

分类号：

单位代码：10422

密 级：

学 号：202017007



山东大学
SHANDONG UNIVERSITY

博士学位论文

Dissertation for Doctoral Degree

论文题目： 静电相互作用理论研究

作者姓名 _____

培养单位 _____

培养方式 _____

专业名称 _____

指导教师 _____

合作导师 _____

2025 年 月 日

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：_____ 日 期：_____

关于学位论文使用授权的声明

本人同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的印刷件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

论文作者签名：_____ 导师签名：_____ 日 期：_____

摘要

关键词：

ABSTRACT

Key words:

目 录

| | |
|--------------------------------------|----|
| 摘要 | I |
| Abstract | II |
| 第一章 统计力学与分子模拟 | 1 |
| 1.1 统计力学与系综理论 | 1 |
| 1.1.1 等概率原理 | 1 |
| 1.1.2 最大熵原理 | 3 |
| 1.1.3 能量均分定理和位力定理 | 7 |
| 1.2 分子模拟 | 10 |
| 1.2.1 相互作用 | 10 |
| 1.2.2 蒙特卡洛方法 | 13 |
| 1.2.3 分子动力学 | 14 |
| 1.2.4 周期性边界条件与库仑势求和困境 | 16 |
| 第二章 Ewald 求和方法系列 | 18 |
| 2.1 Ewald3D 求和方法 | 18 |
| 2.1.1 数学推导 | 18 |
| 2.1.2 物理图像 | 23 |
| 2.1.3 无穷边界项初步简化 | 25 |
| 2.1.4 截断与计算复杂度 | 26 |
| 2.2 Ewald2D 求和方法 | 28 |
| 2.3 Ewald 求和的成对形式 | 31 |
| 2.3.1 成对形式变换 | 31 |
| 2.3.2 非电中性体系的 Ewald 3D/2D 求和方法 | 33 |
| 2.4 本文研究内容与意义 | 36 |
| 第三章 作用形式与物理性质的统一框架 | 38 |
| 3.1 引言 | 38 |
| 3.2 周期性体系中的静电相互作用 | 39 |
| 3.2.1 完整静电相互作用的收敛性与晶胞划分 | 39 |
| 3.2.2 Ewald 相互作用与无穷边界项 | 45 |
| 3.2.3 角度平均 Ewald 相互作用 | 52 |
| 3.2.4 零多极矩相互作用 | 58 |
| 3.3 介电响应 | 63 |
| 3.3.1 几何形状与平铺规则 | 63 |
| 3.3.2 Ewald 相互作用主导的偶极矩涨落定理 | 67 |

| | | |
|-------|------------------------------------|-----|
| 3.3.3 | 周期性体系介电响应理论及其发展回顾 | 72 |
| 3.3.4 | 其它相互作用主导的介电响应 | 73 |
| 3.4 | 电荷-电荷长程关联 | 74 |
| 3.4.1 | 长程关联的德拜-休克尔极限 | 76 |
| 3.4.2 | 其它相互作用主导的长程关联 | 78 |
| 3.4.3 | 含电子自由度的长程关联极限 | 80 |
| 3.5 | 库仑体系中的位力定理 | 82 |
| 3.5.1 | 静电相互作用的齐次性 | 83 |
| 3.5.2 | 非电中性体系的压强校正 | 86 |
| 3.6 | 小结 | 89 |
| 第四章 | 无系统误差的粒子网格方法 | 90 |
| 4.1 | 引言 | 90 |
| 4.2 | 经典粒子网格方法 | 90 |
| 4.2.1 | Particle Mesh Ewald 方法 | 91 |
| 4.2.2 | Particle-Particle-Particle-Mesh 方法 | 100 |
| 4.2.3 | 经典粒子网格方法的比较与评述 | 107 |
| 4.3 | 波矢求和截断误差 | 107 |
| 4.3.1 | 一般减小截断误差的局限 | 109 |
| 4.3.2 | 截断误差的严格消除 | 110 |
| 4.3.3 | 无截断误差 PME 方法 | 117 |
| 4.4 | 离散电荷伪像误差 | 121 |
| 4.4.1 | 伪像误差的严格消除 | 122 |
| 4.4.2 | 已有误差消除方法的分析与纠正 | 133 |
| 4.4.3 | 基于非电中性 PME 的伪像误差消除 | 139 |
| 4.4.4 | 无截断-伪像误差的 PME 方法 | 141 |
| 4.5 | 相互作用的拟合误差 | 142 |
| 4.5.1 | 系统拟合误差的消除 | 144 |
| 4.5.2 | 无系统误差的 PME 方法 | 150 |
| 4.5.3 | 残余无偏向噪声的消除研究 | 153 |
| 4.6 | 粒子网格方法的能量与动量守恒 | 155 |
| 4.6.1 | 同时守恒的根本矛盾 | 155 |
| 4.6.2 | 根本矛盾不可调和证明 | 159 |
| 4.7 | 小结 | 161 |
| 第五章 | 总结与展望 | 162 |

| | |
|--|-----|
| 附录 | 164 |
| 6.1 数学变换与推导 | 164 |
| 6.1.1 $1/r$ 傅里叶变换与无穷级数的联系 | 164 |
| 6.1.2 泊松求和公式 | 165 |
| 6.1.3 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 的二维傅里叶变换 | 166 |
| 6.1.4 傅里叶变换中的两个恒等关系式 | 168 |
| 6.1.5 $\exp[-k^2/(4\alpha^2)] \cdot k^{2(m-1)}$ 傅里叶逆变换的合流超几何函数表示 | 170 |
| 6.1.6 一些泰勒展开式 | 171 |
| 6.2 离散傅里叶变换 | 172 |
| 6.2.1 两个恒等关系式 | 173 |
| 6.2.2 快速傅里叶变换与 Cooley-Tukey 算法 | 174 |
| 6.3 泊松方程及其傅里叶变换 | 177 |
| 6.4 德拜-休克尔理论与离子势 | 178 |
| 6.5 保守体系能量守恒的讨论与研究 | 182 |
| 6.5.1 截断势函数的能量守恒方法——变步长动力学 | 182 |
| 6.5.2 含电子自由度神经网络势的能量非守恒问题 | 185 |
| 6.6 倒空间中 \mathbf{k} 非球形截断以及非对称截断对相互作用的影响 | 187 |
| 6.7 无系统误差的 PME2D 研究进展 | 188 |
| 6.8 偶极-偶极相互作用 r^{-3} 衰减的推导 | 192 |
| 参考文献 | 193 |
| 致谢 | 209 |

CONTENTS

| | |
|---|----|
| Chinese Abstract | I |
| English Abstract | II |
| 1 Statistical Mechanics and Molecular Simulation | 1 |
| 1.1 Statistical Mechanics and Ensemble Theory | 1 |
| 1.1.1 Principle of Equal Probability | 1 |
| 1.1.2 Maximum Entropy Principle | 3 |
| 1.1.3 Equipartition Theorem and Virial Theorem | 7 |
| 1.2 Molecular Simulation | 10 |
| 1.2.1 Interactions | 10 |
| 1.2.2 Monte Carlo Method | 13 |
| 1.2.3 Molecular Dynamics | 14 |
| 1.2.4 Periodic Boundary Conditions and the Coulomb Summation Problem | 16 |
| 2 Ewald Summation Method Series | 18 |
| 2.1 Ewald3D Summation Method | 18 |
| 2.1.1 Mathematical Derivation | 18 |
| 2.1.2 Physical Picture | 23 |
| 2.1.3 Preliminary Simplification of Infinite Boundary Terms | 25 |
| 2.1.4 Truncation and Computational Complexity | 26 |
| 2.2 Ewald2D Summation Method | 28 |
| 2.3 Pairwise Form of Ewald Summation | 31 |
| 2.3.1 Pairwise Form Transformation | 31 |
| 2.3.2 Ewald 3D/2D Summation Methods for Non-Neutral Systems | 33 |
| 2.4 Research Content and Significance of This Paper | 36 |
| 3 Unified Framework for Interaction Forms and Physical Properties | 38 |
| 3.1 Introduction | 38 |
| 3.2 Electrostatic Interactions in Periodic Systems | 39 |
| 3.2.1 Convergence of Complete Electrostatic Interactions and Unit Cell Partitioning | 39 |
| 3.2.2 Ewald Interaction and Infinite Boundary Terms | 45 |
| 3.2.3 Angle-Averaged Ewald Interaction | 52 |
| 3.2.4 Zero Multipole Moment Interaction | 58 |
| 3.3 Dielectric Response | 63 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.3.1 | Geometric Shape and Crystal Tiling Rules | 63 |
| 3.3.2 | Dipole Moment Fluctuation Theorem Dominated by Ewald Interaction . . | 67 |
| 3.3.3 | Development of Dielectric Response Theory in Periodic Systems | 72 |
| 3.3.4 | Dielectric Response Dominated by Other Interactions | 73 |
| 3.4 | Charge-Charge Long-Range Correlation | 74 |
| 3.4.1 | Debye-Hückel Limit of Long-Range Correlations | 76 |
| 3.4.2 | Long-Range Correlations Dominated by Other Interactions | 78 |
| 3.4.3 | Long-Range Correlation Limits Involving Electronic Degrees of Freedom | 80 |
| 3.5 | Virial Theorem in Coulomb Systems | 82 |
| 3.5.1 | Homogeneity of Electrostatic Interactions | 83 |
| 3.5.2 | Pressure Correction for Non-Neutral Systems | 86 |
| 3.6 | Summary | 89 |
| 4 | A Particle Mesh Method without Systematic Error | 90 |
| 4.1 | Introduction | 90 |
| 4.2 | Classical Particle Mesh Methods | 90 |
| 4.2.1 | Particle Mesh Ewald Method | 91 |
| 4.2.2 | Particle-Particle-Particle-Mesh Method | 100 |
| 4.2.3 | Comparison and Review of Classical Particle Mesh Methods | 107 |
| 4.3 | Wavevector Summation Truncation Error | 107 |
| 4.3.1 | Limitations of General Truncation Error Reduction | 109 |
| 4.3.2 | Strict Elimination of Truncation Error | 110 |
| 4.3.3 | Non-Truncation Error Particle Mesh Ewald Method | 117 |
| 4.4 | Discrete Charge Artifact Error | 121 |
| 4.4.1 | Strict Elimination of Artifact Error | 122 |
| 4.4.2 | Analysis and Correction of Existing Error Elimination Methods | 133 |
| 4.4.3 | Artifact Error Elimination Based on Non-Neutral PME | 139 |
| 4.4.4 | Non-Truncation-Discrete Charge Artifact Error PME Method | 141 |
| 4.5 | Fitting Error of Interactions | 142 |
| 4.5.1 | Elimination of Systematic Fitting Error | 144 |
| 4.5.2 | Non-Systematic Error PME Method | 150 |
| 4.5.3 | Study on the Elimination of Residual Unbiased Noise | 153 |
| 4.6 | Energy and Momentum Conservation in Particle Mesh Method | 155 |
| 4.6.1 | Fundamental Conflict in Simultaneous Conservation | 155 |
| 4.6.2 | Proof of Irreconcilable Fundamental Conflict | 159 |

| | |
|--|-----|
| 4.7 Summary | 161 |
| 5 Conclusion and Outlook | 162 |
| Appendix | 164 |
| 6.1 Mathematical Transformations and Derivations | 164 |
| 6.1.1 Connection between the Fourier Transform of $1/r$ and Infinite Series . . . | 164 |
| 6.1.2 Poisson Summation Formula | 165 |
| 6.1.3 Two-Dimensional Fourier Transform of $\text{erf}(\alpha r)/r$ | 166 |
| 6.1.4 Two Identical Relations in Fourier Transform | 168 |
| 6.1.5 Confluent Hypergeometric Function Representation for the Inverse Fourier Transform of $\exp[-k^2/(4\alpha^2)] \cdot k^{2(m-1)}$ | 170 |
| 6.1.6 Some Taylor Expansions | 171 |
| 6.2 Discrete Fourier Transform | 172 |
| 6.2.1 Two Identical Relations | 173 |
| 6.2.2 Fast Fourier Transform and the Cooley-Tukey Algorithm | 174 |
| 6.3 Poisson Equation and Its Fourier Transform | 177 |
| 6.4 Debye-Hückel Theory and Ionic Potential | 178 |
| 6.5 Discussion and Research on Energy Conservation in Conservative Systems . . . | 182 |
| 6.5.1 Energy-Conserving Method for Truncated Potential Functions: Variable Time Step Dynamics | 182 |
| 6.5.2 Energy Non-Conservation Problem in Neural Network Potentials with Electronic Degrees of Freedom | 185 |
| 6.6 Influence of Non-Spherical and Asymmetric Truncations of \mathbf{k} in Reciprocal Space on Interactions | 187 |
| 6.7 Research Progress in Systematic Error-Free PME2D | 188 |
| 6.8 Derivation of the r^{-3} Decay in Dipole-Dipole Interaction | 192 |
| References | 193 |
| Acknowledgement | 209 |

第一章 统计力学与分子模拟

1.1 统计力学与系综理论

统计力学是一门通过研究物质微观上的构造与行为来解释其宏观上的物理性质的一门科学^[1-2]。

一个宏观物质在确定其体积、质量和温度等状态后，由于分子热运动等因素存在它在微观上其依旧是在不停变化的。换言之就是一个确定的宏观状态是存在着大量的微观状态。而对于体系的一个可观测物理性质 A ，其测量值必然是被其在长时间上的经历过所有微观状态来决定的，因此如果我们把长时间内所有可能出现的微观状态构成一个综合即系综^[3]，就可以将该宏观物质的性质表述为对系综内所有微观状态的物理量 A 的平均：

$$\langle A \rangle = \sum_a A(\text{微观态 } a) \cdot c_a$$

这个过程称之为系综平均， $\langle \cdot \rangle$ 是系综平均符号。在系综平均时我们并不已知任意一个微观态 a 的权重 c_a ，它代表这个微观态在长时间中出现的概率。因此微观状态出现的概率几何是研究和使用系综理论时的首要问题，这个问题是由等概率原理和最大熵原理共同回答的。

1.1.1 等概率原理

一个微观态最直接的描述是体系内所有的粒子的位置 q 和动量 p ， N 粒子体系中这 $6N$ 个变量可以张成一个 $6N$ 维空间称相空间，该空间中一点的 $6N$ 个坐标分别代表 N 个粒子的坐标与动量，因此现实空间中一微观态对应着相空间中的一相点，借助相空间概念可以使研究更加清晰。

随着时间变化微观状态在演变，对应的相点便在相空间中运动，我们用密度函数 $\rho(q, p; t)$ 来表示单位相空间内相点的数目，例如 t 时刻体积元 $d^N \mathbf{q} d^N \mathbf{p}$ 内相点的数目就是 $\rho(q, p; t) d^N \mathbf{q} d^N \mathbf{p}$ ，该数目对应的就是系综中微观态的权数，故物理量系综平均的相空间表述为：

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q, p) \rho(q, p; t) d^N \mathbf{q} d^N \mathbf{p}}{\int \rho(q, p; t) d^N \mathbf{q} d^N \mathbf{p}} \quad (1-1-1)$$

其积分区间受实际物理区间的约束，如一个盒中粒子的坐标受限，故将物理合理的相空间部分称可及区域，仅该区域对积分有贡献。

体系处于平衡状态时，其任意的宏观物理性质 $\langle A \rangle$ 都不随时间变化而改变，故有：

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = 0 \quad (1-1-2)$$

由该式之成立，我们便可获得平衡态体系中微观态出现概率的一些规律。

考虑相空间中一任意体积 Γ ，以 S 代表该体积之表面。此体积中相点数目变化的来源有二：第一，相点运动导致的流入流出即通量：

$$\oint \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} \quad (1-1-3)$$

\mathbf{v} 为相点于相空间中的速度矢量， $d\mathbf{S}$ 是矢量面积元，其正方向为面外法线方向。

第二，相点的凭空产生（源）和凭空湮灭（汇），由于每一个微观态都是继承于上一个微观态，演变为下一个微观态，故相空间中不存在源与汇，该项的改变量为 0，所以和即为 Γ 内相点数目变化量：

$$0 - \oint \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma} \rho d\Gamma \quad (1-1-4)$$

通量是净流出故体内应为负号。由散度定理：

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma} \rho d\Gamma + \int_{\Gamma} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) d\Gamma = 0 \quad (1-1-5)$$

合并：

$$\int_{\Gamma} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] d\Gamma = 0 \quad (1-1-6)$$

积分在任意体积 Γ 积分为 0，则必然被积函数处处为 0：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1-1-7)$$

