005944211 и может быть получено непосредственно из (1.82).

Выражение для константы Маделунга в случае уравнения (1.101) принимает следующий вид:

$$M_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \left[\frac{1}{r_{ij}/r_a} - \frac{1}{N^{1/3}} \right] - \frac{N^{2/3} C_{\mathcal{S}}}{2(4\pi/3)^{1/3}} + \frac{N-1}{2N^{1/3}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \frac{1}{r_{ij}/r_a} - \frac{N^{2/3} C_{\mathcal{S}}}{2(4\pi/3)^{1/3}} + \frac{N-N_{s,i}}{2N^{1/3}}, \quad (4.5)$$

а в случае уравнения (4.4):

$$\tilde{M}_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} \frac{1}{r_{ij}/r_a} - \frac{N^{2/3} C_{\mathcal{S}}}{2(4\pi/3)^{1/3}}. \quad (4.6)$$

Благодаря ПГУ и правилу БИ, постоянная Маделунга не зависит от номера (или положения \mathbf{r}_i) иона i . Полученные результаты расчетов приведены в таблице 4.9. Можно видеть сходимость

Таблица 4.9. Расчет постоянной Маделунга с использованием кулоновского потенциала в сферической области. Применены два варианта расчета: с несдвинутым кулоновским потенциалом (4.6) и сдвинутым (4.5). Во втором и третьем столбцах приведена зависимость этих методов от числа частиц. В четвертом столбце указано количество частиц N_s в сфере с центром в точке \mathbf{r}_i i -го иона, для которого вычисляется константа Маделунга. В последнем столбце приведен дополнительный вклад, стабилизирующий значение константы за счет разницы между N и N_s .

N	$\tilde{M}_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}$	$M_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}$	N_s	$\frac{N-N_s}{2N^{1/3}}$
8	-1.13895	-0.88895	7	0.25
64	1.22437	-0.90063	81	-2.13
216	-1.97836	-0.89503	203	1.08
512	-2.56315	-0.87565	485	1.69
1000	0.17037	-0.87963	1021	-1.05
8000	-0.26013	-0.88513	8025	-0.63
64000	-1.01417	-0.87667	63989	0.14
1000000	-2.55471	-0.87971	999665	1.68

константы $M_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}$ (4.5) с увеличением числа частиц. Однако значение $\tilde{M}_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}$ демонстрирует значительные флюктуации при изменении N . Эти флюктуации напрямую связаны с разницей между N и $N_{s,i}$, то есть с разницей между количеством частиц в кубической и сферической ячейках с центром в точке \mathbf{r}_i (см. рис. 1.4). Значение $M_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}} - \tilde{M}_{\text{OCP}}^{\text{C}, \mathcal{S}}$ в точности равно $(N - N_{s,i})/(2N^{1/3})$: этот вклад компенсирует флюктуации, связанные с разницей $N - N_{s,i}$; такие флюктуации особенно выражены в упорядоченных структурах.

В результате, сформулирована идея объяснения аномального поведения формулы (4.6). Однако вопрос о строгом обосновании перехода от числа частиц в сфере к числу частиц в ячейке в выражениях (1.100) и (1.176) остается открытым.

4.6.2. Аномальная кристаллизация ОКП при использовании кулоновского потенциала с кубической областью

В разделе 4.3.1 упоминалось, что в случае использования кулоновского потенциала в кубической области при $\Gamma > 10$ наблюдалось странное поведение ОКП. Так, в области $10 \leq \Gamma \leq 20$

в процессе моделирования МК с использованием формулы (1.247) наблюдается кристаллизация ОКП около значения $\Gamma_m^{C,C} \approx 14$; при увеличении числа частиц вплоть до $N = 10^4$ кристаллизация ОКП сохраняется. Это достаточно странно, учитывая, что параметр кристаллизации ОКП есть $\Gamma_m = 175$, а также, что для других потенциалов такого поведения не наблюдается. Для иллюстрации приведем парные корреляционные функции для кулоновского потенциала с использованием сферической и кубической области, а также для УУПЭ в качестве эталона для $\Gamma = 10$ и $\Gamma = 20$ при $N = 1000$.

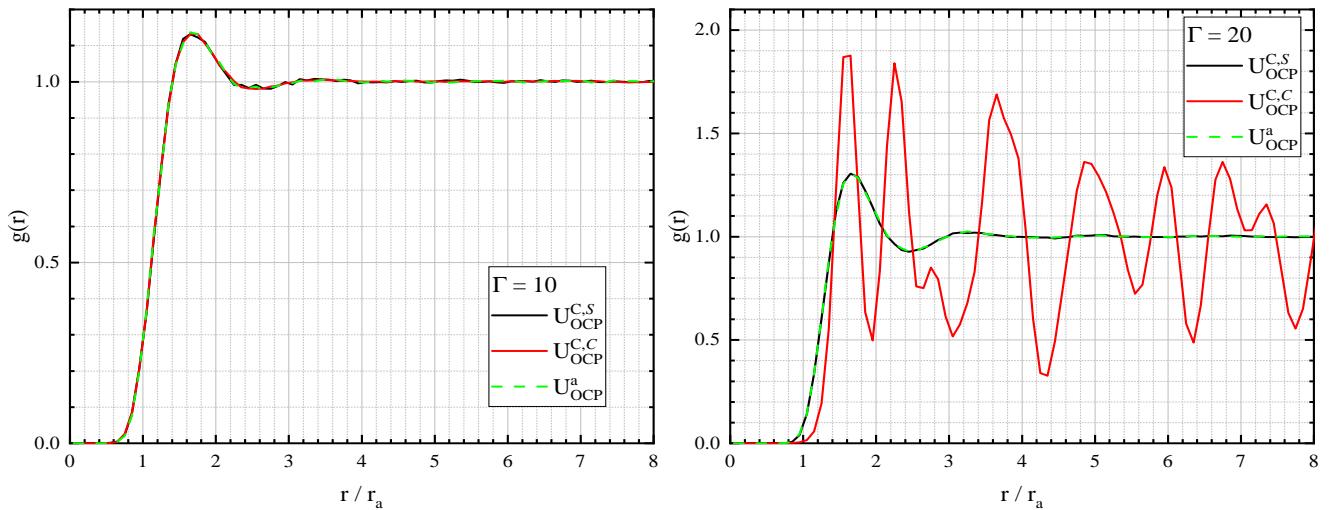


Рис. 4.8. Парные корреляционные функции ОКП для различных потенциалов взаимодействия при $\Gamma = 10$ (слева) и $\Gamma = 20$ (справа) для $N = 10^3$. Черной сплошной и зеленой пунктирной линиями показаны результаты для кулоновского потенциала в сферической области (1.246) и УУПЭ (1.248) соответственно, а красной линией для кулоновского потенциала в кубической области (1.247).

Рассмотрим корреляционные функции при $\Gamma = 10$ (см. рис. 4.8). Все потенциалы дают одинаковую структуру ОКП. Однако при увеличении неидеальности до $\Gamma = 20$ видно, что кулоновский потенциал в сферической области и УУПЭ дают структуру типа флюида, как и ожидалось, тогда как кулоновский потенциал в кубической области приводит к образованию дальнего порядка — формируется простая кубическая решетка.

Причины такого поведения неясны. Стоит отметить, что в оригинальном потенциале Эвальда тоже используется именно кубическая область, однако в этом случае такой ранней кристаллизации не наблюдается. Тем не менее, автор данной работы предполагает, что при значительном увеличении числа частиц кристаллизация должна исчезнуть в соответствии с доказанной единственностью ТДП [27]; однако она наблюдается для достаточно большого числа частиц $N = 10^4$.

4.7. Основные результаты и заключение главы

В данной главе были представлены результаты по моделированию методом Монте–Карло системы ОКП в области параметра неидеальности $0.01 \leq \Gamma \leq 100$ и с использованием рекордного числа частиц, вплоть до миллиона. Были использованы различные потенциалы взаимодействия, с учетом дальнодействия (потенциал Эвальда и УУПЭ) и без учета дальнодействия (усеченный кулоновский потенциал). Было показано, что все методы правильно воспроизводят постоянные Маделунга ОКП и ее структуру для рассматриваемых параметров неидеальности. Было показано, что в режиме слабого взаимодействия методы демонстрируют примерно одинаковую сходимость по числу частиц, и небольшое преимущество наблюдается для кулоновского потенциала. Однако в системах с умеренным и сильным взаимодействием учет дальнодействующих эффектов приводит к увеличению точности расчетов на порядок при использовании небольшого числа частиц. На основании данных, полученных с помощью УУПЭ, был рассчитан термодинамический предел энергии ОКП, который совпал с аналитическим результатом Ортнера при $\Gamma = 0.1$ с точностью до 4 значащих цифр. Сравнение с результатом аналогичной работы Кайоль и Жиль показывает значительное увеличение точности полученных в данной работе результатов. На основании полученных с помощью УУПЭ данных были получены новые коэффициенты УРС, представленного в работе Кайоль. Это УРС правильно описывает зависимость энергии от Γ при малых неидеальностях $0.1 \leq \Gamma < 3$ в отличии от предыдущего УРС, а также с очень хорошей точностью (4×10^{-3}) описывает полученные в данной работе результаты МК моделирования и данные Кайоль при $\Gamma > 100$. Также был явно продемонстрирован рост производительности на несколько порядков метода расчета с УУПЭ в сравнении с обычным потенциалом Эвальда и метода, используемого в работе Кайоль.

Результаты главы были опубликованы в рецензируемых изданиях [2; 4; 7], препринте [209] и сборниках тезисов.

Глава 5

Результаты моделирования невырожденной водородной плазмы

Существует огромное число работ, в которых рассматривается моделирование термодинамических свойств водородной плазмы, процессов релаксации, транспортных и динамических свойств [210]. Автор не ставит задачу упомянуть в данной работе даже небольшую часть, посвященную этим расчетам. Для наиболее полного рассмотрения читатель может обратиться к обзору [113]. Далее будут рассмотрены некоторые работы, близкие по поставленной в данной работе задаче моделирования, а именно расчету термодинамических свойств невырожденной водородной плазмы.

В первую очередь, рассмотрим несколько недавних работ, использующих псевдопотенциалы взаимодействия, содержащие подгоночные параметры, а также модельные соображения. Например, в работе [82] производится моделирование классической ультрахолодной плазмы методом МД. При этом, в качестве псевдопотенциала взаимодействия между электроном и ионом используется «псевдо–кулоновский» потенциал, который на малых расстояниях содержит отталкивающее ядро с некоторым подгоночным параметром, регулирующим поведение псевдопотенциала на малых расстояниях. Более того, этот потенциал равен нулю при нулевом расстоянии между электроном и протоном. Это приводит, как показано в работе [82], к сильной зависимости результатов моделирования от выбранного параметра потенциала. Тем не менее, в работе представлены результаты моделирования как почти идеальной плазмы, так и плазмы с сильным взаимодействием, $\Gamma \leq 20$.

В работе [211] также методом МД исследуется поведение слабонеидеальной ($\Gamma \leq 0.14$) плазмы с регуляризацией кулоновского потенциала на малых расстояниях. В отличие от предыдущей работы [82], при нулевом расстоянии псевдопотенциал имеет конечное значение, совпадающее с энергией ионизации изолированного атома водорода (13.6 эВ). При этом на расстояниях меньше некоторой отсечки потенциал квадратично стремится к этому постоянному значению при устремлении расстояния к нулю. Температура в моделировании может достигать нескольких тысяч кельвинов, то есть рассматривается очень разреженная плазма. В этих условиях степень ионизации равна нулю, тогда как образование молекул не заявляется, несмотря на очень низкие температуры, что может быть серьезным недостатком модели. Также снова демонстрируется сильная зависимость результатов относительно выбранной глубины потенциала.

В недавней работе [212] используется более сложная модель взаимодействия между частицами. При этом электроны не участвуют в МД моделировании, а включены в эффективные потенциалы взаимодействия между ионами и нейтральными частицами. В работе рассматривается только изотерма 62.5 кК, чтобы избежать образования молекул в моделировании. При этом вырождение системы меняется от слабого к умеренному. Несмотря на то, что такая модель воспроизводит характерный минимум на графике зависимости степени ионизации от r_s , модель приводит к неправильным результатам при высоких плотностях, а именно к коллапсу системы «в точку» («при больших долях нейтральных частиц смесь нейтральных атомов и ионов разделяется на плотный шар из нейтральных частиц, окруженный ионами» [212]). К тому же, как уже упоминалось, в модели отсутствует образование молекул, что ограничивает ее использование температурами выше 52 кК.

В следующих работах используются более строгие методы, основанные на расчете псевдопотенциалов из суммы Слейтера или использовании матрицы плотности. Например, в работе [91] производится МК моделирование ультрахолодной плазмы, когда параметр вырождения очень мал ($\chi \sim 10^{-8}$), а параметр неидеальности меняется от малых значений до нескольких десятков¹. Электрон-ионный псевдопотенциал рассчитывается из матрицы плотности, а точнее суммы Слейтера по волновым функциям атома водорода. Влияние малых температур на взаимодействие электронов учитывалось с помощью псевдопотенциала из работы [213]. Отметим, что в работе используется усредненный по проекциям спина псевдопотенциал. В результате, были рассчитаны зависимости энергии, давления и корреляционных функций от параметра неидеальности. В то же время, несмотря на совпадение с результатом Дебая–Хюккеля при слабом взаимодействии, энергия растет с ростом параметра неидеальности, а также является положительной величиной при сильном взаимодействии. С точки зрения автора данной работы, это поведение, возможно, является некорректным и требует перепроверки.

Как уже упоминалось, в работе [166] был предложен улучшенный псевдопотенциал Кельбга, а также с его помощью произведены расчеты методом МД термодинамических свойств плотной горячей водородной плазмы ($r_s = 4,6$ при $31250 \leq T \leq 166670$ К). Помимо этого, работа содержит сравнение упомянутых результатов с более точными расчетами методом МКИТ. Было показано, что использование улучшенного псевдопотенциала Кельбга при температурах менее 50 кК приводит к чрезмерному притягиванию частиц и появлению связанных состояний электронов с одинаковой проекцией спина электронов. В результате, полная энергия такого моделирования оказывается значительно меньше корректной, и наблюдается коллапс системы «в точку». Таким образом, несмотря на умеренное (а не малое) вырождение системы, в работе [166] был использован

¹ Отметим, что в работе [91] используется другое определение параметров неидеальности и вырождения.

квазиклассический подход к ее моделированию.

Также следует упомянуть работу [214], с которой, в основном, будут сравниваться результаты данной работы. В ней с помощью квазиточного метода МКИТ было рассчитано уравнение состояния водородной плазмы в достаточно широком диапазоне параметров ($1.2 \leq r_s \leq 100$, $15.625 \leq T \leq 250$ кК). Несмотря на масштабность расчетов, в моделировании используется не более 128 частиц из-за трудоемкости метода. Таким образом, в работе были получены значения энергии и давления невырожденной и вырожденной водородной плазмы. Соответствующие этим расчетам зависимости степени ионизации и состава плазмы на различных изотермах в зависимости от параметра r_s приведены в обзоре [113].

В данной работе для моделирования водородной плазмы используется как метод МК, так и метод МД. Для начала рассмотрим моделирование методом МК, в том числе с интегралами по траекториям. Это позволит верифицировать схему расчета взаимодействий в квантовом случае, а также использовать достаточно большое число частиц, чтобы сравняться с, видимо, единственным надежным аналитическим результатом для этой системы — пределом Дебая–Хюкеля. Также будут продемонстрированы недостатки этого метода при наличии связанных состояний; эти недостатки будут устранены с помощью метода МД. В результате, будут рассчитаны энергия и давление невырожденной ($\chi = 10^{-2}$) водородной плазмы, зависимость состава и степени ионизации, а также РФР от параметра неидеальности в диапазоне $0.1 \leq \Gamma \leq 3$; в том числе, будет рассмотрено влияние учета кулоновского дальнодействия (вклада $\Phi_1(r; r_m, \beta)$ (2.51)) на скорость сходимости энергии по $1/N$ к термодинамическому пределу.

5.1. Область малых Γ с использованием МКИТ

Для начала произведем расчеты методом МК водородной плазмы при малом параметре неидеальности $\Gamma \leq 0.1$. При этом, помимо использования псевдопотенциала Кельбга, а также матрицы плотности, произведем моделирование плазмы полностью классическим методом, то есть с использованием бесконечного на малых расстояниях УУПЭ. Результаты моделирования для $N = 100$ приведены в таблице 5.1. Отметим, что во всех случаях радиус Дебая, $r_D/a_B = r_s/\sqrt{6\Gamma}$, либо превышает размер ячейки L , либо имеет схожий порядок величины. Зависимость от числа частиц N и термодинамический предел будут рассмотрены далее.

Результаты моделирования показывают, что при $\Gamma \leq \Gamma_{\max} = 0.01$ данные, полученные тремя методами, находятся в хорошем согласии. Однако при $\Gamma > \Gamma_{\max}$ наблюдаются скачки энергии, вызванные образованием связанных состояний (см. рис. 5.2(а) для $\Gamma = 0.05$). Это приводит к увеличению относительной статистической ошибки потенциальной энергии βE_{pot} . Таким образом,

Таблица 5.1. Безразмерная потенциальная энергия на частицу, $-\beta E_{\text{pot}}/(N\Gamma)$, для $N = 100$ и различных значений Γ . Энергия рассчитана с использованием классического УУПЭ, МКИТ для $n = 0$ (что эквивалентно классическому методу МК с псевдопотенциалом Кельбг-УУЭ) и МКИТ для $n = 10$. Цифры в скобках соответствуют одной стандартной ошибке. Связанные состояния не наблюдаются при $\Gamma \leq \Gamma_{\text{max}} = 0.01$.

Γ	УУПЭ	МКИТ, $n = 0$	МКИТ, $n = 10$
0.001	0.2463(12)	0.24628(48)	0.2468(14)
0.002	0.2484(8)	0.2483(12)	0.2491(15)
0.005	0.2552(9)	0.2559(14)	0.2557(8)
0.01	0.2661(10)	0.26686(65)	0.2654(11)
0.02	0.23(2)	0.2881(17)	0.2886(6)
0.03	0.45(26)	0.33(4)	0.312(3)
0.04	0.48(20)	0.35(4)	0.41(7)
0.05	0.51(27)	0.7(8)	0.363(10)
0.06	1.9(6)	0.67(18)	2 ± 2
0.1	9 ± 5	8 ± 2	3 ± 3

в области $\Gamma \leq 0.01$ представляется возможным рассчитать термодинамический предел различными методами, а также произвести сравнение зависимости от числа частиц.

5.1.1. Термодинамический предел при $\Gamma = 0.01$

Термодинамический предел рассчитывается по аналогии с ОКП, так как связанные состояния не вносят вклад в случае слабого взаимодействия. Моделирование проводится с использованием классического МК с УУПЭ, а также методом МКИТ. В методе МКИТ используются как стандартный псевдопотенциал Кельбга (без учета эффектов дальнодействия), так и псевдопотенциал Кельбг-УУЭ. Результаты для $\Gamma = 0.01$ представлены на рис. 5.1, а также в таблицах 5.2 и 5.3.

В области малых значений Γ и $\chi = 10^{-6}$ можно представлять частицы в виде точек, что объясняет практически идентичные результаты для $n = 0$ и $n = 10$ при использовании обоих псевдопотенциалов. Кроме того, результаты моделирования с УУПЭ совпадают с результатами МКИТ при использовании псевдопотенциала Кельбг-УУЭ. Также стандартный псевдопотенциал Кельбга демонстрирует схожую сходимость по N , что объясняется сильной неупорядоченностью и слабым взаимодействием плазмы.

С использованием уравнения (3.34) рассчитывается термодинамический предел $\beta E_{\text{pot}}/(N\Gamma) = -0.12212(65)$ для $\Gamma = 0.01$; при этом используются полученные с помощью УУПЭ данные. Полученное значение термодинамического предела совпадает с результатом приближения Дебая–Хюккеля [67] в пределах статистической погрешности: $\beta E_{\text{pot}}^{\text{DH}}/(N\Gamma) = \sqrt{1.5\Gamma} = -0.12247$. УРС Танаки и Ичимару (ТИ, см. уравнение (9) в работе [134] или уравнение (3.142) в [135]) также дает близкое значение: $\beta E_{\text{pot}}^{\text{TI}}/(N\Gamma) = -0.1240(12)$, что находится в пределах заявленной точности приближения ТИ, составляющей 1%.

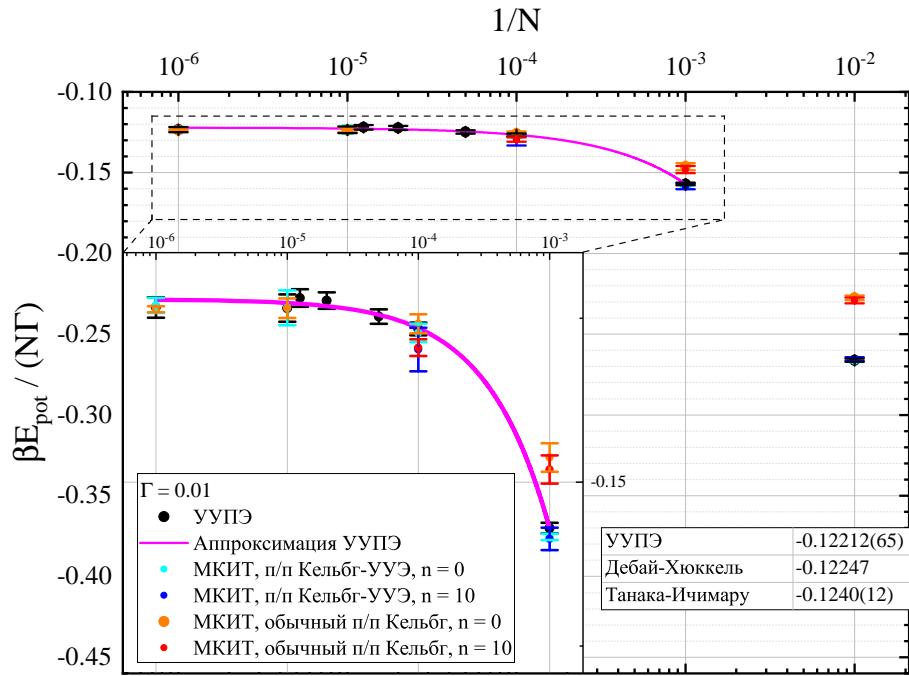


Рис. 5.1. Безразмерная потенциальная энергия на частицу для $\Gamma = 0.01$ и различных значений N . Расчеты выполнены с использованием методов УУПЭ и МКИТ (для $n = 0$ и $n = 10$) с учетом и без учета кулоновского дальнодействия (последнее соответствует псевдопотенциальному «обычный п/п Кельбг»). Термодинамический предел рассчитан на основе результатов моделирования с помощью УУПЭ.

