

ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ СИСТЕМ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

В.Н. Блинов

Московский институт электроники и математики при НИУ ВШЭ, Москва

blinov.veniamin@gmail.com

Поступила 16.04.2014

Учёт дальнодействующих взаимодействий является непростой особенностью компьютерного моделирования систем физики конденсированных сред. В то время как в моделировании кристаллов метод суммирования Эвальда позволяет учесть их естественную трансляционную симметрию, в случае жидких систем подобные схемы носят, скорее эмпирический характер, и основаны на определённых приближениях и результатах моделирования. В данном обзоре рассмотрены основные методы, применяемые при моделировании различных конденсированных систем, в частности, в молекулярно-динамических расчётах и Монте-Карло.

УДК 538.9, 519.245

Введение

Современное физическое исследование плотно опирается на компьютерное моделирование. Изначально численные методы применялись в основном для решения дифференциальных уравнений, уравнений в частных производных и их систем. Отличительной чертой подобных методов является наличие математической базы, позволяющей оценить ошибку, возникающую в виду приближённого характера применяемых разностных схем. Есть, однако, и другой класс задач, для которого теория позволяет получить оценки лишь для узкого класса систем. Классическим примером такой задачи

является поиск глобального минимума функции: в простых случаях ответ может быть найден, однако пока нет эффективного метода (то есть, не полного перебора), который позволил бы получить ответ в общем случае. Тот факт, что теоретически подобные алгоритмы могут приводить к неверным результатам, в случае моделирования физических систем и такие результаты могут иметь определённую ценность.

Развитие вычислительных средств значительным образом повлияло на класс решаемых задач. В частности, распространение получило решение задач N тел, рассматривающих большое число (более 10) материальных точек, взаимодействующих с некоторыми силами. Сегодня число частиц, которое можно учесть в разумном счёте достигает нескольких миллионов и более. Это позволяет моделировать гидродинамические задачи, разрушение и деформацию различных материалов на молекулярном уровне, небесную механику и динамику молекул и молекулярных комплексов. В случае сложных потенциалов взаимодействия это число значительно меньше и составляет порядка 10^4 - 10^5 , в зависимости от мощности вычислительных средств.

Граничные условия

Моделирование систем многих тел имеет характерную проблему. В любом моделировании ячейка, в которой содержатся все объекты, конечна. Ввиду очевидных соображений о симметрии можно предположить, что частицы у границы ячейки будут вести себя иначе, чем в середине ячейки. В случае, если частицы взаимодействуют слабо и имеют малую концентрацию эта проблема стоит не столь остро (под этот тип попадают задачи небесной механики и моделирование разреженных газов). Однако если мы хотим моделировать, например, воду, указанное обстоятельство будет видно более отчетливо.

Представим, что мы имеем систему из 10^6 молекул воды. Плотность в этом случае достаточно большая, поэтому можно представить, что молекулы образуют один или несколько плотных кластеров. Если нас интересуют капли воды (для исследования, например, поверхностных явлений), то полученная таким образом система нас устроит. Однако более часто исследователей интересует поведение воды в объёме (*bulk*). В этом случае нас будут интересовать лишь те молекулы, которые находятся в ядре каждой из таких капель. Оценим эффективность подобных вычислений. Пусть капля будет только одна и имеет форму шара радиусом ~ 62 частицы. Пусть поверхностный слой воды, структура молекул в котором отлична от объёмной, составляет 10 молекул, тогда радиус шара интересующей нас «объёмной» воды составляет около 52 частиц. Такой шар содержит 589 000 частиц, то есть, 41% всех вычислений производится «впустую». Это число ещё больше, если форма капли не сферическая или граничный слой толще. Подобное расточительство несколько беспокоит исследователей и вызывает желание использовать иные методы, которые позволили бы снизить затраты вычислительного времени.

Это желание удовлетворяется путём отождествления ячейки моделирования с некоторым пространством без границы. Роль такого пространства обычно играет тор или проективное пространство соответствующей размерности. В этом случае пространство моделирования не имеет границы, и любые области ячейки моделирования оказываются равнозначными.

Этот путь, однако, сопряжён с рядом трудностей, из которых сейчас мы выделим две. Для определённости рассмотрим случай, когда компактификация производится путём отождествления ячейки моделирования с трёхмерным тором. С топологической точки зрения такое представление равносильно рассмотрению бесконечного трёхмерного кристалла, элементарной ячейкой которого и является моделируемая ячейка. Такое представление делает более наглядными две проблемы.

Необходимость учёта образов во взаимодействиях возникает в виду периодичности и особенно критична в случае наличия дальнодействующих взаимодействий. Так, в случае если в элементарной ячейке имеется заряд, то полная энергия системы будет содержать член взаимодействия этого заряда с бесконечным числом своих образов. Если заряд один, то из симметричных соображений кажется вполне разумным предположение, что этот вклад не будет зависеть от положения этого заряда. Если же заряда два, то полную энергию можно разложить на четыре члена:

- 1) взаимодействие первого и всех образов второго,
- 2) взаимодействие второго со всеми образами первого,
- 3) взаимодействие первого со своими образами,
- 4) взаимодействие второго со своими образами.

Ввиду предыдущего соображения вклады 3 и 4 не представляют интереса, поскольку не зависят от положения зарядов в ячейке.

Рассмотрим любой из двух первых членов в выражении энергии. Он имеет вид ряда (1), который мы рассмотрим ниже. Этот ряд абсолютно расходится, откуда, как подсказывает нам математический анализ, либо его сумма равна бесконечности с каким-то знаком, либо его сумма может принимать любое значение в зависимости от порядка суммирования его членов. Часто удаётся сформулировать задачу так, чтобы имел место последний случай, однако вопрос о том, как же «правильно» складывать этот ряд представляется непростым. Доказательством существования такой суммы считается тот факт, что достаточно большие кристаллы получают в экспериментах, и они имеют какую-то энергию. С другой стороны, такие системы всё-таки не бесконечны, а потому, говоря формально, подобное доказательство не совсем по делу. В конечном счете, всё сводится к рассмотрению определённого метода, в котором посредством явного суммирования таких рядов или обхода этого суммирования получается выражение для энергии.

Второй проблемой, с которой неизбежно сталкивается исследователь, является *необходимость считаться с периодичностью при интерпретации результатов*. Другими словами, всякий результат, полученный в рамках указанного приближения, следует рассматривать с точки зрения сделанных упрощений. Периодичность граничных условий может создавать искусственные выделенные направления, а также образования, которые пропадают при рассмотрении элементарных ячеек большего объёма. По этой причине периодические граничные условия имеют существенные ограничения в применении. Особенно это касается систем с дальнодействующими силами, где положение даже достаточно удалённых частиц в совокупности с «удачно» сложившимися обстоятельствами может, гипотетически, повлиять на рассматриваемую частицу. В этом отношении, для такого типа взаимодействий нет явно выраженного характерного размера ячейки, который бы заведомо обеспечил отсутствие подобных «артефактов» вычислений.

Методы, основанные на суммировании рядов (явные методы)

В данном разделе обсуждаются методы, связанные с явным вычислением сумм рядов, получаемых для выражения электростатической энергии. Другими словами, записывается ряд, содержащий взаимодействие каждого заряда с каждым зарядом и образом зарядов, после чего этот ряд суммируется. Такая ситуация проиллюстрирована на рисунке 1.

Классическим (и наиболее часто применяемым) методом явного суммирования электростатических потенциалов является суммирование Эвальда [2]. В данном разделе мы повторяем вывод, приведённый в [3], с целью его анализа. Понимание основных идей этого вывода позволяет понять преимущества и недостатки обсуждаемого метода.