相点速度为其坐标在此空间内随时间的变化量：

$$\mathbf{v} = \mathbf{v} \left(\frac{dq_1}{dt}, \dots, \frac{dq_{3N}}{dt}, \frac{dp_1}{dt}, \dots, \frac{dp_{3N}}{dt} \right) \quad (1-1-8)$$

简写一阶导数 $\frac{da}{dt} = \dot{a}$ ，代入：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (1-1-9)$$

保守体系中粒子的运动满足正则运动方程：

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \end{cases} \quad (1-1-10)$$

代入原式：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (1-1-11)$$

左式即为相点数密度 $\rho(q, p, t)$ 对时间的全微分，以泊松符号简写左式第二项得到刘维尔

方程 (Liouville's equation):

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (1-1-12)$$

$\frac{d\rho}{dt} \equiv 0$ 不经任何假设, 由于 (p, q) 也为 t 的函数, 故其物理意义为: “相点在相空间中沿着正则运动方程所规定的相轨迹运动时, 在任意时刻其周围的相点密度不变”。

作为比较, $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ 代表一固定点 (q, p) 周围任意时刻的相点密度变化率, 当该项也为 0 时与 $\frac{d\rho}{dt} \equiv 0$ 可共同给出 “相空间中一条相轨迹上相点密度处处相等”, 此时 eq(1-1-2) 必然成立。

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ 的成立条件可以由 Liouville 方程得来, 最直观的便是假定 ρ 是一个常量。这不仅满足了等式的成立, 它本身的物理意义就是整个可及区域内相点完全均匀分布, 此时一个物理量 $f(q, p)$ 的系综平均便可由相点数目的平均转变为相空间可及区域体积 ω 的平均:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} f(q, p) d\omega \quad (1-1-13)$$

另一种更平凡的假设为 ρ 仅依存于哈密顿函数 $H(q, p)$, 则:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{d\rho}{dH}(-\dot{p}_i) \\ \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{d\rho}{dH}(\dot{q}_i) \end{cases} \quad (1-1-14)$$

得:

$$[\rho, H] = \frac{d\rho}{dH} \sum_{i=1}^{3N} \left(-\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{q}_i \dot{p}_i \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (1-1-15)$$

其物理意义为: “一个超曲面 $E = H(q, p)$ 上相点密度不变”, 也就是说具有相同哈密顿量的微观态的出现是等概率的, 故称之为等概率假设。

等概率假设是平衡态统计力学的唯一基本假设^[4]。其虽为假设, 但在系综理论的研究与实际应用时并未出现不自洽的现象, 因此等概率假设也会被认同为平衡态统计力学的一条基本原理。尽管它并未直接给出微观状态出现概率的值或具体表达式, 但是其说明了出现概率的一部分规律, 即处在平衡状态的保守体系中能量相等的微观状态出现的概率是相同的。

1.1.2 最大熵原理

上一小节得出了能量相等的微观状态出现概率相等的结论, 在小本节中我们将通过最大熵原理来推导具有不同能量的微观状态出现概率的差异^[5-6]。

我们讨论的平衡态体系是体积 V 和粒子数 N 都恒定的恒温体系, 记为 (N, V, T) 体系, 该体系微观状态的集合称为正则系综 (Canonical Ensemble)。这样的体系可以看成浸在温度为 T 的大恒温浴内的一个封闭体系, 体系的温度 T 是动态不变, 有涨落的, 其

N, V 则是静态不变，无涨落的。由于体系与环境存在能量交换，故体系的能量有波动的，这样才使得我们能够讨论不同能量下的微观状态的出现概率。

现在将这个体系复制 \mathcal{N} 份系统，将这 \mathcal{N} 份宏观一样（微观上不一定一样）的系统组合为一个更大的系统即系综，便可以等效地将大系统中的一个系统之外的其它所有系统看作是大恒温浴，不同系统之间只存在能量交换，但系综不与外界有任何物质和能量上的交换，整个系综是一个孤立体系^[7]。大体系的总能量是固定的，将其定义为 \mathcal{E} ，自然有 $\mathcal{E} = \mathcal{N}E$ 。设能量为 E_j 第 j 种系统的数目为 n_j ，对所有系统的能量求和得到系综的总能量：

$$\sum_j n_j E_j = \mathcal{E} \quad (1-1-16)$$

同时对系综中所有能级上的系统数目求和得到总系统数：

$$\sum_j n_j = \mathcal{N} \quad (1-1-17)$$

由于存在热交换，正则系综的各个系统的状态在不断变化，所以系综的状态也在不停地变化，系综中系统的分布即数集 $\{n_j\}$ 也是在不断变化。按照排列组合原理，给定分布 $\{n_j\}$ 时， \mathcal{N} 个系统构成的正则系统的微观态数为：

$$\Omega = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_j n_j!} \quad (1-1-18)$$

分母是因处于同一个微观态的两个系统交换，并不会导致系综的微观态改变。

热力学第二定律告诉我们：对于孤立体系的任何过程，熵的变化量 dS 总是大于等于 0 的，并且当 $dS > 0$ 时说明熵还是在不断变化当中，体系此时并未平衡，只有在熵达到最大值时体系才可以达到平衡。由玻尔兹曼熵公式：

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1-1-19)$$

其建立起了宏观的热力学量 S 与微观的统计力学量微观态数目 Ω 之间的联系，其中 k_B 是玻尔兹曼常数，大小为 1.38065×10^{-23} J/K。当熵达到最大值时，自然地微观态的数目 Ω 也达到最大：

$$d\Omega = 0 \quad (1-1-20)$$

所以最大熵原理为微观世界的系综理论点明了平衡状态的条件，当系综达到平衡时分布 $\{n_j\}$ 应当使得正则系综的微观态数 Ω 达到最大。此时问题明确为在总能量 eq(1-1-16) 守恒和总系统数 eq(1-1-17) 不变的情况下求出使得 Ω 最大的系综微观态分布 $\{n_j\}$ ，当然

也可以令 $\ln \Omega$ 最大。这是一个约束变分问题，使用 Lagrange 乘子法令：

$$W = \ln \Omega - \alpha \left(\sum_j n_j - \mathcal{N} \right) - \beta \left(\sum_j n_j E_j - \mathcal{E} \right) \quad (1-1-21)$$

W 是一新定义的函数， α, β 是待定因子，当 $\ln \Omega$ 处在极值时满足：

$$\frac{\delta W}{\delta n_j} = 0, \quad \forall j \quad (1-1-22)$$

根据 Stirling 公式：

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \left(\frac{\mathcal{N}!}{\prod_j n_j!} \right) \\ &= \ln(\mathcal{N}!) - \sum_j \ln(n_j!) \\ &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_j (n_j \ln n_j - n_j) \end{aligned} \quad (1-1-23)$$

故有：

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} = -\ln n_j \quad (1-1-24)$$

将上式代入 eq(1-1-21) 即可得到约束变分方程的取极值时的解：

$$\begin{aligned} \frac{\delta W}{\delta n_j} &= -\ln n_j - \alpha - \beta E_j = 0, \quad \forall j \\ n_j &= e^{-\alpha - \beta E_j} \end{aligned} \quad (1-1-25)$$

则体系处在第 j 个微观态的概率为：

$$P_j = \frac{n_j}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\alpha - \beta E_j}}{\sum_j e^{-\alpha - \beta E_j}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (1-1-26)$$

这便是不同能量微观态出现概率的差异。可定义分母为体系的配分函数（又称正则配分函数）：

$$Q(N, V, T) \equiv \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (1-1-27)$$

通过等概率原理和最大熵原理我们推导出了在系综平均时微观状态的可观测物理量对宏观状态下的贡献，它的形式十分简洁正比于 e 指数上 β 与微观态能量 E 的乘积的负值，一般被称为玻尔兹曼-吉布斯（Boltzmann-Gibbs）分布。至此我们可以再度表述 eq(1-1-1)， A_j 是体系处于第 j 个微观态时的任意物理量性质时，在宏观上该物理量的值是各个微观态的物理量的加权平均：

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_j A_j e^{-\beta E_j} \quad (1-1-28)$$

上式中的 β 是在 Lagrange 约束变分时引入的待定系数，这个系数与温度 T 有关，是通过热力学与统计力学的关联导出的。在热力学中内能 U 在统计力学中的定义是体系的所有微观状态的能量平均值：

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_j e^{-\beta E_j} \right) \end{aligned} \quad (1-1-29)$$

由内能与自由能 F 的热力学基本关系式：

$$dF = dU - TdS = -SdT - PdV + \mu dN \quad (1-1-30)$$

可以得到体系中熵 S 、压强 P 和化学势 μ 的热力学表达式：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad \mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (1-1-31)$$

以及：

$$\begin{aligned} U = F + TS &= F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} \\ &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{N,V} \\ &= \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right]_{N,V} \end{aligned} \quad (1-1-32)$$

类比 eq(1-1-32) 与 eq(1-1-29) 可以看到统计量与热力学量存在着一一对应的关系，并且由于 β 在指数位置上出现其量纲需为能量的倒数，与温度的量纲开尔文不一致，由此定义了物理量玻尔兹曼常量 k_B ：

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1-1-33)$$

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (1-1-34)$$

由自由能和内能便又可得到以下热力学量的统计力学表达式，熵：

$$S = k_B \frac{\partial (T \ln Q)}{\partial T} \quad (1-1-35)$$

压强：

$$P = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \quad (1-1-36)$$

化学势：

$$\mu = -k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \quad (1-1-37)$$

1.1.3 能量均分定理和位力定理

在上一小节中推导的系综平均式中包含温度 T ，然而尽管 T 在宏观上是基本物理量之一，但在微观世界中我们仅有体系任意一个微观状态中所有粒子的坐标和动量等信息，并不包含温度，它需要由能量均分定理导出。本节我们以一种非传统的、基于函数齐次特性进行推导^[8]，这将与后续章节库仑体系位力定理相呼应。

考虑一具有 $6N$ 个自由度的保守体系，其哈密顿量为：

$$H = K(x_1, \dots, x_f) + V \quad (1-1-38)$$

其中 (x_1, \dots, x_f) 是 $3N$ 个自由度的子集， V 则完全不依赖这 f 个自由度。假设 K 是这 f 个变量的 γ 阶齐次函数，对于任意的 $\lambda > 0$ ：

$$K(\lambda x_1, \dots, \lambda x_f) = \lambda^\gamma K(x_1, \dots, x_f) \quad (1-1-39)$$

定义一函数 Q_λ 为：

$$\begin{aligned} Q_\lambda &= \int \dots \int e^{-\beta H} dx_1 \dots dx_f \dots dx_{6N} \\ &= \int \dots \int e^{-\beta(K(\lambda x_1, \dots, \lambda x_f) + V)} dx_1 \dots dx_f \dots dx_{6N} \end{aligned} \quad (1-1-40)$$

当 $\lambda = 1$ 时此函数即为正则配分函数。令 $d\Omega = dx_1 \dots dx_f \dots dx_{6N}$ ，并依据齐次函数的特征显然有：

$$Q_\lambda = \int e^{-\beta(\lambda^\gamma K(x_1, \dots, x_f) + V)} d\Omega \quad (1-1-41)$$

因此：

$$\begin{aligned} \frac{dQ_\lambda}{d\lambda} &= \int (-\beta \gamma \lambda^{\gamma-1} K) e^{-\beta(\lambda^\gamma K(x_1, \dots, x_f) + V)} d\Omega \\ \frac{1}{Q_\lambda} \frac{dQ_\lambda}{d\lambda} &= \frac{1}{Q} \int (-\beta \gamma \lambda^{\gamma-1} K) e^{-\beta(\lambda^\gamma K(x_1, \dots, x_f) + V)} d\Omega \\ \left. \frac{1}{Q_\lambda} \frac{dQ_\lambda}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} &= -\beta \gamma \langle K \rangle \end{aligned} \quad (1-1-42)$$

另外可令

$$a_i = \lambda x_i \quad i = 1, \dots, f \quad (1-1-43)$$

则：

$$\begin{aligned}
 Q_\lambda &= \int \dots \int e^{-\beta(K(a_1, \dots, a_f) + V)} \lambda^{-1} da_1 \dots \lambda^{-1} da_f dx_{f+1} \dots dx_{6N} \\
 &= \lambda^{-f} \int \dots \int e^{-\beta(K(x_1, \dots, x_f) + V)} dx_1 \dots dx_f dx_{f+1} \dots dx_{6N} \\
 &= \lambda^{-f} Q_{\lambda=1}
 \end{aligned} \tag{1-1-44}$$

因此：

$$\begin{aligned}
 \frac{dQ_\lambda}{d\lambda} &= -f \lambda^{-f-1} Q_{\lambda=1} \\
 \frac{1}{Q_{\lambda=1}} \frac{dQ_\lambda}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} &= -f
 \end{aligned} \tag{1-1-45}$$

由 eq(1-1-42) 与 eq(1-1-45) 两个等式得到：

$$\langle K \rangle = \frac{f}{\gamma} k_B T \tag{1-1-46}$$

这个表达式反映了一个物理现象，任何正则广义坐标 x 以与 x^γ 成比例的形式加和进哈密顿量时，其贡献能量的系综平均为 $\frac{1}{\gamma} k_B T$ 。

在大多数物理情形下，体系的总动能是动量的二次函数：

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2}{2m_i} \tag{1-1-47}$$

按上述推论，每一粒子的每一维度上动能的期望值为：

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{1-1-48}$$

这便是能量均分定理，它构建了微观粒子参量与宏观热力学温度 T 的桥梁，对于一个给定温度的系统，利用能量均分定理能够给出系统的总平均动能，或者反向地，计算系统的平均动能可给出当前系统的温度。

能量均分定理并非总是成立的^[9]。eq(1-1-48) 意味着绝对零度是一种没有原子或分子运动的状态，然而该推定是错误的，当温度接近绝对零度时动能不会降至零，因为除了热动能之外，原子和分子的动能还有量子效应贡献的零点能（Zero-Point Energy），但量子效应会随着温度升高而降低，能量均分定理也随之更加精准。

由上一小节压强的统计力学定义式 eq(1-1-36)：

$$P = k_B T \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial V} \tag{1-1-49}$$

Q 中哈密顿量 H ：

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \tag{1-1-50}$$

故 Q 可分裂:

$$Q = \int \cdots \int e^{-\beta H} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \right) \left(\int_V \cdots \int_V e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \right) \quad (1-1-51)$$

体积 V 是物理容器对粒子坐标的限制范围, 配分函数中仅对势能项的积分是 V 的函数, 定义位型积分 (Configuration Integral):

$$Z(N, V, T) = \int_V \cdots \int_V e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1-1-52)$$

故:

$$P = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (1-1-53)$$

由于变量 V 是在积分的积分域上, 直接对其偏微分在数学形式上繁琐。可以通过积分变量替换, 寻求一个不受物理容器体积限制的新坐标, 将粒子坐标对 V 的依赖性转移到被积函数上。例如对于边长为 L 的立方容器, 令:

$$\mathbf{s}_i = \frac{1}{L} \mathbf{r}_i = \frac{1}{V^{1/3}} \mathbf{r}_i \quad i, \dots, N \quad (1-1-54)$$

继而:

$$Z = V^N \int d\mathbf{s}_1 \cdots d\mathbf{s}_N e^{-\beta U(V^{1/3}\mathbf{s}_1, \dots, V^{1/3}\mathbf{s}_N)} \quad (1-1-55)$$

因此:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial V} &= \frac{N}{V} Z + \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left(-\beta \sum_i^N (\nabla_{\mathbf{r}_i} U) \cdot \frac{\partial(V^{1/3}\mathbf{s}_i)}{\partial V} \right) e^{-\beta U(V^{1/3}\mathbf{s}_1, \dots, V^{1/3}\mathbf{s}_N)} \\ &= \frac{N}{V} Z + \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left(-\beta \sum_i^N (\nabla_{\mathbf{r}_i} U) \cdot \frac{\mathbf{s}_i V^{1/3}}{3V} \right) e^{-\beta U} \\ &= \frac{N}{V} Z + \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left(\frac{\beta}{3V} \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) e^{-\beta U} \end{aligned} \quad (1-1-56)$$

力是势能的负梯度 $\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U$ 。将此代回 eq(1-1-53) 中:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (1-1-57)$$

将能量均分定理代入该式:

$$P = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N \left[\frac{p_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right] \right\rangle \quad (1-1-58)$$

表达式中坐标与力的乘积的那一项称为位力项, 该推论则被称为位力定理。位力定理同

样为微观物理量和宏观的热力学性质 P 构建了联系，压强被定量化地分为了粒子动能与势能的贡献。不过表达式 eq(1-1-57) 并非总是成立的^[10]，我们将在 (3.5.1) 小节讨论该问题。