Таблица 5.2. Результаты моделирования Монте-Карло для средней потенциальной энергии (2.71), $-\beta E_{\text{pot}}/(N\Gamma)$. Используются пять различных методов для числа частиц от $N = 10^2$ до 10^6 и $\Gamma = 0.01$; $m_{\text{tot}} = 10^7$, $n_b = 5$. Цифры в скобках соответствуют одной стандартной ошибке.

Метод	n	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
УУПЭ	—	0.2661(10)	0.15702(81)	0.12663(97)	0.1235(21)	0.1234(16)
Кельбг-УУЭ	0	0.26686(65)	0.15835(48)	0.1273(14)	0.1234(27)	0.1230(12)
Кельбг-УУЭ	10	0.2654(11)	0.1587(17)	0.1298(33)	—	—
обычный Кельбг	0	0.2275(15)	0.1463(22)	0.1258(15)	0.1235(15)	0.1236(45)
обычный Кельбг	10	0.2291(18)	0.1481(22)	0.1295(13)	—	—

Таблица 5.3. Дополнительные данные МК моделирования в случае УУПЭ.

Метод	n	2×10^4	5×10^4	8×10^4
УУПЭ	—	0.1248(11)	0.1223(13)	0.1219(13)

Таким образом, в области $\Gamma \leq 0.01$ справедливо приближение Дебая–Хюкеля. Однако с увеличением Γ наличие связанных состояний вызывает проблемы сходимости в моделировании стандартными подходами МКИТ. Это будет подробно проиллюстрировано для $\Gamma = 0.05$.

5.1.2. Проявление связанных состояний в моделировании МКИТ

Как было показано ранее (см. таблицу 5.1), с увеличением параметра Γ наблюдается появление связанных состояний. Если такое состояние образуется, энергия на частицу резко уменьшается;

в то же время, при распаде связанного состояния энергия (на частицу) скачкообразно возрастает (см. рис. 5.2). Это приводит к значительному увеличению статистической ошибки средней потенциальной энергии.

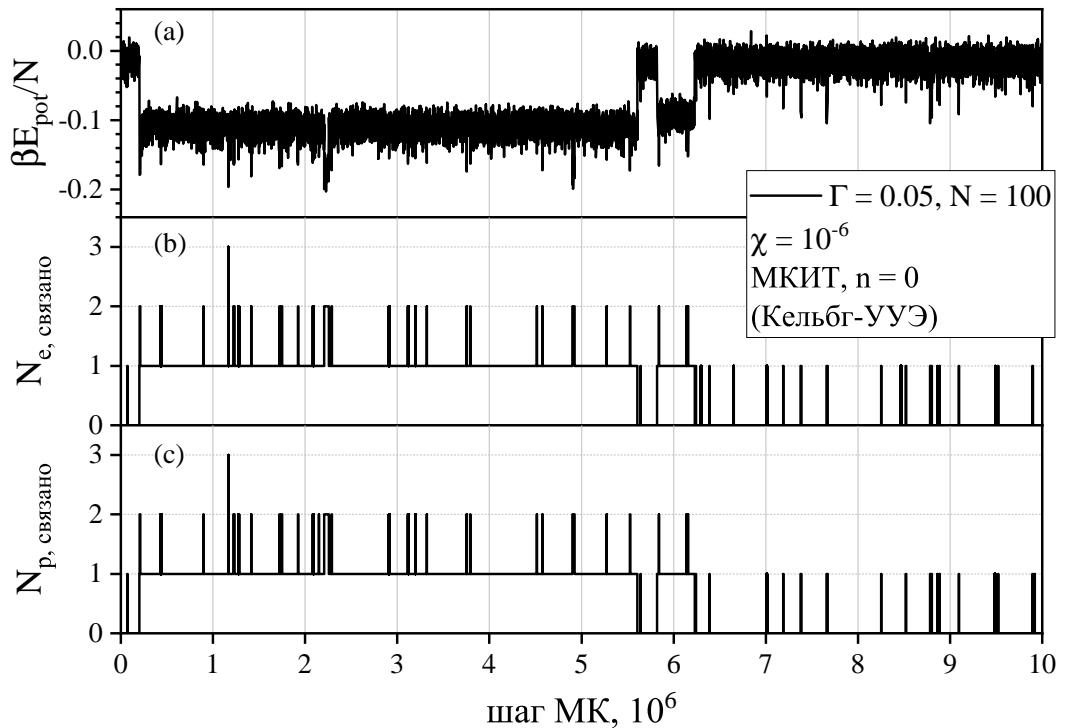
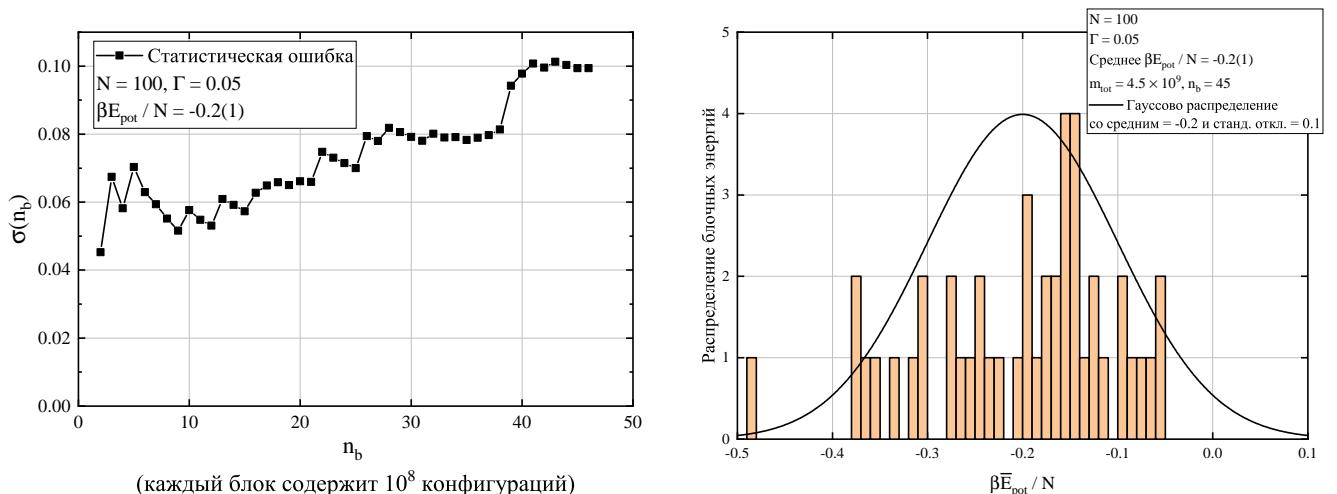


Рис. 5.2. Безразмерная потенциальная энергия на частицу и количество связанных состояний в зависимости от шага Монте-Карло в моделировании без высокотемпературных разбиений для $N = 100$ и $\Gamma = 0.05$. Каждое резкое уменьшение энергии сопровождается появлением частиц в связанном состоянии (или отрицательной энергии (5.2)). Напротив, каждое резкое увеличение энергии происходит при переходе некоторых частиц в свободное состояние.



(a) Статистическая ошибка, определяемая выражением (3.32), как функция от n_b ; каждый блок содержит $m_{\text{tot}}/n_b = 10^8$ конфигураций. Вопреки ожиданиям, статистическая ошибка увеличивается с ростом n_b .

(б) Распределение значений энергии блоков, $\beta\bar{E}_{\text{pot}}/N$ (см. уравнение (3.32) и предшествующие рассуждения); всего используется $n_b = 45$ блоков. Данная гистограмма имеет негауссову форму.

Рис. 5.3. Зависимость статистической ошибки $\beta E_{\text{pot}}/N$ от числа блоков n_b для $\Gamma = 0.05$ и $N = 10^2$.

Для исследования поведения погрешности с ростом выборки была произведена следующая процедура. Поскольку в ходе моделирования методом МКИТ с числом шагов $m_{\text{tot}} = 10^7$ на равновесном участке при $\Gamma = 0.05$ происходит около 300 таких скачков, необходимо увеличить размер блока. Далее для расчета энергии одного блока используется $m_{\text{tot}}/n_b = 10^8$ конфигураций. Было проведено длинное моделирование с общим числом шагов $m_{\text{tot}} = 4.5 \times 10^9$ для 100 частиц без высокотемпературных разбиений. Для вычисления статистической ошибки моделирование разделено на $n_b = 45$ блоков. В результате было получено 45 значений энергии блоков, $\beta \bar{E}_{\text{pot}}(l)/N$, где $l = 1, \dots, 45$, для $\Gamma = 0.05$.

Оказалось, что даже такое длительное моделирование все еще имеет значительную статистическую ошибку. Средняя потенциальная энергия составила $\beta E_{\text{pot}}/N = -0.2 \pm 0.1$; таким образом, относительная статистическая погрешность достигла 50%. Для выяснения причин такой высокой погрешности была рассчитана зависимость ошибки энергии от числа блоков (см. рис. 5.3(a)); при этом количество конфигураций в каждом блоке оставалось постоянным и равным 10^8 . Иначе говоря, при фиксированном отношении m_{tot}/n_b общее число шагов m_{tot} увеличивалось. Видно, что статистическая ошибка не только не уменьшается, но, напротив, возрастает с увеличением числа блоков. На рис. 5.3(b) представлено распределение энергий блоков; это распределение имеет негауссову форму.

Попробуем теперь объяснить, почему наблюдается рост статистической погрешности моделирования с ростом объема выборки. Для этого необходимо выяснить механизм образования связанных состояний в произведенном моделировании МК, а именно записать критерий образования связанных состояний и рассчитать вероятность их образования.

Для этого запишем полную энергию (2.69) некоторой конфигурации в виде суммы одночастичных вкладов для определенной конфигурации частиц:

$$\beta E(\mathcal{R}, \beta) = \beta U_0^a + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \beta \varepsilon_i, \quad (5.1)$$

$$\beta \varepsilon_i = 3(n+1) - \sum_{k=0}^n \frac{m_i(\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1})^2}{\hbar^2 \epsilon} + \beta u_i. \quad (5.2)$$

Без учета квантовых эффектов, потенциал некоторой i -ой частицы выражается через УУПЭ:

$$\beta u_i = \frac{\beta}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{s,i}} q_i q_j \tilde{\varphi}(r_{ij}). \quad (5.3)$$

При использовании матрицы плотности с дальнодействием, эта величина рассчитывается с помощью псевдопотенциала Кельбг-УУЭ:

$$\beta u_i = \frac{\epsilon}{2} \sum_{k=0}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} q_i q_j \left(\Phi(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \epsilon) + \epsilon \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right). \quad (5.4)$$

Особенность заключается в том, что как УУПЭ, $\tilde{\varphi}(r)$, так и Кельбг-УУЭ, $\Phi(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \epsilon)$,

сдвинуты так, чтобы обращаться в нуль на больших межчастичных расстояниях. Таким образом, естественно определить связанное состояние для частицы следующим образом.

Если для конфигурации в МКИТ \mathcal{R} или классической конфигурации \mathbf{R} энергия $\beta\varepsilon_i$, определяемая уравнением (5.2), для i -й частицы отрицательна, то i -я частица находится в связанном состоянии; если эта энергия положительна, то i -я частица находится в свободном состоянии.

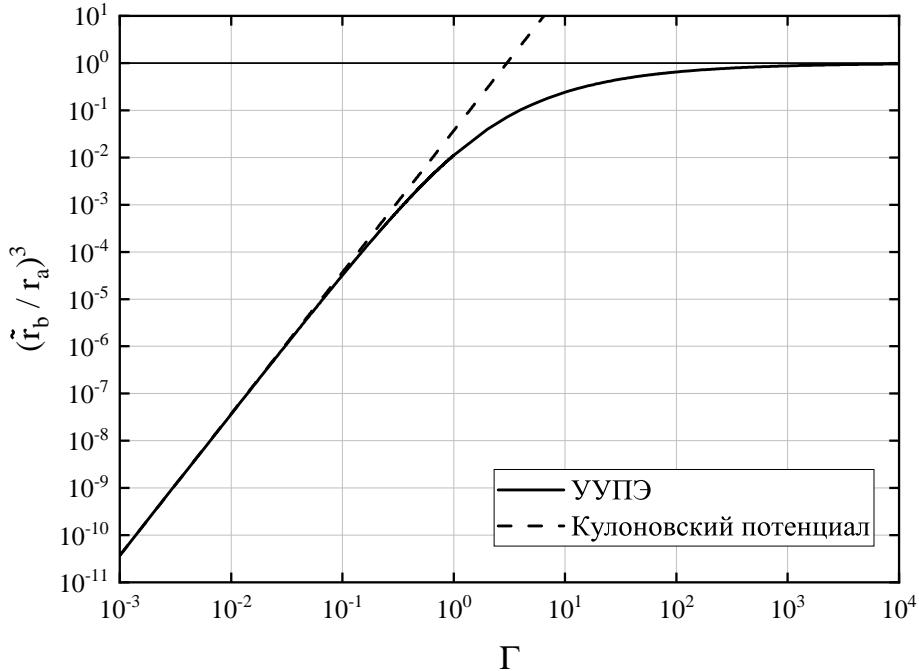


Рис. 5.4. Вероятность перехода в связанное состояние для различных значений Γ при случайном смещении частицы внутри вычислительной ячейки в ходе моделирования методом Монте-Карло. Здесь \tilde{r}_b — решение уравнения (5.5). Сплошная линия соответствует УУПЭ, пунктирная линия — кулоновскому потенциалу. При $\Gamma \ll 1$ оба потенциала дают одинаковую вероятность. При более высоких параметрах неидеальности результат для кулоновского потенциала расходится; напротив, для УУПЭ вероятность стремится к 1 при $\Gamma \rightarrow \infty$.

Теперь можно оценить вероятность перехода некоторой частицы в связанное состояние при ее случайном смещении в ходе моделирования методом Монте-Карло. Для этого рассмотрим только две точечные частицы в ячейке ($N_e = N_p = 1$), взаимодействующие через УУПЭ. Следующее уравнение определяет радиус сферы \tilde{r}_b :

$$\beta\varepsilon_1 = 0 \Rightarrow \frac{3}{2} - \frac{\beta e^2}{2r_a} \times r_a \varphi(\tilde{r}_b) = 0. \quad (5.5)$$

Таким образом, если расстояние между двумя частицами меньше \tilde{r}_b , энергии $\beta\varepsilon_1$ и $\beta\varepsilon_2$ электрона и протона отрицательны: частицы находятся в связанном состоянии. В противном случае состояние является свободным. Решая кубическое уравнение (5.5), можно найти следующее выражение для \tilde{r}_b/r_a , которое зависит только от параметра Γ :

$$\tilde{r}_b/r_a = \frac{(1 + i\sqrt{3}) \left(\Gamma^3 + i\sqrt{2} \sqrt{\Gamma^3(3\Gamma(\Gamma + 2) + 4)} \right)^{2/3} + (1 - i\sqrt{3}) \Gamma(\Gamma + 2)}{2\Gamma \sqrt[3]{\Gamma^3 + i\sqrt{2} \sqrt{\Gamma^3(3\Gamma(\Gamma + 2) + 4)}}}. \quad (5.6)$$

Мнимая часть уравнения (5.6) равна нулю при $\Gamma > 0$, а в пределе $\Gamma \rightarrow 0$ отношение \tilde{r}_b/r_a стремится к нулю следующим образом:

$$\tilde{r}_b/r_a = \Gamma/3 + O(\Gamma^2). \quad (5.7)$$

Запишем этот радиус также в единицах радиуса Бора:

$$\tilde{r}_b(\Gamma, \chi)/a_B = \frac{\sqrt[3]{\frac{\pi}{6}}\Gamma^2}{\chi^{2/3}} + O(\Gamma^3). \quad (5.8)$$

Объем сферы равен $4\pi\tilde{r}_b^3(\Gamma, \chi)/3$:

$$\frac{4\pi\tilde{r}_b^3(\Gamma, \chi)}{3a_B^3} = \frac{2\pi^2\Gamma^6}{9\chi^2} + O(\Gamma^7). \quad (5.9)$$

Если частица случайно смещается, вероятность попадания в сферу (т.е. в связанное состояние) равна:

$$\frac{4\pi\tilde{r}_b^3/3}{L^3} = \frac{\tilde{r}_b^3}{r_a^3} = \frac{\Gamma^3}{27} + O(\Gamma^4). \quad (5.10)$$

Отметим, что отношение в (5.10) *не зависит* от χ ; оно зависит только от Γ .

Уравнение (5.5) может быть решено для кулоновского потенциала. В результате получаются уравнения (5.7)–(5.10) без каких-либо поправок « $O(\dots)$ ». Однако для УУПЭ отношение $\tilde{r}_b^3/r_a^3(\Gamma) \leq 1$ для любого Γ имеет смысл вероятности, тогда как для кулоновского потенциала оно стремится к бесконечности при $\Gamma \rightarrow \infty$.

Вероятность $\tilde{r}_b^3/r_a^3(\Gamma)$ представлена для обоих потенциалов как функция Γ на рис. 5.4. Эта функция позволяет оценить количество переходов в связанное состояние в ходе моделирования как

$$(\tilde{r}_b/r_a)^3 \times m_{\text{tot}}, \quad (5.11)$$

где m_{tot} обозначает общее число шагов Монте-Карло. Теперь можно объяснить отсутствие связанных состояний при $\Gamma \leq 0.01$, а также число образовавшихся связанных состояний при $\Gamma = 0.05$.

В ходе моделирования методом Монте-Карло с классическим потенциалом и моделирования с использованием интегралов по траекториям не наблюдается образование связанных состояний частиц при малых значениях параметра $\Gamma \leq \Gamma_{\text{max}} = 0.01$. Это объясняется крайне низкой вероятностью формирования связанных состояний. Например, при $\Gamma = 0.01$ эта вероятность составляет примерно $\sim 4 \times 10^{-8}$ (как показано на рис. 5.4). Таким образом, за общее число шагов Монте-Карло $m_{\text{tot}} = 10^7$ практически нельзя наблюдать образование связанных состояний. При уменьшении значения Γ вероятность образования связанных состояний уменьшается пропорционально Γ^3 . Следовательно, в моделировании методом Монте-Карло практически невозможно наблюдать образование связанных состояний при $\Gamma \leq \Gamma_{\text{max}} = 0.01$ для $m_{\text{tot}} \sim 10^7$. При этом, уже при $\Gamma = 0.02$ эта вероятность составляет 3×10^{-7} , что приводит к появлению небольшого числа

атомов в моделировании. Это означает, что метод моделирования с классическим (расходящимся в нуле) потенциалом может быть использован в области очень слабого взаимодействия, $\Gamma \leq 0.01$, для получения надежного термодинамического предела, так как вероятность образования связанных состояний пренебрежимо мала при достаточно большом числе шагов Монте-Карло. Таким образом, можно говорить о том, что классическая двухкомпонентная плазма может на практике при определенных условиях считаться устойчивой в области $\Gamma \leq 0.01$, даже несмотря на то, что энергия такой системы не ограничена снизу. Как уже было видно в разделе 5.1.1, при таком слабом взаимодействии достаточно точный ответ дает приближение Дебая–Хюккеля.

Далее рассмотрим моделирование с диагональным псевдопотенциалом Кельбга при $\Gamma = 0.05$. В процессе моделирования отслеживается количество электронов и протонов с отрицательной энергией, определяемой уравнением (5.2). Результаты моделирования представлены на рис. 5.2. В процессе наблюдается, что связанные состояния электронов образуются 39 ± 33 раз за t_{tot}/n_b шагов, а всего 193 раза. Уравнение (5.11) для $t_{\text{tot}} \rightarrow t_{\text{tot}}/n_b$ говорит об образовании 9 связанных состояний, что, хотя и намного меньше 39, но согласуется с результатами моделирования в пределах погрешности.

Таким образом, получение адекватной выборки конфигураций в методе Монте–Карло при наличии небольшого числа связанных состояний требует значительных вычислительных затрат. Одним из возможных решений этой проблемы может быть метод молекулярной динамики с интегралами по траекториям (PIMD). Благодаря одновременному движению всех бусин, этот метод позволяет более эффективно выбирать конфигурации, что способствует снижению статистической погрешности.

В случае невырожденной двухкомпонентной плазмы (когда $(-\ln \chi) \gg 1$) результаты моделирования с использованием классического потенциала и МКИТ совпадают как для $n = 0$, так и для $n = 10$ (см. табл. 5.1). Следовательно, для моделирования невырожденной плазмы может быть использован классический подход молекулярной динамики с диагональным псевдопотенциалом Кельбга. В процессе расчета МД каждая частица смещается под действием сил, а не случайным образом, что повышает эффективность алгоритма. Далее будет рассмотрен именно такой метод моделирования, с помощью которого будут получены основные результаты данной работы по термодинамике невырожденной водородной плазмы.

5.2. Результаты МД моделирования

5.2.1. Зависимость результатов от соотношения масс

Как уже отмечалось выше (3.44), характерное число шагов моделирования, которые необходимо выполнить, прямо пропорционально корню из соотношения масс протонов и электронов. Это связано с тем, что протоны, будучи более тяжелыми частицами, двигаются медленно относительно электронов. Зачастую для повышения эффективности моделирования, соотношение масс протонов и электронов уменьшается таким образом, чтобы наблюдаемые величины практически не изменились. Например, в работе [215] используется соотношение масс 200, что приблизительно в 10 раз меньше реального.

Для исследования влияния m_p/m_e на результаты моделирования соотношение масс варьировалось от реального до 10 и вычислялась полная энергия водородной плазмы. При этом, можно выделить два главных случая, требующих изучения: более 52 кК, но менее 150 кК (есть свободные частицы и атомы), а также менее 52 кК (присутствуют молекулы). Это обусловлено тем, что при более низких температурах, когда в моделировании образуются молекулы, влияние отличия масс протонов от реальных может быть велико.