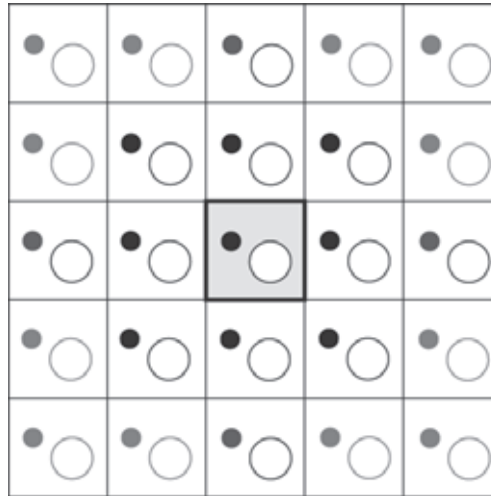


Рис. 1. В явных методах каждый заряд взаимодействует со всеми образами, дублирующими положение частиц в ячейке моделирования

Следует отметить, что изначально суммирование Эвальда было придумано для кристаллических структур. Для последних этот метод до сих пор остаётся актуальным, [1].

Шаг 1: формулировка задачи

Сумма Эвальда является одним из методов преодоления неприятностей с условно сходящимися рядами, возникающими в задачах многих тел с электростатическими взаимодействиями. Для понимания сути происходящего приведём один из выводов данного метода. В общем случае (пока опустим дипольные моменты и моменты более высоких порядков) такой ряд получается следующим образом. В рамках одной ячейки энергия имеет вид

$$E = C \sum_{i \neq j} \frac{q_i \cdot q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|}, \quad (1)$$

где суммирование ведётся по всем зарядам ячейки, q_i – величина заряда, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ – вектор между центрами зарядов, а C – константа, зависящая от используемой системы физических единиц. Теперь, учитывая явно все периодические образы, эта сумма преобразуется к виду

$$E = C \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i \neq j} \frac{q_i \cdot q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|},$$

где L – период решётки, которую мы для удобства будем считать кубической, а \mathbf{n} – вектор из Z^3 , осуществляющий перебор всех ячеек в пространстве. Более точно эту сумму следует писать как

$$E = C \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i \cdot q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|},$$

где штрих означает условие $i \neq j$ при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$. Такой вид суммы достаточно нагляден, и с ним уже можно работать. Этот ряд абсолютно расходится, а потому его сумма зависит от порядка слагаемых (если есть заряды обоих знаков) или бесконечна (если все заряды одного знака). Метод Эвальда позволяет переписать этот ряд в виде суммы абсолютно сходящихся, причём сходящихся заметно быстрее данного ряда. Такая формулировка может вызвать некоторое недоверие с математической точки зрения, поэтому следует проявить некоторое внимание к приведённому далее выводу.

Для удобства будем далее считать систему единиц СИ, чем объясняются появляющиеся далее коэффициенты при кулоновских взаимодействиях. Рассмотрим потенциал,

создаваемый бесконечной решёткой зарядов в некоторой точке \mathbf{r} . Используя соображения, аналогичные приведённым выше, он запишется как

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|}.$$

Аналогичным образом можно записать потенциал в точке \mathbf{r} , создаваемый всей решёткой без одного лишь заряда j (но с учётом его образов)

$$\phi_{-j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \prime \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|},$$

где штрих у суммы, как и ранее, обозначает, что $i \neq j$ при $\mathbf{n} = \mathbf{0}$. Энергия системы может быть теперь переписана в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \phi_{-j}(\mathbf{r}_j). \quad (2)$$

Указанные выше формулы можно переписать через функцию плотности заряда

$$\rho_i(\mathbf{r}) = q_i \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

В этом случае полная энергия будет иметь вид

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \prime \int \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}) \cdot \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{nL}|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'.$$

Шаг 2: основная идея

Главная идея метода Эвальда состоит в следующем разбиении зарядов на части:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^S(\mathbf{r}) + \rho_i^L(\mathbf{r})$$

$$\rho_i^S(\mathbf{r}) = q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - q_i G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

$$\rho_i^L(\mathbf{r}) = q_i G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

где введено гауссово распределение заряда

$$G_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}|^2}{2\sigma^2}\right].$$

Дисперсия σ в этом выражении будет играть роль некоторого параметра, смысл которого станет ясным впоследствии. Гауссово распределение соответствует плотности заряда, получаемой при флуктуациях зарядов в окрестности устойчивых состояний ионов [1]. По этой причине данное разложение имеет естественный характер.

Выражение для энергии (2) в этом случае можно переписать в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^L(\mathbf{r}_i),$$

или, выделив отдельно взаимодействие зарядов с собственными образами,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^L(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_i^L(\mathbf{r}_i) = E^S + E^L - E^{self}$$

Шаг 3: выделение части, считаемой в реальном пространстве

В случае, когда заряд имеет гауссову форму, решение уравнения Пуассона может быть найдено аналитически следующим образом. Уравнение в этом случае имеет вид

$$\Delta \phi_\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{G_\sigma(\mathbf{r})}{\epsilon}.$$

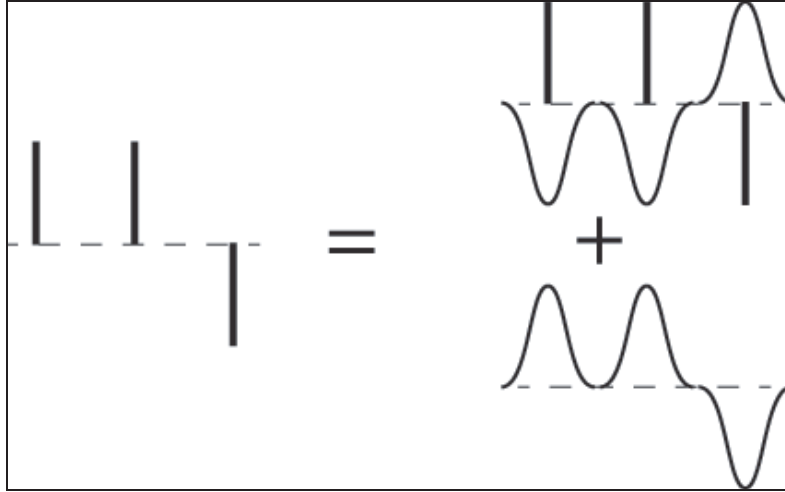


Рис. 2. Выделение гауссовых зарядов позволяет разложить плотность заряда на дальнодействующую и короткодействующие части

Из соображений симметрии, потенциал зависит от величины вектора $|\mathbf{r}|=r$. В сферических координатах это уравнение переписывается

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r\phi_\sigma(r)] &= -\frac{G_\sigma(r)}{\varepsilon} \\ \frac{\partial}{\partial r} [r\phi_\sigma(r)] &= \int_r^\infty \frac{rG_\sigma(r)}{\varepsilon} dr = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} G_\sigma(r)r\phi_\sigma(r) \\ r\phi_\sigma(r) &= \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \int_0^r G_\sigma(r) dr = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right) \\ \phi_\sigma(r) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma}\right) \end{aligned}$$

В этих выражениях принято стандартное обозначение функции ошибок $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \phi_i^S(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \operatorname{erfc}\left[\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right] \\ \phi_i^L(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \operatorname{erf}\left[\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}{\sqrt{2}\sigma}\right] \end{aligned}$$

где, по определению, $\operatorname{erfc}(x)=1-\operatorname{erf}(x)$. Из поведения функции ошибок ясно, что первый (S -компонента) потенциала получается удалением дальнодействующей кулоновской компоненты из решения уравнения Пуассона и является, по сути, короткодействующим потенциалом. Напротив, вторая компонента представляет собой дальнодействующую часть.

Теперь мы можем переписать приведённые выше выражения в виде

$$\phi_{-i}^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|}{\sqrt{2}\sigma}\right)$$

и

$$E^S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \operatorname{erfc}\left[\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|}{\sqrt{2}\sigma}\right].$$

Это выражение аналогично исходному, но в нём дальнедействующий кулоновский потенциал обрезан функцией erfc , что превращает его в короткодействующий и делает простым в расчёте.

Далее, поскольку $\lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x$, можно переписать E^{self} в виде

$$E^{self} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Таким образом, остаётся лишь посчитать третью, дальнедействующую часть.