特殊地，当体系中不存在势能时，位力定理便化简为人们熟知的理想气体状态方程：

$$PV = Nk_B T \quad (1-1-59)$$

1.2 分子模拟

上一节中我们指出了如何用体系微观状态导出其物理性质的宏观量。当我们应用这些理论进行实际的计算时，便需要获得大量的微观状态用以统计。然而在现实世界中，测量一个宏观体系在每一个瞬时所有原子的坐标与动量，并进行长时间的测量与记录，对于当下的实验条件来说几乎是不可能的。但随着计算机技术的发展，大规模精确计算变得高效，人们可以在计算机中建立体系的微观模型，对其微观状态进行采样和计算其物理性质，这被称为分子模拟 (Molecular Simulation)^[11-12]。

分子模拟简洁地来说也可为称为数值计算统计力学。人们探寻的自然规律并不一定都表现为具体的解析的物理公式，像上一节那样只在统计力学中对各种物理量进行公式化的推导是局限的，因此人们将微观世界中简洁的物理规律应用到模型中，并依据分布概率或运动规律进行数值模拟后采样分析，这样可以解释更多的宏观物理化学现象背后的微观机制^[13]。

分子模拟有两个主要的部分：第一，建立模型，我们希望在计算机中建立的模型是能够代表现实世界的体系的，这样的模拟对解释实际的物理现象才是有说服力的，这需要我们更加准确的描述模型体系，如其大小形状、组成其原子的种类、分子的结构以及原子之间的相互作用等。第二，模拟时的采样，如果采样的微观态的分布并不满足统计力学的规律，那么模型正确的情况下模拟的结果也是有偏差的。本节我们便阐述如何建立可信的模型并精确地模拟采样。

1.2.1 相互作用

在建立模型中最重要的一点是确定构成体系的原子、电子之间的的相互作用以及它们与环境的相互作用，这直接确定了系综平均权数 $e^{-\beta H}$ 中哈密顿量的函数形式。目前相互作用可分为三类，我们依次说明。

量子力学势能面

量子力学势能面 (Potential Energy Surface, PES) 基于非相对论薛定谔方程 (the Schrödinger equation)^[14-16]，令 $\hbar = 1$ ， $m_e = 1$ ， $e_e = 1$ ，则方程在波恩-奥本海默 (Born-

Oppenheimer, B-O) 近似下为^[17]:

$$\hat{H}_{\text{tot}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}, \bar{\alpha}) \Psi_{\text{tot}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}, \bar{\alpha}) = E(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) \Psi_{\text{tot}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}, \bar{\alpha}) \quad (1-2-1)$$

其中 $\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}$ 分别是原子核的坐标集合与动量集合, $\bar{\alpha}$ 代表电子的状态集合, Ψ_{tot} 是原子核与电子的总波函数, \hat{H}_{tot} 是总哈密顿算符, 一般为微分算符形式。

B-O 近似省略了耦合原子核与电子的一些项, 故可分离:

$$\Psi_{\text{tot}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\alpha}) = \Psi_{\text{nucl}}(\bar{\mathbf{r}}) \Psi_{\text{elec}}(\bar{\mathbf{r}}; \bar{\alpha}) \quad (1-2-2)$$

对应地:

$$\hat{H}_{\text{tot}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\alpha}) = \hat{T}_{\text{nucl}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) + \hat{H}_{\text{elec}}(\bar{\alpha}; \bar{\mathbf{r}}) \quad (1-2-3)$$

其中 B-O 近似也省略了电子状态对原子核动量的依赖。由此便得到了电子的 Schrödinger 方程:

$$\hat{H}_{\text{elec}}(\bar{\alpha}; \bar{\mathbf{r}}) \Psi_{\text{elec}}(\bar{\mathbf{r}}; \bar{\alpha}) = E(\bar{\mathbf{r}}) \Psi_{\text{elec}}(\bar{\mathbf{r}}; \bar{\alpha}) \quad (1-2-4)$$

该式是一个超多变量的微分方程, 故极难直接求解, 因此诞生了 Hartree-Fock^[18-19]、密度泛函理论^[20-21] 以及 Post-Hartree-Fock (组态相互作用^[22]、多体微扰^[23]、耦合簇^[24-25]) 等一系列求解方法。所解得的能量依赖于原子核的坐标, 以 $E(\bar{\mathbf{r}})$ 表示。

所有可能的原子核的构型与对应的能量 $E(\bar{\mathbf{r}})$ 的集合便构成了原子核的 PES: $V(\bar{\mathbf{r}})$ 。当考虑原子核在 PES 上运动时, 需求解原子核的 Schrödinger 方程:

$$[\hat{T}_{\text{nucl}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) + V(\bar{\mathbf{r}})] \Psi_{\text{nucl}}(\bar{\mathbf{r}}) = E_{\text{nucl}} \Psi_{\text{nucl}}(\bar{\mathbf{r}}) \quad (1-2-5)$$

由于 $V(\bar{\mathbf{r}})$ 是一个 $3N - 5$ 的超高维函数, 故此方程的求解也是非常困难的, 为此进行了更多的近似, 将 PES 在一固定点 $\bar{\mathbf{r}}_0$ 处泰勒展开:

$$V(\bar{\mathbf{r}}) = V(\bar{\mathbf{r}}_0) + \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i} V(\bar{\mathbf{r}})|_{\bar{\mathbf{r}}=\bar{\mathbf{r}}_0} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0, i) + \frac{1}{2} \nabla_{\bar{\mathbf{r}}}^2 V(\bar{\mathbf{r}})|_{\bar{\mathbf{r}}=\bar{\mathbf{r}}_0} (\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{r}}_0)^2 + \dots \quad (1-2-6)$$

舍弃二阶微分项及以上, 0 阶微分项为常数, 一阶微分项可分离故可将 eq(1-2-5) 分解为多个独立的, 单变量 \mathbf{r}_i 的薛定谔方程求解。舍弃一阶微分项以上的非谐性项本质上就是舍弃原子核的量子效应, 将其经典处理。

经过一系列近似处理后, PES 依旧是精度最高, 但也是最昂贵的方法^[26]。

经典力场

经典力场 (Classical Force Field) 的起源最早, 使用最广泛^[27-28], 其将构成体系的

原子或分子视为点粒子，势能 V 就表示为这些粒子坐标的函数：

$$V = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \cdots \quad (1-2-7)$$

第一项一般代表粒子与环境的相互作用，如对带电粒子施加电场、磁场等。第三项及之后的各项为多体相互作用，例如在 AMBER 力场中^[29]：

$$v_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0) \quad (1-2-8)$$

便是用来维持相邻化学键夹角的一种三体相互作用势，这在共价体系中十分常见^[30]，如 S. P. Sanyal 在甲烷模型中引入研究其热力学性质^[31]，K. Toukan 在水模型中引入三体势研究其动态结构^[32]等。

式中第二项为二体相互作用势，其特点是两个粒子间的相互作用完全不受其它粒子存在的干扰。这是经典力场中最重要，也是最常见的一类相互作用，库仑势（Coulomb Potential）便属此类。

库仑力（Coulomb Force）最早于 1785 年由库仑直接测定^[33]，他发现两个静止点电荷的作用力 \mathbf{F} 与它们之间距离 r 的平方成反比，与电量乘积成正比：

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Qq}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (1-2-9)$$

这称为库仑定律，其中 ϵ_0 为真空介电常数，其大小为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m})$ ， \mathbf{r} 是与两个电荷之间的位移矢量。

电荷之间的库仑力并不是通过显式介质传递的，而是通过场来传递：

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{F}}{q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \hat{\mathbf{r}} \quad (1-2-10)$$

\mathbf{E} 是电场（Electric Field）。力和电场都是矢量具有方向，正电荷在电场受到的库仑力的方向便是该处电场的方向。

由场强叠加原理即某处总电场等于施加在此处的各电场的矢量加和，它与库仑定律可以证明库仑力所做的功与路径无关，具有这样特点的场我们称之为保守力场，可引入势的概念^[34]，电场对应的便是电势场（Electric Potential Field），一般将无穷远处定义为势能零点，那么点电荷 Q 在距其 \mathbf{r} 处的电势可表示为电场对一个单位电荷从无穷处到该点处做功的和：

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \int_{\infty}^{\mathbf{r}} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r}' = \int_r^{\infty} E dr' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{\infty} \frac{Q}{r'^2} dr' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \end{aligned} \quad (1-2-11)$$

做功与路径无关， \mathbf{r} 与 \mathbf{E} 同方向，故选择它们的反方向 \mathbf{r}' 作为单位电荷移动的路径。电荷在电势场 $\phi(r)$ 中受到的作用称为库仑相互作用。

以库仑相互作用为例，我们介绍了经典力场中力、场、势场的概念，它们都具有解析表达式，故经典力场计算效率高，成本低廉，但也伴随着精度低的缺点^[35-37]。

机器学习力场

机器学习力场（Machine Learning Force Field, MLFF）诞生的目的是为了结合以上两者的优点^[38-40]。其希望使用各形式函数 $f(\bar{\theta})$ 与参量 $\bar{\theta}$ 在逼近 PES 中高维函数 $V(\bar{\mathbf{r}})$ ，后者在给定构型时需不断迭代计算，而机器学习在学习过程完成得到各参量之后，针对每一构型仅需少量计算便可给出其能量与其它性质。

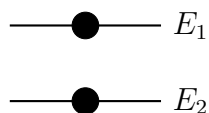
1.2.2 蒙特卡洛方法

蒙特卡洛（Monte Carlo, MC）是一种通过采样来求解数学问题的方法^[41]，其采样无演化轨迹或严格地讲其演化不沿现实世界中的正则运动方程所规定的轨迹，故 MC 能应用于分子模拟依赖两点物理现实：第一，体系的哈密顿量中无粒子动量与速度的耦合项；第二，平衡态热力学性质不依赖微观粒子的动量，因此宏观热力学性质可仅由位型积分 eq(1-1-52) 得到：

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_V \cdots \int_V A(\bar{\mathbf{r}}) e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (1-2-12)$$

然而 MC 并不能直接应用于分子模拟当中，原因是直接的 MC 方法在高维空间中的采样效率十分低下，在可及区域中大量的微观状态是不需要的，正如两个正电荷相靠很近、成键双原子相隔很远等，并不需要直接在整个可及区域内采样。由此诞生了 Metropolis MC 方法，其基于拒绝采样的方法，是一种针对对于那些总的概率分布函数特别复杂或不已知，但是知晓如何组合形成此分布函数的一种特殊方法。

我们以双能级上两粒子来说明 Metropolis MC 方法^[42]，其初始状态如下：



下一状态存在四种可能：

$$\begin{aligned} T_{11} : & \text{原先 1 还留在 1;} & T_{12} : & \text{原先 1 迁移到 2;} \\ T_{22} : & \text{原先 2 还留在 2;} & T_{21} : & \text{原先 2 迁移到 1。} \end{aligned}$$

四种概率关系有：

$$T_{11} + T_{12} = T_{22} + T_{21} = 1 \quad (1-2-13)$$

因此一次迁移之后分别留在 E_1 或 E_2 的概率 P^1 :

$$\begin{cases} P^1(E_1) = T_{11}P^0(E_1) + T_{21}P^0(E_2) \\ P^1(E_2) = T_{22}P^0(E_2) + T_{12}P^0(E_1) \end{cases} \quad (1-2-14)$$

以矩阵表示:

$$\begin{bmatrix} P^1(E_1) \\ P^1(E_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{21} \\ T_{12} & T_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P^0(E_1) \\ P^0(E_2) \end{bmatrix} \quad (1-2-15)$$

n 次后:

$$\begin{bmatrix} P^n(E_1) \\ P^n(E_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{21} \\ T_{12} & T_{22} \end{bmatrix}^n \begin{bmatrix} P^0(E_1) \\ P^0(E_2) \end{bmatrix} \quad (1-2-16)$$

达到平衡态后, 应满足细致平衡条件^[43]:

$$\begin{cases} \pi(E_1) = T_{11}\pi(E_1) + T_{21}\pi(E_2) \\ \pi(E_2) = T_{22}\pi(E_2) + T_{12}\pi(E_1) \end{cases} \quad (1-2-17)$$

得:

$$\frac{T_{21}}{T_{12}} = \frac{\pi(E_1)}{\pi(E_2)} \quad (1-2-18)$$

当粒子代表相点即一微观状态时, $\pi(E_1) = e^{-\beta E_1}$, 则:

$$\frac{T_{21}}{T_{12}} = e^{-\beta(E_2 - E_1)} \quad (1-2-19)$$

那么微观状态的 Metropolis MC 采样步骤为:

- 1. 获取一初始微观状态 1, 计算其能量 E_1 ;
- 2. 生成一微观状态 2, 计算其能量 E_2 ;
- 3. 生成一个 $[0, 1]$ 区间上均匀分布的随机数 ν ;
- 4. 若 $e^{-\beta(E_2 - E_1)} > \nu$ 则接受新状态, 否则拒绝。

重复此过程便可获取足够多的微观状态进行系综平均。此外, 采样的效率取决于 $(E_2 - E_1)$, 若该值过大则会导致大量新微观状态被拒绝, 若过小则代表两个微观状态差别很小, 使系综平均不能更多地覆盖可及区域, 因此应当尽量控制接受拒绝概率均衡, 于 1/2 左右。

拒绝采样方法需要改变 E , 与 (N, V, E) 采样需要严格保持 E 不变的基本要求直接冲突。

1.2.3 分子动力学

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 是现实世界中粒子运动在计算机中的直接映射, 粒子按照牛顿运动方程所规定的轨迹演化。

演化需直接求解牛顿运动方程：

$$\mathbf{r}(t + \Delta) = \mathbf{r}(t) + \int_t^{t+\Delta} \mathbf{v}(\tau) d\tau \quad (1-2-20)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta) = \mathbf{v}(t) + \int_t^{t+\Delta} \mathbf{a}(\tau) d\tau \quad (1-2-21)$$

因数值计算中无法获取无穷小量 $d\tau$ ，因此粒子坐标 \mathbf{r} 与速度 \mathbf{v} 需离散化的数值求和，由此诞生了一系列动力学模拟算法，如常见的速度 Verlet（Velocity Verlet）算法^[44]：

$$\mathbf{r}(t + \Delta) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta^2 \quad (1-2-22)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta)]\Delta \quad (1-2-23)$$

离散数值求和近似不可避免引入了近似。以一维谐振子为例，约化弹性系数和粒子质量均为 1，初始状态能量为：

$$E(t) = \frac{1}{2}x(t)^2 + \frac{1}{2} \quad (1-2-24)$$

以 Velocity Verlet 演化一步后：

$$x(t + \Delta) = x(t) + v(t)\Delta - \frac{1}{2}x(t)\Delta^2 \quad (1-2-25)$$

$$v(t + \Delta) = v(t) - x(t)\Delta - \frac{1}{2}v(t)\Delta^2 + \frac{1}{4}x(t)\Delta^3 \quad (1-2-26)$$

能量为：

$$\begin{aligned} E(t + \Delta) = & \frac{1}{2}x^2(t)\left(1 + \frac{1}{4}\Delta^4 + \frac{1}{16}\Delta^6\right) + \frac{1}{2}v^2(t)\left(1 + \frac{1}{4}\Delta^2\right) \\ & + \frac{1}{4}x(t)v(t)\Delta^3\left(1 - \frac{1}{2}\Delta^2\right) \end{aligned} \quad (1-2-27)$$

演化前后不等，且上式含 x 与 v 的耦合项并与时间步长 Δ 相关，因此粒子按照 Velocity Verlet 所规定的轨迹进行演化时，也无法严格精确地在相空间超曲面 E 中进行 (N, V, E) 采样。

尽管可以对演化施加能量不变约束进行求解，但这往往需要迭代使计算成本极大增加，故 Velocity Verlet 是当前应用最主流，应用最广泛的动力学算法。

Metropolis MC 与 MD 都无法进行严格的能量守恒采样，而现实世界中也是如此，体系很难保持严格孤立状态，至少也要受到环境的微小扰动，但终究其能量分布满足玻尔兹曼分布。在这一点上 Metropolis MC 与 MD 存在差别的，前者采样的能量分布满足，而后者是因离散算法近似引入的，并不满足分布，可由算法的守恒量与哈密顿量的差值证明^[45]。

1.2.4 周期性边界条件与库仑势求和困境

在相互作用可信的情形下，我们依旧无法保证建立的模型能够反应被模拟体系的一些性质。原因是现实的体系通常具有阿伏伽德罗数量级的原子与分子，而当前的计算机硬件不仅实现如此大量粒子的位置、速度等信息的储存是一大挑战^[46-47]，更重要的是每一次哈密顿量的计算成本也是不可想象的^[48]，故而当前的分子模拟中粒子数目通常在几百到上百万^[49]。