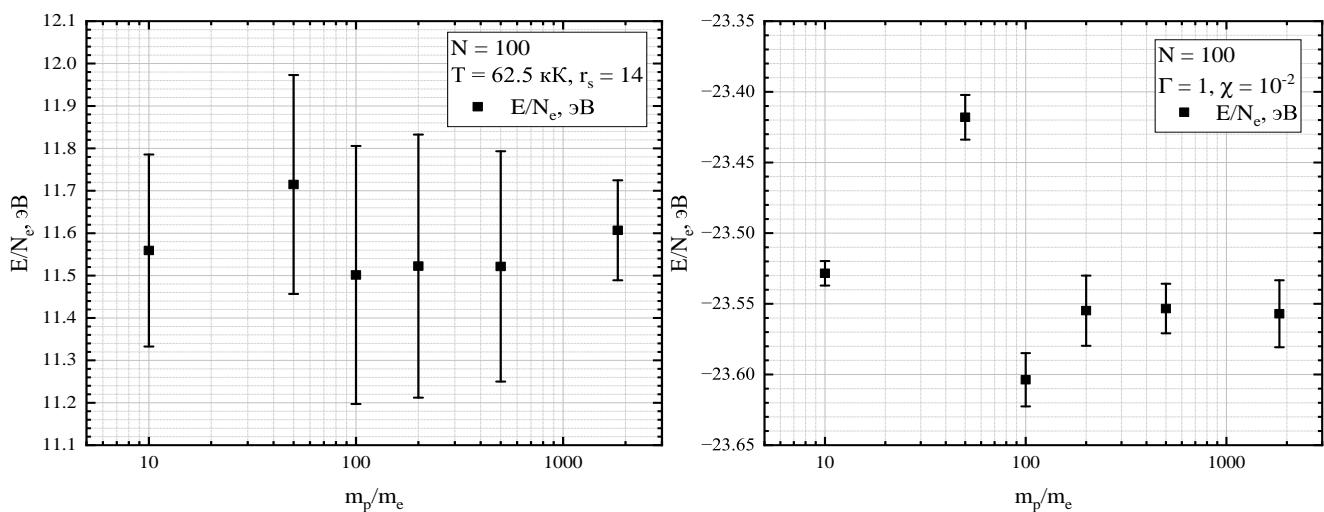


Рис. 5.5. Зависимость полной энергии водородной плазмы от соотношения масс m_p/m_e в МД при двух условиях: (слева) в отсутствие молекул и (справа) при наличии молекул.

На рис. 5.5 показана зависимость полной энергии системы на один электрон в зависимости от соотношения масс. Хорошо видно, что для случая высоких температур ($T = 62.5$ кК) зависимость очень слабая. Однако при низких температурах при $m_p/m_e \leq 100$ наблюдается немонотонное поведение энергии и значительные отличия от реального соотношения масс. Таким образом, оптимальным значением является $m_p/m_e = 200$, которое используется для моделирования.

5.2.2. Верификация метода моделирования невырожденной плазмы

Прежде, чем переходить к результатам моделирования невырожденной водородной плазмы при $\chi = 10^{-2}$, произведем сравнение с результатами работ [113; 214], в которых термодинамические свойства и состав водородной плазмы были получены с помощью метода МКИТ с учетом обменных эффектов, в том числе при $\chi > 0.01$.

В работе [214] можно найти таблицы со значениями энергии и давления водородной плазмы для нескольких изотерм в зависимости от параметра r_s . Эти данные частично приведены в таблицах 5.4–5.7 для температур 62500 К, 50000 К, 31250 К и 15625 К. В этих таблицах в первом столбце приведено значение r_s , во втором и третьем значения параметра вырождения χ , умноженное на 100, и неидеальности Γ . В следующих столбцах даны значения энергии в эВ и давления в кбар (или в бар) из статьи [214]. В следующих трех столбцах приведены энергия, ее статистическая погрешность и отличия, полученные в данной работе с помощью МД. В последних трех столбцах приведены аналогичные данные для давления. В данном случае в МД использовалось 68 частиц (34 электрона), как и в работе [214].

Область применимости МД задается малостью параметра вырождения $\chi \ll 1$, поэтому при значениях $10^2 \times \chi < 1$ отличия результатов МД моделирования и МКИТ не должны сильно отличаться. В таблице 5.4 хорошо видно, что при температуре $T > T_{H_2} = 52400$ К и $r_s \geq 20$ отличия от расчетов МКИТ [214] составляют менее процента по энергии и давлению. Однако при росте параметра вырождения (или уменьшения r_s) отличия становятся значительными и достигают 10% при $r_s = 10$.

Рассмотрим далее изотерму $T = 50$ кК (см. таб. 5.5). При $r_s \geq 25$ (или $10^2 \times \chi < 1$) отличия стали более значительными: уже при $r_s = 25$ по энергии оно составляет 3%, тогда как по давлению не превышает 1%. Однако на изотерме $T = 31250$ К отличия в области малых вырождений становятся значительными: при $r_s = 30$ отличие по энергии составляют 47%, а при $r_s = 25$ уже 100%. Полученное в МД значение меньше полученного в точных расчетах [214] методом МКИТ. Однако такое отличие *не связано с образованием нефизических кластеров* со связанными состояниями электронов с одинаковой проекцией спина, как объяснялось в [166]. Это можно видеть на рис. 5.6, на котором изображены радиальные функции распределения электронов одинаковой проекцией спина; характерный для кластеров пик (см. рис. 2.3) на расстояниях порядка тепловой длины волны отсутствует. Для объяснения этого поведения требуется произвести анализ состава водородной плазмы, который будет выполнен далее.

Рассмотрим также изотерму $T = 15625$ К (см. таб. 5.7). В этом случае во всей области рассмотренных параметров наблюдается значительное занижение энергии на десятки процентов

Таблица 5.4. Значения энергии и давления для изотермы $T = 62500$ К. В МД моделировании использовано $N_e = 34$. Для сравнения приведены данные из [214], полученные методом МКИТ (PIMC). Отличия рассчитываются следующим образом: $\delta_E = (E^{\text{MD}}/E^{\text{PIMC}} - 1) \times 100\%$, $\delta_P = (P^{\text{MD}}/P^{\text{PIMC}} - 1) \times 100\%$.

r_s	$\chi \times 10^2$	Γ	$E^{\text{PIMC}}, \text{эВ}$	$P^{\text{PIMC}}, \text{бар}$	$E^{\text{MD}}, \text{эВ}$	$\delta_E, \%$	$P^{\text{MD}}, \text{бар}$	$\delta_P, \%$
10	4.27	0.51	9.450	23.3774	8.5(5)	9.82	23.00(7)	1.62
14	1.56	0.36	11.954	9.0889	11.6(2)	2.61	9.01(2)	0.87
20	0.53	0.25	13.787	3.267	13.8(2)	0.33	3.258(6)	0.28
40	0.07	0.13	15.446	0.42666	15.4(2)	0.56	0.4251(7)	0.37
60	0.02	0.08	15.802	0.127664	15.73(3)	0.47	0.12719(4)	0.37

Таблица 5.5. То же, что и в 5.4 для изотермы $T = 50$ К.

r_s	$\chi \times 10^2$	Γ	$E^{\text{PIMC}}, \text{эВ}$	$P^{\text{PIMC}}, \text{бар}$	$E^{\text{MD}}, \text{эВ}$	$\delta_E, \%$	$P^{\text{MD}}, \text{бар}$	$\delta_P, \%$
17	1.21	0.37	8.561	3.9738	8.0(4)	6.6	3.92(2)	1.4
25	0.38	0.25	10.628	1.32898	10.3(4)	3.2	1.315(5)	1.1
50	0.05	0.13	12.284	0.174537	12.20(11)	0.7	0.17373(11)	0.5
100	0.01	0.06	12.751	0.022157	12.68(2)	0.5	0.0220620(7)	0.4

Таблица 5.6. То же, что и в 5.4 для изотермы $T = 31250$ К.

r_s	$\chi \times 10^2$	Γ	$E^{\text{PIMC}}, \text{эВ}$	$P^{\text{PIMC}}, \text{бар}$	$E^{\text{MD}}, \text{эВ}$	$\delta_E, \%$	$P^{\text{MD}}, \text{бар}$	$\delta_P, \%$
14	4.40	0.72	-2.881	3392.0	-6.2(5)	116	3034(28)	11
20	1.51	0.51	-0.353	1286.79	-2.5(6)	605	1209(9)	6
25	0.77	0.40	1.372	703.67	-0.3(7)	122	670(6)	4.8
30	0.45	0.34	2.743	427.27	1.5(8)	47	412(5)	3.6
40	0.19	0.25	4.706	193.4	3.9(8)	18	187(3)	3.3
50	0.10	0.20	5.866	103.092	5.7(6)	2	102.1(9)	1.0
60	0.06	0.17	6.563	61.0953	6.4(4)	2	60.5(3)	1.0
100	0.01	0.10	7.604	13.6866	7.4(2)	3	13.55(7)	1.1

Таблица 5.7. То же, что и в 5.4 для изотермы $T = 15625$ К.

r_s	$\chi \times 10^2$	Γ	$E^{\text{PIMC}}, \text{эВ}$	$P^{\text{PIMC}}, \text{бар}$	$E^{\text{MD}}, \text{эВ}$	$\delta_E, \%$	$P^{\text{MD}}, \text{бар}$	$\delta_P, \%$
20	4.27	1.01	-10.97	468.5	-21.2(3)	93	263(9)	44
40	0.53	0.51	-10.06	61.95	-20.0(4)	98	36(2)	42
60	0.16	0.34	-8.99	19.336	-16.2(9)	80	13.1(5)	32
80	0.07	0.25	-7.90	8.611	-12.3(4)	56	6.8(3)	21
100	0.03	0.20	-6.76	4.6378	-11.3(5)	68	4.0(2)	14

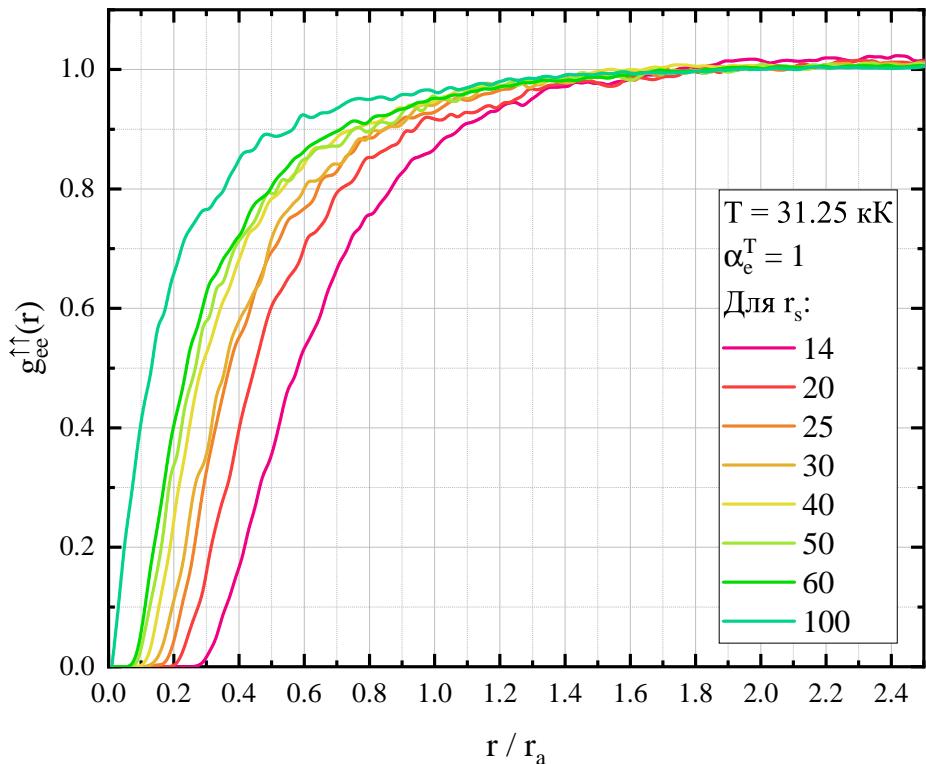
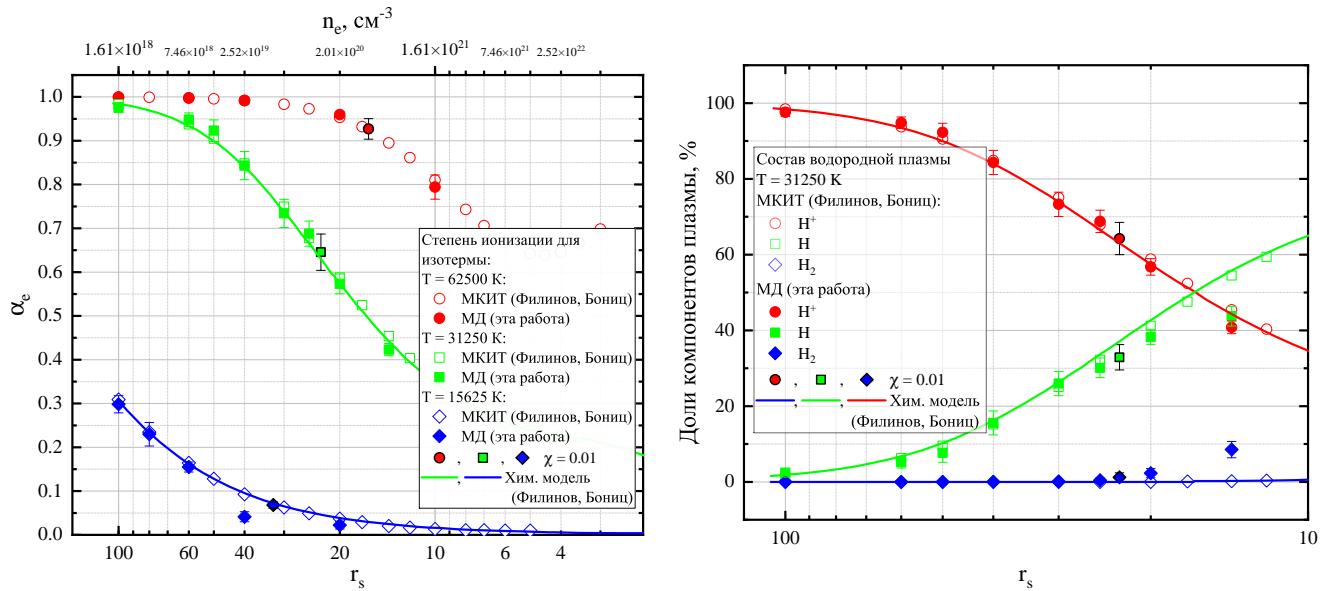


Рис. 5.6. Радиальная функция распределения для электронов с одинаковой проекцией спина для изотермы $T = 31250 \text{ К}$, полученная с помощью МД. Хорошо видно, что принцип Паули выполняется: отсутствует характерный пик (см. рис. 2.3), отражающий связанное состояние двух электронов с одинаковой проекцией спина.

в сравнении с точными результатами. Отметим, что отличие по давлению, хоть и велико, но в несколько раз меньше по сравнению с энергией.

Проанализируем теперь состав водородной плазмы, полученной в МД моделировании, а также степень ионизации. Результаты расчетов приведены на рис. 5.7, *а* для степени ионизации на нескольких изотермах и на рис. 5.7, *б* для состава плазмы при $T = 31250 \text{ К}$. Значения МКИТ моделирования были взяты из работ [113; 214]. Также на рис. 5.7 приведены данные химической модели водородной плазмы из работ [214].

Рассмотрим поведение степени ионизации на рис. 5.7, *а*. Видно, что значения α_e хорошо согласуются при $r_s > 20$, то есть в области слабого вырождения, для температур на обеих изотермах $T = 62500 \text{ К}$ и $T = 31250 \text{ К}$. Это означает, что критерий (см. раздел 5.2.5) выбора расстояния d_H для определения электронов, находящихся в связанном состоянии, является корректным в области невырожденной плазмы. Тем не менее, на изотерме $T = 15625 \text{ К}$ степень ионизации значительно (в 2 раза) меньше в сравнении с расчетами МКИТ. Это означает, что большее число электронов участвует в образовании связанных состояний, чем необходимо. Такое поведение указывает на то, что силы притяжения между электронами и протонами слишком велики для данных условий, что приводит к чрезмерному образованию связанных состояний.



(a) Степень ионизации в зависимости от параметра r_s на трех изотермах: $T = 62500$ К, $T = 31250$ К и $T = 15625$ К. Пустыми символами показаны данные из рис. 23 работы [113], который был получен на основании данных моделирования [214]. Закрашенными символами показаны данные МД, полученные в этой работе. Сплошные линии показывают данные, полученные с помощью модели химической плазмы из работы [214]. Закрашенные символы с черной каемкой показывают значение при $\chi = 0.01$; слева от такого символа $\chi < 0.01$, справа — $\chi > 0.01$.

(б) Процентное соотношение свободных протонов H^+ , атомов H и молекул H_2 при температуре $T = 31250$ К в зависимости от r_s . Пустыми символами показаны данные из рис. 17 работы [214]. Сплошные линии показывают данные, полученные с помощью модели химической плазмы из работы [214]. Закрашенными символами показаны данные МД, полученные в этой работе. Закрашенные символы с черной каемкой показывают значение при $\chi = 0.01$; слева от такого символа $\chi < 0.01$, справа — $\chi > 0.01$.

Рис. 5.7. Степень ионизации водородной плазмы и ее состав для различных изотерм в зависимости от r_s . Пустые символы — данные МКИТ моделирования работы [214], сплошные линии — данные модели химической плазмы работы [214], закрашенные символы — данные МД моделирования этой работы. В моделировании использовано $N = 68$ частиц.

Рассмотрим теперь зависимость состава от r_s на изотерме $T = 31250$ К. На рис. 5.7, б показана зависимость свободных протонов, атомов и молекул от параметра r_s , которые были получены из моделирования МД в сравнении с данными [214]. Хорошо видно, что в области $\chi < 0.01$ (или $r_s \geq 25$) состав из МД хорошо согласуется с данными МКИТ. Однако в диапазоне $r_s \leq 30$, при уменьшении r_s , в МД наблюдается появление молекул, которые отсутствуют в данных МКИТ. При этом значительно уменьшается доля атомов, что говорит о переходе значительного числа атомов в молекулярные соединения. Это снова сигнализирует об чрезмерном притяжении протонов и электронов. Стоит также отметить, что, помимо молекул, в расчете МД наблюдается появление комплексов H_2^+ , которые для удобства не показаны на рис. 5.7, б.

О том, что моделирование МД с помощью улучшенного псевдопотенциала Кельбга приводит к чрезмерному падению энергии, сообщалось 20 лет назад в самой первой работе, в которой был представлен этот псевдопотенциал [166]. В их расчетах также нарушался принцип Паули, что приводило к образованию связанных состояний электронов с одинаковой проекцией спина. Однако в работе [166] был рассмотрен случай плазмы умеренного вырождения, из-за чего авторы пришли

к выводу, что такое поведение связано с многочастичными квантовыми эффектами, которые не учитываются в псевдопотенциале.

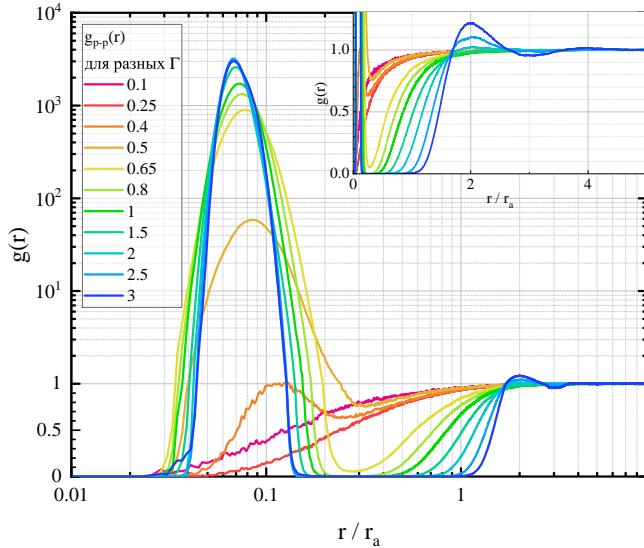
В данной работе рассматривается случай невырожденной системы $\chi \ll 1$, когда многочастичные квантовые эффекты не важны: в молекуле на малых расстояниях находятся только два электрона с разной проекцией спина, тогда как расстояние между электронами с одинаковой проекцией спина значительно больше межчастичного расстояния. Для того, чтобы избежать их сближения в МД, в данной работе был предложен учет конечного значения тепловой длины волны де Броиля электронов, что позволило исключить неправильное в случае невырожденной плазмы сближение электронов с одинаковой проекцией спина. Так во всех рассматриваемых в данной главе расчетах не наблюдается образования нефизических комплексов, о которых говорилось в работе [166]. Тем не менее, энергия системы оказывается значительно ниже корректной, а рост плотности приводит к образованию чрезмерного числа молекулярных соединений.

В силу отсутствия связанных состояний электронов с одинаковой проекцией спина, объяснением занижения значений энергии может служить гипотеза о неправильном поведении улучшенного псевдопотенциала Кельбга при образовании молекул. В работе [166] показано, что этот псевдопотенциал достаточно хорошо воспроизводит поведение точной матрицы плотности даже в случае относительно низких температур до 5 кК (см. рис. 5 в [166]). Тем не менее, возможно, что более тонкие изменения потенциала, которые не охватываются выражением улучшенного псевдопотенциала Кельбга, оказывают значительное влияние на конфигурации, которые формируются под действием межчастичных сил. Иными словами, если обозначить за $\Phi_0^{\text{ex}}(r; \beta)$ точный псевдопотенциал, полученный из матрицы плотности, то $\Phi_0^{\text{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta) \approx \Phi_0^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta)$, но $\nabla \Phi_0^{\text{ex}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta)$ сильно отличается $\nabla \Phi_0^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \beta)$. В данной работе не приводится доказательство этой гипотезы, так как расчет точной кулоновской матрицы плотности при любых температурах выходит за рамки данной работы. Стоит также отметить, что косвенно о неточностях в улучшенном псевдопотенциале Кельбга свидетельствует необходимость выставления большего параметра α_{ee}^T для электронов с ростом неидеальности.

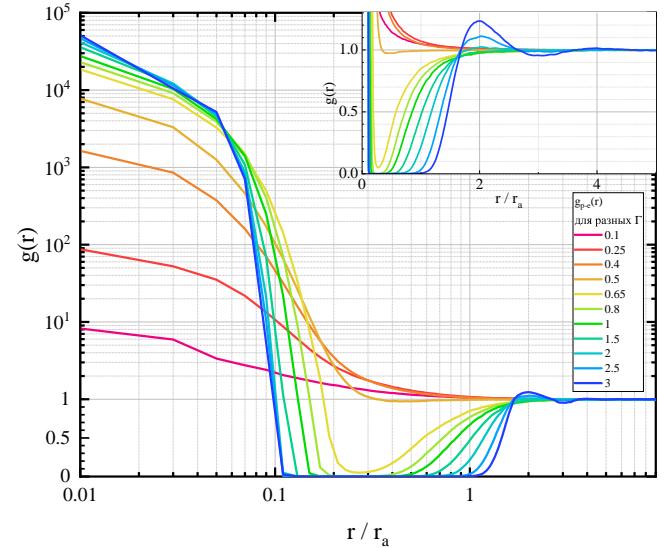
Тем не менее, далее будут рассмотрены результаты, полученные с помощью улучшенного псевдопотенциала Кельбга с учетом дальнодействия в зависимости от параметра неидеальности Γ при фиксированном параметре вырождения $\chi = 0.01$. Хотя в области низких температур, как показано выше, результаты такого моделирования имеют малую точность, будет получено качественное поведение системы в таких условиях, а также возможные проблемы даже в случае моделирования с точным псевдопотенциалом и его градиентом.