Шаг 4: выделение части, вычисляемой в обратном пространстве

Для вычисления дальнедействующей составляющей потенциала применяется преобразование Фурье, приём достаточно естественный, поскольку заряды и все остальные функции имеют периодичную структуру. Так,

$$\rho^L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \rho_i^L(\mathbf{r} + \mathbf{nL})$$

периодична с периодом L по каждому из направлений. Фурье-образы данной функции и $\phi^L(\mathbf{r})$ будут иметь вид

$$\hat{\phi}^L(\mathbf{k}) = \int_V \phi^L(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$\hat{\rho}^L(\mathbf{k}) = \int_V \rho^L(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

где интегрирование проводится по элементарной ячейке. Обратное преобразование Фурье представляет собой суммирование по векторам обратной решётки \mathbf{k} и для указанных функций имеет вид

$$\phi^L(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\phi}^L(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\rho^L(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\rho}^L(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Для дальнедействующей части зарядов уравнение Пуассона имеет вид

$$\Delta\phi^L(\mathbf{r}) = -\frac{\rho^L(\mathbf{r})}{\epsilon},$$

и после преобразования Фурье переписывается как

$$k^2 \hat{\phi}^L(\mathbf{k}) = \frac{\hat{\rho}^L(\mathbf{k})}{\epsilon}.$$

Отсюда видно, что потенциал может быть посчитан из этого выражения, если знать преобразование Фурье от правой части. Его можно посчитать следующим образом:

$$\begin{aligned}
\rho^L(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N q_j G_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L) \\
\hat{\rho}^L(\mathbf{k}) &= \int_V \sum_{j=1}^N q_j G_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^N q_j \int_{\square^3} G_{\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-\sigma^2 k^2/2}
\end{aligned}$$

Здесь используется тот факт, что \mathbf{k} – вектор обратной решётки, а потому $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}L) = 1$. Используя это выражение, получаем

$$\hat{\phi}^L(\mathbf{k}) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2},$$

а, применяя теперь обратное преобразование Фурье, получаем ответ

$$\phi^L(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \hat{\phi}^L(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} e^{-\sigma^2 k^2/2}.$$

При этом вклад от члена $\mathbf{k} = 0$ нулевой, поскольку полный заряд элементарной ячейки предполагается нулевым. Таким образом, дальнедействующая часть кулоновских сил вносит в общую энергию член

$$E^L = \frac{1}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\sigma^2 k^2/2}.$$

Далее, определим *структурный фактор* $S(\mathbf{k})$ выражением

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}.$$

Выражение для дальнедействующей части энергии с учётом такого обозначения переписывается в виде

$$E^L = \frac{1}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2.$$

Подводя итог, выражение для полной энергии после всех преобразований имеет вид

$$\begin{aligned}
E &= E^S + E^L - E^{self} = \\
&= \frac{1}{8\pi\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \\
&+ \frac{1}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2
\end{aligned}$$

Это выражение и называют *суммой Эвальда*.

Обсуждение

Как было отмечено ранее, сумма Эвальда сводит условно сходящийся ряд к сумме двух сходящихся быстро и абсолютно. Как известно, из условно сходящегося ряда можно получить ряд с любой суммой перестановкой его членов. В этом смысле, схема Эвальда представляет собой подобного рода перегруппировку слагаемых, результатом которой и является сходимоссть.

Интересным вопросом остаётся на сегодняшний день точный порядок слагаемых, к которому приводит схема Эвальда. Эта задача решена для кристалла типа NaCl, в случае которого суммирование происходит следующим образом. Сначала выбирается сфера радиуса R и выбираются все элементарные ячейки, которые попадают *полностью* в эту сферу. Далее, вычисляется энергия взаимодействия ионов из указанных ячеек. После этого радиус R увеличивается и операция повторяется. Получаемый в итоге результат совпадает с числом, получаемым методом Эвальда. Для других, более сложных структур, указать явный метод суммирования оказывается более сложно. В общем случае эта задача не решена.

При этом вопрос о порядке суммирования членов в частных случаях может оказаться крайне важным. Представим, что исследуемый образец кристалла NaCl имеет форму вытянутого эллипсоида. В этом случае появляется выделенное направление, и тот порядок суммирования, который даёт метода Эвальда, будет не соответствовать реальной ситуации, поскольку равносильно равномерному сферическому суммированию.

Ценность суммирования Эвальда состоит в том, что оно решает проблему сходимости рассматриваемых рядов. Он позволяет найти некоторое число, которое считается ответом. В этом отношении, суммирование Эвальда можно сравнить с «чёрным ящиком», позволяющим получить ответ для конкретной задачи.

Может возникнуть впечатление, что, раз данный метод столь плохо обоснован, то использовать его бессмысленно. Это не так: суммы Эвальда хорошо зарекомендовали себя в ряде задач, связанных, в основном, с моделированием кристаллических структур. При этом он часто используется для моделирования жидкостей и растворов, и многие силовые поля рассчитаны с использованием схемы Эвальда.

В случае моделирования жидкостей и других неупорядоченных на дальних масштабах систем, метод Эвальда может привести к различного рода ошибкам, связанных с наличием трансляционной симметрии. Поскольку при суммировании явно учитывается взаимодействие каждого заряда с образом каждого, недостаточно большая ячейка моделирования может вызвать наличие артефактных симметричных эффектов, не свойственных моделируемым системам. Так, например, в методе Эвальда заряд ячейки должен быть нулевой. Эту проблему можно решить добавлением зарядов, однако это может повлиять на распределение ионов, например, вокруг крупной молекулы белка или нуклеиновой кислоты.

Другие методы

Помимо суммирования Эвальда, энергия электростатических взаимодействий может быть вычислена с помощью сумм Ленкера, [5]. Идея Ленкера аналогична идее Эвальда: из условно сходящегося ряда выделяются части, которые удаётся вычислить аналитически, и полученный результат и называется суммой. Выражения, полученные Ленкером, аналитически более сложны, а потому не получили такого же распространения, как и схема Эвальда. Кроме того, суммы Ленкера не являются более понятными с физической точки зрения.

Отходя от торической компактификации ячейки моделирования, могут быть рассмотрены и совершенно иные случаи, в которых и основные формулы будут другими. Так, элементарная ячейка в трёхмерном пространстве может быть отождествлена некоторым образом с трёхмерной сферой (см., например, [4]). В этом случае уравнение Пуассона будет иметь вид

$$\Delta_{S_3} V(\mathbf{M}, \mathbf{M}_i) = -4\pi q_i \left[\delta(\mathbf{M}, \mathbf{M}_i) - \frac{1}{2\pi^2 R^3} \right],$$

где Δ_{S_3} – оператор Лапласа на гиперсфере S_3 , \mathbf{M} и \mathbf{M}_i – координаты некоторой точки и заряда q_i на трёхмерной сфере, R – радиус сферы. Приведённый случай является интересным примером нетривиальной компактификации ячейки моделирования, который, однако, как и метод Ленкера, не является широко распространённым.

Ещё одним методом явного суммирования рядов является т.н. *быстрый мультипольный метод* [23]. Его идея весьма элегантна: в периодической решётке выбирается некоторый параметр r , зависящий от требуемой, в конечном счете, точности. Далее, для вычисления полного потенциала группы атомов ячейки используется мультипольное разложение (по сути, ряд Тейлора). Такой подход позволяет явно оценить ошибку, возникающую в ходе вычислений, через оценку остаточного члена, убывающего степенным образом (показатель зависит от количества членов в разложении). Как результат, строится вычисление кулоновских сил и энергий взаимодействия с наперёд заданной точностью. Реализация мультипольного метода, приведённая в упомянутой работе не единственна, поскольку идея этого приёма весьма интересна и допускает вариации в выборе различных параметров.

Упомянем также ряд методов, использующий необычные граничные условия, специально подбираемые для конкретных физических систем. Примеры и их обсуждение можно найти в работе [29].