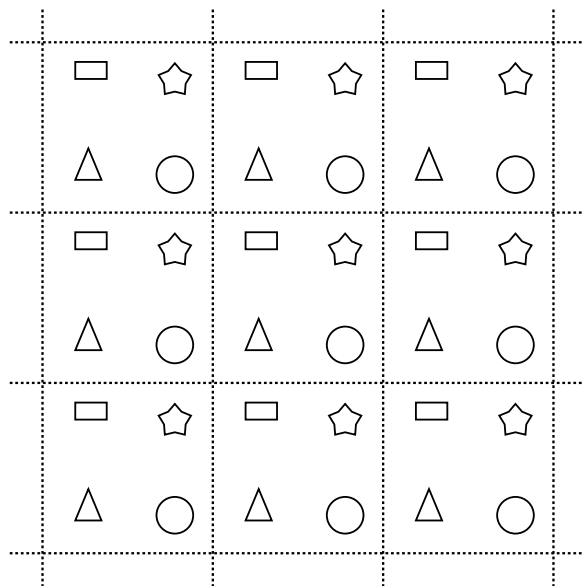


图 1.1 周期性边界条件二维示意图

具有如此之多粒子数目的体系尺寸通常在几纳米到几十纳米之间，而表面效应可以影响界面之下几纳米的深度^[50]，这意味着小尺寸体系中表面分子与体相分子数目的占比之大尺寸体系是过分高估的。为此 M. Born 和 T. von Kármán 提出了周期性边界条件 (Periodic Boundary Conditions, PBC)^[51]，将模拟盒子设置为可平铺整个空间的形状，使其无限平移复制。在模拟过程中，当分子在原始盒子中移动时，它在每个相邻盒子中的周期性图像以完全相同的方式移动。当一个分子离开中心盒子时，它的一个图像将通过对面进入。模拟体系不存在表面也就不存在表面分子。

对于库仑势而言，施加 PBC 对其具有很大的影响。以任意一个电荷为中心，在距离其 r 处的壳层内电荷数目的期望为 $\rho_B \cdot 4\pi r^2 \Delta r$ ， ρ_B 为体相电荷数密度，而库仑势是以 r^{-1} 衰减的，无法抑制电荷数目的增长速率，这意味着远处壳层中的电荷对中心电荷的总作用强度并不比近处壳层的电荷小，无法忽视，而 PBC 下体系又无边界，任意电荷的无穷远处都存在着电荷，计算到无穷远处不现实，因此 PBC 下库仑相互作用的处理成为一棘手的困境^[12,52-53]。

此外，库仑势直接存在于量子力学哈密顿算符 \hat{H} 中，因此从经典力场到量子力学

势能面，PBC 下库仑相互作用的处理是一个贯穿所有的、根本性的理论问题^[54-57]。

第二章 Ewald 求和方法系列

在第一章结尾我们所提及的应用 PBC 后形成的周期性体系中存在着库伦相互作用和困境，而库伦相互作用在诸多物理现象、化学反应和生物系统中起着非常重要的作用。

宏观上如摩擦生电与雷电现象，微观上如等离子体的约束与尘埃颗粒的自组织，其物理本质都是库伦相互作用^[58]。在化学中，库伦相互作用又是离子键形成的本质^[59]，离子型有机化合物和可离子化有机化合物吸附的主要机理也源自于库伦吸引和排斥^[60]。同时，蛋白质和核酸的诸多性质，如其结构、稳定性、结合亲和力及生理活性在很大程度上由库伦相互作用所决定^[61-62]。库伦相互作用作为基础的相互作用之一，其影响跨越多个尺度，贯穿各学科。

然而，在分子模拟中直接地从距离上截断库伦相互作用，已被证明会引入重大错误和人造假象^[63-66]。例如在被电介质溶剂包裹的两个离子之间的平均势应当表现为 $\frac{Qq}{r}$ 这样随离子间距 r 单调递减的趋势，然而直接应用截断库伦相互作用模拟时会出现先减后增的错误趋势^[67]。因此，正确处理库伦相互作用是分子模拟的核心问题。

最早于 1921 年 P. P. Ewald 提出了 Ewald 求和方法^[68]，该方法因其结果可靠成为了处理库伦相互作用的标杆^[69]。本章我们将系统论述 Ewald 求和方法及其系列衍生，论述其近些年的发展与演变，同时结合我们自身的理解赋予其直观的物理图像，为后续章节的讨论奠定理论基础。

2.1 Ewald3D 求和方法

当模拟体系在三个维度上均采用周期性边界条件时，其对应宏观体系的体相部分。适用于此类情形的 Ewald 求和方法称为 Ewald3D 求和方法，用于精确计算体系的所有体相性质。

2.1.1 数学推导

我们以一个 N 粒子体系来推导 Ewald3D 方法，体系盒子边长分别为 L_x, L_y, L_z ，粒子的坐标以 \mathbf{r} 表示，携带的电荷为 q 。在 PBC 下体系无限复制形成晶格，因此其总库伦能为：

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N{}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \quad (2-1-1)$$

约化 $4\pi\epsilon_0 = 1$ ，其中 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ ， n_1, n_2, n_3 为整数， $\mathbf{L} = (L_1, L_2, L_3)$ 代表晶格的三个基矢，“'”代表在 $\mathbf{n} = 0$ 时排除 $i = j$ 项，排除电荷与自身作用的错误项。此形式总库伦能需对 \mathbf{n} 求和至无穷，它只是一种形式表达，无法直接应用于计算模拟，而直接截

断求和则会引入与直接截断库仑相互作用造成类似的后果。

Ewald3D 首先将库仑势分离：

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} + \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} \quad (2-1-2)$$

$\text{erf}(x)$ 是误差函数 (Error Function), $\text{erfc}(x)$ 是补误差函数 (Complementary Error Function)^[70]:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2-1-3)$$

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2-1-4)$$

故 eq(2-1-2) 中二函数是将一高斯积分的积分区间以 αr 为界分割为两段，且高斯积分的归一化为 $\sqrt{\pi}/2$ ，其成立。

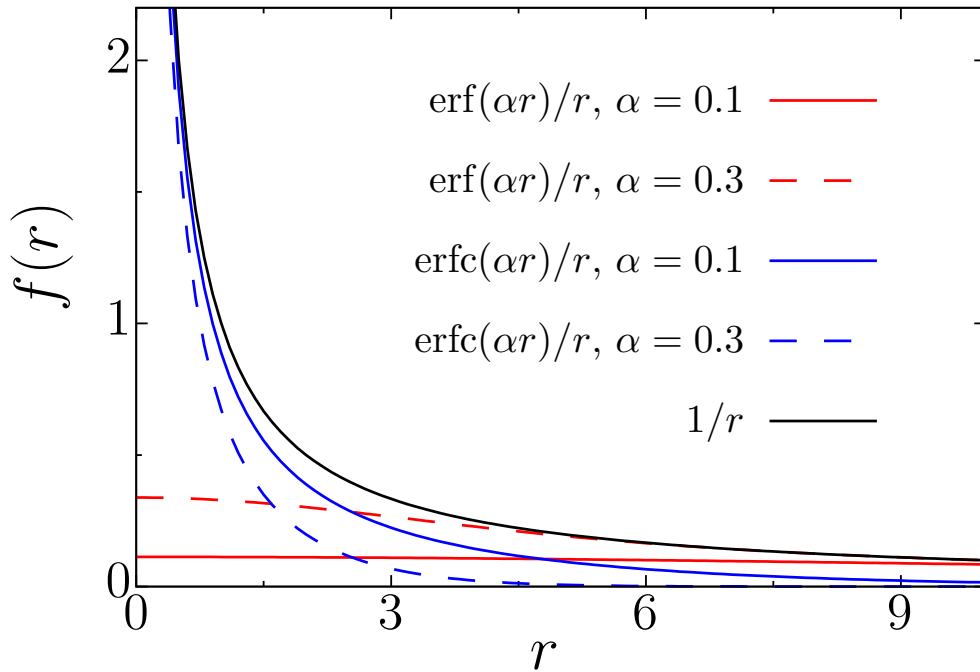


图 2.1 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 与 $\text{erfc}(\alpha r)/r$ 函数图像

图 2.1 是分离的两个相互作用势与库仑势的函数图像， $1/r$ 的短距离上由 $\text{erfc}(\alpha r)/r$ 占主要贡献，长距离上则与 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 接近吻合，当参数 α 增大时， $\text{erf}(\alpha r)$ 趋近于 1，对应相互作用势更快地逼近库仑势。

由于 $\text{erfc}(\alpha r)/r$ 的衰减速率远快于库仑势，故可直接对总库仑能 E 中该相互作用势对应项求和：

$$E^R = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \quad (2-1-5)$$

该项求和运算是直接在坐标空间（或称“实空间”）中进行，故被称为实空间项。在其

剩余部分 $E - E^R$ 中:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \quad (2-1-6)$$

“” 代表的应当去除项可直接计算:

$$\begin{aligned} E^{self} &= \frac{1}{2} \sum_i^N q_i^2 \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 r^2} \sum_i^N q_i^2 \frac{d(\alpha r)}{dr} \Big|_{r=0} \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \end{aligned} \quad (2-1-7)$$

预去除该项与 E^R 后总能剩余部分为:

$$\begin{aligned} E^{\text{remain}} &= E - E^R + E^{self} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \end{aligned} \quad (2-1-8)$$

由于 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 相互作用势在长距离的衰减速率是与 $1/r$ 相当, 使得 E^{remain} 不能像 E^R 那样直接计算。Ewald3D 的处理是将其在傅里叶空间中计算, 首先将其并表示为电荷在电势场中受到的作用能之和:

$$E^{\text{remain}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^q(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-1-9)$$

点电荷以狄拉克 Δ 函数 (Dirac delta function) 表示, 体系电荷密度为:

$$\rho^q(\mathbf{r}) = \sum_i^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2-1-10)$$

电势场为:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i^N q_i \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|} \quad (2-1-11)$$

该式可表示为电荷密度与 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 相互作用势周期延拓的卷积:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \sum_i^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \star \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} \\ &= \rho^q(\mathbf{r}) \star \varphi^p(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2-1-12)$$

由卷积定理^[70]，两个函数卷积的傅里叶变换等于各自傅里叶变换的乘积：

$$\phi(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[\rho^q(\mathbf{r})] \cdot \mathcal{F}[\varphi^p(\mathbf{r})]] \quad (2-1-13)$$

$\mathcal{F}[f]$ 代表函数 f 的三维傅里叶正变换， $\mathcal{F}^{-1}[F]$ 代表对函数 F 的三维傅里叶逆变换。其中：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho^q(\mathbf{r})] &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_i q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (2-1-14)$$

令：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\varphi^p(\mathbf{r})] &= \mathcal{F}\left[\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|}\right] \\ &= \mathcal{F}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \star \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \delta(|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)\right] \\ &= \mathcal{F}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] \mathcal{F}\left[\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \delta(|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)\right] \end{aligned} \quad (2-1-15)$$

其中：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha r} e^{-t^2} dt\right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} e^{-t^2 r^2} dt\right) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \end{aligned} \quad (2-1-16)$$

另一项：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\left[\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \delta(|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)\right] &= \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \delta(k_1 - 2\pi \frac{n_1}{L_x}) \\ &\quad \cdot \delta(k_2 - 2\pi \frac{n_2}{L_y}) \delta(k_3 - 2\pi \frac{n_3}{L_z}) \end{aligned} \quad (2-1-17)$$

$V = L_x L_y L_z$ 是模拟盒子体积， k_1, k_2, k_3 是 \mathbf{k} 的三个分量。eq(2-1-16) 与 eq(2-1-17) 代回 eq(2-1-15) 中：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\varphi^p(\mathbf{r})] &= \frac{(2\pi)^3}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \delta(k_1 - 2\pi \frac{n_1}{L_x}) \\ &\quad \cdot \delta(k_2 - 2\pi \frac{n_2}{L_y}) \delta(k_3 - 2\pi \frac{n_3}{L_z}) \end{aligned} \quad (2-1-18)$$

将 eq(2-1-14) 和 eq(2-1-18) 代回 eq(2-1-13) 中:

$$\begin{aligned}
 \phi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_i^N q_i \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \delta(k_1 - 2\pi \frac{n_1}{L_x}) \right. \\
 &\quad \cdot \delta(k_2 - 2\pi \frac{n_2}{L_y}) \delta(k_3 - 2\pi \frac{n_3}{L_z}) \left. \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \\
 &= \frac{1}{V} \sum_i^N q_i \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)}
 \end{aligned} \tag{2-1-19}$$

注意式中 k_1, k_2, k_3 都为离散取值, 是实空间各维度周期倒数与 2π 乘积的整数倍, 从物理上讲, 实空间的周期性使得只有特定波长的格波才能形成稳定的驻波, 故波矢 \mathbf{k} 只能分立取值。

eq(2-1-19) 代回 E^{remain} 得其另一种表达式:

$$\begin{aligned}
 E^{\text{remain}} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^q(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \frac{1}{2V} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}
 \end{aligned} \tag{2-1-20}$$

其中 $\mathbf{k} = 0$ 时无初等函数形式需额外讨论, 得:

$$\begin{aligned}
 E^{E3D} &= E^R + E^K - E^{\text{self}} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \\
 &\quad + \frac{1}{2V} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \\
 &\quad + \frac{1}{2V} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k} = 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \\
 &\quad - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2
 \end{aligned} \tag{2-1-21}$$

上式去掉 $\mathbf{k} = 0$ 项就是由 P. P. Ewald 给出的原始 Ewald Summation 3D 方法的数学表达式。

然而, 数学推导并不能直观地表明总库伦能形式的改变对其计算产生了什么影响, 从对 \mathbf{n} 求和到对波矢 \mathbf{k} 求和发生了什么变化。因此理解 Ewald3D 方法背后的物理图像及其意义是十分必要的。

2.1.2 物理图像

首先，一般的 Ewald3D 方法推导过程会将其与图 2.2 所示的物理图像相对应^[69,71]。模拟体系施加三维 PBC 后形成的周期性体系称之为晶格 (Lattice)，Ewald3D 方法将其视为两个其它晶格的叠加：晶格一是在保留原点电荷后加上以其位置为中心的三维高斯分布 $G(\mathbf{r})$ 的异种电荷，晶格二中则是只存在与晶格一位置相同电量相等符号相反的高斯电荷。

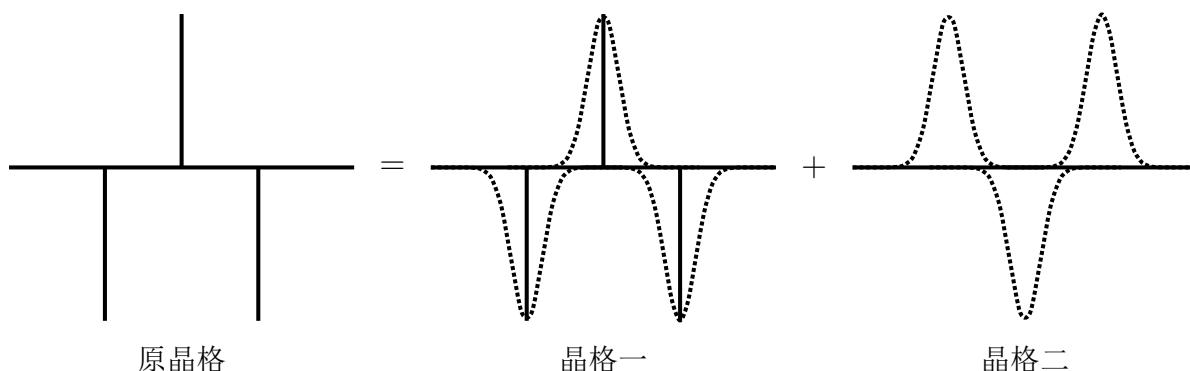


图 2.2 Ewald 求和方法晶格分离示意图

三维高斯分布为：

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\alpha^3}{(\sqrt{\pi})^3} e^{-\alpha^2 r^2} \quad (2-1-22)$$

$\alpha = 1/(2\sigma^2)$ ， σ 为标准差。晶格二中的一个单位高斯电荷在空间产生的电势为：

$$\begin{aligned} \phi_G(\mathbf{r}) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \end{aligned} \quad (2-1-23)$$

故而，原晶格一单位点电荷产生库仑势 $1/r$ ，减去晶格二中一单位电荷的电势， $(1 - \text{erf}(\alpha r))/r = \text{erfc}(\alpha r)/r$ ，便是晶格一中复合电荷的电势，这样的物理图像对应了 eq(2-1-2) 中的分离库仑势。