5.2.3. Радиальные функции распределения при $\chi = 0.01$

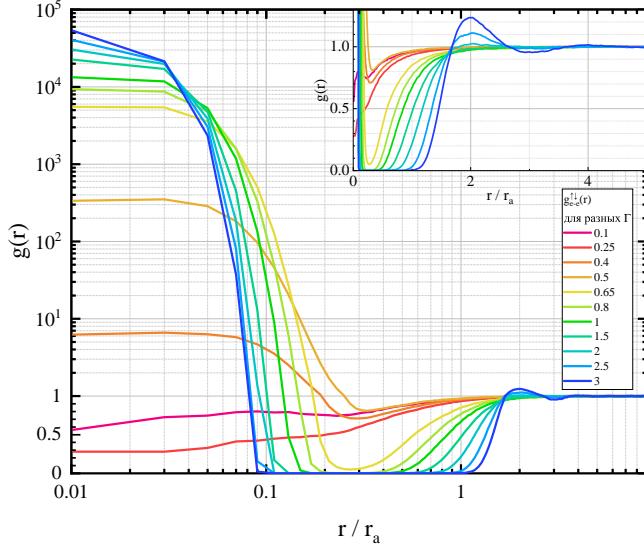
Для иллюстрации структуры водородной плазмы, а также последующего анализа состава плазмы рассмотрим радиальные функции распределения между протонами ($g_{p-p}(r)$), электронами и протонами ($g_{p-e}(r)$), электронами с различной проекцией спина ($g_{e-e}^{\uparrow\downarrow}(r)$) и электронами с одинаковой проекцией спина ($g_{e-e}^{\uparrow\uparrow}(r)$).



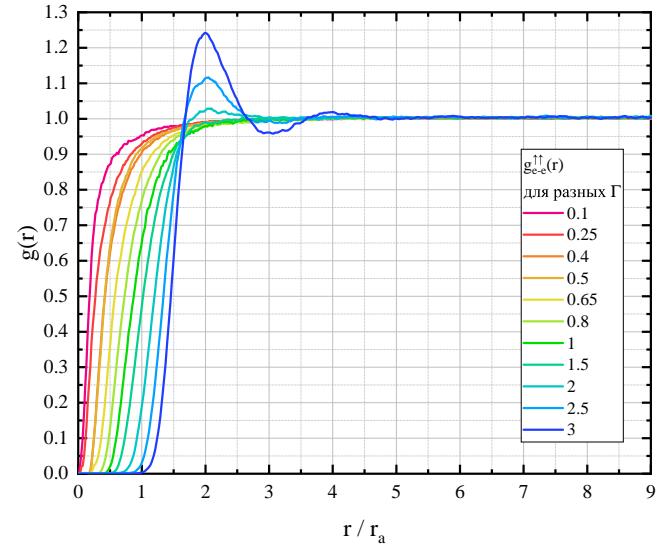
(a) РФР $g_{p-p}(r)$ между всеми протонами в системе.



(б) РФР $g_{p-e}(r)$ между всеми протонами и электронами в системе.



(в) РФР $g_{e-e}^{\uparrow\downarrow}(r)$ между всеми электронами с различной проекцией спина в системе.



(г) РФР $g_{e-e}^{\uparrow\uparrow}(r)$ между всеми электронами с одинаковой проекцией спина в системе.

Рис. 5.8. Радиальные функции распределения невырожденной водородной плазмы при $\chi = 0.01$, полученные с помощью МД. На графиках (а)–(в) используется логарифмический масштаб по горизонтальной оси; по вертикальной оси от 0 до 1 используется линейный масштаб, а при $g(r) \geq 1$ — логарифмический. Также на графиках (а)–(в) в правом верхнем углу приведены вставки в линейном масштабе по обеим осям. В расчете использовано $N = 10^3$ частиц.

На графике $g_{p-p}(r)$ хорошо видно, что молекулы полностью отсутствуют при $\Gamma \leq 0.25$. Это связано с тем, что в этих случаях температура выше $T_{H_2} = 52400$ К, являющегося энергией

диссоциации. Уже при $\Gamma = 0.5$ хорошо виден резкий пик, отражающий появление связанных состояний двух протонов (молекулярных соединений). В то же время при $\Gamma \leq 0.5$ радиальная функция всегда больше нуля при $r \geq 0.1r_a$. Эта ситуация меняется кардинальным образом при $\Gamma \geq 0.8$, когда после пика в окрестности $r \approx 0.07r_a$ функция $g_{p-p}(r)$ резко падает до нуля и выходит на единицу только при $r > r_a$. Это связано с тем, что с ростом Γ система становится более разреженной, и молекулярные соединения практически не сталкиваются друг с другом. При $\Gamma \geq 2$ на больших расстояниях начинает проявляться максимум и минимум радиальной функции распределения, что свидетельствует об образовании ближнего порядка.

Радиальные функции распределения между электронами и протонами, а также электронами с разной проекцией спина ведут себя похожим образом на больших расстояниях: при увеличении Γ наблюдается участок нулевого значения $g(r)$, а при $\Gamma \geq 2$ можно видеть появление первых максимумов при $r > r_a$. Основное отличие на малых расстояниях заключается в том, что пик, отвечающий за связанное состояние, не падает до нуля при $r = 0.01$. Этот факт отражается тем, что псевдопотенциал взаимодействия между этими парами частиц конечен в нуле, из-за чего частицы могут подходить очень близко друг к другу.

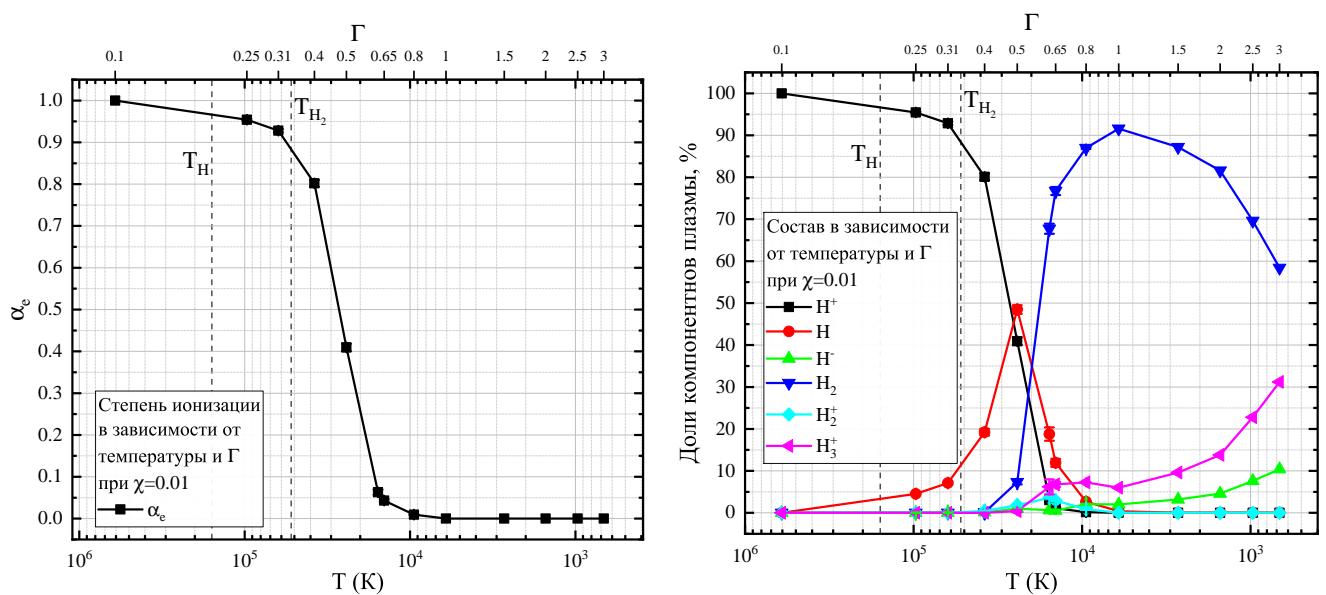
Напротив, электроны с одинаковой проекцией спина не могут находиться в одном связанном состоянии, из-за чего функция распределения достаточно быстро выходит на единицу, в том числе при $\Gamma \leq 1.5$. Снова при $\Gamma \geq 2$ можно видеть появление максимумов и минимумов, которые свидетельствуют о появлении ближнего порядка.

Таким образом, из-за провала на РФР при $0.2 < r/r_a < 0.4$ можно ожидать, что при $\Gamma \geq 1$ в системе устанавливается некоторый постоянный состав, который не меняется на протяжении всего времени моделирования.

5.2.4. Анализ состава невырожденной плазмы

В соответствии с процедурой, описанной в разделе 3.5, был рассчитан состав и степень ионизации α_e невырожденной водородной плазмы в зависимости от параметра неидеальности Γ . На рис. 5.9, a можно видеть, что α_e равен единице при $T > T_H$ и уменьшается при $T < T_H$. При этом после уменьшения температуры до T_{H_2} степень ионизации уменьшается быстрее, достигая значения 0.5 при 30 кК (или $\Gamma = 0.4$). Далее α_e зануляется при $\Gamma = 0.8$.

На рис. 5.9 приведена зависимость состава невырожденной водородной плазмы, а именно зависимость соотношения компонент плазмы в процентах от температуры и параметра неидеальности. Хорошо видно, что процент свободных протонов ведет себя аналогично степени ионизации. При этом в области температур $T_H < T < T_{H_2}$ свободные электроны и протоны тратятся только на



(a) Степень ионизации невырожденной водородной плазмы в зависимости от температуры и параметра неидеальности.

(б) Состав невырожденной водородной плазмы в зависимости от температуры и параметра неидеальности.

Рис. 5.9. Результаты анализа ионизации и состава невырожденной водородной плазмы при $\chi = 0.01$. Представлены расчеты для $N = 10^3$.

образование атомов; молекулы и прочие комплексы отсутствуют. Однако при понижении температуры с 40 до 25 кК начинается образование молекул, а также очень небольшого числа ионизированных комплексов H^- и H_2^+ . При понижении температуры с 25 до 10 кК атомарная часть плазмы достаточно быстро уменьшается, а число молекул значительно растет и достигает своего максимума к 6 кК ($\Gamma = 1$). При достижении еще более низких температур молекул становится меньше, а доля ионизированных комплексов H_3^+ и H^- вырастает в несколько раз. Таким образом, при $\Gamma \geq 0.8$ свободные электроны и протоны полностью отсутствуют, а число молекул и комплексов начинает доминировать над числом атомов.

Стоит еще раз напомнить, что полученные результаты имеют качественный характер из-за чрезмерного притяжения, которое показывает улучшенный псевдопотенциал Кельбга. Тем не менее, из представленных результатов можно видеть качественную картину поведения различных характеристик невырожденной плазмы с ростом параметра неидеальности. Также необходимо отметить, что при $\Gamma \geq 0.8$ в моделировании действительно устанавливается некоторый постоянный состав и число компонент плазмы не меняется в процессе моделирования. Это создает некоторые трудности в получении термодинамического предела при $\Gamma \geq 0.8$, так как состав плазмы может немного зависеть от числа частиц при $N \leq 10^3$ из-за невозможности сформировать необходимый состав из доступного числа частиц.

5.2.5. Зависимость от числа частиц и термодинамический предел энергии и давления невырожденной плазмы

Рассмотрим в данном разделе расчет термодинамического предела энергии невырожденной водородной плазмы при различных значениях параметра неидеальности, а также с учетом и без учета дальнодействия. Обсудим также особенности расчета термодинамического предела при $\Gamma \geq 0.8$.

Для начала рассмотрим расчет энергии в ТД пределе при $\Gamma \leq 0.5$, когда столкновения между частицами происходят часто. В этом случае зависимость от числа частиц является достаточно плавной и неплохо описывается линейной аппроксимацией. На рис. 5.10 приведена зависимость энергии на один электрон от числа частиц и соответствующие аппроксимации для улучшенного псевдопотенциала Кельбга с учетом и без учета дальнодействия. Отметим, что аппроксимации подбирались таким образом, чтобы термодинамический предел для двух потенциалов совпадал между собой и кривые проходили через точки в пределах погрешности.

Как было видно на рис 5.1, при $\Gamma = 0.01$ учет дальнодействия не привел к улучшению сходимости по числу частиц и, более того, расчет с обычным псевдопотенциалом Кельбга сходится немного быстрее. Аналогичное поведение можно видеть на зависимости от числа частиц для $\Gamma = 0.1$ и $\Gamma = 0.25$ на рис. 5.10, *а* и 5.10, *б* соответственно. При $\Gamma = 0.4, 0.5$, когда в расчете присутствуют атомы и небольшое число молекул, отличий в сходимости практически не наблюдается. Аналогичное поведение наблюдалось в случае ОКП (см. рис. 4.3, *б*), где при $\Gamma = 1$ сходимость с учетом и без учета дальнодействия практически не отличалась. Таким образом, при $\Gamma \leq 0.5$ учет дальнодействия в псевдопотенциале Кельбга не дает преимуществ в сходимости по числу частиц в случае невырожденной водородной плазмы.

Теперь рассмотрим область параметра неидеальности $\Gamma > 0.5$, когда система является достаточно разреженной ($n_e \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$), а столкновения между комплексами и молекулами происходят достаточно редко или отсутствуют (при $\Gamma \geq 1$ в моделировании устанавливается некоторый постоянный состав для некоторого числа частиц). Другими словами, на РФР для протонов появляется участок с нулевым (или около нулевым) значением. Зависимость энергии от числа частиц при $\Gamma \geq 0.65$ приведена на рис. 5.11.

На рис. 5.11 хорошо видно, что плавная зависимость от числа частиц, наблюдавшаяся при $\Gamma \leq 0.5$, исчезает. Видна скачкообразная зависимость энергии от числа частиц, так как точки на графике расположены достаточно хаотично (особенно в области малых N). Существует, как минимум, две возможные причины такого поведения.

Во-первых, в моделировании достигается термодинамическое равновесие, а не химическое.

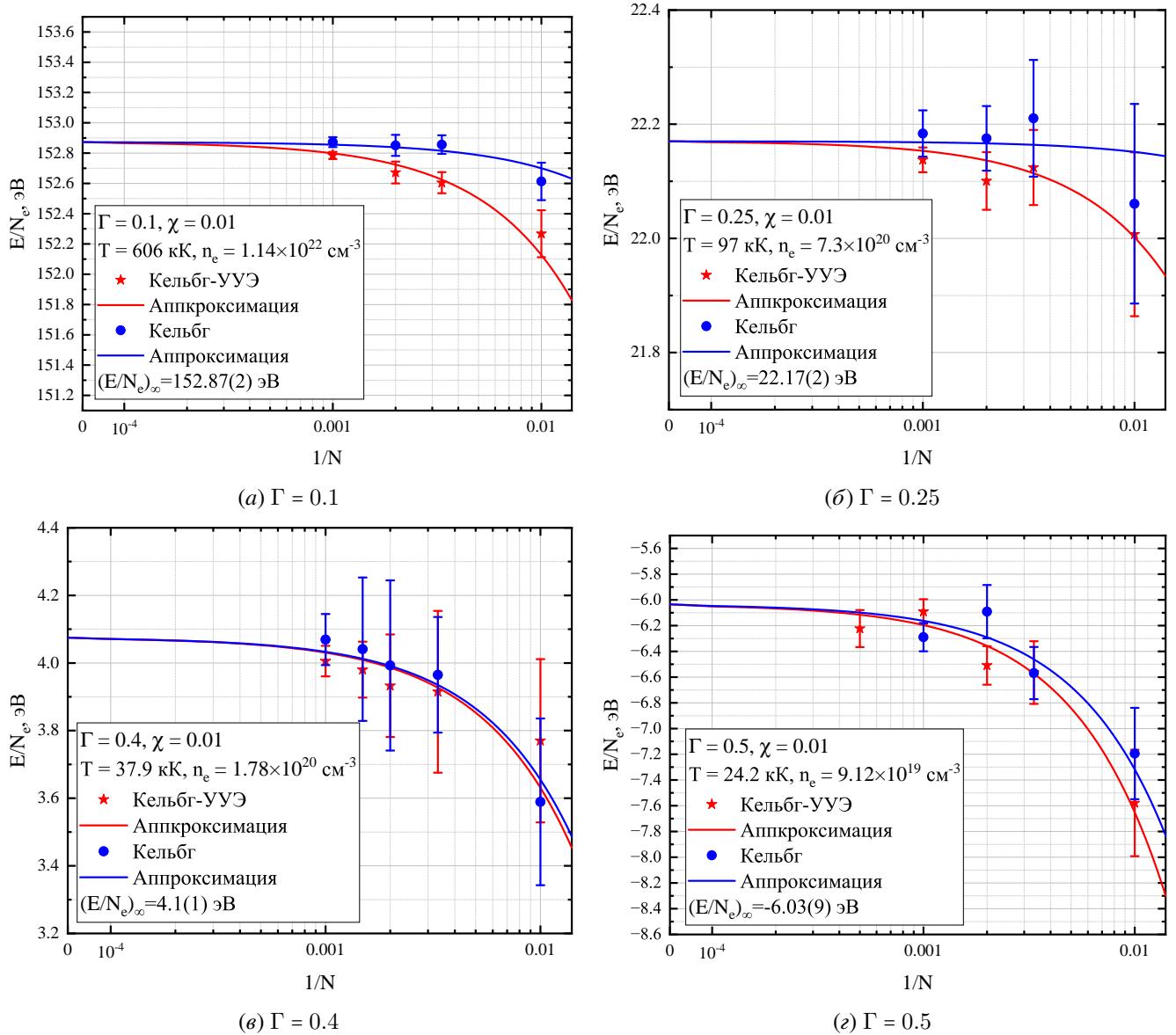


Рис. 5.10. Зависимость полной энергии на один электрон невырожденной водородной плазмы от обратного числа частиц в области $0.1 \leq \Gamma \leq 0.5$ при $\chi = 0.01$. По горизонтальной оси в промежутке $(10^{-4}, 0.014)$ используется логарифмический масштаб; при $1/N < 10^{-4}$ используется линейный масштаб.

Это означает, что случайным образом устанавливается определенный состав, который затем остается неизменным из-за высокой разреженности системы. Можно предположить, что длительность МД-моделирования оказалась недостаточной для достижения химически равновесного состава. Однако стоит отметить, что типичное время моделирования (3.43) на равновесном участке в данной работе составляет $\sqrt{200} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} 10^7 \times 5 \times 10^{-4} \tau_p = 19000 \tau_p$, то есть десятки тысяч плазменных периодов. Для проверки длительность моделирования некоторых точек была увеличена на порядок; при этом состав на протяжении такого большого времени не менялся. Таким образом, можно считать, что химическое равновесие все же было достигнуто в моделировании, включая точки, представленные на рис. 5.11.

Вторая причина, влияющая на поведение более существенно, заключается в неоптималь-

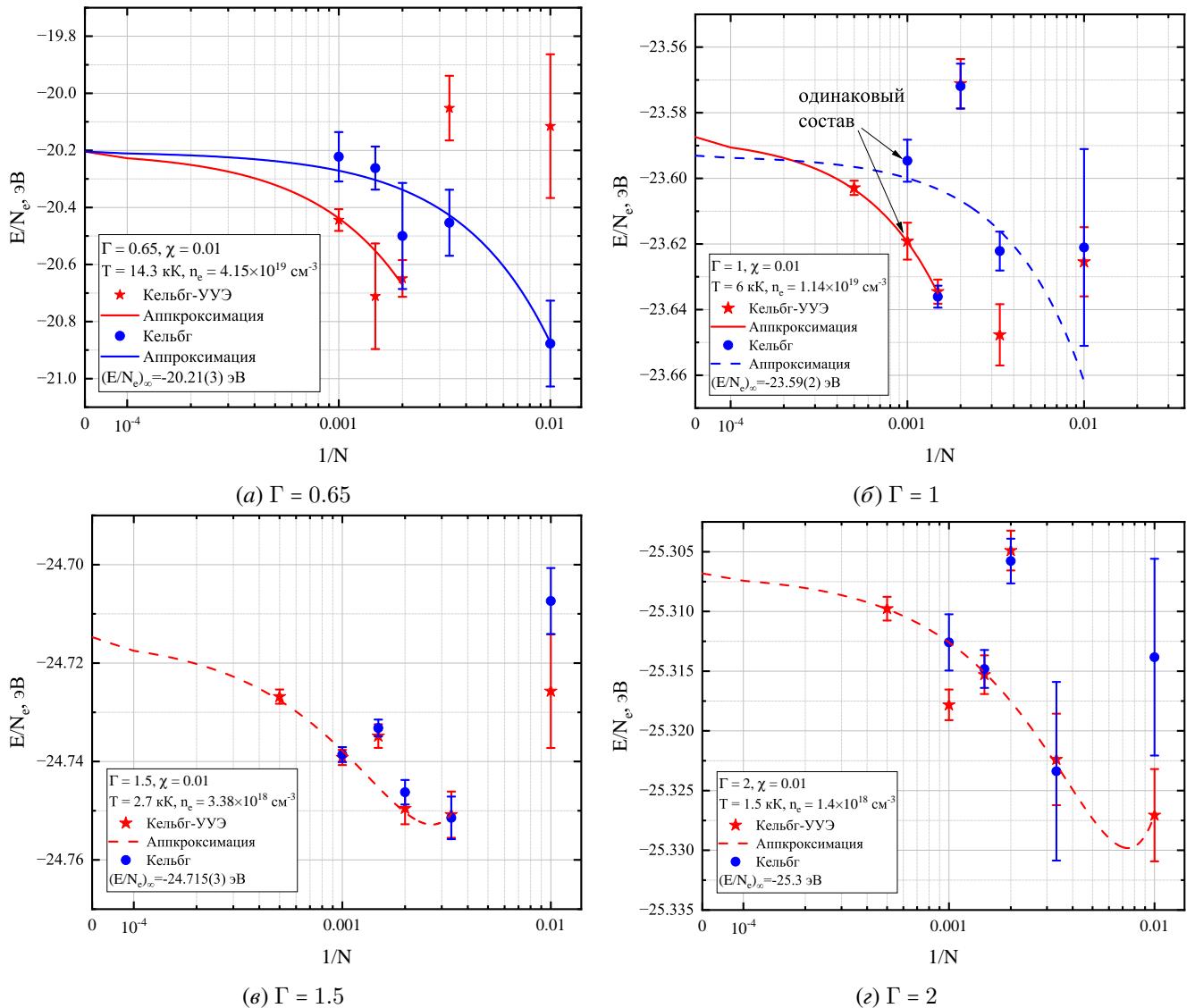


Рис. 5.11. Зависимость полной энергии на один электрон невырожденной водородной плазмы от обратного числа частиц в области $0.65 \leq \Gamma \leq 2$ при $\chi = 0.01$. По горизонтальной оси в промежутке $(10^{-4}, 0.014)$ используется логарифмический масштаб; при $1/N < 10^{-4}$ используется линейный масштаб. Хорошо видно, что при сильной неидеальности зависимость от числа частиц является скачкообразной, из-за чего получить надежный термодинамический предел не представляется возможным при использовании $N \leq 10^3$.