Методы, рассматривающие систему в континуальном приближении 1 (неявные методы)

Иной класс методов, предназначенных для обхода проблем с периодическими граничными условиями в случае дальнедействующих взаимодействий, связан с рассмотрением следующей картины. Рассмотрим некоторый заряд q в точке \mathbf{r} . Если методы предыдущего раздела рассматривали явно взаимодействие этого заряда со всеми остальными и их образами, то в этом случае явно это взаимодействие учитывается лишь для зарядов (образов), удалённых от рассматриваемого на расстояние, не превосходящее некоторой константы R_C , называемой *радиусом обрезания*. Последний выбирается, исходя из параметров конкретной задачи. Заряды и образы, расстояние до которых превосходит R_C , учитываются неявно. Указанная идея может быть сформулирована так: заряд не чувствует своего соседа, если последний удалён от него на достаточно большое расстояние. Вместо этого, он лишь ощущает некоторый коллективный эффект присутствия от всех удалённых зарядов одновременно. Данный вид учёта дальнедействующих взаимодействий приведён на рисунке 3. При этом учёт упомянутого коллективного эффекта может осуществляться различными способами в зависимости от используемого приближения.

Обрезание кулоновских взаимодействий

Простейшим приближением может служить такое, когда влияние удалённых зарядов просто игнорируется. Это приближение может быть использовано при достаточно большом радиусе обрезания для моделей с быстро убывающей корреляционной функцией. Применимость подобного метода, однако, может вызвать некоторые сомнения для широкого класса систем. Есть два основных аргумента, которые говорят в пользу возможности применения данного метода.

Первым из них является экранировка кулоновских взаимодействий. Так, было показано (см., например, [11]), что при малых концентрациях или высоких температурах имеет место экспоненциальное убывание электростатических взаимодействий. В других областях параметров подобное поведение потенциала, вообще говоря, строго не доказано, однако данное предположение возможно.

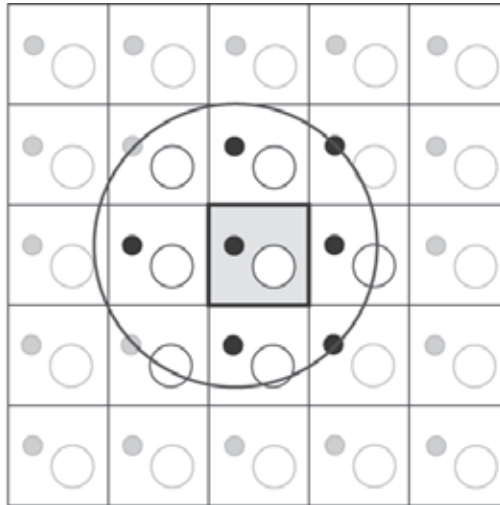


Рис. 3. В неявных методах взаимодействие учитывается явно лишь с зарядами внутри сферы радиуса обрезания. Остальные образы учитываются неявно

Второй аргумент кажется разумным при рассмотрении неупорядоченных систем. В этом случае, при достаточно большом радиусе обрезания, влияние всех зарядов вне этого радиуса компенсируется (ввиду неупорядоченности системы).

Из приведённых соображений можно заключить, что при моделировании гетерогенных систем, состоящих из частиц различного типа, а также систем значительной плотности (жидкостей и др.), прямое обрезание может привести к неправильному поведению системы у границы сферы обрезания потенциала. Подобные эффекты приводятся в литературе. Так, в работе [15] показано, что обрезание электростатических взаимодействий в некоторых силовых полях приводит к значительному отклонению в поведении макромолекулярных систем по сравнению с результатами моделирования с применением суммирования Эвальда.

Метод суммирования Вульфа

Более аккуратным методом является метод Вульфа, [6], основанный на предположении, что в реальных системах кулоновские взаимодействия не являются полностью дальнодействующими, а потому их можно обрезать, введя некоторые поправки.

Изложим идею данного метода (тут мы воспользуемся изложением, приведённым в работе [7]).

Метод Вульфа основан на соображении, что ряды, получаемые в результате явного суммирования потенциальных энергий взаимодействия зарядов и их образов, плохо сходятся потому, что суммарный заряд внутри сферы радиуса R_c оказывается не нейтрализованным. Если же предположить, что система внутри этой сферы электрически нейтральна, то можно посчитать энергию такой системы [8]. Метод состоит из трёх шагов.

Шаг 1. Принимается, что система внутри сферы электрически R_c нейтральна. При этом, заряд на сфере может быть не скомпенсирован, то есть, сама граничная сфера может иметь заряд. Поэтому, при вычислении энергии внутри сферы, в методе Вульфа вычитается член, соответствующий энергии взаимодействия зарядов с границей соответствующей сферы:

$$E^{\text{charge,neutral}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \lim_{r_j \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} .$$

В этом выражении первый член соответствует кулоновской энергии внутри сферы R_c , в то время как второй представляет собой несбалансированные поверхностные заряды, энергия взаимодействия с которыми вычитается из полной энергии.

Шаг 2. Как было показано в работе [8], вычисление электрически нейтрализованной энергии сферически обрезанной системы приближает истинную энергию системы с точностью до константы, которая может быть посчитана как

$$E^{\text{shift}} = \frac{1}{2R_c} \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Следовательно, приближение энергии сферически обрезанной системы имеет вид

$$E^{\text{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{1}{2R_c} \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Шаг 3. Энергия умножается на некоторую экранирующую функцию, чтобы сделать метод более эффективным с вычислительной точки зрения. Важно отметить, что предыдущее выражение сходится к верному выражению энергии для больших значений R_c и, в частности, когда $R_c \gg a$, где a – межатомное расстояние, [9]. Полученное в результате выражение имеет вид

$$E^{\text{Wolf}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) - \lim_{r_{ij} \rightarrow R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) - \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{2R_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \sum_{i=1}^N q_i^2$$

В этом выражении параметр α отвечает за силу экранировки; его большие значения обеспечивают сходимость при меньших значениях R_c .

Данный метод позволяет избежать проблем с искусственной периодичностью системы, что возможно, если использовать суммы Эвальда [7].

В связи с методом Вульфа следует отметить следующий момент. Это приближение есть, по сути, приближение дальнедействующего потенциала короткодействующим с некоторым приближением и оно существенно отличается от явного суммирования.

Физическая идея метода Вульфа основана на том, что плохая сходимость явных методов произрастает из того, что заряд внутри сферы суммирования оказывается не скомпенсированным, в результате чего и возникают флуктуации энергии. В данном методе происходит явное вычитание зарядов на границе сферы обрезания, что вызывает нейтрализацию системы. С точки зрения потенциалов кулоновских взаимодействий такой приём соответствует их гладкому сведению к нулю в окрестности границы сферы. Чтобы прийти к такому виду потенциала, можно сперва рассмотреть сдвинутый потенциал вида (*shifted potential*)

$$V_{SP} = \begin{cases} v(r) - v_c, & r \leq R_c, \\ 0, & r > R_c \end{cases}$$

Получаемые в этом приближении выражения для сил, однако, не являются гладкими на границе, что приводит к росту ошибок при проведении молекулярно-динамических расчётов. С другой стороны, можно рассмотреть аналогичный потенциал, но с иным сдвигом (*shifted force*):

$$V_{SF}(r) = \begin{cases} v(r) - v_c - \left(\frac{dv(r)}{dr} \right)_{r=R_C} (r - R_C), & r \leq R_C \\ 0, & r > R_C \end{cases}$$

В этом случае на сфере обрезания обнуляется как потенциал, так и силы взаимодействия, в то время как SP-форма лишь обеспечивает гладкость потенциала на границе R_C [18]. Ясно, что аналогичная регуляризация функций на границе может происходить не единственным образом. При этом оказалось, что её тип существенно влияет на сходимость потенциала. И хотя были возможны и другие варианты, [22], в итоге была выбрана экранировка, используемая в методе Эвальда. Последняя оказалась весьма удачной с точки зрения получаемых результатов.