但是，这并未说明 eq(2-1-8) 至 eq(2-1-21) 的推导过程对应着什么，为什么需要做傅里叶变换，为什么 Ewald3D 方法能够计算长程相互作用，这些问题我们从正点阵和倒易点阵的对应关系来回答是最清晰的^[72]。

模拟体系在实空间中点阵结构如图 2.3(a) 所示，点阵中的一个点代表一个模拟盒子，其三个基矢 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 相互正交且大小分别是模拟盒子的三个边长：

$$\mathbf{a}_1(L_x, 0, 0), \quad \mathbf{a}_2(0, L_y, 0), \quad \mathbf{a}_3(0, 0, L_z) \quad (2-1-24)$$

在点阵中通常使用米勒指数 (Miller index) 来标识一族平行的晶面，米勒指数是最小截

距以基矢为单位时的倒数，例如图 2.3 (a) 中虚线所示的晶面在三个坐标轴上的截距为 $(\frac{1}{2}L_x, L_y, \infty)$ ，故该族晶面为 (210) 晶面族。

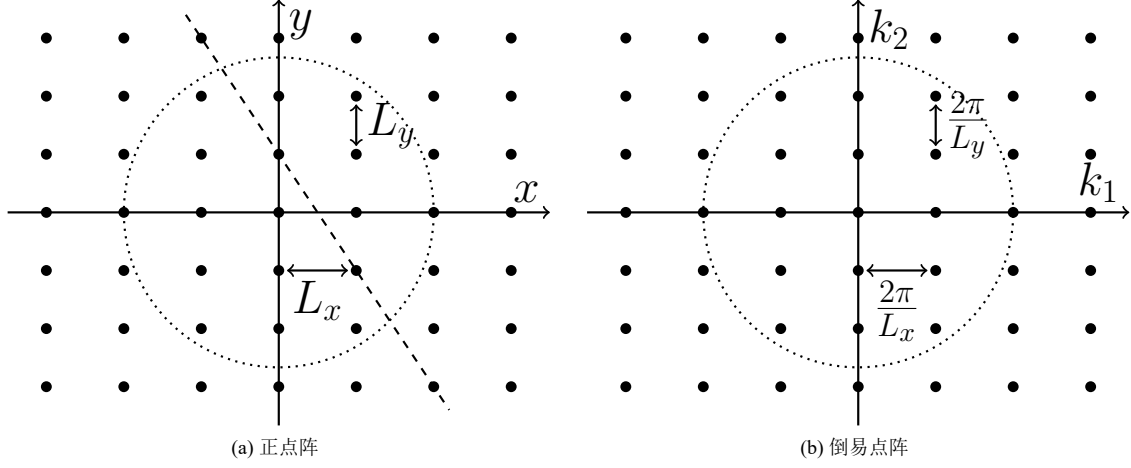


图 2.3 应用 PBC 产生的晶格对应的点阵

一族晶面可以定义倒易点阵中的一个倒格矢，即点阵原点指向任意一点阵点的向量。例如倒易点阵中的三个基矢 \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 定义便是正点阵中 (100)、(010)、(001) 三个晶面族的法线方向，大小是晶面族间距的倒数乘以 2π ：

$$\mathbf{b}_1(\frac{2\pi}{L_x}, 0, 0), \quad \mathbf{b}_2(0, \frac{2\pi}{L_y}, 0), \quad \mathbf{b}_3(0, 0, \frac{2\pi}{L_z}) \quad (2-1-25)$$

依照此关系，任意一个倒格矢 $(n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3)$, $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ 都可以与一晶面族相对应：

$$\mathbf{k}(n_1 \frac{2\pi}{L_x}, n_2 \frac{2\pi}{L_y}, n_3 \frac{2\pi}{L_z}) \iff (n_1, n_2, n_3) \text{ 晶面族} \quad (2-1-26)$$

而倒格矢 \mathbf{k} 就是我们在 eq(2-1-19) 中傅里叶变换产生的波矢 (k_1, k_2, k_3) ，所以倒易空间就是傅里叶空间。

此时对照 eq(2-1-8) 至 eq(2-1-20) 的变换：

$$\sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2-1-27)$$

左式的 \mathbf{nL} 是正点阵中的格矢，一个格矢对应一个晶胞（点阵点），右式倒格矢 \mathbf{k} 对应一族晶面。该等式是泊松求和公式的直接应用（见附录 eq(6-1-8)）。这个变换对应的物理图像是在周期性体系中对无穷数目晶胞求和等价于对无穷数目的晶面族求和。

综上，模拟体系被抽象为点阵点，在 PBC 下形成点阵晶格。Ewald3D 方法中傅里叶变换的目的是：一族晶面中既包含有距离中心盒子内电荷近的点阵点，又包含离其无穷远的点阵点，因此对有限的晶面族（倒格矢）求和包含了两个距离无穷远的电荷之间

的相互作用，故 eq(2-1-20) 也被称为长程相互作用项。长程相互作用使得分子模拟中可以抓住无穷远距离上电荷之间的直接关联，这是在实空间中对相互作用在有限距离截断所不能做到的。

2.1.3 无穷边界项初步简化

在 Ewald3D 方法中傅里叶空间项中的 $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ 项是被单独分离的：

$$E^{IB} = \frac{1}{2V} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (2-1-28)$$

$\mathbf{k} \rightarrow 0$ 数学上可以等价于 $L_x, L_y, L_z \rightarrow \infty$ ，这对应的便是一个模拟盒子的边界趋于无穷，因此这一项被称为无穷边界（Infinite Boundary, IB）项。无穷边界项最早是由 S. W. de Leeuw 等人解析推导^[73-74]，在此之后其仍旧是 Ewald 求和方法一个重要的方向，并非一个已完全解决的技术细节^[75]。

在此我们可先对其略做简化。令 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ，对 E^{IB} 中 e 指数做幂级数展开：

$$E^{IB} = \frac{1}{2V} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} \left[1 - \frac{k^2}{4\alpha^2} + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \frac{1}{2} \left(-\frac{k^2}{4\alpha^2} \right)^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 + \mathcal{O}(k^3) \right] \quad (2-1-29)$$

$\mathcal{O}(k^3)$ 指 k 的三次方及以上项的总和。由于 $1/k^2$ 存在，在 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 时这一项严格为 0。此外，当体系整体为电中性时：

$$\sum_{i=1}^N q_i = 0 \quad (2-1-30)$$

展开式中不含 \mathbf{r}_{ij} 的项也为 0：

$$\begin{aligned} & \sum_i \sum_j q_i q_j \left[1 - \frac{k^2}{4\alpha^2} + \frac{1}{2} \left(-\frac{k^2}{4\alpha^2} \right)^2 \right] \\ &= \left[1 - \frac{k^2}{4\alpha^2} + \frac{1}{2} \left(-\frac{k^2}{4\alpha^2} \right)^2 \right] \left(\sum_i q_i \right)^2 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2-1-31)$$

另有：

$$\sum_i \sum_j q_i q_j i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = i\mathbf{k} \cdot \left(\sum_i q_i \mathbf{r}_i - \sum_i q_i \mathbf{r}_i \right) = 0 \quad (2-1-32)$$

综上，整理：

$$E^{IB} = -\frac{\pi}{V} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 \quad (2-1-33)$$

我们后续的研究与讨论便会基于这个表达式展开。

2.1.4 截断与计算复杂度

在 Ewald3D 方法中实空间项和傅里叶空间项分别对正格矢 \mathbf{nL} 和倒格矢 \mathbf{k} 求和至无穷，在实际计算中需要加以截断。

E^R 项与其它相互作用做相同处理，应用最小图像约定 (Minimum Image Convention, MIC)^[42]，即 N 个粒子只与其它 $(N-1)$ 个粒子的所有图像中距离最近的图像相互作用，

$$r^{\text{MIC}} = \min_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} |\mathbf{r} + \mathbf{nL}| \quad (2-1-34)$$

因此其计算次数为 $N(N-1)/2$ 。在分子模拟中将计算量随粒子数的增长速率定义为计算复杂度，故实空间项的计算复杂度为 $\mathcal{O}(N^2)$ 。更一般地，会对相互作用施加截断距离 r_c ，为满足 MIC，应满足：

$$r_c \leq \min \left\{ \frac{L_x}{2}, \frac{L_y}{2}, \frac{L_z}{2} \right\} \quad (2-1-35)$$

此时实空间项为：

$$E^R = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{\substack{j \neq i, \\ r_{ij}^{\text{MIC}} < r_c}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2-1-36)$$

在实空间中具有截断距离的相互作用可以采用邻居列表 (Neighbor List) 方法来加速运算^[76]：对每一个粒子分配一个列表，列表中包含有距中心粒子 $r_c + \Delta_s$ 内所有粒子或粒子的图像，每经过 s 步运算更新列表， Δ_s 是 s 步内列表中粒子相对中心粒子所能移动的最大距离。邻居列表法的计算复杂度为 $\mathcal{O}(N)$ ，但储存列表提高了内存消耗。

实空间相互作用的截断距离为 Ewald 参数 α 的选择提供了参考，一般要求截断距离处相互作用的数值能够低于计算机的浮点数精度：

$$\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c} \leq 10^{-8} \quad (2-1-37)$$

依照此标准大致为 $\alpha \approx 3.5/r_c$ 。

傅里叶空间中的 E^K 项形式可变换：

$$\begin{aligned} E^K &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_j^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} |\rho(\mathbf{k})|^2 \end{aligned} \quad (2-1-38)$$

每一 \mathbf{k} 下 $\rho(\mathbf{k})$ 需经 N 次计算，其计算复杂度为 $\mathcal{O}(N)$ ：

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_i^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2-1-39)$$

并具有共轭对称性 $\rho(-\mathbf{k}) = \rho^*(\mathbf{k})$ 。

波矢 \mathbf{k} 的加和范围需基于两方面考虑：第一，从带电粒子的受力，体系内 j 粒子的受力为：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_j^K &= -\nabla_{\mathbf{r}_j} E_j^K = -q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_i^N q_i \nabla_{\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\ &= -q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_i^N q_i (-i\mathbf{k}) [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})] \\ &= -q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_i^N q_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{k} \\ &\quad + iq_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_i^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{k} \end{aligned} \quad (2-1-40)$$

虚部中 $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{k}$ 是关于 \mathbf{k} 的奇函数，因此只有在 $k_1 \in [-K_1, K_1]$ ， k_2, k_3 同理截断范围对称时力才能够保持为实数具有物理意义。

第二，与实空间项类似，在 α 已经确定的情况下需保证截断范围外的作用势的数值低于浮点数精度：

$$\frac{1}{K^2} e^{-\frac{K^2}{4\alpha^2}} \leq 10^{-8}, \quad K = |\mathbf{K}(K_1, K_2, K_3)| \quad (2-1-41)$$

当 α 增大时 K 需越大。而若使 $\mathbf{K}(N_1 \frac{2\pi}{L_x}, N_2 \frac{2\pi}{L_y}, N_3 \frac{2\pi}{L_z})$ 的模保持固定时，模拟盒子边长 L_x, L_y, L_z 越大 N_1, N_2, N_3 则需越大，因此大体系中需要计算更多的波矢 $\mathbf{k}(n_1 \frac{2\pi}{L_x}, n_2 \frac{2\pi}{L_y}, n_3 \frac{2\pi}{L_z})$ 对应值。

所以，尽管 E^K 项的直接的计算复杂度为 $\mathcal{O}((N_1 N_2 N_3)N)$ 。但由于 N_1, N_2, N_3 依赖于 L_x, L_y, L_z ，数密度不变的体系中模拟盒子大小随体系中粒子数目 N 线性增长的，因此一般人们认为其计算复杂度是 $\mathcal{O}(N^2)$ 。

综上，在实际计算时，Ewald3D 方法中实空间项 E^R 在使用邻居列表方法后的计算复杂度为 $\mathcal{O}(N)$ ，傅里叶空间项 E^K 的计算复杂度为 $\mathcal{O}(N^2)$ ， E^{self} 在电荷确定下为定值，傅里叶空间项的计算复杂度最高，限制了 Ewald3D 方法应用到更大的体系当中。

2.2 Ewald2D 求和方法

当模拟体系在两个维度上均采用周期性边界条件时，其对应宏观体系的界面部分。适用于此类情形的 Ewald 求和方法称 Ewald2D，该方法由 D. E. Parry 于 1975 年首次明确提出^[77]，用于精确计算离子晶体表面附近电势场，在此之后也被再次独立提出过^[78]。本节定义界面法线方向为 z 轴。

Ewald2D 方法中对库仑势 $1/r$ 的分裂与 Ewald3D 方法一致，也分为 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 和 $\text{erfc}(\alpha r)/r$ 两个相互作用。在实空间中直接计算：

$$E^R = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \quad (2-2-1)$$

其中 $\mathbf{n}(n_1, n_2, 0)$ ，本节后续循此，其它标示的物理含义同上一节中所述。电荷的自相互作用项为：

$$E^{\text{self}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (2-2-2)$$

剩余：

$$\begin{aligned} E^{\text{remain}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erf}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^q(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2-2-3)$$

电势场：

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \rho^q(\mathbf{r}) \star \varphi_{2D}^p(\mathbf{r}) \\ &= \mathcal{F}_{2D}^{-1} \left[\mathcal{F}_{2D}[\rho^q(\mathbf{r})] \star_z \mathcal{F}_{2D}[\varphi_{2D}^p(\mathbf{r})] \right] \end{aligned} \quad (2-2-4)$$

$\mathcal{F}_{2D}[f]$ 代表函数 f 的二维傅里叶变换， $\mathcal{F}_{2D}^{-1}[F]$ 代表函数 F 的二维傅里叶逆变换。卷积在三个维度均应用，故式中第二行中需对二个函数在 z 向再卷积，“ \star_z ”便表示该操作， z 向卷积中含 x, y 方向的乘积操作。其中：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2D}[\rho^q(\mathbf{r})] &= \sum_i q_i \delta(z - z_i) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_i) e^{-ik_1 x} dx \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y - y_i) e^{ik_2 y} dy \\ &= \sum_i q_i \delta(z - z_i) e^{-i(k_1 x_i + k_2 y_i)} \end{aligned} \quad (2-2-5)$$

相互作用的周期延拓卷积表示:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{2D}[\varphi_{2D}^p(\mathbf{r})] &= \mathcal{F}_{2D}\left[\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^2} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{nL}) \star \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] \\ &= \mathcal{F}_{2D}\left[\sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{nL})\right] \star_z \mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right]\end{aligned}\quad (2-2-6)$$

其中:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{2D}\left[\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^2} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{nL})\right] &= \delta(z) \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n_1} \delta(x + n_1 L_x) e^{-ik_1 x} dx \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n_1} \delta(y + n_1 L_y) e^{-ik_1 y} dy \\ &= \frac{(2\pi)^2}{L_x L_y} \sum_{n_1} \delta(k_1 - n_1 \frac{2\pi}{L_x}) \sum_{n_2} \delta(k_2 - n_2 \frac{2\pi}{L_y}) \delta(z)\end{aligned}\quad (2-2-7)$$

$\text{erf}(\alpha r)/r$ 的二维傅里叶变换推导见附录 (6.1.3):

$$\mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iu z}}{k_1^2 + k_2^2 + u^2} e^{-\frac{k_1^2 + k_2^2 + u^2}{4\alpha^2}} du \quad (2-2-8)$$

将 eq(2-2-7) 与 eq(2-2-8) 在 z 方向卷积, 注意 $\delta(z) \star f(z) = f(z)$, 再将结果与 eq(2-2-5) 在 z 方向卷积, 注意 $\delta(z - a) \star f(z) = f(z - a)$, 得:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}) &= \frac{2}{L_x L_y} \sum_i q_i \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 e^{ik_1(x-x_i)} \sum_{n_1} \delta(k_1 - n_1 \frac{2\pi}{L_x}) \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 e^{ik_2(y-y_i)} \\ &\quad \cdot \sum_{n_2} \delta(k_2 - n_2 \frac{2\pi}{L_y}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iu(z-z_i)}}{k_1^2 + k_2^2 + u^2} e^{-\frac{k_1^2 + k_2^2 + u^2}{4\alpha^2}} du \\ &= \frac{2}{L_x L_y} \sum_i q_i \sum_{\mathbf{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iu(z-z_i)}}{h^2 + u^2} e^{-\frac{h^2 + u^2}{4\alpha^2}} du\end{aligned}\quad (2-2-9)$$

其中 $\mathbf{h}(n_1 \frac{2\pi}{L_x}, n_2 \frac{2\pi}{L_y}, 0)$, 这是界面周期性体系得波矢, 是三维周期性体系波矢 \mathbf{k} 中 z 向的周期趋于无穷的结果。