ном выборе числа частиц для заданных термодинамических параметров. Под этим понимается следующее: при малом и постоянном числе частиц в моделировании может не сформироваться необходимый состав из-за недостатка частиц того или иного типа. Вследствие этого процентное содержание компонентов может резко меняться с увеличением N либо вообще не меняться, вместо ожидаемого плавного стремления к предельному значению.

Это обстоятельство может быть исправлено либо за счет использования большого числа частиц ($N \geq 10^3$), либо путем использования методов моделирования с переменным числом частиц (то есть в рамках большого канонического ансамбля). Однако моделирование более тысячи частиц является достаточно трудоемким из-за длительного времени установления химического равновесия, а моделирование с переменным числом частиц выходит за рамки диссертационной работы.

Следует также отметить, что, хотя на рис. 5.11 отсутствует плавная зависимость энергии от числа частиц, отличия в энергии между различными N очень малы (примерно 0.1% при $\Gamma \geq 1$). Поэтому предлагается использовать значение энергии при максимальном числе частиц в моделировании в качестве оценки термодинамического предела, либо провести аппроксимацию через некоторые выбранные точки. На рис. 5.11 можно увидеть пунктирные линии, проведенные через такие точки; для этого использовались линейная и квадратичная по $1/N$ функции.

Стоит также отметить, что при $\Gamma \geq 0.65$ трудно говорить о преимуществах учета или не учета дальнодействия, так как основная часть энергии определяется поведением псевдопотенциала на малых расстояниях. Именно поэтому значения энергии мало отличаются друг от друга при использовании улучшенного псевдопотенциала Кельбга без учета или с учетом дальнодействия.

Таблица 5.8. Значения энергии и давления невырожденной водородной плазмы при $\chi = 0.01$ в термодинамическом пределе. В скобках показана погрешность последних цифр.

Γ	$T, \text{кК}$	$n_e, \text{см}^{-3}$	$(E/N_e)_\infty, \text{эВ}$	$(P)_\infty, \text{бар}$	r_s
0.01	60617	1.14×10^{25}	15657.80(7)	$190.6656(4) \times 10^9$	0.52
0.1	606	1.14×10^{22}	152.87(2)	$1885.7(4) \times 10^3$	5.21
0.25	97.0	7.29×10^{20}	22.17(2)	$18.509(8) \times 10^3$	13.0
0.4	37.9	1.78×10^{20}	4.1(1)	1725(6)	20.8
0.5	24.2	9.12×10^{19}	-6.03(9)	456(2)	26.0
0.65	14.3	4.15×10^{19}	-20.21(3)	82.4(13)	33.9
0.8	9.47	2.23×10^{19}	-22.60(1)	34.0(12)	41.7
1	6.06	1.14×10^{19}	-23.59(2)	12.6(3)	52.1
1.5	2.69	3.38×10^{18}	-24.715(3)	2.939(8)	78.1
2	1.52	1.42×10^{18}	-25.3068(3)	1.18(2)	104
2.5	0.97	7.29×10^{17}	-25.623(5)	0.632(9)	130

В результате, можно заключить, что при моделировании невырожденной водородной плазмы учет дальнодействия не приводит к улучшению сходимости энергии по числу частиц, так как при малых Γ , как и в случае ОКП, более быструю сходимость обеспечивает псевдопотенциал без дальнодействия, а при больших Γ энергия в основном определяется поведением на малых расстояниях, которое одинаково для обоих псевдопотенциалов. В таблице 5.8 можно видеть полученный термодинамический предел для энергии и давления; давление было получено без учета дальнодействия.

5.3. Основные результаты и заключение главы

В данной главе были представлены результаты по моделированию невырожденной водородной плазмы методами Монте–Карло, в том числе с интегралами по траекториям, а также методом молекулярной динамики. Было проанализировано появление связанных состояний в моделировании Монте–Карло и показано их влияние на статистическую погрешность энергии. Оказалось, что

стандартный метод обновления конфигураций приводит к растущей зависимости погрешности при увеличении статистики, что говорит о неэффективности такого метода моделирования. Также была произведена оценка вероятности образования связанного состояния в процессе моделирования Монте–Карло в широком диапазоне параметра неидеальности и показано, что в режиме очень слабой неидеальности ($\Gamma \leq 0.01$) связанные состояния практически никогда не образуются. Это позволяет использовать в моделировании сингулярный в нуле потенциал Кулона или Эвальда, хотя формально такая система является неустойчивой. В случае $\Gamma = 0.01$ был получен термодинамический предел энергии, а также показано, что различные методы моделирования (с кулоновским потенциалом, псевдопотенциалом Кельбга с учетом и без учета дальнодействия, а также использование интегралов по траекториям) дают одинаковый результат.

Молекулярно-динамическое моделирование с улучшенным псевдопотенциалом Кельбга с учетом дальнодействия было верифицировано на точных расчетах Филинова и Боница [214]. Было показано, что отличия в энергии и давлении малы при температурах более 50 кК и $\chi \leq 0.01$. Однако при более низких температурах эти отличия значительно возрастают, так как энергия существенно занижается. Аналогичный результат был продемонстрирован задолго до этих расчетов теми же авторами в работе [166], где в качестве объяснения предполагалось нарушение принципа Паули, что приводило к образованию связанных состояний электронов с одинаковыми проекциями спина. В настоящем исследовании такие состояния не формируются благодаря учету конечного значения тепловой длины волны де Броиля электронов в межчастичных силах. Как показало дальнейшее сравнение степени ионизации и состава на изотерме $T = 31250$ К, межчастичные силы в случае использования улучшенного псевдопотенциала Кельбга приводят к чрезмерному притяжению электронов и протонов, что приводит к излишнему образованию молекулярных соединений (при соблюдении принципа Паули). Таким образом, выдвинуто предположение, что хотя сам псевдопотенциал Кельбга хорошо воспроизводит точную матрицу плотности [166], его градиент может существенно отличаться от точного. Проверка этого предположения требует вычисления точной кулоновской матрицы плотности, что выходит за рамки диссертации.

Далее были рассчитаны радиальные функции распределения невырожденной водородной плазмы в области параметра неидеальности $0.1 \leq \Gamma \leq 3$, что соответствует температурному диапазону от 606 кК до 670 К. Показано, что с уменьшением температуры (или увеличением параметра неидеальности) на РФР протонов возникает пик, отвечающий за связанные состояния в молекулярных соединениях. При достижении параметра $\Gamma = 0.65$ на $g(r)$ возникает провал, отражающий сильную разреженность плазмы. При $\Gamma \geq 2$ можно видеть появление за этим провалом максимума и минимума, свидетельствующих о возникновении ближнего порядка. Также показано, что функции распределения для электронов с одинаковым спином на малых расстояниях достаточно быстро

стремятся к нулю, что отражает выполнение принципа Паули.

Анализ степени ионизации и состава невырожденной плазмы показывает рост доли атомов до 50% и при достижении $\Gamma = 0.5$ их уменьшение, которое сопровождается ростом доли молекулярных соединений. При достижении $\Gamma = 1$ свободные электроны и протоны отсутствуют в системе. Стоит отметить, что такой резкий и значительный рост молекулярных соединений может быть артефактом улучшенного псевдопотенциала Кельбга и требует проверки расчетом с точной матрицей плотности.

Далее был получен термодинамический предел для энергии и давления невырожденной водородной плазмы. Было показано, что учет дальнодействия не приводит к улучшению сходимости энергии по числу частиц во всем рассмотренном диапазоне параметра неидеальности. Также с ростом неидеальности и появлением молекулярных соединений зависимость от числа частиц перестает быть плавной в области $N \leq 10^3$, из-за чего провести аппроксимацию через все полученные точки оказывается возможным только при $\Gamma \leq 0.5$. Решение этой проблемы, видимо, заключается в моделировании с переменным числом частиц, что выходит за рамки диссертации.

Были вычислены значения энергии и давления невырожденной водородной плазмы в диапазоне $0.1 \leq \Gamma \leq 2.5$ при параметре неидеальности $\chi = 10^{-2}$ в табличном виде.

Результаты главы были опубликованы в рецензируемых изданиях [6; 9], препринте [216] и сборниках тезисов.

Заключение

В этой работе были получены следующие основные результаты:

1. Получен аналитический вид усредненного по углам потенциала Эвальда для одно- и двухкомпонентных кулоновских систем и соответствующие формулы потенциальной энергии, формула потенциальной энергии однокомпонентной плазмы с усеченным кулоновским потенциалом без учета дальнодействия, а также поправки к вироциальному давлению для зависимого от объема потенциала в случаях обычного и усредненного по углам потенциала Эвальда.
2. Реализован и отложен численный метод для моделирования Монте–Карло с различными потенциалами взаимодействия однокомпонентной и водородной плазмы, в том числе с интегралами по траекториям, позволяющий рассчитывать среднее значение потенциальной энергии и радиальные функции распределения при последующей обработке.
3. Выполнено моделирование Монте–Карло однокомпонентной плазмы, в ходе которого рассчитан ее термодинамический предел, получено уравнение состояния в табличном и аппроксимированном виде и показано преимущество учета дальнодействия при моделировании.
4. Получен аналитический вид кулоновской высокотемпературной матрицы плотности с учетом дальнодействия и связанный с ней псевдопотенциал для невырожденной водородной плазмы.
5. Реализован и протестирован программный код KelbgLIP для расчета кулоновской матрицы плотности с учетом дальнодействия, действия и энергии водородной плазмы с интегралами по траекториям, а также псевдопотенциалов взаимодействия между всеми частицами водородной плазмы, в том числе с учетом температурных и дальнодействующих эффектов.
6. Произведено моделирование невырожденной слабонеидеальной водородной плазмы с помощью методов Монте–Карло, в том числе с интегралами по траекториям, оценена вероятность образования связанных состояний, а также получен термодинамический предел энергии при $\Gamma = 0.01$, который совпал со значением из теории Дебая–Хюккеля.
7. Предложено решение проблемы нефизической кластеризации водородной плазмы при температурах меньше 52 кК с помощью учета конечного значения тепловой длины волны де Броиля электронов в силах взаимодействия между электронами с одинаковой проекцией спина, что позволяет приблизенно учесть принцип Паули и избежать коллапса системы «в точку».
8. Произведено моделирование невырожденной водородной плазмы при $\chi = 0.01$ в диапазоне неидеальности $0.1 \leq \Gamma \leq 3$, получены зависимости степени ионизации, состава и радиальных функций распределения от Γ , а также получено табличное уравнение состояния в термодинамическом пределе.

Результаты работы опубликованы в 9 статьях в рецензируемых журналах [1—8; 162], 2 препринтах [209; 216] и 11 тезисах докладов.

Список литературы

1. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* Systematic derivation of angular-averaged Ewald potential // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. — 2022. — Т. 55, № 38. — С. 385202. — DOI: [10.1088/1751-8121/ac870b](https://doi.org/10.1088/1751-8121/ac870b).
2. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* One-component plasma of a million particles via angular-averaged Ewald potential: A Monte Carlo study // Physical Review E. — 2022. — Т. 106, № 1. — С. 015204. — DOI: [10.1103/PhysRevE.106.015204](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.106.015204).
3. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* Accounting for long-range interaction in the Kelbg pseudopotential // Contributions to Plasma Physics. — 2022. — Т. 62, № 10. — e202200100. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.202200100>.
4. *Demyanov G. S., Onegin A. S., Levashov P. R.* N-convergence in one-component plasma: Comparison of Coulomb, Ewald, and angular-averaged Ewald potentials // Contributions to Plasma Physics. — 2024. — Т. 64, № 6. — e202300164. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.202300164>.
5. *Onegin A. S., Demyanov G. S., Levashov P. R.* Pressure of Coulomb systems with volume-dependent long-range potentials // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. — 2024. — Т. 57, № 20. — С. 205002. — DOI: [10.1088/1751-8121/ad40e5](https://doi.org/10.1088/1751-8121/ad40e5).
6. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* KelbgLIP: Program implementation of the high-temperature Kelbg density matrix for path integral and molecular dynamics simulations with long-range Coulomb interaction // Computer Physics Communications. — 2024. — Т. 305. — С. 109326. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2024.109326>.
7. *Demyanov G. S., Onegin A. S., Levashov P. R.* Reply to Comment on ‘Pressure of Coulomb systems with volume-dependent long-range potentials’ // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. — 2025. — Т. 58, № 8. — С. 088002. — DOI: [10.1088/1751-8121/adb400](https://doi.org/10.1088/1751-8121/adb400).
8. *Demyanov G. S., Onegin A. S., Levashov P. R.* Comment on “A random batch Ewald method for charged particles in the isothermal-isobaric ensemble” [J. Chem. Phys. 157, 144102 (2022)] // The Journal of Chemical Physics. — 2025. — Т. 162, № 17. — С. 177101. — DOI: [10.1063/5.0224854](https://doi.org/10.1063/5.0224854).
9. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* Molecular dynamics of nondegenerate hydrogen plasma using improved Kelbg pseudopotential with electron thermal de Broglie wavelength correction // Physics of Plasmas. — 2025. — Т. 32, № 12. — С. 123901. — DOI: [10.1063/5.0298952](https://doi.org/10.1063/5.0298952).

10. *Ewald P. P.* Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Annalen der Physik. — 1921. — Т. 369, № 3. — С. 253—287. — DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>.
11. *Холопов Е. В.* Проблемы сходимости кулоновских и мультипольных сумм в кристаллах // Усп. физ. наук. — 2004. — Т. 174, № 10. — С. 1033—1060. — DOI: <10.3367/UFNr.0174.200410a.1033>.
12. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants / S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, J. S. Rowlinson // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. — 1980. — Т. 373, № 1752. — С. 27—56. — DOI: <10.1098/rspa.1980.0135>.
13. *Wells B. A., Chaffee A. L.* Ewald Summation for Molecular Simulations // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2015. — Т. 11, № 8. — С. 3684—3695. — ISSN 1549-9618. — DOI: <10.1021/acs.jctc.5b00093>.
14. Fast empirical pKa prediction by Ewald summation / E. Krieger, J. E. Nielsen, C. A. Spronk, G. Vriend // Journal of Molecular Graphics and Modelling. — 2006. — Т. 25, № 4. — С. 481—486. — ISSN 1093-3263. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2006.02.009>.
15. Multipolar Ewald Methods, 1: Theory, Accuracy, and Performance / T. J. Giese, M. T. Panteva, H. Chen, D. M. York // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2015. — Т. 11, № 2. — С. 436—450. — ISSN 1549-9618. — DOI: <10.1021/ct5007983>.
16. *Hünenberger P. H., McCammon J. A.* Ewald artifacts in computer simulations of ionic solvation and ion–ion interaction: A continuum electrostatics study // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Т. 110, № 4. — С. 1856—1872. — ISSN 0021-9606. — DOI: <10.1063/1.477873>.
17. *Campbell E.* Existence of a “well defined” specific energy for an ionic crystal; justification of Ewald’s formulae and of their use to deduce equations for multipole lattices // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1963. — Т. 24, № 2. — С. 197—208. — ISSN 0022-3697. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90123-9).
18. A hybrid-type approach with MD and DFT calculations for evaluation of redox potential of molecules / M. Iwayama, I. Kurniawan, K. Kawaguchi, H. Saito, H. Nagao // Molecular Simulation. — 2015. — Т. 41, № 10—12. — С. 936—941. — DOI: <10.1080/08927022.2015.1012641>.
19. *Rapaport D. C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. — 2-е изд. — Cambridge University Press, 2004. — DOI: <10.1017/CBO9780511816581>.

20. Норман Г. Э., Старостин А. Н. Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы // ТВТ. — 1968. — Т. 6, № 3. — С. 410—415.
21. Baus M., Hansen J.-P. Statistical mechanics of simple coulomb systems // Physics Reports. — 1980. — Т. 59, № 1. — С. 1—94. — ISSN 0370-1573. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90022-8).
22. SAHA-S model: Equation of State and Thermodynamic Functions of Solar Plasma / V. K. Gryaznov, S. V. Ayukov, V. A. Baturin, I. L. Iosilevskiy, A. N. Starostin, V. E. Fortov // AIP Conference Proceedings. — 2004. — Т. 731, № 1. — С. 147—161. — ISSN 0094-243X. — DOI: [10.1063/1.1828400](https://doi.org/10.1063/1.1828400).
23. Steady-State Ultracold Plasma Created by Continuous Photoionization of Laser Cooled Atoms / B. B. Zelener, E. V. Vilshanskaya, N. V. Morozov, S. A. Saakyan, A. A. Bobrov, V. A. Sautenkov, B. V. Zelener // Phys. Rev. Lett. — 2024. — Т. 132, вып. 11. — С. 115301. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.132.115301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.132.115301).
24. Ultracold neutral plasmas / T. Killian, T. Pattard, T. Pohl, J. Rost // Physics Reports. — 2007. — Т. 449, № 4. — С. 77—130. — ISSN 0370-1573. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2007.04.007>.
25. Lieb E. H. The stability of matter // Rev. Mod. Phys. — 1976. — Т. 48, вып. 4. — С. 553—569. — DOI: [10.1103/RevModPhys.48.553](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.48.553).
26. Lieb E. H., Lebowitz J. L. The constitution of matter: Existence of thermodynamics for systems composed of electrons and nuclei // Advances in Mathematics. — 1972. — Т. 9, № 3. — С. 316—398. — ISSN 0001-8708. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-8708\(72\)90023-0](https://doi.org/10.1016/0001-8708(72)90023-0).
27. Lieb E. H., Narnhofer H. The thermodynamic limit for jellium // Journal of Statistical Physics. — 1975. — Т. 12, № 4. — С. 291—310. — ISSN 1572-9613. — DOI: [10.1007/BF01012066](https://doi.org/10.1007/BF01012066).
28. Inc. W. R. Mathematica, Version 12.3.1. — Champaign, IL, 2021.
29. Widom M. Shape-Adapted Ewald Summation // Unpublished, <http://euler.phys.cmu.edu/widom/pubs/drafts/Dipole/dip.ps>. — 2006.
30. Vorobjev Y. N., Hermans J. A Critical Analysis of Methods of Calculation of a Potential in Simulated Polar Liquids: Strong Arguments in Favor of “Molecule-Based” Summation and of Vacuum Boundary Conditions in Ewald Summation // The Journal of Physical Chemistry B. — 1999. — Т. 103, № 46. — С. 10234—10242. — ISSN 1520-6106. — DOI: [10.1021/jp984211q](https://doi.org/10.1021/jp984211q).
31. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids. — Oxford University PressOxford, 2017. — ISBN 9780191841439. — DOI: [10.1093/oso/9780198803195.001.0001](https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001).

32. Finite-size effects and Coulomb interactions in quantum Monte Carlo calculations for homogeneous systems with periodic boundary conditions / L. M. Fraser, W. M. C. Foulkes, G. Rajagopal, R. J. Needs, S. D. Kenny, A. J. Williamson // Phys. Rev. B. — 1996. — Т. 53, вып. 4. — С. 1814—1832. — DOI: [10.1103/PhysRevB.53.1814](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1814).
33. *Ebeling W.* Problems of quantum-statistical thermodynamics of plasmas: High- and low-temperature limits and analyticity // Contributions to Plasma Physics. — 2025. — Т. 65, № 1. — e202400048. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.202400048>.
34. *Giuliani G., Vignale G.* Quantum theory of the electron liquid. — Cambridge university press, 2008.
35. *Hamaguchi S., Farouki R. T.* Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa systems near the one-component-plasma limit. I. Derivation of the excess energy // The Journal of Chemical Physics. — 1994. — Т. 101, № 11. — С. 9876—9884. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.467954](https://doi.org/10.1063/1.467954).
36. *Chaba A. N., Pathria R. K.* Evaluation of lattice sums using Poisson's summation formula. II // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 1976. — Т. 9, № 9. — С. 1411. — DOI: [10.1088/0305-4470/9/9/004](https://doi.org/10.1088/0305-4470/9/9/004).
37. *Makov G., Payne M. C.* Periodic boundary conditions in ab initio calculations // Phys. Rev. B. — 1995. — Т. 51, вып. 7. — С. 4014—4022. — DOI: [10.1103/PhysRevB.51.4014](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014).
38. *Caillol J. M.* Numerical simulations of Coulomb systems: A comparison between hyperspherical and periodic boundary conditions // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Т. 111, № 14. — С. 6528—6537. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.479947](https://doi.org/10.1063/1.479947).
39. *Hansen J. P.* Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-Component Plasma // Phys. Rev. A. — 1973. — Т. 8, вып. 6. — С. 3096—3109. — DOI: [10.1103/PhysRevA.8.3096](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.8.3096).
40. *Жуховицкий Д. И., Перевоциков Е. Е.* Структурный переход в сильнонеидеальных кулоновских кластерах // Термодинамика высоких температур. — 2024. — Т. 62, № 4. — С. 484—493. — ISSN 0040-3644.
41. *Filinov V. S., Larkin A. S., Levashov P. R.* Uniform electron gas at finite temperature by fermionic-path-integral Monte Carlo simulations // Phys. Rev. E. — 2020. — Т. 102, вып. 3. — С. 033203. — DOI: [10.1103/PhysRevE.102.033203](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.033203).