Поле реакции

Основная идея данного метода состоит в рассмотрении среды вне сферы обрезания как диэлектрического континуума. Указанные методы основаны на работах Кирквуда, [12, 13], обобщающих идеи формулы Клаузиуса-Моссотти. Один из таких методов для зарядов реализован в работе [10], где, после всех преобразований, кулоновское взаимодействие зарядов имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} + \frac{(1+B_1)}{R_C^3} \right] \mathbf{r}_{ij} = \\ &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left[\frac{1}{r_{ij}^3} - \frac{1}{R_C^3} \frac{(2\epsilon_2 - 2\epsilon_1)(1 + \kappa R_C) + \epsilon_2(\kappa R_C)^2}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)(1 + \kappa R_C) + \epsilon_2(\kappa R_C)^2} \right] \mathbf{r}_{ij} \end{aligned}$$

В этом выражении ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость внутренней части сферы, ϵ_2 – внешней, а κ – обратная длина дебаевской экранировки, которая зависит от ионной силы системы.

Построенная теория, при этом, основана на линеаризованном уравнении Пуассона-Больцмана, поэтому область её использования ограничивается областью применимости линейного приближения указанного уравнения.

4.4 Обсуждение

Изложенные в данном разделе методы, в отличие от методов предыдущего, не претендуют на математически, как, впрочем, и физически, точное описание поведения систем с дальнодействующими силами. Значительным преимуществом алгоритмов этого класса является их скорость. Поскольку все взаимодействия имеют короткодействующий характер, вычислительная сложность таких расчётов растёт линейно с количеством частиц. В случае суммирования Эвальда сложность имеет асимптотику $O(N \log N)$, чем и объясняется преимущество неявных методов в скорости.

Кроме того, несмотря на наличие значительных приближений, методы данного класса интуитивно более понятны, особенно если дело касается рассмотрения жидкостей или газов.

Сравнение методов

Основной вопрос, который ставится в данном разделе, состоит в том, как соотносятся результаты, получаемые в моделировании различных систем различными методами.

Вообще говоря, следует различать типы сравнительных расчётов по рассматриваемым в них системам. Так, в случае молекулярно-динамических расчётов, проводимых на имеющемся готовом ПО, следует ожидать физически более достоверного поведения

от моделирования с использованием сумм Эвальда. Это объясняется тем, что многие современные силовые поля изначально рассчитывались именно для этого типа учёта электростатических взаимодействий. По этой причине, в подобных исследованиях именно расчёты с явным учётом дальнедействующих сил считаются эталонными.

В общем случае никто не может гарантировать, что метод Эвальда даст физически более корректный расчёт. Более того, иногда это просто не так [7]. Сегодня большая часть работ посвящена моделированию именно молекулярных систем и, в указанном выше смысле, ориентируются на суммы Эвальда.

Как уже неоднократно отмечалось, суммирование Эвальда является хорошим методом, когда речь заходит о моделировании кристаллических структур, поскольку он изначально и был придуман для исследования таких систем. Если и другие аргументы в его пользу [1].

Поле реакции.

Этот тип моделирования дальнедействующих взаимодействий сопоставлен с прочими в работе [10]. Приведённые результаты для системы ионов Na и Cl в воде свидетельствуют о том, что приближение среднего поля, основанное на линейаризованном уравнении Пуассона-Больцмана, плохо согласуется с данными, получаемыми в случае моделирования с суммами Эвальда. Это, прежде всего, объясняется значительной концентрацией ионов, при которой линейаризуемость упомянутого уравнения перестаёт быть адекватной. При этом, в отличие от обрезанного кулона, результаты для поля реакции оказываются более реалистичными для тех же значений радиуса обрезания.

Что же касается случаев малых концентраций и высоких температур, то здесь метод поля реакции оказывается весьма плодотворным и проводит к адекватным результатам. В частности, подобные методы оказываются эффективными в моделировании дипольных моделей, где сама дипольная структура напоминает диэлектрик, для которого самосогласованное поле является естественной физической моделью, позволяющей описать ряд реальных физических эффектов.

Метод Вульфа

Сравнительный анализ метода Вульфа с другими методами учёта дальнедействующих сил приводится в работе [14]. Проведённое авторами указанной работы моделирование свидетельствует о том, что в рамках исследованных моделей рассматриваемый метод даёт очень хорошее согласие с эталонными расчётами с использованием сумм Эвальда, воспроизводя аналогичные энергетические и динамические характеристики.

При этом, учитывая тот факт, что указанный метод требует вычислительных затрат, линейных по числу частиц, можно сказать, что данный метод является более предпочтительным с точки зрения практического использования. Кроме того, подобные методы легко поддаются параллельной реализации.

Кроме того, с помощью этого метода можно изучать системы, изучение которых не может осуществляться с помощью сумм Эвальда, или может оказаться достаточно сложным в реализации. К таким системам можно отнести пограничные поверхности фаз, для которых явное суммирование по решётке нежелательным образом усиливает периодичность системы.

Помимо схемы Эвальда, метод Вульфа сравнивался с методами поля реакции и обрезания потенциала. Последние два метода не

Дипольные системы

Отличие дипольных систем от систем зарядов выражается в порядке взаимодействий. Так, в отличие от взаимодействия зарядов, дипольные силы анизотропны, и потенциал диполь-дипольного взаимодействия убывает как куб расстояния:

$$U_{dd} = \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{[\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}][\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}]}{r_{ij}^5}.$$

При этом, имеется простая зависимость между взаимодействиями зарядов и диполей. Так, формулы для диполей можно получить из формул для зарядов, применяя операторы $-\mathbf{d}_i \nabla_i$. Таким образом можно получить формулы для сумм Эвальда и Ленкера в случае дипольных систем. Указанные выражения приведены в обзоре [4].

Более интересно обстоят дела с континуальными методами. Так, из вида дипольных взаимодействий следует 2 факта. Во-первых, взаимодействия убывают значительно быстрее с расстоянием по сравнению с поведением энергии взаимодействия зарядов. По этой причине применение явных схем суммирования может оказаться менее продуктивным по сравнению с континуальными приближениями. Во-вторых, анизотропный характер взаимодействий приводит к образованию сложных структур на различных масштабах. Такие системы могут образовывать фазы с дальним порядком, [19]. По этой причине, симметрия периодических граничных условий должна быть согласована с симметрией таких фаз, а потому к выбору способа моделирования следует относиться крайне внимательно.

В ряде случаев применение суммирования Эвальда оправданно [16]. Однако ввиду того, что для дипольных моделей более естественной аналогией является диэлектрик, чаще используют метод самосогласованного поля, [17]. Его идея уже была упомянута ранее и в случае диполей имеет похожую форму. Так, выбирается некоторый радиус a с центром в некоторой частице, внутри которого все взаимодействия с этой частицей учитываются явно. Взаимодействия с частицами вне указанной сферы учитываются посредством введения внешнего поля, которое может, например, иметь вид [24]

$$\mathbf{R} = \frac{1}{a^3} \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \sum_j \mathbf{m}_j$$

где \mathbf{m}_j – вектор дипольного момента молекулы j , а сумма берётся по всем частицам внутри сферы, включая саму частицу. Это приближение соответствует формуле Клаузиуса - Моссотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha,$$

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \alpha \mathbf{R}$$

связывающей диэлектрическую проницаемость с поляризацией образца.

Главной проблемой такого подхода является использование параметра диэлектрической проницаемости, который, вообще говоря, нелинейно зависит как от температуры, так и от концентрации. В этом отношении наиболее распространённым подходом является расчёт таких систем при различных значениях (например, большом и малом) диэлектрической проницаемости среды. Сравнительный анализ результатов позволяет затем судить о влиянии данного параметра на свойства модели.