将 eq(2-2-9) 代回到 eq(2-2-3) 中, 并类比 Ewald3D 中那般以 \mathbf{h} 值分离 E^{remain} , 第一项傅里叶空间项:

$$E^K = \frac{1}{L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iu z_{ij}}}{h^2 + u^2} e^{-\frac{h^2 + u^2}{4\alpha^2}} du \quad (2-2-10)$$

第二项无穷边界项:

$$E^{IB} = \frac{1}{L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i u z_{ij}}}{h^2 + u^2} e^{-\frac{h^2 + u^2}{4\alpha^2}} du \quad (2-2-11)$$

二项显含积分，称此二项为它们的积分形式。

在附录 (6.1.3) 中我们还推导了 $\mathcal{F}_{2D}[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}]$ 另一形式:

$$\mathcal{F}_{2D}[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}] = \frac{2\sqrt{\pi}}{h} \left[e^{hz} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} + z\alpha) + e^{-hz} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} - z\alpha) \right] \quad (2-2-12)$$

该形式下:

$$E^K = \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij}}}{h} [e^{kz_{ij}} \text{erfc}(\frac{k}{2\alpha} + z\alpha) + e^{-kz_{ij}} \text{erfc}(\frac{k}{2\alpha} - z_{ij}\alpha)] \quad (2-2-13)$$

和:

$$E^{IB} = \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} \frac{e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij}}}{h} [e^{hz_{ij}} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} + z_{ij}\alpha) + e^{-hz_{ij}} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} - z\alpha)] \quad (2-2-14)$$

为了 E^{IB} 中的极限，将其泰勒展开:

$$\begin{aligned} E^{IB} &= \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left(1 + i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathcal{O}(h^2) \right) \\ &\quad \cdot \left(2 - 2h[z_{ij} \text{erf}(\alpha z_{ij}) + \frac{e^{-(\alpha z_{ij})^2}}{\alpha\sqrt{\pi}}] + \mathcal{O}(h^2) \right) \\ &= \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} \frac{2}{h} \\ &\quad - \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} 2[z_{ij} \text{erf}(\alpha z_{ij}) + \frac{e^{-(\alpha z_{ij})^2}}{\alpha\sqrt{\pi}}] \\ &\quad + \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{h} \rightarrow 0} \frac{2i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{h} \end{aligned} \quad (2-2-15)$$

在电中性条件下类比关系式 eq(2-1-31) 和 eq(2-1-32)，上式第一项和第三项为 0，故无穷边界项为:

$$E^{IB} = -\frac{\pi}{L_x L_y} \sum_i \sum_j q_i q_j [z_{ij} \text{erf}(\alpha z_{ij}) + \frac{e^{-(\alpha z_{ij})^2}}{\alpha\sqrt{\pi}}] \quad (2-2-16)$$

称 eq(2-2-13) 与 eq(2-2-16) 为特殊函数形式。

综上, 界面周期性体系中 Ewald2D 方法计算总库仑能为:

$$\begin{aligned}
 E^{E2D} = & E^R + E^K + E^{IB} - E^{self} \\
 = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \\
 & + \frac{\pi}{2L_x L_y} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij}}}{h} [e^{hz_{ij}} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} + z_{ij}\alpha) + e^{-hz_{ij}} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} - z_{ij}\alpha)] \\
 & - \frac{\pi}{L_x L_y} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j [z_{ij} \text{erf}(\alpha z_{ij}) + \frac{e^{-(\alpha z_{ij})^2}}{\alpha \sqrt{\pi}}] \\
 & - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2
 \end{aligned} \tag{2-2-17}$$

Ewald2D 中参数 α 的选择和波矢 \mathbf{h} 的截断范围与 Ewald3D 一致。另外, E^R 的计算复杂度依旧可通过邻居列表法降至 $\mathcal{O}(N)$, E^{self} 为常量, E^K 与 E^{IB} 的计算复杂度均为 $\mathcal{O}(N^2)$, 故 Ewald2D 中依旧是此二项限制了其应用到更大的体系当中。

2.3 Ewald 求和的成对形式

总库仑能源于库仑势的二体相互作用求和。然而在 Ewald 求和系列方法中, 经过一系列数学变换, 其总能表达式不再呈现为如下简单的二体求和形式:

$$E = \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{ij}) \tag{2-3-1}$$

该形式将总势能分解为所有粒子对相互作用能之和, 因而被称为成对形式 (pairwise form)。它具有直观的物理图像, 将体系的整体行为解构为粒子对之间的相互作用。

无论是三维周期性体系还是界面体系的 Ewald 求和能 E^{E3D} 与 E^{E2D} , 其标准形式 eq(2-1-21) 与 eq(2-2-17) 都并非成对的。这导致了标准 Ewald 求和时, 必须依赖体系的整体电性, 即要求体系必须整体是电中性的, 这一直是该方法备受诟病的一点^[79-81]。

但事实上, Ewald 求和的成对形式是存在的。早在 2014 年, Hu Z. 通过对总能表达式进行数学符号上的重构, 成功推导出了其严格的成对形式^[82]。这一形式不再依赖于整体电中性, 对于非电中性体系也同样严格成立^[83]。

2.3.1 成对形式变换

Ewald 求和方法中的相互作用势具有中心反演对称性, 即 $u(\mathbf{r}_{ij}) = u(-\mathbf{r}_{ij})$, 可证明:

$$\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL}|} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \tag{2-3-2}$$

因此：

$$\frac{1}{2} \sum_i^N q_i \sum_{j \neq i}^N q_j u(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j u(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2-3-3)$$

在电中性条件 $\sum_i^N q_i = 0$ 下有

$$\frac{1}{2} \sum_i^N q_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i^N q_i \left(- \sum_{j \neq i}^N q_j \right) = - \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \quad (2-3-4)$$

将以上二式应用至 E^{E3D} 中。首先是实空间项：

$$\begin{aligned} E^R &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \sum_i^N q_i^2 \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} + \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \left[\sum_{\mathbf{n} \in \mathbf{Z}^3} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right] \end{aligned} \quad (2-3-5)$$

其次是傅里叶空间项：

$$\begin{aligned} E^K &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \\ &= \frac{1}{2V} \sum_i^N q_i \sum_{j \neq i}^N q_j \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} + \frac{1}{2V} \sum_i^N q_i^2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \left(\frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right) \end{aligned} \quad (2-3-6)$$

无穷边界项从其未应用电中性条件简化前的 eq(2-1-28) 开始：

$$\begin{aligned} E^{IB} &= \frac{1}{2V} \sum_i \sum_j q_i q_j \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \\ &= \frac{1}{2V} \sum_i \sum_j q_i q_{j \neq i} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} + \frac{1}{2V} \sum_i q_i^2 \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \left(\frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right) \end{aligned} \quad (2-3-7)$$

自相互作用项 E^{self} 的转换过程同理。

综上 Ewald3D 方法中 E^{3D} 的成对形式为:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pair}}^{E3D} = & \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right. \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\
 & + \frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - \frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\
 & \left. + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (2-3-8)
 \end{aligned}$$

同理, Ewald2D 方法中总能 E^{E2D} 的成对形式为:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pair}}^{E2D} = & \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^2} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right. \\
 & + \frac{\pi}{L_x L_y} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \frac{e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ij}}}{h} [e^{hz_{ij}} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} + z_{ij}\alpha) + e^{-hz_{ij}} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha} - z_{ij}\alpha)] \\
 & - \frac{2\pi}{L_x L_y} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \frac{1}{h} \text{erfc}(\frac{h}{2\alpha}) \\
 & - \frac{2\pi}{L_x L_y} [z_{ij} \text{erf}(\alpha z_{ij}) + \frac{e^{-(\alpha z_{ij})^2}}{\alpha \sqrt{\pi}}] + \frac{2\pi}{L_x L_y} \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \\
 & \left. + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (2-3-9)
 \end{aligned}$$

2.3.2 非电中性体系的 Ewald 3D/2D 求和方法

eq (2-3-8) 与 eq (2-3-9) 中的被求和项, 描述了 N 个带电粒子体系在周期性边界条件下所呈现的复杂相互作用形式。该相互作用的形式具有普适性, 不依赖于所涉及电荷的种类——无论粒子带同种电荷或异种电荷, 其表达式均保持不变。因此, 这两个公式既可视作电中性体系 (neutral Ewald3D 与 neutral Ewald2D) 的严格表达式, 同时也完全适用于非电中性体系 (non-neutral Ewald3D 与 non-neutral Ewald2D) 的情形。

有此通用的总能正确形式, 使得我们可以研究在非电中性体系下传统 Ewald Summation 形式的 eq(2-1-21) 和 eq(2-2-17) 的缺陷, 这需通过应用变换关系 eq(2-3-3) 重新展开 E_{pair}^{E3D} 与 E_{pair}^{E2D} 来完成, 避免使用电中性变换关系 eq(2-3-4)。

Ewald3D 中实空间项为:

$$\begin{aligned}
 E^R &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_i^N q_i^2 \left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{2} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \quad (2-3-10)
 \end{aligned}$$

其它三项同理:

$$E^K = \frac{1}{2V} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \quad (2-3-11)$$

$$E^{IB} = \frac{1}{2V} \sum_i^N \sum_j^N \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - \frac{1}{2V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \quad (2-3-12)$$

$$E^{self} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \quad (2-3-13)$$

所以非电中性条件下 non-neutral Ewald3D 方法相对 neutral Ewald3D 方法的校正项为:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{corr}}^{E3D} &= E_{\text{non-neutral}} - E_{\text{neutral}} \\
 &= \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} - \frac{1}{2V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \quad (2-3-14)
 \end{aligned}$$

式中第二行前二项合并后经标准泊松求和公式（见附录（6.1.2））变换到实空间与第三项相加，结果为:

$$E_{\text{corr}}^{E3D} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \quad (2-3-15)$$

当体系为电中性时校正项为 0。

E_{corr}^{E3D} 的物理意义在于从总库伦能中排除了由体系净余电荷 ($\sum_i^N q_i$) 与其自身周期性复制像之间所产生的库仑贡献。因此，non-neutral Ewald3D 方法所对应的物理图像可如图 2.4 所示：模拟盒子中包含一对电荷，其电量分别为 $+2q$ 与 $-q$ 。

当采用传统 Ewald3D 方法对体系进行模拟时，其对应的物理图像是将 PBC 直接施

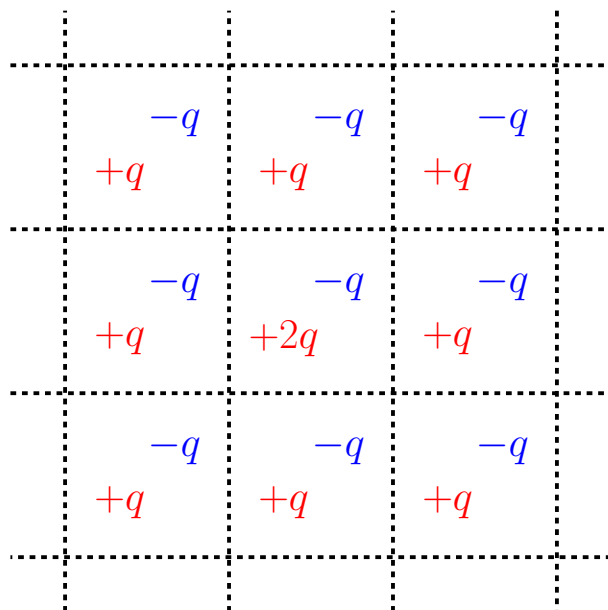


图 2.4 成对形式 Ewald Summation 方法描述的非电中性体系

加于模拟盒子，导致每一个复制的晶胞均不具备电中性，整个晶格所带净电荷趋于无穷大。该图像违背物理实际，在自然界中无法实现，此即为传统 Ewald 方法在处理非电中性体系时失效的物理根源。

当采用成对形式的 Ewald3D 方法对体系进行模拟时，其在传统 Ewald3D 方法基础上引入的校正项消除了净余电荷 $+q$ 的本像与其所有周期性复制像之间的库仑相互作用。这一操作等效于在原有图像中抹去所有复制像盒子内的净余电荷，形成如图 2.4 所示的物理图像：中心模拟盒子中包含 $(+2q, -q)$ 的电荷分布，而复制像盒子中则为电中性的 $(+q, -q)$ 组合。此类局部带电、但整体被净电荷为零的环境所包裹的体系符合物理实际，能够稳定存在，例如在电解质溶液中的局部离子簇或生物大分子周围的离子氛等真实体系中均可观察到类似情形^[84-85]。该图像即为成对形式 Ewald3D 方法所描述的非电中性体系。

同理，通用形式下 non-neutral Ewald2D 方法相对 neutral Ewald2D 方法的校正项为：

$$\begin{aligned}
 E_{\text{corr}}^{E2D} &= \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \left(-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} - \frac{\pi}{L_x L_y} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \frac{1}{h} \text{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha}\right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\pi}{L_x L_y} \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{|\mathbf{nL}|}
 \end{aligned} \tag{2-3-16}$$

其物理意义与 E_{corr}^{E2D} 相似，其所描述的物理图像也如图 2.4 所示。

2.4 本文研究内容与意义

Ewald 求和系列方法已经成为计算库仑相互作用事实上的标准方法，然而该方法仍旧存在两处为人所诟病的地方：

- 首先，其在物理上不够直观合理。一方面是因为该方法借助傅里叶变换进行处理，将直接的实空间库仑求和分解为实空间与倒空间两个部分，这一数学构造虽然精巧但常被认为其物理过程不如完全地在实空间对电荷对相互作用求和直观^[12,79-80,86]。另一方面，其内在地为体系强加了三维周期性，有研究指出在模拟一些非晶态体系时，这种周期性可能会通过镜像相互作用额外人为地稳定特定构象，影响模拟结果^[87-89]；
- 其次，该系列方法的计算成本高，处理大规模体系时会带来显著的计算负担^[90-91]。

为解决上述问题，后续针对周期性体系中库仑相互作用的计算分为了两个主要研究方向：

- 第一种是发展实空间方法。该类方法绕开了 Ewald 求和中复杂的倒空间求和，其核心是构造一种短程的、成对形式的相互作用势。该势函数通过特定的函数形式使其在有限截断半径外可忽略，且自身并不内蕴周期性边界条件，从而完全在实空间内处理静电相互作用^[79,92-93]，且此类方法同样致力于实现快速计算，典型如快速多极子方法^[94]。由于所构建的相互作用势在数学形式上区别于传统的库仑势，因此，我们将其与 Ewald 求和方法中定义的电荷间相互作用统称为“静电相互作用”；
- 第二种则是在 Ewald 求和方法的基础上专注于提升其计算效率，由此催生了多种快速算法^[95-96]，其中以应用最为普遍的粒子网格方法为代表^[97-101]。

因此本文将分为两个主要章节展开研究：

- 第三章，我们致力于构建一个统一的静电相互作用理论框架，对一系列具有代表性的静电相互作用计算方法进行系统的数学基础修正与完善，阐明其函数特性与物理图像的内在关联。在此基础上，我们将建立一个能够根据相互作用的具体函数形式，反应它和由其自身所主导的体系宏观物理性质的直接理论联系，从而为在分子模拟中正确选择与使用静电相互作用提供清晰的理论指导与判据。
- 第四章，我们将致力于消除粒子网格方法中的误差，这些误差限制了该类方法计算精度的理论上限，并阻碍了通过增大网格间距来降低其在更大规模体系中的计算成本^[102]。为此，我们将系统梳理所有误差的来源与影响，并发展一套能够以最低计算开销消除这些误差的新算法，最终形成一个无系统误差的粒子网格方法，推动粒子网格方法在保证精度的同时，实现计算效率的显著提升。

本文对静电相互作用进行了自上而下的研究。在相互作用理论层面，完善了其数学基础，阐述了不同作用形式对应的物理图像。在方法理论层面，建立了相互作用函数形式与其主导的宏观物理性质间的直接联系，明确了相互作用选择的理论判据。在算法理论层面，消除了粒子网格方法中的系统误差，实现了更加快速的计算。本工作对静电相互作用的理解、使用与快速计算进行了系统性的理论研究。

第三章 作用形式与物理性质的统一框架

3.1 引言

如前文所述，在传统 Ewald 求和方法之后，发展出了多种周期性体系的静电能求和方法，并由此衍生出了形式各异的成对的静电相互作用函数。这自然而然地引出了两个更深层次的任务：其一，探究这些不同的函数形式是否都能正确主导体系的物理性质，其二，也是更重要的，这种主导正确性的判断能否直接从相互作用的函数形式中反映出来。