42. *Yakub E., Ronchi C.* An efficient method for computation of long-ranged Coulomb forces in computer simulation of ionic fluids // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Т. 119, № 22. — С. 11556—11560. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.1624364](https://doi.org/10.1063/1.1624364).
43. *Yakub E., Ronchi C.* A New Method for Computation of Long Ranged Coulomb Forces in Computer Simulation of Disordered Systems // *Journal of Low Temperature Physics*. — 2005. — Т. 139, № 5. — С. 633—643. — ISSN 1573-7357. — DOI: [10.1007/s10909-005-5451-5](https://doi.org/10.1007/s10909-005-5451-5).
44. *Yakub E. S.* Effective computer simulation of strongly coupled Coulomb fluids // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 2006. — Т. 39, № 17. — С. 4643. — DOI: [10.1088/0305-4470/39/17/S51](https://doi.org/10.1088/0305-4470/39/17/S51).
45. *Angerie A., Gilles D., CEA Centre d'Etudes de Limeil.* Monte-Carlo calculations of microfield distributions in a plasma // Colloquium on collisions and radiation. — Orleans, France, 1983. — 30 p.
46. *Paris D.* Rapport CEA-DAM D0. 0048 : тех. отч. / CEA-DAM. — 1969. — № D0. 0048.
47. *Fukuda I., Yonezawa Y., Nakamura H.* Molecular dynamics scheme for precise estimation of electrostatic interaction via zero-dipole summation principle // *The Journal of Chemical Physics*. — 2011. — Т. 134, № 16. — С. 164107. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.3582791](https://doi.org/10.1063/1.3582791).
48. *Cichocki B., Felderhof B. U., Hinsen K.* Electrostatic interactions in periodic Coulomb and dipolar systems // *Phys. Rev. A*. — 1989. — Т. 39, вып. 10. — С. 5350—5358. — DOI: [10.1103/PhysRevA.39.5350](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.5350).
49. *Felderhof B.* Wigner solids and diffusion controlled reactions in a regular array of spheres // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 1985. — Т. 130, № 1. — С. 34—56. — ISSN 0378-4371. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(85\)90097-4](https://doi.org/10.1016/0378-4371(85)90097-4).
50. *De Wette F., Nijboer B.* The electrostatic potential in multipole lattices // *Physica*. — 1958. — Т. 24, № 6. — С. 1105—1118. — ISSN 0031-8914. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(58\)80132-9](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(58)80132-9).
51. *Ichimaru S.* Strongly coupled plasmas: high-density classical plasmas and degenerate electron liquids // *Rev. Mod. Phys.* — 1982. — Т. 54, вып. 4. — С. 1017—1059. — DOI: [10.1103/RevModPhys.54.1017](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1017).
52. *Nikiforov A. F., Novikov V. G., Uvarov V. B.* Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter: Methods for Computation Opacity and Equation of State. Т. 37. — Springer Science & Business Media, 2005.

53. *Sawano Y.* A Handbook of Harmonic Analysis. — 2011.
54. A Graphics Processing Unit Implementation of Coulomb Interaction in Molecular Dynamics / P. K. Jha, R. Sknepnek, G. I. Guerrero-García, M. Olvera de la Cruz // Journal of Chemical Theory and Computation. — 2010. — Т. 6, № 10. — С. 3058—3065. — ISSN 1549-9618. — DOI: [10.1021/ct100365c](https://doi.org/10.1021/ct100365c).
55. *Brush S. G., Sahlin H. L., Teller E.* Monte Carlo Study of a One-Component Plasma. I // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — Т. 45, № 6. — С. 2102—2118. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.1727895](https://doi.org/10.1063/1.1727895).
56. *Nijboer B., De Wette F.* On the calculation of lattice sums // Physica. — 1957. — Т. 23, № 1. — С. 309—321. — ISSN 0031-8914. — DOI: [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(57\)92124-9](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(57)92124-9).
57. *Кожбиров А. А.* Структура и термодинамические свойства кулоновских кристаллов в недрах вырожденных звезд : Дис. канд. ф-м наук / Кожбиров Андрей Андреевич. — Санкт-Петербург : Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, 2018. — 160 с.
58. *Онегин А. С., Демьянов Г. С., Левашов П. Р.* Усредненный потенциал Эвальда для Юкавовской однокомпонентной плазмы // Вестник Объединенного института высоких температур. — 2023. — Т. 11. — С. 43—49. — DOI: [10.33849/2023311](https://doi.org/10.33849/2023311).
59. *Potekhin A. Y., Chabrier G., Gilles D.* Electric microfield distributions in electron-ion plasmas // Phys. Rev. E. — 2002. — Март. — Т. 65, вып. 3. — С. 036412. — DOI: [10.1103/PhysRevE.65.036412](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.036412).
60. *Фишиер И.* Статистическая теория жидкости. — 1961.
61. *Louwerve M. J., Baerends E. J.* Calculation of pressure in case of periodic boundary conditions // Chemical Physics Letters. — 2006. — Т. 421, № 1. — С. 138—141. — DOI: [10.1016/j.cplett.2006.01.087](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.01.087).
62. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Теоретическая физика. Том 1. Механика. — ФИЗМАТЛИТ, 2004.
63. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Теоретическая физика. Том 5. Статистическая физика: Часть 1. — ФИЗМАТЛИТ, 2002.
64. *Thompson A. P., Plimpton S. J., Mattson W.* General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions // The Journal of chemical physics. — 2009. — Т. 131, № 15.

65. *Liberman D. A.* Self-consistent field model for condensed matter // *Phys. Rev. B*. — 1979. — T. 20, вып. 12. — C. 4981—4989. — DOI: [10.1103/PhysRevB.20.4981](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4981).
66. RESEOS – A model of thermodynamic and optical properties of hot and warm dense matter / A. Ovechkin, P. Loboda, V. Novikov, A. Grushin, A. Solomyannaya // *High Energy Density Physics*. — 2014. — T. 13. — C. 20—33. — ISSN 1574-1818. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hedp.2014.09.001>.
67. *Debye P., E. H.* Zur Theorie der Elektrolyte // *Physikalische Zeitschrift*. — 1923. — T. 9. — C. 185—206.
68. *Gould H., Tobochnik J.* *Thermal and Statistical Physics*. — Princeton, NJ, USA : Princeton University Press, 2010. — C. 552. — ISBN 978-0691137445.
69. *LIE T. J., ICHIKAWA Y. H.* Thermodynamic Properties of an Electron Plasma // *Rev. Mod. Phys.* — 1966. — T. 38, вып. 4. — C. 680—689. — DOI: [10.1103/RevModPhys.38.680](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.38.680).
70. *Cohen E. G. D., Murphy T. J.* New Results in the Theory of the Classical Electron Gas // *The Physics of Fluids*. — 1969. — T. 12, № 7. — C. 1404—1411. — ISSN 0031-9171. — DOI: [10.1063/1.1692681](https://doi.org/10.1063/1.1692681).
71. *Ortner J.* Equation of states for classical Coulomb systems: Use of the Hubbard-Schofield approach // *Phys. Rev. E*. — 1999. — T. 59, вып. 6. — C. 6312—6327. — DOI: [10.1103/PhysRevE.59.6312](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.59.6312).
72. *Caillol J.-M., Gilles D.* An accurate equation of state for the one-component plasma in the low coupling regime // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2010. — T. 43, № 10. — C. 105501. — DOI: [10.1088/1751-8113/43/10/105501](https://doi.org/10.1088/1751-8113/43/10/105501).
73. *Dyson F. J., Lenard A.* Stability of Matter. I // *Journal of Mathematical Physics*. — 1967. — T. 8, № 3. — C. 423—434.
74. *Lenard A., Dyson F. J.* Stability of Matter. II // *Journal of Mathematical Physics*. — 1968. — T. 9, № 5. — C. 698—711. — ISSN 0022-2488. — DOI: [10.1063/1.1664631](https://doi.org/10.1063/1.1664631).
75. *Lieb E. H., Thirring W. E.* Bound for the Kinetic Energy of Fermions Which Proves the Stability of Matter // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — T. 35, вып. 11. — C. 687—689. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.35.687](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.687).
76. *Dyson F. J.* Ground-State Energy of a Finite System of Charged Particles // *Journal of Mathematical Physics*. — 1967. — T. 8, № 8. — C. 1538—1545. — ISSN 0022-2488. — DOI: [10.1063/1.1705389](https://doi.org/10.1063/1.1705389).

77. *Hansen J. P., McDonald I. R.* Microscopic Simulation of a Hydrogen Plasma // Phys. Rev. Lett. — 1978. — Т. 41, вып. 20. — С. 1379—1382. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.41.1379](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.1379).

78. *Hansen J. P., McDonald I. R.* Microscopic simulation of a strongly coupled hydrogen plasma // Phys. Rev. A. — 1981. — Т. 23, вып. 4. — С. 2041—2059. — DOI: [10.1103/PhysRevA.23.2041](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.2041).

79. *Angel M., Montgomery H.* H₂⁺ embedded in a Debye plasma: Electronic and vibrational properties // Physics Letters A. — 2011. — Т. 375, № 17. — С. 1812—1816. — ISSN 0375-9601. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.03.034>.

80. *Deutsch C.* Nodal expansion in a real matter plasma // Physics Letters A. — 1977. — Т. 60, № 4. — С. 317—318. — ISSN 0375-9601. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(77\)90111-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(77)90111-6).

81. *Minoo H., Gombert M. M., Deutsch C.* Temperature-dependent Coulomb interactions in hydrogenic systems // Phys. Rev. A. — 1981. — Февр. — Т. 23, вып. 2. — С. 924—943. — DOI: [10.1103/PhysRevA.23.924](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.924).

82. *Tiwari S. K., Shaffer N. R., Baalrud S. D.* Thermodynamic state variables in quasiequilibrium ultracold neutral plasma // Phys. Rev. E. — 2017. — Т. 95, вып. 4. — С. 043204. — DOI: [10.1103/PhysRevE.95.043204](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.043204).

83. Зеленер Б. В. Об уравнении состояния неидеальной плазмы // ТВТ. — 1977. — Т. 15, № 4. — С. 893—896. — <http://mi.mathnet.ru/tvt7171>.

84. Zelener B. V., Zelener B. B., Butlitsky M. A. Triple point of “shelf Coulomb” plasma model calculated using hybrid Gibbs ensemble technique // Journal of Physics: Conference Series. — 2016. — Т. 774, № 1. — С. 012158. — DOI: [10.1088/1742-6596/774/1/012158](https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012158).

85. Norman G. E., Valuev A. A. Electrical conductivity of nonideal plasma // Plasma Physics. — 1979. — Т. 21, № 6. — С. 531. — DOI: [10.1088/0032-1028/21/6/002](https://doi.org/10.1088/0032-1028/21/6/002).

86. Kuzmin S. G., O’Neil T. M. Numerical simulation of ultracold plasmas // Physics of Plasmas. — 2002. — Т. 9, № 9. — С. 3743—3751. — DOI: [10.1063/1.1497166](https://doi.org/10.1063/1.1497166).

87. Maiorov S. A., Tkachev A. N., Yakovlenko S. I. Investigation of the fundamental properties of a Coulombian plasma by the method of many-particle dynamics // Soviet Physics Journal. — 1991. — Т. 34, № 11. — С. 951—976. — ISSN 1573-9228. — DOI: [10.1007/BF00895472](https://doi.org/10.1007/BF00895472).

88. Maiorov S. A., Tkachev A. N., Yakovlenko S. I. Metastable state of supercooled plasma // Physica Scripta. — 1995. — Т. 51, № 4. — С. 498. — DOI: [10.1088/0031-8949/51/4/012](https://doi.org/10.1088/0031-8949/51/4/012).

89. Thermodynamic Properties Of Partially Ionized Hydrogen Plasma / M. Gabdullin, T. Ramazanov, T. Ismagambetova, A. Karimova // CBU International Conference Proceedings. T. 4. — 2016. — C. 826—831. — DOI: [10.12955/cbup.v4.860](https://doi.org/10.12955/cbup.v4.860).
90. Two-particle density matrix and the electron-proton interaction pseudopotential at ultralow temperatures / M. A. Butlitsky, B. B. Zelener, B. V. Zelener, E. A. Manykin // Computational Mathematics and Mathematical Physics. — 2008. — T. 48, № 1. — C. 147—151. — ISSN 1555-6662. — DOI: [10.1134/S0965542508010119](https://doi.org/10.1134/S0965542508010119).
91. Thermodynamics and correlation functions of an ultracold nonideal Rydberg plasma / M. Bonitz, B. B. Zelener, B. V. Zelener, E. A. Manykin, V. S. Filinov, V. E. Fortov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2004. — T. 98, № 4. — C. 719—727. — ISSN 1090-6509. — DOI: [10.1134/1.1757672](https://doi.org/10.1134/1.1757672).
92. *Kelbg G.* Theorie des Quanten-Plasmas // Annalen der Physik. — 1963. — T. 467, № 3/4. — C. 219—224. — DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19634670308>.
93. Günter Kelbg, the Kelbg potential and its impact on quantum plasma theory / M. Bonitz, W. Ebeling, A. Filinov, W. Kraeft, R. Redmer, G. Röpke // Contributions to Plasma Physics. — 2023. — T. 63, № 3/4. — e202300029. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.202300029>.
94. Quasiclassical Theory and Molecular Dynamics of Two-Component Nonideal Plasmas / W. Ebeling, G. E. Norman, A. A. Valuev, I. A. Valuev // Contributions to Plasma Physics. — 1999. — T. 39, № 1/2. — C. 61—64. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.2150390115>.
95. *Lavrinenko Y. S., Morozov I. V., Valuev I. A.* Thermodynamic properties of the nonideal hydrogen plasmas: Comparison of different simulation techniques // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — T. 946, № 1. — C. 012097. — DOI: [10.1088/1742-6596/946/1/012097](https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012097).
96. Path Integral Simulations of the Thermodynamic Properties of Quantum Dense Plasma / V. Filinov, M. Bonitz, D. Kremp, W.-D. Kraeft, W. Ebeling, P. Levashov, V. Fortov // Contributions to Plasma Physics. — 2001. — T. 41, № 2/3. — C. 135—138. — DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3986\(200103\)41:2/3<135::AID-CTPP135>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3986(200103)41:2/3<135::AID-CTPP135>3.0.CO;2-C).
97. *Deutsch C., Gombert M., Minoo H.* Classical modelization of symmetry effects in the dense high-temperature electron gas // Physics Letters A. — 1978. — T. 66, № 5. — C. 381—382. — ISSN 0375-9601. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(78\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0375-9601(78)90066-X).

98. Molecular dynamics simulations and generalized Lenard-Balescu calculations of electron-ion temperature equilibration in plasmas / L. X. Benedict, M. P. Surh, J. I. Castor, S. A. Khairallah, H. D. Whitley, D. F. Richards, J. N. Glosli, M. S. Murillo, C. R. Scullard, P. E. Grabowski, D. Michta, F. R. Graziani // *Phys. Rev. E*. — 2012. — Т. 86, вып. 4. — С. 046406. — DOI: [10.1103/PhysRevE.86.046406](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.046406).

99. *Kurilenkov Y. K., Valuev A. A. The Electrical Conductivity of Plasma in Wide Range of Charge Densities* // Beiträge aus der Plasmaphysik. — 1984. — Т. 24, № 3. — С. 161—171. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.19840240304>.

100. *Khomkin A. L., Shumikhin A. S. Plasma Frequency, Parabolic Trajectories, and Conductivity of Nonideal Fully Ionized Plasma* // High Temperature. — 2020. — Т. 58, № 3. — С. 305—308. — ISSN 1608-3156. — DOI: [10.1134/S0018151X20030098](https://doi.org/10.1134/S0018151X20030098).

101. Self-diffusion and conductivity in an ultracold strongly coupled plasma: Calculation by the method of molecular dynamics / B. B. Zelener, B. V. Zelener, E. A. Manykin, S. Y. Bronin, A. A. Bobrov, D. R. Khikhlukha // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Т. 946, № 1. — С. 012126. — DOI: [10.1088/1742-6596/946/1/012126](https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012126).

102. Molecular dynamics simulations of optical conductivity of dense plasmas / I. Morozov, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, G. Zwicknagel // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Т. 71, вып. 6. — С. 066408. — DOI: [10.1103/PhysRevE.71.066408](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.066408).

103. *Dumin Y. V., Lukashenko A. T. Electron temperature relaxation in the clusterized ultracold plasmas* // Physics of Plasmas. — 2022. — Т. 29, № 11. — С. 113506. — DOI: [10.1063/5.0093840](https://doi.org/10.1063/5.0093840).

104. *Barker A. A. Monte Carlo Calculations of the Radial Distribution Functions for a Proton–Electron Plasma* // Australian Journal of Physics. — 1965. — Т. 18, № 2. — С. 119—134. — DOI: [10.1071/PH650119](https://doi.org/10.1071/PH650119).

105. *Barker A. A. Monte Carlo Study of a Hydrogenous Plasma near the Ionization Temperature* // *Phys. Rev.* — 1968. — Т. 171, вып. 1. — С. 186—188. — DOI: [10.1103/PhysRev.171.186](https://doi.org/10.1103/PhysRev.171.186).

106. Зеленер Б. В., Норман Г. Э., Филинов В. С. К статистической теории неидеальной плазмы // Теплофизика высоких температур. — 1972. — Т. 10, № 6. — С. 1160—1170.

107. Валуев А. А., Норман Г. Э., Филинов В. С. Псевдопотенциальная модель неидеальной много-кратно ионизованной плазмы и ее исследование методом Монте-Карло // ТВТ. — 1974. — Т. 12, № 5. — С. 931—939. — <http://mi.mathnet.ru/tvt7436>.

108. *Hansen J. P., Viot P.* Two-body correlations and pair formation in the two-dimensional Coulomb gas // *Journal of Statistical Physics*. — 1985. — Т. 38, № 5. — С. 823—850. — ISSN 1572-9613. — DOI: [10.1007/BF01010417](https://doi.org/10.1007/BF01010417).
109. *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* — 1965. — Т. 140, 4A. — A1133—A1138. — DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
110. *Redmer R., Röpke G.* Progress in the Theory of Dense Strongly Coupled Plasmas // *Contributions to Plasma Physics*. — 2010. — Т. 50, № 10. — С. 970—985. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.201000079>.
111. *Martin R. M.* *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. — Cambridge University Press, 2004.
112. *Holst B., Redmer R., Desjarlais M. P.* Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Т. 77, вып. 18. — С. 184201. — DOI: [10.1103/PhysRevB.77.184201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184201).
113. Toward first principles-based simulations of dense hydrogen / M. Bonitz [и др.] // *Physics of Plasmas*. — 2024. — Т. 31, № 11. — С. 110501. — ISSN 1070-664X. — DOI: [10.1063/5.0219405](https://doi.org/10.1063/5.0219405).
114. Molecular Dynamic Simulations of Strongly Coupled Plasmas / G. Zwicknagel, D. Klakow, P.-G. Reinhard, C. Toepffer // *Contributions to Plasma Physics*. — 1993. — Т. 33, № 5/6. — С. 395—398. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.2150330510>.
115. *Lavrinenko Y. S., Morozov I. V., Valuev I. A.* Wave packet molecular dynamics—density functional theory method for non-ideal plasma and warm dense matter simulations // *Contributions to Plasma Physics*. — 2019. — Т. 59, № 4/5. — e201800179. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.201800179>.
116. Equilibrium properties of warm dense deuterium calculated by the wave packet molecular dynamics and density functional theory method / Y. Lavrinenko, P. R. Levashov, D. V. Minakov, I. V. Morozov, I. A. Valuev // *Phys. Rev. E*. — 2021. — Т. 104, вып. 4. — С. 045304. — DOI: [10.1103/PhysRevE.104.045304](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.045304).
117. Thermodynamics of hot dense H-plasmas: path integral Monte Carlo simulations and analytical approximations / V. S. Filinov, M. Bonitz, W. Ebeling, V. E. Fortov // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. — 2001. — Т. 43, № 6. — С. 743. — DOI: [10.1088/0741-3335/43/6/301](https://doi.org/10.1088/0741-3335/43/6/301).

118. *Militzer B., Ceperley D. M.* Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma // *Phys. Rev. E.* — 2001. — Т. 63, вып. 6. — С. 066404. — DOI: [10.1103/PhysRevE.63.066404](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.066404).

119. Monte Carlo results for the hydrogen Hugoniot / V. Bezkrovniy, V. S. Filinov, D. Kremp, M. Bonitz, M. Schlanges, W. D. Kraeft, P. R. Levashov, V. E. Fortov // *Phys. Rev. E.* — 2004. — Т. 70, вып. 5. — С. 057401. — DOI: [10.1103/PhysRevE.70.057401](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.057401).

120. *Filinov V. S., Syrovatka R. A., Levashov P. R.* Exchange-correlation bound states of the triplet soft-sphere fermions by path-integral Monte Carlo simulations // *Phys. Rev. E.* — 2023. — Т. 108, вып. 2. — С. 024136. — DOI: [10.1103/PhysRevE.108.024136](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.108.024136).

121. Ab initio density response and local field factor of warm dense hydrogen / T. Dornheim, S. Schwalbe, P. Tolias, M. P. Böhme, Z. A. Moldabekov, J. Vorberger // *Matter and Radiation at Extremes.* — 2024. — Т. 9, № 5. — С. 057401. — ISSN 2468-2047. — DOI: [10.1063/5.0211407](https://doi.org/10.1063/5.0211407).

122. Complex paths around the sign problem / A. Alexandru, G. ç. Ba şar, P. F. Bedaque, N. C. Warrington // *Rev. Mod. Phys.* — 2022. — Т. 94, вып. 1. — С. 015006. — DOI: [10.1103/RevModPhys.94.015006](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.94.015006).

123. *Filinov V. S., Levashov P. R., Larkin A. S.* The density–temperature range of exchange–correlation exciton existence by the fermionic path integral Monte Carlo method // *Physics of Plasmas.* — 2022. — Т. 29, № 5. — С. 052106. — DOI: [10.1063/5.0089836](https://doi.org/10.1063/5.0089836).

124. *Larkin A. S., Filinov V. S., Levashov P. R.* Single-momentum path integral Monte Carlo simulations of uniform electron gas in warm dense matter regime // *Physics of Plasmas.* — 2021. — Т. 28, № 12. — С. 122712. — DOI: [10.1063/5.0072354](https://doi.org/10.1063/5.0072354).

125. *Dornheim T., Groth S., Bonitz M.* The uniform electron gas at warm dense matter conditions // *Physics Reports.* — 2018. — Т. 744. — С. 1—86. — ISSN 0370-1573. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2018.04.001>.

126. *Ceperley D. M.* Fermion nodes // *Journal of Statistical Physics.* — 1991. — Т. 63, № 5. — С. 1237—1267. — ISSN 1572-9613. — DOI: [10.1007/BF01030009](https://doi.org/10.1007/BF01030009).

127. *Moutenet A., Wu W., Ferrero M.* Determinant Monte Carlo algorithms for dynamical quantities in fermionic systems // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Т. 97, вып. 8. — С. 085117. — DOI: [10.1103/PhysRevB.97.085117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085117).

128. *Xiong Y., Xiong H.* On the thermodynamic properties of fictitious identical particles and the application to fermion sign problem // The Journal of Chemical Physics. — 2022. — Т. 157, № 9. — С. 094112. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/5.0106067](https://doi.org/10.1063/5.0106067).