Применение метода самосогласованного поля в ряде случаев приводит к более осмысленным результатам по сравнению с методом Эвальда. Так, в случае условия проводящей фольги на бесконечности ($\varepsilon' = \infty$) метод самосогласованного поля даёт диполь-дипольную корреляционную функцию, не зависящую от числа частиц N в диапазоне 250-500, в то время как в случае суммирования методом Эвальда наблюдаются значительные различия [25]. В случае $\varepsilon' \ll \varepsilon$ моделирование показывает сходство результатов для обоих методов [26, 27]. В другой работе [28] было показано, что и метод явного суммирования, и метод самосогласованного поля являются последовательными и их результаты согласуются между собой.

Иногда используется и более сложное приближение, называемое в литературе формулой *Кирквуда*. Теоретические основы данного метода описаны в приложении А2 книги [20]. Мы лишь приведём основные идеи данного метода.

Необходимо найти диэлектрическую проницаемость полярной жидкости, исходя из следующей картины: сферический объём диэлектрика радиуса a диэлектрической проницаемости ε (область 1) помещён в сферу значительно большего объема радиуса b и диэлектрической проницаемости ε' (область 2). При этом вся система находится в вакууме (область 3), где приложено внешнее поле \mathbf{E} (рис.4). Потенциал в центре сферы 1 может быть получен из решения уравнения Пуассона с соответствующими граничными условиями (см. [20]): непрерывность нормальной составляющей \mathbf{D} и тангенциальной составляющей \mathbf{E} на границах 1 и 2, 2 и 3. В пределе $a \rightarrow \infty, b \rightarrow \infty, a/b \rightarrow 0$ можно написать следующее выражение для электрического поля в области 1:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{9\varepsilon'}{(\varepsilon'+2)(2\varepsilon'+\varepsilon)} \mathbf{E},$$

откуда поляризация выражается как

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} \mathbf{E}_1 = \frac{9\varepsilon'(\varepsilon-1)}{4\pi(\varepsilon'+2)(2\varepsilon'+\varepsilon)} \mathbf{E}.$$

Чтобы получить выражение для среднего значения дипольного момента в центре рассматриваемой сферы в зависимости от внешнего поля, нужно предположить, что $\varepsilon=1$, откуда получаем, что в области 1 имеется равномерное поле

$$\mathbf{E}'_1 = \frac{9\varepsilon'}{(\varepsilon'+2)(2\varepsilon'+1)} \mathbf{E}.$$

В простейшем случае линейной зависимости значения поляризации для системы одинаковых по модулю диполей можно записать выражение

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{P} \rangle &= \frac{1}{VQ} \int d\mathbf{r}^N \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \exp \left[-\beta \left(H_0 - \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}'_1 \right) \right] = \\ &= \frac{\beta}{3V} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \mathbf{E}'_1 \end{aligned}$$

Здесь введено обозначение для полного дипольного момента

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i.$$

Вводя в это выражение фактор *Кирквуда* g_k

$$g_k = \frac{1}{Nd^2} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2),$$

Получим

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{3} \beta \rho g_k d^2 \mathbf{E}'_1,$$

откуда

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon'+1)}{2\varepsilon'+\varepsilon} = \frac{4}{3} \pi \beta \rho g_k d^2.$$

В частном случае проводящей границы ($\varepsilon' \rightarrow \infty$) данное выражение переписывается как

$$\varepsilon = 1 + \frac{4}{3} \pi \beta \rho g_k d^2.$$

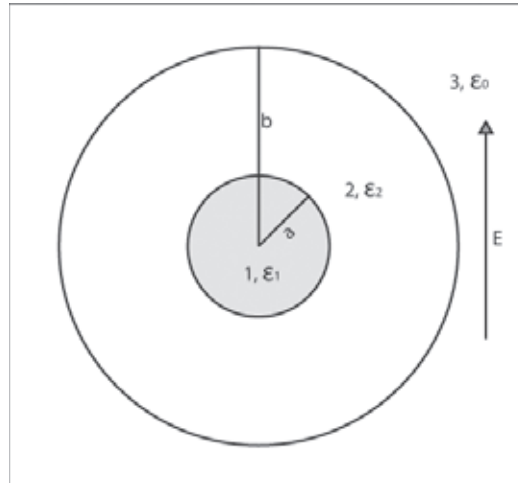


Рис. 4. К расчёту диэлектрической проницаемости в линейном приближении

Приведённые выражения часто используются при моделировании т.н. *моделей дипольных сфер*, см., например, [21], для оценки величины поля реакции.

Эффекты конечных размеров

Рассматривая дипольные системы, может получиться так, что влияние периодических граничных условий будет проявляться на любых расстояниях. Для лучшего понимания данного тезиса рассмотрим модели твёрдых дипольных сфер (т.н. модель Кеезома). Такая модель представляет собой совокупность сферических частиц, в центре каждой из которых находится дипольная частица. При этом, полная внутренняя энергия системы U_{int} выписывается явно в виде

$$U_{int} = \sum_{i < j} [U_{ij}^{sr} + U_{ij}^{dd}]$$

где U_{ij}^{sr} – короткодействующий потенциал (*short range*) взаимодействия частиц с номерами i и j

$$U_{ij}^{hs} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{r}_{ij} > 2R \\ \infty, & \text{если } \mathbf{r}_{ij} \leq 2R \end{cases}$$

где R – радиус частицы, а U_{ij}^{dd} – энергия диполь-дипольного взаимодействия тех же частиц, имеющая обычный вид

$$U_{ij}^{dd} = \frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5}$$

Здесь и далее \mathbf{r}_i – радиус центра i -й частицы, а \mathbf{d}_i – её дипольный момент, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Возможное расположение двух частиц модели представлено на рисунке 5.

В рамках указанной модели поведение частиц определяется, прежде всего, диполь-дипольными силами, которые стремятся выстроить частицы в цепочки. Более подробно получающиеся цепочки и другие структуры рассмотрены в работе [30]. Рассмотрим эволюцию системы дипольных сфер при увеличении концентрации.

При низких концентрациях частицы из газа индивидуальных частиц с понижением температуры переходят в фазу, в которой частицы образуют цепочки и кольца, см. рис. 6.

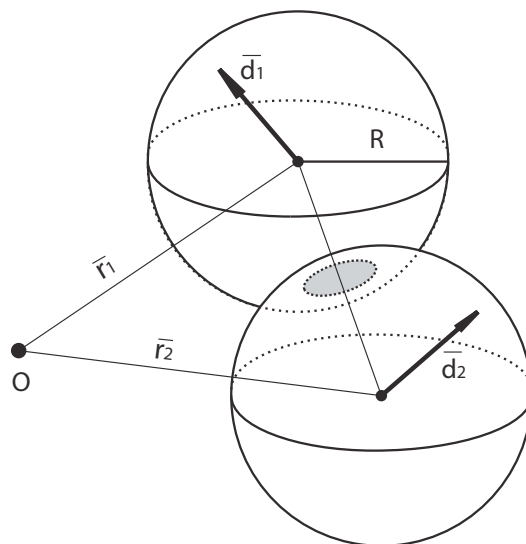


Рис. 5. Модель дипольных сфер

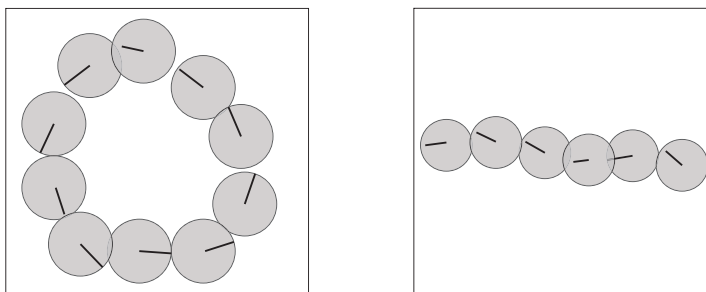


Рис. 6. Конфигурации частиц при низких концентрациях: кольца и цепочки

Если теперь начать плавно увеличивать концентрацию, то образование новой фазы будет происходить путём склейки цепочек в более сложные «вторичные» структуры, см. рис. 7. Как видно из рисунка, склейка происходит преимущественно двумя способами: параллельным и антипараллельным, причём в первом случае центры частиц образуют структуру шестиугольников, а во втором – квадратов. При этом подобная склейка приводит к образованию сложных «сетевых» конфигураций (см. рис. 8), строгое описание структуры которых является крайне непростой задачей.