为回答这些问题，本章致力于建立一个统一的理论框架，以系统阐明静电相互作用函数形式与其主导的物理性质之间的内在关联。

首先，本章第一节将回溯各静电相互作用——包括理论上完整的静电相互作用、Ewald 系列相互作用、角度平均 Ewald 相互作用及零多极矩相互作用系列——的理论起源。探讨它们的函数形式是基于什么样的物理目的与模型而发展来的，完善、简化并修正各静电相互作用的数学基础。最终，我们也将为每一相互作用构建一个明晰且根植于实空间的物理图像。

继而，本章第二节将考察体系的介电响应性质。我们第一次从基础的电介质形状依赖的介电响应理论出发，推导了无形状周期性体系的介电响应理论，从而确立了各 Ewald 相互作用所对应的正确介电响应公式。然后，通过回顾该理论的发展历程，明确了我们本节工作在其间的定位与贡献。最后，我们考察了其它相互作用能否正确主导介电响应，并从其作用形式进行了解释。

本章第三节将考察体系电荷间的长程关联行为。首先，我们结合德拜-休克尔极限理论与分子模拟，检验了各静电相互作用能否正确主导长程关联行为，并将其正确性归因于相互作用的延拓单元函数，从而验证该理论的普适性与可靠性。进而，我们将极限理论拓展到了包含电子自由度的体系当中，同时涵盖了非绝热表象和绝热表象，建立了能够描述各动力学模型与表象下的电荷-电荷长程关联行为的极限理论。

最后，本章第四节将讨论周期性库仑体系中的位力定理。我们首先从理论上的完整静电相互作用出发，严格推导了适用于周期性体系的位力定理，由此确立该定理对任意静电相互作用函数形式所应满足的普适数学要求。特别地，针对非电中性体系压强计算中的校正项以及对应的虚构电中和背景，本研究将从非电中性体系的 Ewald 求和方法出发阐述其必要与起源，并修正该校正处理的欠缺。

通过上述由相互作用到性质的理论研究，我们的统一框架致力于为理解和选择静电相互作用提供由其本身形式出发的理论依据。

3.2 周期性体系中的静电相互作用

在周期性边界条件下，理论上所有电荷的所有像之间均以库仑势相互作用。因此，任一电荷的全部像对其它电荷所产生的总相互作用，理应被视为周期性体系中理论上最完整、无可争议的静电相互作用形式。然而，因其数学上的复杂性从未被应用于实际模拟中，它通常作为 Ewald 求和方法的前置被提及，并被简单标注为“条件收敛”而一语带过^[12,69,103]。其中，其收敛性证明少有直接的证明，更无与其条件收敛所对应的物理情形的讨论。本节便以此为始。

3.2.1 完整静电相互作用的收敛性与晶胞划分

周期性体系中的总静电能为：

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum'_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \quad (3-2-1)$$

各符号含义与第二章一致，依旧约化 $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$ 。应用变换关系 eq(2-3-3) 与 eq(2-3-4) 将其变换为成对形式：

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \end{aligned} \quad (3-2-2)$$

故：

$$u_{\text{pair}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3, \mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \quad (3-2-3)$$

这便是周期性体系中的完整静电相互作用。

完整静电相互作用的收敛性

从数学视角分析， $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 是通项为 $1/|\mathbf{r} + \mathbf{nL}| - 1/|\mathbf{nL}|$ 的无穷级数，仅排除了 $\mathbf{n} = 0$ 时的发散项 $1/|\mathbf{nL}|$ 。该级数的解析封闭形式尚未明确，故需要对其收敛性进行分析。

首先，使用配对法，令 \mathbf{n} 项与 $-\mathbf{n}$ 项加和：

$$u_{\text{pair}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3, \mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{nL}|} - \frac{2}{|\mathbf{nL}|} \right) \quad (3-2-4)$$

令通项的前二项对 \mathbf{n} 进行泰勒展开：

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} &= \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}|^2 + |\mathbf{nL}|^2 + 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL}}} \\ &= \frac{1}{|\mathbf{nL}|} - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL}}{|\mathbf{nL}|^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL})^2 - |\mathbf{r}|^2 |\mathbf{nL}|^2}{2|\mathbf{nL}|^5} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{nL}|^4}\right) \end{aligned} \quad (3-2-5)$$

同理：

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{nL}|} = \frac{1}{|\mathbf{nL}|} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL}}{|\mathbf{nL}|^3} + \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL})^2 - |\mathbf{r}|^2 |\mathbf{nL}|^2}{2|\mathbf{nL}|^5} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{nL}|^4}\right) \quad (3-2-6)$$

因此：

$$\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{nL}|} - \frac{2}{|\mathbf{nL}|} = \frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL})^2 - |\mathbf{r}|^2 |\mathbf{nL}|^2}{|\mathbf{nL}|^5} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{nL}|^4}\right) \quad (3-2-7)$$

当 $|\mathbf{n}| \rightarrow \infty$ 时，向量 \mathbf{nL} 的方向在球面上呈均匀分布，可对 $(\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL})^2$ 进行球面平均：

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL})^2 \sin \theta d\theta d\phi &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\mathbf{r}|^2 |\mathbf{nL}|^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{|\mathbf{r}|^2 |\mathbf{nL}|^2}{3} \end{aligned} \quad (3-2-8)$$

代回 eq(3-2-7) 后三次项消失。虽然当 $|\mathbf{nL}|$ 有限时方向分布无法完全覆盖球面，但有限项不影响无穷级数的收敛性，故有：

$$u_{\text{pair}}(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{|\mathbf{nL}|^4} \quad \text{as } |\mathbf{n}| \rightarrow \infty \quad (3-2-9)$$

即经上述配对与球面平均后， $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的通项以 $\frac{1}{|\mathbf{nL}|^4}$ 的速率衰减。

明确无穷级数衰减速率后，其收敛性可通过类比如下格点求和级数进行判断^[104]：

$$S_p = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^d, \mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{nL}|^p} \begin{cases} p > d & \text{convergence} \\ p \leq d & \text{divergence} \end{cases} \quad (3-2-10)$$

当 \mathbf{n} 为 $d = 3$ 维向量时，级数 S_p 在 $p > 3$ 时收敛， $p \leq 3$ 时发散。由于 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 通项的衰减速率不低于 $|\mathbf{nL}|^{-4}$ ，故该级数收敛。

为严格判定 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的收敛性，需进一步分析其收敛类型，可通过由于通项绝对值构成的正项级数进行判定：

$$u_{\text{pair}}^{\text{abs}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3, \mathbf{n} \neq 0} \left| \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right| \quad (3-2-11)$$

展开 $1/|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|$ ：

$$\left| \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right| = \left| \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL}}{|\mathbf{nL}|^3} \right| + \left| \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{nL}|^3}\right) \right| \quad (3-2-12)$$

经球面平均，得：

$$u_{\text{pair}}^{\text{abs}}(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{|\mathbf{nL}|^2} \quad \text{as } |\mathbf{n}| \rightarrow \infty \quad (3-2-13)$$

通过与 S_p 类比可知， $u_{\text{pair}}^{\text{abs}}(\mathbf{r})$ 发散。因此，无穷级数 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 是条件收敛（Conditional Convergence）的^[105]。

条件收敛意味着该无穷级数在级数重排（Series Rearrangement，即改变求和次序）后可能收敛于不同的值。鉴于原级数形式复杂，我们以简单的交错调和级数为例：

$$\begin{aligned} S_A &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \\ &= 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \cdots \end{aligned} \quad (3-2-14)$$

可以计算在该求和次序下级数的收敛值：

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n \quad (3-2-15)$$

显然该泰勒展开式中 $x = 1$ 时：

$$\ln 2 = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \cdots = S_A \quad (3-2-16)$$

而该级数的正项级数发散：

$$S'_A = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \leq \int_0^{\infty} \frac{1}{x} dx = \infty \quad (3-2-17)$$

所以 S_A 条件收敛。当改变 S_A 中的求和次序后：

$$\begin{aligned} S_A &= (1 - \frac{1}{2}) - \frac{1}{4} + (\frac{1}{3} - \frac{1}{6}) - \frac{1}{8} + \cdots \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{4} + \frac{1}{6} - \frac{1}{8} + \cdots \\ &= \frac{1}{2} (1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots) = \frac{1}{2} \ln 2 \end{aligned} \quad (3-2-18)$$

S_A 的收敛值变为原求和次序的 $1/2$ 。

以 S_A 为对照，周期性体系中的完整静电相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的值依赖求和次序，导致即使对固定间距矢量 \mathbf{r}_{ij} 的两电荷，其相互作用能亦非唯一。该结果违背了势函数的单值要求，故在实际模拟中，求和次序未明确定义的 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 是被排除在外的。

晶胞划分与级数重排

尽管完整静电相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 已有文献间接涉及（通常源于 Ewald 求和方法的相关讨论），但其级数重排与周期性体系物理图像之间的直接对应关系仍未有过。本部分

将明确阐述何种物理图像上的改变数学上等价于该级数的重排，从而使相互作用的条件收敛获得明确物理意义，不再是抽象的数学概念。

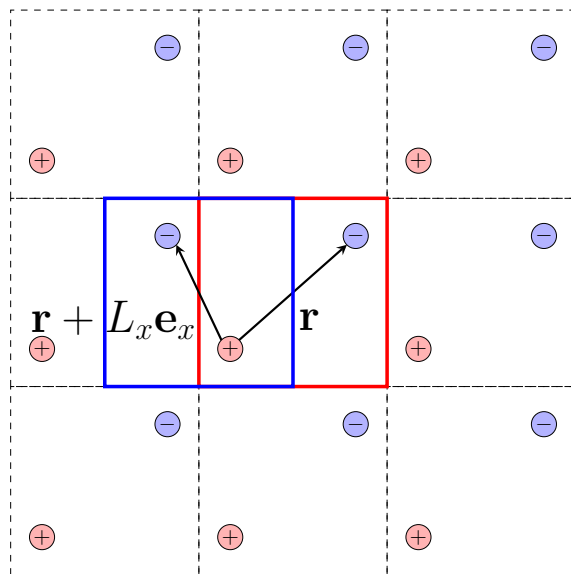


图 3.1 在晶格中晶胞的不同划分方式

周期性边界条件下，模拟体系作为基本重复单元形成了无穷大的晶格，在晶格中晶胞的划分是非唯一确定的。如图 3.1 所示，尺寸为 L_x, L_y, l_z 的模拟盒子内含正负两个点电荷，可分别划分晶胞为：

- 红色框所示，晶胞内正负电荷之间的位移矢量为 \mathbf{r} ；
- 蓝色框所示，相对与红色框其仅向 x 轴负方向进行了平移，晶胞内正负电荷之间的位移矢量为 $\mathbf{r} + L_x \mathbf{e}_x$ 。

如图 3.2 所示，分别以两个晶胞作为基本单元进行周期延拓。在有限次延拓下，两个有限晶体表现出不同的表面电荷分布，其二维截面结构呈镜面对称。

当进行无限次周期延拓时，所形成的无限大晶格不在具有表面结构。此时，以两个晶胞为单元所构建的晶格在结构上完全等同、不可区分。一个自然的推论是：体系内正电荷的所有像对负电荷的总相互作用能在两个晶格内页应完全相等。下文将通过严格的数学推导，检验这一物理直观是否成立。

在图 3.2 左图红色框构成的晶格中，正负电荷静电相互作用总和为：

$$u_{\text{pair}}^{\text{red}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \lim_{\mathbf{P} \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{n} \neq 0, \mathbf{n} = -\mathbf{P}}^{\mathbf{P}} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \quad (3-2-19)$$

其中 $\mathbf{P}(P_1, P_2, P_3)$ 是非负整数向量。在图 3.2 右图蓝色框构成的晶格中位移矢量变为

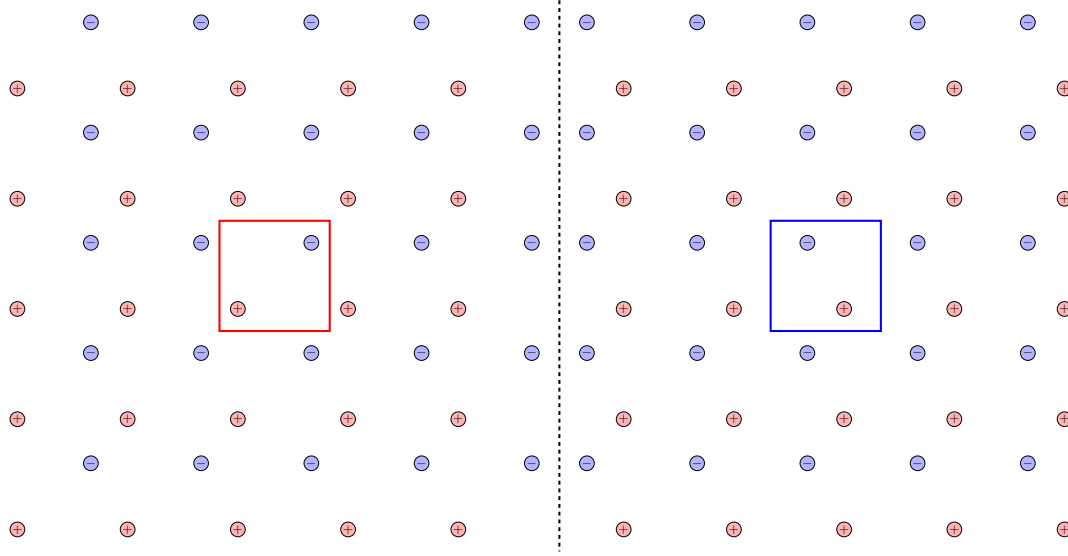


图 3.2 图 3.1 所选两种晶胞构成的晶格

$\mathbf{r} - L_x \mathbf{e}_x$, 因此:

$$u_{\text{pair}}^{\text{blue}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - L_x \mathbf{e}_x|} + \lim_{P \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{n} \neq 0, \mathbf{n} = -\mathbf{P}}^{\mathbf{P}} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL} - L_x \mathbf{e}_x|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \quad (3-2-20)$$

令:

$$a_{\mathbf{n}} = \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|}, \quad b_{\mathbf{n}} = \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \quad (3-2-21)$$

略写发散项 $\mathbf{n} = 0$ 时的 $1/|\mathbf{nL}|$ 后:

$$u_{\text{pair}}^{\text{red}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}}^{\infty} (a_{\mathbf{n}} + b_{\mathbf{n}}), \quad u_{\text{pair}}^{\text{blue}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}}^{\infty} (a_{\mathbf{n}-(1,0,0)} + b_{\mathbf{n}}) \quad (3-2-22)$$

因此, 图3.2 所示的同一晶格的不同晶胞划分对应了相互作用的错位重排。

对于双向求和到无穷的级数, 错位操作并不一定能使得无穷级数的收敛值发生变化, 我们通过二者之差来具体地分析:

$$\begin{aligned} \Delta u &= u_{\text{pair}}^{\text{blue}}(\mathbf{r}) - u_{\text{pair}}^{\text{red}}(\mathbf{r}) \\ &= \lim_{P_1, P_2, P_3 \rightarrow \infty} \sum_{n_2=-P_2}^{P_2} \sum_{n_3=-P_3}^{P_3} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} \Big|_{n_1=-P_1-1} - \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} \Big|_{n_1=P_1-1} \right) \\ &= \lim_{P_1, P_2, P_3 \rightarrow \infty} \sum_{n_2=-P_2}^{P_2} \sum_{n_3=-P_3}^{P_3} \left(\frac{1}{\sqrt{D_1}} - \frac{1}{\sqrt{D_2}} \right) \end{aligned} \quad (3-2-23)$$

其中：

$$D_1 = (x + (-P_1 - 1)L_x)^2 + (y + n_2L_y)^2 + (z + n_3L_z)^2 \quad (3-2-24)$$

$$D_2 = (x + (P_1 - 1)L_x)^2 + (y + n_2L_y)^2 + (z + n_3L_z)^2 \quad (3-2-25)$$

由于 $0 \leq x < L_x$ 较小，因此对于大 P_1 时：

$$\begin{aligned} D_2 - D_1 &\approx (P_1 - 1)L_x^2 - (P_1 + 1)L_x^2 \\ &= -4P_1L_x^2 \end{aligned} \quad (3-2-26)$$

因此：

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{D_1}} - \frac{1}{\sqrt{D_2}} &= \frac{D_2 - D_1}{\sqrt{D_1D_2}(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})} \\ &= \frac{-4P_1L_x^2}{\sqrt{D_1D_2}(\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2})} \end{aligned} \quad (3-2-27)$$