129. Attenuating the fermion sign problem in path integral Monte Carlo simulations using the Bogoliubov inequality and thermodynamic integration / T. Dornheim, M. Invernizzi, J. Vorberger, B. Hirshberg // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — Т. 153, № 23. — С. 234104. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/5.0030760](https://doi.org/10.1063/5.0030760).

130. *Banerjee D., Huffman E.* Quantum Monte Carlo for gauge fields and matter without the fermion determinant // Phys. Rev. D. — 2024. — Т. 109, вып. 3. — С. L031506. — DOI: [10.1103/PhysRevD.109.L031506](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.109.L031506).

131. *Демьянов Г. С., Левашов П. Р.* Замена переменных В.С. Филинова для моделирования идеального больцмановского и ферми-газа с интегралами по траекториям // Вестник ОИВТ. — 2024. — Т. 16. — С. 22—31. — DOI: [10.33849/2024404](https://doi.org/10.33849/2024404).

132. Theory of interparticle correlations in dense, high-temperature plasmas. I. General formalism / S. Ichimaru, S. Mitake, S. Tanaka, X.-Z. Yan // Phys. Rev. A. — 1985. — Т. 32, вып. 3. — С. 1768—1774. — DOI: [10.1103/PhysRevA.32.1768](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.1768).

133. Interaction potentials and thermodynamic properties of two component semiclassical plasma / T. S. Ramazanov, Z. A. Moldabekov, M. T. Gabdullin, T. N. Ismagambetova // Physics of Plasmas. — 2014. — Т. 21, № 1. — С. 012706. — DOI: [10.1063/1.4862549](https://doi.org/10.1063/1.4862549).

134. *Tanaka S., Ichimaru S.* Parametrized equation of state for dense hydrogenic plasmas // Phys. Rev. A. — 1985. — Т. 32, вып. 6. — С. 3756—3757. — DOI: [10.1103/PhysRevA.32.3756](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.3756).

135. *Ichimaru S., Iyetomi H., Tanaka S.* Statistical physics of dense plasmas: Thermodynamics, transport coefficients and dynamic correlations // Physics Reports. — 1987. — Т. 149, № 2. — С. 91—205. — ISSN 0370-1573. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(87\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0370-1573(87)90125-6).

136. *Chabrier G., Potekhin A. Y.* Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas // Phys. Rev. E. — 1998. — Т. 58, вып. 4. — С. 4941—4949. — DOI: [10.1103/PhysRevE.58.4941](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.4941).

137. *Potekhin A. Y., Chabrier G.* Equation of state of fully ionized electron-ion plasmas. II. Extension to relativistic densities and to the solid phase // Phys. Rev. E. — 2000. — Т. 62, вып. 6. — С. 8554—8563. — DOI: [10.1103/PhysRevE.62.8554](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.8554).

138. *Potekhin A. Y., Chabrier G., Rogers F. J.* Equation of state of classical Coulomb plasma mixtures // Phys. Rev. E. — 2009. — Т. 79, вып. 1. — С. 016411. — DOI: [10.1103/PhysRevE.79.016411](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.016411).

139. Addendum to “Equation of state of classical Coulomb plasma mixtures” / A. Y. Potekhin, G. Chabrier, A. I. Chugunov, H. E. DeWitt, F. J. Rogers // *Phys. Rev. E*. — 2009. — Т. 80, вып. 4. — С. 047401. — DOI: [10.1103/PhysRevE.80.047401](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.047401).

140. *Baiko D. A., Chugunov A. I.* Ab initio thermodynamics of one-component plasma for astrophysics of white dwarfs and neutron stars // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. — 2021. — Дек. — Т. 510, № 2. — С. 2628—2643. — ISSN 0035-8711. — DOI: [10.1093/mnras/stab3613](https://doi.org/10.1093/mnras/stab3613).

141. *Morozov I. V.* Molecular dynamics simulations of the conductivity of a nonideal plasmas with respect to quasi-classical bound states (*in Russian*) // *Physics of Extreme States of Matter*. — 2006. — С. 219—222.

142. *Larkin A. V., Norman G. E.* Pair fluctuations in nonideal plasma and their restriction at the ionization threshold // *High Temperature*. — 2008. — Т. 46, № 2. — С. 148—161. — ISSN 1608-3156. — DOI: [10.1134/s10740-008-2002-1](https://doi.org/10.1134/s10740-008-2002-1).

143. *Ebeling W., Kraeft W., Kremp D.* Theory of bound states and ionization equilibrium in plasmas and solids. — Akademie-Verlag, 1976.

144. *Larkin A. V., Norman G. E.* Crossover from bound to free states in plasmas // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2009. — Т. 42, № 21. — С. 214032. — DOI: [10.1088/1751-8113/42/21/214032](https://doi.org/10.1088/1751-8113/42/21/214032).

145. *Starostin A. N., Roerich V. C.* Equation of state of weakly nonideal plasmas and electroneutrality condition // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 2006. — Т. 39, № 17. — С. 4431. — DOI: [10.1088/0305-4470/39/17/S18](https://doi.org/10.1088/0305-4470/39/17/S18).

146. The influence of electron degeneracy on the contribution of bound states to the non-ideal hydrogen plasma EOS / A. N. Starostin, V. C. Roerich, V. K. Gryaznov, V. E. Fortov, I. L. Iosilevskiy // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2009. — Т. 42, № 21. — С. 214009. — DOI: [10.1088/1751-8113/42/21/214009](https://doi.org/10.1088/1751-8113/42/21/214009).

147. *Eastwood J. W., Hockney R. W.* Shaping the force law in two-dimensional particle-mesh models // *Journal of Computational Physics*. — 1974. — Т. 16, № 4. — С. 342—359.

148. *Greengard L., Rokhlin V.* A fast algorithm for particle simulations // *Journal of computational physics*. — 1987. — Т. 73, № 2. — С. 325—348.

149. A smooth particle mesh Ewald method / U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Т. 103, № 19. — С. 8577—8593. — DOI: [10.1063/1.470117](https://doi.org/10.1063/1.470117).

150. *Lavrinenko Y. S., Morozov I., Valuev I. A.* Reflecting Boundary Conditions for Classical and Quantum Molecular Dynamics Simulations of Nonideal Plasmas // Contributions to Plasma Physics. — 2016. — Т. 56, № 5. — С. 448—458. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.201500139>.

151. *Storer R. G.* Path-Integral Calculation of the Quantum-Statistical Density Matrix for Attractive Coulomb Forces // Journal of Mathematical Physics. — 1968. — Т. 9, № 6. — С. 964—970. — DOI: [10.1063/1.1664666](https://doi.org/10.1063/1.1664666).

152. *Militzer B.* Computation of the high temperature Coulomb density matrix in periodic boundary conditions // Computer Physics Communications. — 2016. — Т. 204. — С. 88—96. — ISSN 0010-4655. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.011>.

153. *Larkin A., Filinov V., Levashov P.* Momentum Distribution Functions and Pair Correlation Functions of Unpolarized Uniform Electron Gas in Warm Dense Matter Regime // Mathematics. — 2022. — Т. 10, № 13. — С. 2270. — DOI: [10.3390/math10132270](https://doi.org/10.3390/math10132270).

154. Ab initio path integral Monte Carlo simulations of hydrogen snapshots at warm dense matter conditions / M. Böhme, Z. A. Moldabekov, J. Vorberger, T. Dornheim // Phys. Rev. E. — 2023. — Т. 107, вып. 1. — С. 015206. — DOI: [10.1103/PhysRevE.107.015206](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.107.015206).

155. *Lucco Castello F., Tolias P.* Bridge functions of classical one-component plasmas // Phys. Rev. E. — 2022. — Т. 105, вып. 1. — С. 015208. — DOI: [10.1103/PhysRevE.105.015208](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.015208).

156. Creation of an Ultracold Neutral Plasma / T. C. Killian, S. Kulin, S. D. Bergeson, L. A. Orozco, C. Orzel, S. L. Rolston // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Т. 83, вып. 23. — С. 4776—4779. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.83.4776](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4776).

157. Plasma Oscillations and Expansion of an Ultracold Neutral Plasma / S. Kulin, T. C. Killian, S. D. Bergeson, S. L. Rolston // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Т. 85, вып. 2. — С. 318—321. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.85.318](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.318).

158. *Guo L., Lu R. H., Han S. S.* Molecular dynamics simulation of disorder-induced heating in ultracold neutral plasma // Phys. Rev. E. — 2010. — Т. 81, вып. 4. — С. 046406. — DOI: [10.1103/PhysRevE.81.046406](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.046406).

159. *Dornheim T.* Fermion sign problem in path integral Monte Carlo simulations: Quantum dots, ultracold atoms, and warm dense matter // Phys. Rev. E. — 2019. — Т. 100, вып. 2. — С. 023307. — DOI: [10.1103/PhysRevE.100.023307](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.023307).

160. *Фейнман Р.* Статистическая механика: Курс лекций. — Москва : Мир, 1975. — С. 408. — Пер. с английского.

161. *Trotter H. F.* On the Product of Semi-Groups of Operators // Proceedings of the American Mathematical Society. — 1959. — Т. 10, № 4. — С. 545—551. — DOI: [10.2307/2033649](https://doi.org/10.2307/2033649). — Full publication date: Aug., 1959.
162. *Демьянов Г. С., Левашов П. Р.* Систематический вывод функционала и псевдопотенциала Кельбга // Вестник ОИВТ. — 2022. — Т. 7, № 1. — С. 30—39. — DOI: [10.33849/2022106](https://doi.org/10.33849/2022106).
163. *Ebeling W., Hoffmann H. J., Kelbg G.* Quantenstatistik des Hochtemperatur-Plasmas im thermodynamischen Gleichgewicht // Beiträge aus der Plasmaphysik. — 1967. — Т. 7, № 3. — С. 233—248. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.19670070307>.
164. Efficient molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for path integrals / M. E. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, M. L. Klein // The Journal of Chemical Physics. — 1993. — Т. 99, № 4. — С. 2796—2808. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.465188](https://doi.org/10.1063/1.465188).
165. *Tuckerman M. E.* Statistical mechanics: theory and molecular simulation. — Oxford university press, 2023.
166. Temperature-dependent quantum pair potentials and their application to dense partially ionized hydrogen plasmas / A. V. Filinov, V. O. Golubnychiy, M. Bonitz, W. Ebeling, J. W. Dufty // Phys. Rev. E. — 2004. — Т. 70, вып. 4. — С. 046411. — DOI: [10.1103/PhysRevE.70.046411](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.046411).
167. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: Нерелятивистская теория. Т. 3. — Москва : Наука, 1989. — (Теоретическая физика).
168. The method of effective potentials in the quantum-statistical theory of plasmas / W. Ebeling, A. Filinov, M. Bonitz, V. Filinov, T. Pohl // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 2006. — Т. 39, № 17. — С. 4309. — DOI: [10.1088/0305-4470/39/17/S01](https://doi.org/10.1088/0305-4470/39/17/S01).
169. *Golubnychiy V.* Molecular Dynamics simulations of strongly correlated mesoscopic and macroscopic Coulomb systems : Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät / Golubnychiy Volodymyr. — Kiel, Germany : Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2004.
170. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S. J. Plimpton // Comp. Phys. Comm. — 2022. — Т. 271. — С. 108171. — DOI: [10.1016/j.cpc.2021.108171](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171).

171. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller // The Journal of Chemical Physics. — 1953. — Т. 21, № 6. — С. 1087—1092. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.1699114](https://doi.org/10.1063/1.1699114).
172. Hastings W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications // Biometrika. — 1970. — Т. 57, № 1. — С. 97—109. — ISSN 0006-3444. — DOI: [10.1093/biomet/57.1.97](https://doi.org/10.1093/biomet/57.1.97).
173. Sadus R. J. Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Orientation. — Amsterdam : Elsevier, 2002.
174. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // The Journal of Chemical Physics. — 1984. — Т. 81, № 1. — С. 511—519. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334).
175. Verlet L. Computer "Experiments"on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // Phys. Rev. — 1967. — Т. 159, вып. 1. — С. 98—103. — DOI: [10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98).
176. Hairer E., Lubich C., Wanner G. Geometric numerical integration illustrated by the Störmer–Verlet method // Acta Numerica. — 2003. — Т. 12. — С. 399—450. — DOI: [10.1017/S0962492902000144](https://doi.org/10.1017/S0962492902000144).
177. Gould H., Tobochnik J. An introduction to computer simulation methods : applications to physical systems / Harvey Gould, Jan Tobochnik. — 2nd ed. — Reading, Mass. : Addison-Wesley, 1996. — ISBN 0201506041.
178. Caillol J. M. Thermodynamic limit of the excess internal energy of the fluid phase of a one-component plasma: A Monte Carlo study // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Т. 111, № 14. — С. 6538—6547. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.479965](https://doi.org/10.1063/1.479965).
179. Slattery W. L., Doolen G. D., DeWitt H. E. Improved equation of state for the classical one-component plasma // Phys. Rev. A. — 1980. — Т. 21, вып. 6. — С. 2087—2095. — DOI: [10.1103/PhysRevA.21.2087](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.21.2087).
180. Slattery W. L., Doolen G. D., DeWitt H. E. N dependence in the classical one-component plasma Monte Carlo calculations // Phys. Rev. A. — 1982. — Т. 26, вып. 4. — С. 2255—2258. — DOI: [10.1103/PhysRevA.26.2255](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2255).
181. Ogata S., Ichimaru S. Critical examination of N dependence in the Monte Carlo calculations for a classical one-component plasma // Phys. Rev. A. — 1987. — Т. 36, вып. 11. — С. 5451—5454. — DOI: [10.1103/PhysRevA.36.5451](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.36.5451).

182. *Caillol J.* Exact results for a two-dimensional one-component plasma on a sphere // Journal de Physique Lettres. — 1981. — Т. 42, № 12. — С. 245—247. — DOI: [10.1051/jphyslet:019810042012024500](https://doi.org/10.1051/jphyslet:019810042012024500).

183. A Monte Carlo study of the classical two-dimensional one-component plasma / J. M. Caillol, D. Levesque, J. J. Weis, J. P. Hansen // Journal of Statistical Physics. — 1982. — Т. 28, № 2. — С. 325—349. — ISSN 1572-9613. — DOI: [10.1007/BF01012609](https://doi.org/10.1007/BF01012609).

184. *Caillol J.-M.* A symplectic integrator for molecular dynamics on a hypersphere // Condensed Matter Physics. — 2020. — Т. 23, № 2. — С. 23603. — DOI: [10.5488/cmp.23.23603](https://doi.org/10.5488/cmp.23.23603).

185. *Scheiner B., Baalrud S. D.* Testing thermal conductivity models with equilibrium molecular dynamics simulations of the one-component plasma // Phys. Rev. E. — 2019. — Т. 100, вып. 4. — С. 043206. — DOI: [10.1103/PhysRevE.100.043206](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.043206).

186. The Dynamical Structure Function of the One-Component Plasma Revisited / I. Korolov, G. J. Kalman, L. Silvestri, Z. Donkó // Contributions to Plasma Physics. — 2015. — Т. 55, № 5. — С. 421—427. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.201400098>.

187. *Ott T., Bonitz M.* Diffusion in a Strongly Coupled Magnetized Plasma // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Т. 107, вып. 13. — С. 135003. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.135003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.135003).

188. *Dubey G. S., Gumbs G., Fessatidis V.* Dynamical properties of magnetized two-dimensional one-component plasma // Physics Letters A. — 2018. — Т. 382, № 20. — С. 1374—1377. — ISSN 0375-9601. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.03.032>.

189. *Kähler H., Bonitz M.* Dynamic structure factor of the magnetized one-component plasma: Crossover from weak to strong coupling // Phys. Rev. Research. — 2022. — Т. 4, вып. 1. — С. 013197. — DOI: [10.1103/PhysRevResearch.4.013197](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.4.013197).

190. *Hansen J. P., Pollock E. L., McDonald I. R.* Velocity Autocorrelation Function and Dynamical Structure Factor of the Classical One-Component Plasma // Phys. Rev. Lett. — 1974. — Т. 32, вып. 6. — С. 277—280. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.32.277](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.32.277).

191. *Hansen J. .-, McDonald I. R., Pollock E. L.* Statistical mechanics of dense ionized matter. III. Dynamical properties of the classical one-component plasma // Phys. Rev. A. — 1975. — Т. 11, вып. 3. — С. 1025—1039. — DOI: [10.1103/PhysRevA.11.1025](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.11.1025).

192. *Bernu B., Vieillefosse P.* Transport coefficients of the classical one-component plasma // Phys. Rev. A. — 1978. — Т. 18, вып. 5. — С. 2345—2355. — DOI: [10.1103/PhysRevA.18.2345](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.18.2345).

193. *Farouki R. T., Hamaguchi S.* Thermal energy of the crystalline one-component plasma from dynamical simulations // *Phys. Rev. E*. — 1993. — Т. 47, вып. 6. — С. 4330—4336. — DOI: [10.1103/PhysRevE.47.4330](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.4330).
194. Particle simulation of Lyapunov exponents in one-component strongly coupled plasmas / Y. Ueshima, K. Nishihara, D. M. Barnett, T. Tajima, H. Furukawa // *Phys. Rev. E*. — 1997. — Т. 55, вып. 3. — С. 3439—3449. — DOI: [10.1103/PhysRevE.55.3439](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.3439).
195. *Salin G., Caillol J.-M.* Equilibrium molecular dynamics simulations of the transport coefficients of the Yukawa one component plasma // *Physics of Plasmas*. — 2003. — Т. 10, № 5. — С. 1220—1230. — DOI: [10.1063/1.1566749](https://doi.org/10.1063/1.1566749).
196. *Ott T., Löwen H., Bonitz M.* Dynamics of two-dimensional one-component and binary Yukawa systems in a magnetic field // *Phys. Rev. E*. — 2014. — Т. 89, вып. 1. — С. 013105.
197. *Farouki R. T., Hamaguchi S.* Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa systems near the one-component-plasma limit. II. Molecular dynamics simulations // *The Journal of Chemical Physics*. — 1994. — Т. 101, № 11. — С. 9885—9893. — DOI: [10.1063/1.467955](https://doi.org/10.1063/1.467955).
198. *Brilliantov N. V.* Accurate First-Principle Equation of State for the One-Component Plasma // *Contributions to Plasma Physics*. — 1998. — Т. 38, № 4. — С. 489—499. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.2150380403>.
199. *Ng K.-C.* Hypernetted chain solutions for the classical one-component plasma up to $\Gamma=7000$ // *The Journal of Chemical Physics*. — 1974. — Т. 61, № 7. — С. 2680—2689. — DOI: [10.1063/1.1682399](https://doi.org/10.1063/1.1682399).
200. One-component plasma structure factor in tabular form / F. J. Rogers, D. A. Young, H. E. DeWitt, M. Ross // *Phys. Rev. A*. — 1983. — Т. 28, вып. 5. — С. 2990—2992. — DOI: [10.1103/PhysRevA.28.2990](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.2990).
201. *Iyetomi H., Ogata S., Ichimaru S.* Bridge functions and improvement on the hypernetted-chain approximation for classical one-component plasmas // *Phys. Rev. A*. — 1992. — Т. 46, вып. 2. — С. 1051—1058. — DOI: [10.1103/PhysRevA.46.1051](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.46.1051).
202. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* VMD – Visual Molecular Dynamics // *Journal of Molecular Graphics*. — 1996. — Т. 14. — С. 33—38.
203. Finite-size effects and thermodynamic accuracy in many-particle systems / B. M. Reible, J. F. Hille, C. Hartmann, L. Delle Site // *Phys. Rev. Res.* — 2023. — Т. 5, вып. 2. — С. 023156. — DOI: [10.1103/PhysRevResearch.5.023156](https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.5.023156).

204. Finite-size effects in the static structure factor $S(k)$ and $S(0)$ for a two-dimensional Yukawa liquid / V. Zhuravlyov, J. Goree, P. Elvati, A. Violi // Phys. Rev. E. — 2023. — Т. 108, вып. 3. — С. 035211. — DOI: [10.1103/PhysRevE.108.035211](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.108.035211).

205. *Stringfellow G. S., DeWitt H. E., Slattery W. L.* Equation of state of the one-component plasma derived from precision Monte Carlo calculations // Phys. Rev. A. — 1990. — Т. 41, вып. 2. — С. 1105—1111. — DOI: [10.1103/PhysRevA.41.1105](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.41.1105).

206. *Stishov S. M.* Does the phase transition exist in the one-component plasma model? // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 1998. — Т. 67, № 1. — С. 90—94. — ISSN 1090-6487. — DOI: [10.1134/1.567633](https://doi.org/10.1134/1.567633).

207. *Daligault J.* Liquid-State Properties of a One-Component Plasma // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Т. 96, вып. 6. — С. 065003. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.065003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.065003).

208. Application of a spherically averaged pair potential in ab initio path integral Monte Carlo simulations of a warm dense electron gas / T. Dornheim, T. M. Chuna, H. M. Bellenbaum, Z. A. Moldabekov, P. Tolias, J. Vorberger // Phys. Rev. E. — 2025. — Сент. — Т. 112, вып. 3. — С. 035203. — DOI: [10.1103/1j9c-bh48](https://doi.org/10.1103/1j9c-bh48).

209. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* One-Component Plasma Equation of State Revisited via Angular-Averaged Ewald Potential. — 2025. — arXiv: [2509.02390 \[physics.plasm-ph\]](https://arxiv.org/abs/2509.02390).

210. *Морозов И. В.* Столкновительные и релаксационные процессы в неидеальной электрон-ионной плазме : дисс. ... д-ра физ.-мат. наук / Морозов Игорь Владимирович. — Москва : Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2022.

211. Classical molecular dynamics simulations of hydrogen plasmas and development of an analytical statistical model for computational validity assessment / M. A. Gigosos, D. González-Herrero, N. Lara, R. Florido, A. Calisti, S. Ferri, B. Talin // Phys. Rev. E. — 2018. — Т. 98, вып. 3. — С. 033307. — DOI: [10.1103/PhysRevE.98.033307](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.033307).

212. Ionization calculations using classical molecular dynamics / D. Plummer, P. Svensson, D. O. Gericke, P. Hollebon, S. M. Vinko, G. Gregori // Phys. Rev. E. — 2025. — Т. 111, вып. 1. — С. 015204. — DOI: [10.1103/PhysRevE.111.015204](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.111.015204).

213. *Barker A. A.* Effective Potentials between the Components of a Hydrogeneous Plasma // The Journal of Chemical Physics. — 1971. — Т. 55, № 4. — С. 1751—1759. — ISSN 0021-9606. — DOI: [10.1063/1.1676306](https://doi.org/10.1063/1.1676306).