Дальнейшее увеличение концентрации частиц приводит к росту плотности получающихся структур. Инвариантным, однако, является факт наличия локального ориентационного порядка, выражающегося в том, что фазы дипольных частиц сохраняют локально-цепочечную структуру, объединяясь, при этом, в кластеры с кристаллической структурой. Примеры таких кластеров для четырёх цепочек показаны на рисунке 9. Важно отметить, что при таком объединении частиц суммарный дипольный момент возрастает. При этом возрастает и жёсткость такого кристаллического «кластера»: получающиеся цепочки имеют значительную жёсткость, как благодаря дипольным силам, так и благодаря устойчивой кристаллической структуре.

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к тому, что кластеры становятся более плотными, в результате чего появляются кристаллические структуры значительных линейных размеров, рис. 10. При этом если размер кластера становится сравнимым с размерами ячейки моделирования, начинают играть важную роль периодические граничные условия. Так, в моделировании, когда размер кластера становится сравнимым с величиной ячейки, наблюдается колончатая фаза (рис. 10).



Рис. 7. Структуры, получающиеся при склейке цепочек

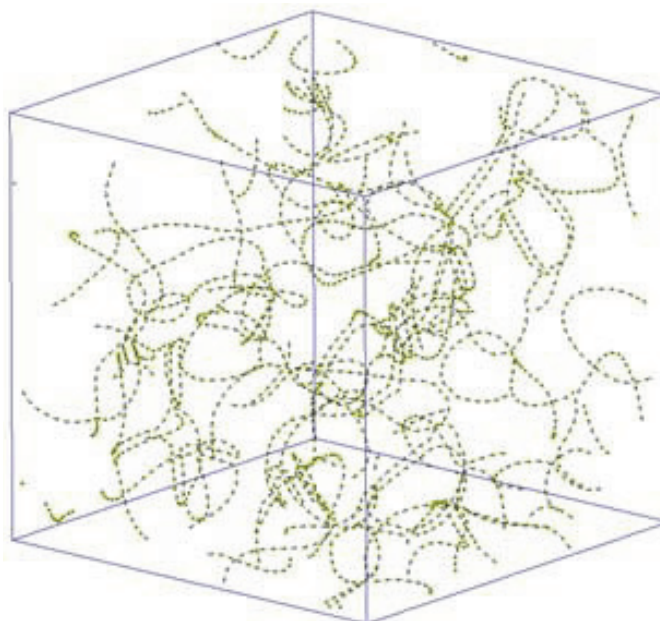


Рис. 8. Структуры, получающиеся при склейке цепочек. На рисунке изображены диполи частиц

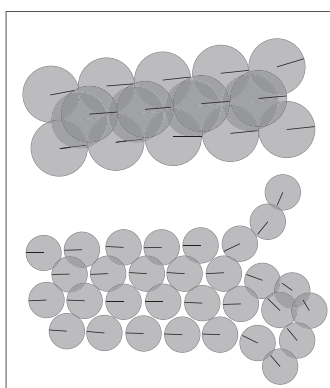


Рис. 9. Структуры, получающиеся при склейке цепочек

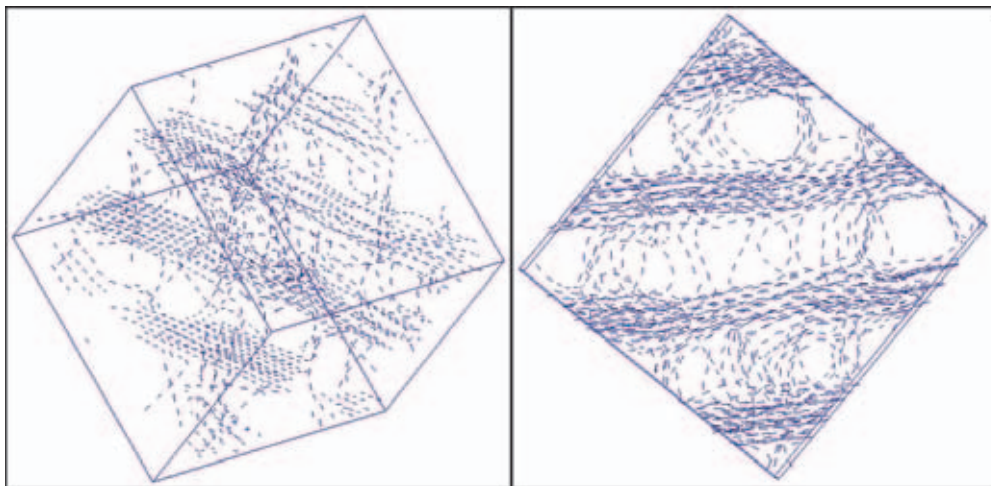


Рис. 10. Линейные кластеры, получающиеся при склейке цепочек

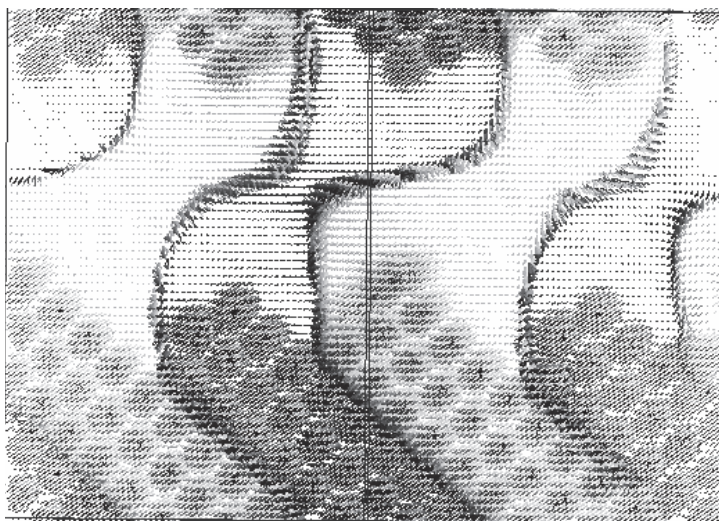


Рис. 11. Линейные кластеры, получающиеся при склейке цепочек. На рисунке изображён ортогональный к осям кластеров срез

При этом, структура такой фазы может варьироваться как по величине кластера, так и по их форме (рис. 11, 12). Примечательно, что структура кластеров оказывается различная (форма, количество частиц), хотя их относительное расположение и условия возникновения (концентрация, температура) практически не зависят от размера ячейки.

Таким образом, когда размер структур достигает размера ячейки, периодические граничные условия зачастую приводят к искажению результатов моделирования. Аналогичные проблемы могут проявляться и в других системах, образующих фазы с фрактальной структурой.

Такое поведение моделей дипольных сфер крайне усложняет численное изучение, поскольку характерные размеры кластеров в этом случае оказываются порядка размеров ячейки моделирования. В этом случае система в моделировании перестаёт быть жидкостью и становится кристаллической.