214. *Filinov A. V., Bonitz M.* Equation of state of partially ionized hydrogen and deuterium plasma revisited // *Phys. Rev. E*. — 2023. — Т. 108, вып. 5. — С. 055212. — DOI: [10.1103/PhysRevE.108.055212](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.108.055212).
215. *Lavrinenko Y. S., Morozov I. V., Valuev I. A.* Electron-ion temperature relaxation in nonideal plasmas: High accuracy classical molecular dynamics simulations // *Contributions to Plasma Physics*. — 2024. — Т. 64, № 5. — e202300158. — DOI: <https://doi.org/10.1002/ctpp.202300158>.
216. *Demyanov G. S., Levashov P. R.* Stability of a Nondegenerate Two-Component Weakly Coupled Plasma. — 2023. — arXiv: [2309.15208 \[physics.plasm-ph\]](https://arxiv.org/abs/2309.15208).
217. *Demyanov G., Levashov P.* KelbgLIP: Program implementation of the high-temperature Kelbg density matrix for path integral and molecular dynamics simulations with long-range Coulomb interaction. — 2024. — DOI: [10.17632/P773JHDZ69.1](https://doi.org/10.17632/P773JHDZ69.1).
218. GNU Scientific Library Reference Manual (3rd Ed.) / M. Galassi [и др.]. — 2021.

Приложение А

Приложение: Описание программы KelbgLIP

Чтобы предотвратить слипание частиц разного заряда, вызванного расходимостью кулоновского потенциала на малых расстояниях, при расчете термодинамических свойств двухкомпонентных кулоновских систем используется формализм матрицы плотности. В случае потенциала Эвальда для прямого учета дальнодействующих взаимодействий кулоновского потенциала с периодическими граничными условиями необходимо решить уравнение Блоха на матрицу плотности. Однако из-за достаточно сложной формы потенциала Эвальда обычно используется только решение для кулоновского потенциала, то есть без учета всех дальнодействующих эффектов.

Усредненный по углам потенциал Эвальда может быть использован для решения уравнения Блоха с учетом дальнодействующих эффектов. При конечном радиусе взаимодействия простая аналитическая форма этого потенциала эффективно учитывает дальнодействующие эффекты оригинального потенциала Эвальда. Подход Кельбга [92], который получил решение для кулоновского потенциала в пределе высоких температур, используется для решения уравнения Блоха с УУПЭ. Далее, полученная матрица плотности Кельбга с учетом дальнодействия может быть использована в классическом моделировании с использованием диагональных матричных элементов, а также в квантовом моделировании с использованием метода Монте-Карло с интегралами по траекториям. Далее будет уделено внимание вычислениям с использованием недиагонального псевдопотенциала с учетом дальнодействия. Пакет Kelbg-matrix with Long Interactions Package (KelbgLIP) вычисляет действие, кинетическую энергию, потенциальную энергию, двухчастичную матрицу плотности Кельбга и диагональный псевдопотенциал Кельбга с учетом температурных эффектов на коротких расстояниях [166]. Эти процедуры особенно полезны для моделирования двухкомпонентных кулоновских систем, поскольку их легко интегрировать в другие коды Монте-Карло с интегралами по траекториям или коды молекулярной динамики, предназначенные для фермионов и бозонов. Программа опубликована в виде открытого исходного кода [217].

Для определения взаимодействия между ближайшими периодическими изображениями частиц используется правило БИ для расчета действия (2.68), кинетической (2.70) и потенциальной (2.71) энергии для конкретной конфигурации. В результате каждая бусина, $\mathbf{r}_{i,k}$, представляет собой отдельную «частицу». Чтобы траектория могла выходить за пределы основной ячейки, это правило также применяется к кинетической энергии. Если разность $|\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{i,k+1}|$ вычисляется напрямую (без использования правила БИ), действие (2.68) может значительно увеличиться в ходе моделирования. Другими словами, в этом случае все траектории заблокированы внутри основной

ячейки.

Далее будут представлены три подпрограммы пакета KelbgLIP. Диагональный псевдопотенциал Кельбга, необходимый для классического моделирования, такого как молекулярная динамика, рассчитывается первой подпрограммой (KelbgLIP_pp). Двухчастичная матрица плотности для двух частиц с зарядами q_1 и q_2 , массами m_1 и m_2 и температурой T может быть рассчитана второй подпрограммой (KelbgLIP_dm). Действие, кинетическая и потенциальная энергии водородной плазмы при заданной температуре T определяются третьей подпрограммой (KelbgLIP_action). В следующих разделах будут приведены примеры использования этих подпрограмм.

В коде используются атомные единицы; масса отнесена к массе электрона (m_e), энергия и температура к энергии Хартри (E_H), а длина к радиусу Бора (a_B). Тильда указывает на безразмерность величины, например, $\mathbf{r} = \tilde{\mathbf{r}}a_B$. Характерный размер волнового пакета частиц соответствует тепловой длине волны де Броиля: $\tilde{\lambda}_i = \lambda_i/a_B = \sqrt{\beta E_H/\tilde{m}_i}$.

А.1. Расчет диагонального псевдопотенциала Кельбга с учетом дальнодействия (Кельбг-УУЭ)

Далее будет показано, как использовать уравнение (2.42) для расчета диагонального псевдопотенциала Кельбга-УУЭ для двух частиц. Для выполнения этого вычисления необходимо определить безразмерную температуру $k_B T/E_H$, радиус взаимодействия r_m и массы взаимодействующих частиц m_i и m_j . Программа KelbgLIP_pp выполняет расчет псевдопотенциала.

Вот пример запуска программы:

```
./KelbgLIP_pp -t 0.25 -rm 5 -m1 1 -m2 1 -rmin 0 -rmax 10 -rstep 1
```

Массы частиц в этом примере равны массе электронов, а температура установлена равной 0.25 от энергии Хартри (то есть $T = 78944$ К). С шагом в a_B задана сетка расстояний от 0 до 10 радиусов Бора. Сначала код отображает информацию о входных параметрах. Вывод программы после первого раздела выглядит следующим образом:

```
Temperature T/E_H = 0.25
```

```
Reduced de Broglie wavelength lambda_ij/a_B = 2
```

```
Interaction radius r_m/lambda_ij = 2.5
```

r_ij/a_B	a_B*Phi	a_B^2* -grad*Phi	a_B*F	r_ij/lambda_ij	lambda_ij*Phi
0	0.602221	0.25	0.175064	0	1.20444
1	0.366129	0.213227	0.169552	0.5	0.732258
2	0.187363	0.142212	0.133211	1	0.374727
3	0.0796732	0.0763215	0.0789539	1.5	0.159346
4	0.0270111	0.0328964	0.0361642	2	0.0540221
5	0.00691109	0.0103448	0.0131356	2.5	0.0138222
6	0.00135991	0.00239711	0.00371218	3	0.00271982
7	0.000200375	0.000415642	0.000777058	3.5	0.000400751
8	2.11953e-05	5.13819e-05	0.000114548	4	4.23905e-05
9	1.55527e-06	4.36175e-06	1.14295e-05	4.5	3.11055e-06
10	7.70707e-08	2.47266e-07	7.50507e-07	5	1.54141e-07

Таблица содержит шесть столбцов. Первый столбец показывает сетку с расстоянием, измеренным в атомных единицах. Второй столбец показывает псевдопотенциал взаимодействия Кельбг-УУЭ также в атомных единицах, $a_B\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta)$. Следующий столбец представляет собой абсолютное значение градиента диагонального псевдопотенциала Кельбга-УУЭ, $|- \nabla_{\mathbf{r}_{ij}}\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta)|$, т.е. силу взаимодействия между частицами, используемую в МД моделировании. Четвертый столбец содержит функцию $\mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta)$ (см. уравнение (2.72) для расчета потенциальной энергии с помощью уравнения (2.75)). Последние два столбца показывают расстояние между частицами, r_{ij}/λ_{ij} , и Кельбг-УУЭ, $\lambda_{ij}\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}; r_m, \beta)$, выраженные в единицах приведенной тепловой длины волны де Броиля, обозначаемой как λ_{ij} .

Чтобы получить диагональный псевдопотенциал Кельбга-УУЭ, как на рис. 2.1, необходимо выполнить следующую команду:

```
./KelbgLIP_pp -t 1 -rm 5 -m1 1 -m2 1 -rmin 0 -rmax 10 -rstep 0.1
```

Программа также позволяет учитывать улучшение псевдопотенциала Кельбга (2.82) на малых расстояниях. Для этого необходимо запустить программу с ключом -i 1:

```
./KelbgLIP_pp -t 0.25 -rm 5 -rmin 0 -rmax 10 -rstep 1 -i 1
```

Программа создаст две аналогичные таблицы для электрон-протонного и электрон-электронного взаимодействия согласно уравнению (2.82). Для взаимодействия электронов с различной проекцией спина необходимо также добавить вклады, соответствующие уравнению (2.88).

A.2. Двухчастичная матрица плотности

Одна из основных задач программы KelbgLIP — вычисление парной матрицы плотности для двух частиц i и j с зарядами $q_a = z_a e$ и массами $m_a = \tilde{m}_a m_e$, $a = i, j$, при некоторой температуре T .

Этот расчет реализован в подпрограмме `KelbgLIP_dm`. Безразмерная матрица плотности $\tilde{\rho}$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho} &= a_B^6 \rho((\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), (\mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_j); r_m, \beta) \\ &= (2\pi\tilde{\lambda}_i\tilde{\lambda}_j)^{-3} \exp\left\{-\frac{(\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}'_i)^2}{2\tilde{\lambda}_i^2}\right\} \exp\left\{-\frac{(\tilde{\mathbf{r}}_j - \tilde{\mathbf{r}}'_j)^2}{2\tilde{\lambda}_j^2}\right\} \\ &\quad \times \exp\left\{\frac{3\beta E_H}{4\tilde{r}_m}(z_i^2 + z_j^2) - \beta E_H z_i z_j \times a_B \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)\right\}, \quad (\text{A.1})\end{aligned}$$

где безразмерный п/п Кельбга-УУЭ $a_B \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)$ выражается через безразмерные $\tilde{d}_{ij} = d_{ij}/a_B$ и $\tilde{r}_m = r_m/a_B$:

$$\begin{aligned}a_B \Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) &= \int_0^1 \frac{d\alpha}{\tilde{d}_{ij}(\alpha)} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\tilde{d}_{ij}(\alpha)/\tilde{\lambda}_{ij}(\beta)}{2\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \pi^{-1} I\left(\frac{\tilde{d}_{ij}(\alpha)}{\tilde{\lambda}_{ij}}, \frac{\tilde{r}_m}{\tilde{\lambda}_{ij}}, \alpha\right) \right], \quad \tilde{\lambda}_{ij}^2 = \frac{\beta E_H}{2}(\tilde{m}_i^{-1} + \tilde{m}_j^{-1}). \quad (\text{A.2})\end{aligned}$$

Интеграл по α в уравнении (A.2) вычисляется с помощью библиотеки `GSL` [218]. Из-за разницы $f_1(x_{ij}(\alpha)) - f_1(-x_{ij}(\alpha))$ и $f_2(x_{ij}(\alpha)) - f_2(-x_{ij}(\alpha))$ в уравнении (2.45) подынтегральная функция в (A.2) может меняться скачком (но непрерывно) в зависимости от параметра $\alpha \in (0, 1)$. Для получения правильного ответа с заданной точностью используется аддитивная схема интегрирования с особенностями (см. функцию `gsl_integration_qags` в библиотеке `GSL`).

При расчете расстояния между любыми двумя бусинами используется правило БИ, поскольку на систему наложены ПГУ. Например, для $\mathbf{r}_i/L = (0.01, 0.02, 0.03)$ и $\mathbf{r}'_i/L = (0.91, 0.92, 0.93)$ вектор $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)$ имеет следующие координаты: $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)/L = (0.1, 0.1, 0.1)$, но не $(-0.9, -0.9, -0.9)$. Затем длина этого вектора вычисляется как обычно, поэтому $|(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)|/L = 0.1\sqrt{3}$, но не $0.9\sqrt{3}$.

Пример запуска программы для расчета матрицы плотности имеет следующий вид:

```
./KelbgLIP_dm -z1 -1 -z2 1 -t 51 -rm 0.62035049 -m1 1 -m2 1836.15266969 -r1
0.9795 0.7545 0.6652 -r1p 0.9038 0.7463 0.7626 -r2 0.5666 0.6105 0.8424 -r2p
0.5657 0.6107 0.8425
```

Здесь задаются две частицы с зарядами $-e$ и $+e > 0$, при этом температура составляет $k_B T/E_H = 51$, а радиус взаимодействия соответствует единичной длине элементарной ячейки. Также были заданы следующие координаты: $\mathbf{r}_1 = (0.9795, 0.7545, 0.6652)$, $\mathbf{r}'_1 = (0.9038, 0.7463, 0.7626)$, $\mathbf{r}_2 = (0.5666, 0.6105, 0.8424)$, $\mathbf{r}'_2 = (0.5657, 0.6107, 0.8425)$. Массы частиц соответствуют массе электрона и протона.

Запуск приводит к следующему результату:

```
Calculated cell length = 1
```

```
lambda_1/a_B = 0.140028
```

```

lambda_2/a_B = 0.00326784
1/(2*Pi*lambda_1*lambda_2/a_B^2)^3 = 4.2076e+07
(r1-r1')^2/(2*lambda_1^2) = 0.389754
(r2-r2')^2/(2*lambda_2^2) = 0.0402668
beta*U_0 = -0.0474115
Reduced de Broglie wavelength lambda_12/a_B = 0.0990417
beta*E_H*z1*z2*a_B*Phi = -0.00706886
a_B^6*rho = 2.89027e+07, ln(a_B^6*rho) = 17.1794

```

В результате, были рассчитаны тепловая длина волны де Броиля для обеих частиц, $\tilde{\lambda}_1$ и $\tilde{\lambda}_2$, и соответствующий префактор $(2\pi\tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2)^{-3}$. Кинетические вклады рассчитаны для заданных координат: $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)^2/(2\lambda_1^2)$ и $(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2)^2/(2\lambda_2^2)$. Затем вычисляются постоянный вклад в потенциальную энергию βU_0 , приведенная тепловая длина волны де Броиля $\tilde{\lambda}_{ij}$ и парная потенциальная энергия $\beta E_H z_1 z_2 a_B \Phi(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}'_{12}; r_m, \beta)$. Выводятся безразмерная матрица плотности $\tilde{\rho}$ (A.1) и ее натуральный логарифм $\ln(\tilde{\rho})$.

А.3. Расчет действия и энергии водородной плазмы в представлении интегралов по траекториям

Расчет действия (2.68), кинетической (2.70) и потенциальной (2.71) энергии в представлении интегралов по траекториям был реализован только для случая электрон-протонной (водородной) плазмы ($m_i = m_e$ или $m_i = m_p$, $z_i = \pm 1$). Для этой цели используется тип `IonConfT`, определенный в исходном коде `KelbgLIP` в файле `definitions.h`. Он представляет собой многомерный массив. Первый аргумент задает тип частицы, т.е. `IonConfT[0]` содержит координаты всех электронов, а `IonConfT[1]` — координаты всех протонов. Второй аргумент определяет число электронов `IonConfT[0][i]` или число протонов `IonConfT[1][i]`; здесь $0 \leq i < N/2$. Следующий индекс определяет номер высокотемпературного разбиения $0 \leq k \leq n$ (для числа электронов i , например, `IonConfT[0][i][k] ≡ r̃_{i,k}`). Последний аргумент α определяет три пространственные координаты выбранных частиц `IonConfT[0][i][k][α]`, $0 \leq \alpha < 3$.

Снова отметим, что радиус взаимодействия псевдопотенциала $r_m > 0.5L$. Это означает, что электростатическое взаимодействие некоторых бусин следует учитывать дважды, рассматривая как исходные заряды, так и соответствующие им фантомные изображения. В этом случае для вычисления сумм в уравнениях (2.68), (2.71) используется алгоритм, аналогичный классическому случаю (см. раздел 3.1.2 и [54]). Псевдокод для метода первого слоя (3.12) приведен в Алгоритмах 2 и 3.

Алгоритм 2 Основная процедура вычисления потенциальной энергии $\sum_{k=0}^n \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_{s,i}} z_i z_j \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k+1}; r_m, \epsilon)$. Все координаты безразмерные; тильды опущены для удобства. Стока 16 вызывает алгоритм 3 для расчета взаимодействия между бусинами $\mathbf{r}_{i,k}, \mathbf{r}_{i,k'}, \mathbf{r}_{j,k}, \mathbf{r}_{j,k'}$.

```

1: MPI_Comm_rank(MPI_COMM_WORLD, &rank);                                ▷ rank — номер процесса
2: MPI_Comm_size(MPI_COMM_WORLD, &size);                                     ▷ size — полное число процессов
3: full_sum = 0                                                               ▷ Здесь будет храниться полная сумма
4: for  $k = 0, n$  do
5:    $k' = k + 1$ 
6:   if  $k' == n + 1$  then  $k' = 0$ 
7:   end if
8:   for  $i = 1, N$  do
9:     result = 0
10:     $N_{s,i,k} = 1$                                                        ▷ (Сразу же учитываем  $i$ -ый ион)
11:    for  $j = 1, N$  do ▷ (Суммируем до  $N$ ; общее количество бусин в сфере,  $N_{s,i,k} = N_s(\mathbf{r}_{i,k})$ ,  
будет подсчитано позже)
12:       $N_{s,ij,k} = 0$ 
13:       $F_{ij,k} = 0$ 
14:      if  $j \neq i$  then
15:        if  $j \% size == rank$  then
16:           $(F_{ij,k}, N_{s,ij,k}) \leftarrow \text{Kelbg\_AAEPP}(\mathbf{r}_{i,k}, \mathbf{r}_{i,k'}, \mathbf{r}_{j,k}, \mathbf{r}_{j,k'})$ 
17:        end if
18:      end if
19:       $N_{s,i,k} += N_{s,ij,k}$ 
20:      result +=  $z_i z_j F_{ij,k}$ 
21:    end for
22:    MPI_Allreduce for  $N_{s,i,k}$  and result
23:    full_sum += result ▷ Здесь  $N_{s,i,k}$  равно полному числу бусин на  $k$ -ом слое в сфере с  
центром в  $\mathbf{r}_{i,k}$ 
24:  end for
25: end for

```

Вычисление суммы потенциальной энергии может выполняться параллельно с помощью интерфейса передачи сообщений MPI. Для этого сумма по j равномерно распределяется по всем процессам с числом `size` с помощью строки 15 в алгоритме 2. После вычисления в каждом процессе значения всех процессов суммируются, и результат распределяется обратно по всем процессам с помощью функции `MPI_Allreduce` (см. строку 22 в алгоритме 2). В то же время, программа KelbgLIP может быть скомпилирована без MPI и выполнена в последовательном режиме.

В алгоритме 3 используется массив `units`, как и в классическом случае (см. уравнение (3.4)). Этот массив содержит 26 векторов `n` для суммирования по соседним ячейкам. Кроме того, нулевой вектор $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$ исключен из `units`. Все векторы `units` можно найти в заголовочном файле `definitions.h` исходного кода программы KelbgLIP.

Программа для расчета действия и энергии запускается следующим образом:

`./KelbgLIP_action -t 1 -L 5.93862913415 -in IonConf`

Алгоритм 3 Подпрограмма для расчета всех взаимодействий между бусинами $\mathbf{r}_{i,k}, \mathbf{r}_{i,k'}, \mathbf{r}_{j,k}, \mathbf{r}_{j,k'}$, включая некоторые их изображения. Все координаты безразмерные; тильды опущены для удобства.

```

1: procedure Kelbg_AAEPP( $\mathbf{r}_{i,k}, \mathbf{r}_{i,k'}, \mathbf{r}_{j,k}, \mathbf{r}_{j,k'}$ )
2:    $F_{ij,k} = 0$ 
3:    $N_{s,ij,k} = 0$ 
4:    $\mathbf{r}_{ij,k} \leftarrow \text{vec\_pbc}(\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{j,k})$ 
5:    $\mathbf{r}_{ij,k'} \leftarrow \text{vec\_pbc}(\mathbf{r}_{i,k'} - \mathbf{r}_{j,k'})$ 
6:   if  $|\mathbf{r}_{ij,k}| \leq r_m$  then ▷ Метод первого слоя (3.12)
7:      $F_{ij,k} += \mathcal{F}(\mathbf{r}_{ij,k}, \mathbf{r}_{ij,k'}; r_m, \epsilon)$ 
8:      $N_{s,ij,k} += 1$ 
9:   if  $|\mathbf{r}_{ij,k}| > L - r_m$  then ▷ См. рис. 3.1
10:    for  $\mathbf{n}$  in units do ▷ См. определение units в уравнении (3.4)
11:       $\mathbf{q}_{ij,k} = \mathbf{r}_{ij,k} + \mathbf{n}L$ 
12:       $\mathbf{q}_{ij,k'} = \mathbf{r}_{ij,k'} + \mathbf{n}L$ 
13:      if  $|\mathbf{q}_{ij,k}| \leq r_m$  then ▷ Метод первого слоя (3.12)
14:         $F_{ij,k} += \mathcal{F}(\mathbf{q}_{ij,k}, \mathbf{q}_{ij,k'}; r_m, \epsilon)$ 
15:         $N_{s,ij,k} += 1$ 
16:      end if
17:    end for
18:  end if
19: end if
20: return ( $F_{ij,k}, N_{s,ij,k}$ )
21: end procedure

```

Таким образом, длина кубической ячейки равна $L/a_B = 5.93862913415$, температура равна 1 энергии Хартри, а координаты частицчитываются из файла IonConf.txt. В результате для конфигурации получается следующий вывод:

```

Calculated interaction radius r_m/a_B = 3.68403
Number of electrons N_e = 50
Number of protons N_p = 50
Number of partitions n = 10
Dimensionless action S = 1495.96
Dimensionless kinetic energy beta*E_kin = 176.883
Dimensionless potential energy beta*E_pot = 2.56067

```

Сначала выводится краткая информация о конфигурации электронов и протонов из входного файла и параметрах: радиус взаимодействия \tilde{r}_m , число электронов и протонов, а также число высокотемпературных разбиений n . Для данной конфигурации безразмерное действие $S(\mathcal{R}; r_m, \beta)$, определяемое в уравнении (2.68), равно 1495.96. Полная кинетическая энергия, заданная уравнением (2.70), равна $\beta E_{\text{kin}}(\mathcal{R}, \beta) = 176.883$, а полная потенциальная энергия (2.71) равна $\beta E_{\text{pot}}(\mathcal{R}; r_m, \beta) = 2.56067$.