Вторым аргументом, препятствующим изучению таких систем при умеренных плотностях, являются значительные флуктуации плотности, наблюдаемые в эксперименте. Так, в случае ферромагнитных коллоидов магнитные частицы зачастую распределены в дисперсиях неравномерно. Может оказаться, что за пределами некоторого кластера частиц в некоторой его окрестности не будет вообще. По этой причине в мо-

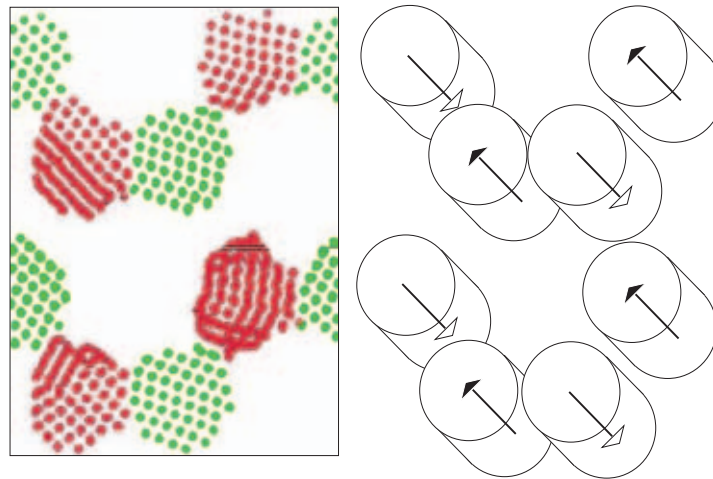


Рис. 12. Колончатая фаза, полученная в модели Штокмайера

делировании следует, скорее, использовать большое число частиц, нежели периодические граничные условия. Последнее, однако, не всегда возможно.

Указанные обстоятельства свидетельствуют о том, что для учёта дальнодействующих взаимодействий в этом случае использование радиуса обрезания вместо схем явного суммирования представляется весьма разумным. Такой выбор можно объяснить приближением, при котором взаимодействия всех частиц вне сферы определённого радиуса компенсируются в силу рассмотрения жидкой фазы.

Заключение

Большинство используемых сегодня методов не имеет строгого математического обоснования. Их применимость обусловлена, прежде всего, правдоподобностью получаемых в соответствующих рамках результатов, а также согласованностью результатов, получаемый в рамках различных приближений. На сегодняшний день наиболее часто используемым, и, в некотором смысле, эталонным считается метод Эвальда. Именно для такого приближения рассчитано большее число силовых полей и прочих параметров моделирования систем с электростатическими силами. Кроме того, этот метод является устойчивым для большинства исследуемых систем.

Кроме схемы Эвальда в последние годы появилось значительное число других алгоритмов, хорошо зарекомендовавших себя в ходе расчётов. Среди таких следует особо выделить методы Вульфа, которые очень хорошо согласуются с суммами Эвальда для ряда систем, [14]. Потенциал подобных систем, по-видимому, позволит в дальнейшем исследовать системы, которые не удалось ранее исследовать иными методами. Причиной тому является лучшая асимптотика роста вычислительной нагрузки, а также меньшее навязывание исследуемой системе периодичности.

Большинство многочастичных задач сегодня оперирует с большим числом частиц (порядка 10000), ввиду чего различия в результатах, обусловленные наличием эффектов конечных размеров, уходят на второй план. Исходя из накопленного опыта моделирования, на сегодняшний день ситуация такова, что для учёта дальнодействующих сил можно использовать любой из имеющихся методов, поскольку все они приводят к согласующимся результатам (при условии корректного выбора соответствующих параметров).

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

Литература

1. *Prasanna T.R.S.* Physical meaning of the Ewald sum method // *Phil. Mag. Letters* **92**(1) 29-37 (2012).
2. *Ewald P.P.* The calculation of optical and electrostatic grid potential // *Ann. Phys.* **64** 253 (1921).
3. *Lee H., Cai W.* Ewald summation for Coulomb interactions in a periodic supercell // http://micro.stanford.edu/mediawiki/images/4/46/Ewald_notes.pdf, (2009).
4. *Weis J.-J., Levesque D.* Simple dipolar fluids as generic models for soft matter // *Adv. Polym.Sci.* **185**, 163-225 (2005).
5. *Lenker J.* Summation of Coulomb fields in computer-simulated disordered systems // *Physica A* **176**, 485 (1991).
6. *Wolf D., Keblinski P., Phillpot S.R., Eggebrecht J.* Exact method for the simulations of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation // *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999).
7. *Gdoutos E.E., Agrawal R., Espinosa H.D.* Comparison of the Ewald and Wolf methods for modeling electrostatic interactions in nanowires // *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **84**, 1541-1551 (2010).
8. *Adams D.J.* On the use of the Ewald summation in computer simulation // *J. Chem. Phys.* **78**(5), 2585 (1983).
9. *Demontis P., Spanu S., Suffritti G.B.* Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: aluminosilicates and water // *J. Chem. Phys.* **114**(18), 7980 (2001).
10. *Tironi I.G., Sperb R., Smith P.E., van Gunsteren W.F.* A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations // *J. Chem. Phys.* **102**, 5451 (1995).
11. *Brydges D.C., Federbush P.* Debye Screening // *Commun. Math. Phys.* **73**, 197-246 (1980).
12. *Kirkwood J.G.* Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions // *J. Chem. Phys.* **2**(7), 351 (1934).
13. *Tanford C., Kirkwood J.G.* Theory of Protein Titration Curves. I. General Equations for Impenetrable Spheres // *J. Am. Chem. Soc.* **79**(20), 5333-5339 (1957).
14. *Fennell C.J., Gezelter J.D.* Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics // *J. Chem. Phys.* **124**, 234104 (2006).
15. *Norberg J., Nilsson L.* On the truncation of long-range electrostatic interactions in DNA // *Biophys. J.* **79**(3), 1537-1553 (2000).
16. *Groh B., Dietrich S.* Crystal structures and freezing of dipolar fluids // *Phys. Rev. E.* 2001. Vol. 63. P. 021203.
17. *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. Academic press, 2002.
18. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1991.
19. *Блинов В.Н.* Колончатая фаза в модели Штокмайера // *ЖЭТФ*, **144**(2), 397-404 (2013).
20. *Froelich H.* Theory of dielectrics. // Oxford University Press, London, 1958.
21. *Bartke J., Hentschke R.* Dielectric properties and the ferroelectric transition of the Stockmayer-fluid via computer simulation // *Mol. Phys.* **104**(10), 3057-3068 (2006).
22. *Bartke J., Hentschke R.* Phase behavior of the Stockmayer fluid via molecular dynamics simulation // *Phys. Rev. E* **75**, 061503 (2007).
23. *Jia R., Braun H., Hentschke R.* Gas-liquid coexistence in a system of dipolar soft spheres // *Phys. Rev. E* **82**, 062501 (2010).
24. *Heyes D.M.* Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices // *J. Chem. Phys.* **74**(3), 1924 (1981).
25. *Greengard L., Rokhlin V.* A fast algorithm for particle simulations // *J. Comp. Phys.* **73**, 325-348 (1987).
26. *Barker J.A.* Reaction field, screening, and long-range interactions in simulations of ionic and dipolar systems // *Mol. Phys.* **83**(6), 1057-1064 (1994).
27. *Alder B. J., Pollock E. L.* Simulation of polar and polarizable fluids // *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 311 (1981).
28. *Kusalik P. G.* Computer simulation results for the dielectric properties of a highly polar fluid // *J. Chem. Phys.*, **93**(5), 3520 (1990).
29. *Kusalik P. G.* On the computer simulation of highly polar fluids using large systems // *Mol. Phys.*, **73**(6), 1349-1363 (1991).
30. *Neumann M., Steinhauser O., Pawley G. S.* Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations // *Mol. Phys.*, **52**(1), 97 (1984).
31. *Frenkel D.* Simulations: the dark side // arXiv:1211.4440, cond-mat (2012).
32. *Блинов В.Н., Буравцев В.Н., Макарова Т.И., Полетаев А.И.* Самоорганизация системы дипольных частиц в модели Кеезома // *ВМВ. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2013. Т. 4. С. 34-39.

LONG-RANGE INTERACTIONS TREATMENT IN COMPUTER SIMULATIONS IN CONDENSED MATTER PHYSICS

V.N. Blinov

MIEM at National Research University HSE, Moscow

blinov.veniamin@gmail.com

Received 16.04.2014

Long-range interaction treatment is an important issue in computer simulations of systems of condensed matter physics. The Ewald summation method essentially accounts for translational symmetry of crystals and thus turned out to be effective in modeling of such systems. In fluids consideration of such interactions usually relies on approximate methods. In this paper we consider and compare these methods.