接下来我们需要纳入 \mathbf{P} 极限路径的考量。以 $P_1 = P_2 = P_3 = P \rightarrow \infty$ 为例，并假定假定 $L_x = L_y = L_z = L$ 以简化表达式。再同样由于 y, z 的取值区间为 $[0, L)$ ，忽略其贡献，得到 D_1 和 D_2 在大 P 时的近似值：

$$D_1 \approx (PL)^2 + (PL)^2 + (PL)^2 = 3P^2L^2 \quad (3-2-28)$$

$$D_2 \approx (PL)^2 + (PL)^2 + (PL)^2 = 3P^2L^2 \quad (3-2-29)$$

所以：

$$\frac{1}{\sqrt{D_1}} - \frac{1}{\sqrt{D_2}} \approx -\frac{2\sqrt{3}}{9P^2L} \quad (3-2-30)$$

原式中对 n_2, n_3 的求和共有 $(2P + 1)^2 \approx 4P^2$ 项，因此：

$$\begin{aligned} \Delta u &\approx \lim_{P \rightarrow \infty} -\frac{2\sqrt{3}}{9P^2L} \cdot 4P^2 \\ &= -\frac{8\sqrt{3}}{9L} \sim L^{-1} \end{aligned} \quad (3-2-31)$$

该差值为负，表明错位重排确实回导致相互作用能在无穷大的晶格内发生改变，且该差值大小随晶胞边长增大以 L^{-1} 衰减，这可由计算机数值辅助检验。

综上所述，我们在周期性体系中揭示了与级数重排直接对应的物理操作，即通过选取不同的晶胞划分方式可实现相互作用项的错位重排，该操作会导致完整静电相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的收敛值不再唯一。

相互作用的改变一般会导致体系的某些物理性质发生改变。由此似乎得出更进一步的结论：即对于同一个晶格随着人为地选择晶胞的方式不同，会导致客观实在的物理性质发生改变。这显然是一种谬论，原因是在现实世界中晶体大小是有限的，有限次加和

的级数不存在条件收敛与否、不存在重排导致的结果不一、自然地也不存在因人为地划分晶胞的方式不同而导致同一晶体的可测量物理性质有所变化。从这一点来讲晶胞划分与规范选择（Gauge Choice）具有一定的相似性^[106]，完整周期性静电相互作用与贝里联络（Berry Connection）一样本身并非直接可观测的物理量^[107-108]。

3.2.2 Ewald 相互作用与无穷边界项

在（2.3.1）小节，Ewald3D 方法通过对原无穷级数进行分离、傅里叶级数展开、成对变换等一系列等价变换，给出了 Ewald 相互作用形式：

$$\begin{aligned}
 u_{\text{pair}}^{E3D}(\mathbf{r}) = & \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \\
 & - \frac{2\pi}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{k^2}
 \end{aligned} \quad (3-2-32)$$

其将完整静电相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 被分为了三项：第一项为实空间中的短程相互作用；第二项为傅里叶空间中的长程相互作用；第三项则以极限形式存在。其中前两项依旧包含无穷级数，我们分别验证其收敛性。

Ewald3D 短程相互作用的通项为：

$$a_{\mathbf{n}} = \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \quad (3-2-33)$$

无穷级数的收敛性主要取决与通项在 $\mathbf{n} \rightarrow \infty$ 时的渐进行为。式中 $\text{erfc}(x)$ 函数在 $x \rightarrow \infty$ 时渐进展开为：

$$\text{erfc}(x) \sim \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \mathcal{O}(x^{-4}) \right) \quad (3-2-34)$$

显然衰减最慢的主要项为 $\frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}$ ，故原通项中主要项为：

$$a_{\mathbf{n}} \sim \frac{e^{-\alpha^2|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|^2}}{\alpha\sqrt{\pi}|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|^2} - \frac{e^{-\alpha^2|\mathbf{nL}|^2}}{\alpha\sqrt{\pi}|\mathbf{nL}|^2} \quad (3-2-35)$$

其中：

$$\begin{aligned}
 e^{-\alpha^2|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|^2} &= e^{-\alpha^2|\mathbf{nL}|^2} e^{-\alpha^2(2\mathbf{r} \cdot \mathbf{nL} + |\mathbf{r}|^2)} \\
 &\approx e^{-\alpha^2|\mathbf{nL}|^2} \cdot (1 - \alpha^2|\mathbf{r}|^2 + \mathcal{O}(|\mathbf{nL}|^1))
 \end{aligned} \quad (3-2-36)$$

与分母中 $|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|^2$ 的泰勒展开式合并后：

$$e^{-\alpha^2|\mathbf{r}+\mathbf{nL}|^2} = \frac{e^{-\alpha^2|\mathbf{nL}|^2}}{\alpha\sqrt{\pi}|\mathbf{nL}|^2} \cdot (1 - \alpha^2|\mathbf{r}|^2 + \mathcal{O}(|\mathbf{nL}|^1)) \quad (3-2-37)$$

因此：

$$a_{\mathbf{n}} \sim \frac{e^{-\alpha^2|\mathbf{nL}|^2}}{\alpha\sqrt{\pi}|\mathbf{nL}|^2} \cdot (-\alpha^2|\mathbf{r}|^2 + \mathcal{O}(|\mathbf{nL}|^1)) \quad (3-2-38)$$

尽管括号中包含了 $|\mathbf{nL}|$ 的任意高阶次幂，然而，自然指数的增长速率远远超过任何多项式的增长速率：

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t^k}{e^{t^2}} = 0, \quad \forall k \quad (3-2-39)$$

因此，通项 $a_{\mathbf{n}}$ 的衰减速度也迅速于 $S_p(p=3)$ ，级数收敛。

同时考虑正项级数通项 $|a_{\mathbf{n}}|$ 时，其主导项依旧是 $e^{-\alpha^2|\mathbf{nL}|^2}$ 与多项式的乘积，故正项级数还是收敛的。综上，Ewald3D 短程相互作用是绝对收敛的。

对于 Ewald3D 长程相互作用，我们讨论其正项级数：

$$a_{\mathbf{k}} = \left| \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \right| \quad (3-2-40)$$

其中：

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1 = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - 1 + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-2-41)$$

进而：

$$\begin{aligned} |e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1| &= \sqrt{[\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - 1]^2 + \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \\ &= \sqrt{2 - 2\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \\ &= 2 \left| \sin\left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{2}\right) \right| \end{aligned} \quad (3-2-42)$$

根据不等式 $|\sin(x)| \leq |x|$ ，有：

$$\begin{aligned} |e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1| &\leq |\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}| \\ &\leq |\mathbf{k}||\mathbf{r}| \end{aligned} \quad (3-2-43)$$

因此通项绝对值：

$$\begin{aligned} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} |e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1| &\leq \frac{r}{k} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\ &\sim \frac{1}{k} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \end{aligned} \quad (3-2-44)$$

通过积分判别法：

$$\int_1^{\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} d|\mathbf{k}| = 8\pi\alpha^2 e^{-\frac{1}{4\alpha^2}} \quad (3-2-45)$$

其值有限，因此正项级数收敛，则其原形式也必然收敛。故 Ewald3D 长程相互作用也是绝对收敛的。

Ewald3D 中长短程相互作用尽管无法直接地表达为封闭形式，但它们绝对收敛代表该级数无论如何重排都不改变其求和值唯一确定。

无穷边界项与条件收敛

Ewald3D 方法中的两个子级数都条件收敛，那么剩余的无穷边界项必须承载原条件收敛的 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 对求和顺序的依赖性。

无穷边界项对应的相互作用 $u_{\text{ib}}(\mathbf{r})$ 为：

$$u_{\text{ib}}(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{|\mathbf{k}^2|} \quad (3-2-46)$$

由于 \mathbf{k} 是三维向量，根据多变量极限理论，其趋近极限的路径选择将导致极限值不具备唯一性。另外， \mathbf{k} 作为倒空间波矢，极限路径的行为无法与实空间图像直接关联，因此我们首先对极限表达式进行形式变换。

首先，定义一实空间向量 \mathbf{a} ，与波矢关系为：

$$\frac{1}{|\mathbf{a}|} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} d\mathbf{a} \quad (3-2-47)$$

故有：

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} &= \mathbf{r} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} \nabla_{\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} d\mathbf{a} \\ &= (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} d\mathbf{a} \end{aligned} \quad (3-2-48)$$

$\nabla_{\mathbf{a}}$ 代表对三维向量 \mathbf{a} 进行微分运算。进一步有：

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} (\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|}) &= -(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} \\ &= \mathcal{F}^{-1} \left[-4\pi \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2}{k^2} \right] \end{aligned} \quad (3-2-49)$$

因此，可以重新表示 $u_{ib}(\mathbf{r})$ ：

$$\begin{aligned} u_{ib}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \mathcal{F} \left[\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \left[\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \right] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{a} \\ &= \frac{1}{2V} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \right] d\mathbf{a} \end{aligned} \quad (3-2-50)$$

该积分可以转换为极限形式：

$$u_{ib}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2V} \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \int_{\Omega} \left[\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \right] d\mathbf{a} \quad (3-2-51)$$

另有：

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{a}} \left[\mathbf{r} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \right] &= \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \nabla_{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \\ &= \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \end{aligned} \quad (3-2-52)$$

注意 $\nabla_{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{r} = 0$ 。依据高斯定理：

$$\int_{\Omega} d\mathbf{a} \nabla_{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{A} = \oint_{\partial\Omega} dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \quad (3-2-53)$$

原式变为：

$$u_{ib}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2V} \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \oint_{\partial\Omega} dS \mathbf{n} \cdot \left[\mathbf{r} \cdot \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \right] \quad (3-2-54)$$

经此变换 $u_{ib}(\mathbf{r})$ 原形式中对倒格矢 $|\mathbf{k}|$ 取极限于 0，等价地变为实空间体积 Ω 取极限于无穷的形式，该形式的图像非常直观。

eq(3-2-54) 中面积分与空间 Ω 趋于无穷时的表面形状 $\partial\Omega$ 有关，我们选择两个典型的形状以讨论。

第一种，空间 Ω 以立方体形状 (cube) 趋近于无穷时，原点 $\mathbf{a} = 0$ 置于立方体体心处，立方体边长为 $2L$ 。此时面积分多面之和：

$$\begin{aligned} u_{ib, \text{cube}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2V} \lim_{L \rightarrow \infty} \left[\int_{-L}^L da_y \int_{-L}^L da_z \mathbf{e}_x \cdot \left([\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|})]_{a_x=L} - [\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|})]_{a_x=-L} \right) \right. \\ &\quad + \int_{-L}^L da_x \int_{-L}^L da_z \mathbf{e}_y \cdot \left([\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|})]_{a_y=L} - [\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|})]_{a_y=-L} \right) \\ &\quad \left. + \int_{-L}^L da_x \int_{-L}^L da_y \mathbf{e}_z \cdot \left([\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|})]_{a_z=L} - [\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|})]_{a_z=-L} \right) \right] \end{aligned} \quad (3-2-55)$$

易知三对面的积分是同理的，仅需计算一对面的积分。其中：

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} &= \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial a_x} \frac{1}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial a_y} \frac{1}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial a_z} \frac{1}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}} \\ &= -\mathbf{e}_x \frac{a_x}{(\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2})^3} - \mathbf{e}_y \frac{a_y}{(\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2})^3} - \mathbf{e}_z \frac{a_z}{(\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2})^3}\end{aligned}\quad (3-2-56)$$

故被积函数：

$$\begin{aligned}& \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \Big|_{a_x=L} - \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r} \left(\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \right) \Big|_{a_x=-L} \\ &= x^2 \mathbf{e}_x \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \Big|_{a_x=L} - x^2 \mathbf{e}_x \cdot \nabla_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{a}|} \Big|_{a_x=-L}\end{aligned}\quad (3-2-57)$$

因 $\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_y = 0$, $\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_z = 0$, 所以与 x 轴垂直的一对面积分为：

$$\begin{aligned}I &= \int_{-L}^L da_y \int_{-L}^L da_z \frac{-2x^2 L}{(\sqrt{L^2 + a_y^2 + a_z^2})^3} \\ &= (-8x^2 L) \int_0^L da_y \frac{a_z}{(L^2 + a_y^2) \sqrt{L^2 + a_y^2 + a_z^2}} \Big|_{a_z=0}^{a_z=L} \\ &= (-8x^2 L^2) \int_0^L da_y \frac{1}{(L^2 + a_y^2) \sqrt{2L^2 + a_y^2}}\end{aligned}\quad (3-2-58)$$

令 $\sqrt{a_y^2 + L^2} = t - a_y$ ：

$$\begin{aligned}t &= \sqrt{a_y^2 + L^2} + a_y & a_y &= \frac{t}{2} - \frac{L^2}{t} \\ (L^2 + a_y^2) &= \frac{t^2}{4} + \frac{L^4}{t^2} & \sqrt{2L^2 + a_y^2} &= \frac{t}{2} + \frac{L^2}{t}\end{aligned}$$

则：

$$\begin{aligned}I &= (-8x^2 L^2) \int_{\sqrt{2}L}^{(\sqrt{3}+1)L} dt \frac{4t}{t^4 + 4L^4} \\ &= (-8x^2 L^2) \left[\frac{1}{L^2} \arctan \frac{T}{L^2} \right]_{T=2L^2}^{T=(\sqrt{3}+1)^2 L^2} \\ &= -\frac{4\pi}{3} x^2\end{aligned}\quad (3-2-59)$$

三对面加和取极限

$$\begin{aligned}u_{\text{ib, cube}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2V} \lim_{L \rightarrow \infty} \left(-\frac{4\pi}{3} \right) (x^2 + y^2 + z^2) \\ &= -\frac{2\pi}{3V} r^2\end{aligned}\quad (3-2-60)$$

第二种，空间 Ω 以长方体形状，先 $L_y = L_z = L \rightarrow \infty$ 形成无限大的平板（plate），

而后再令 $L_x \rightarrow \infty$ 使体积趋于无穷：

$$u_{\text{ib, plate}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2V} \lim_{L_x \rightarrow 0} [\lim_{L \rightarrow 0} (I_x + I_y + I_z)] \quad (3-2-61)$$

其中与 x 轴垂直的一对面对应的积分为：

$$\begin{aligned} I_x &= \int_{-L}^L da_y \int_{-L}^L da_z \frac{-2x^2 L_x}{\sqrt{L_x^2 + a_y^2 + a_z^2}} \\ &= -8x^2 L_x L \int_0^L da_y \frac{1}{(L_x^2 + a_y^2) \sqrt{L_x^2 + L^2 + a_y^2}} \\ &= -8x^2 \arctan \left(\frac{L^2}{L_x \sqrt{L_x^2 + 2L^2}} \right) \end{aligned} \quad (3-2-62)$$

其极限为：

$$\begin{aligned} &\lim_{L_x \rightarrow 0} [\lim_{L \rightarrow 0} (-8x^2) \arctan \left(\frac{L^2}{L_x \sqrt{L_x^2 + 2L^2}} \right)] \\ &= -8x^2 \arctan(1) \\ &= -4\pi x^2 \end{aligned} \quad (3-2-63)$$

另外两对面对应的积分同理：

$$\begin{aligned} I_y &= \int_{-L_x}^{L_x} da_x \int_{-L}^L da_z \frac{-2y^2 L}{\sqrt{a_x^2 + L^2 + a_z^2}} \\ &= -8y^2 L^2 \int_0^{L_x} \frac{1}{(a_x^2 + L^2) \sqrt{2L^2 + a_x^2}} \\ &= -8y^2 \arctan \left(\frac{L_x}{\sqrt{2L^2 + L_x^2}} \right) \end{aligned} \quad (3-2-64)$$

其极限为：

$$\begin{aligned} &\lim_{L_x \rightarrow 0} [\lim_{L \rightarrow 0} (-8x^2) \arctan \left(\frac{L_x}{\sqrt{2L^2 + L_x^2}} \right)] \\ &= (-8x^2) \arctan(0) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3-2-65)$$

因此：

$$u_{\text{ib, plate}}(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi}{V} x^2 \quad (3-2-66)$$

对比 eq(3-2-60) 与 eq(3-2-66)， $u_{\text{ib}}(\mathbf{r})$ 的收敛形式依赖极限路径的选择。

综上，我们得到了 Ewald3D 求和方法中的两个较为典型的成对相互作用形式：

$$\begin{aligned}
 u_{\text{pair}}^{ib,cube}(\mathbf{r}) = & \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \\
 & - \frac{2\pi}{3V} r^2
 \end{aligned} \tag{3-2-67}$$

与：

$$\begin{aligned}
 u_{\text{pair}}^{ib,plate}(\mathbf{r}) = & \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \\
 & - \frac{2\pi}{V} x^2
 \end{aligned} \tag{3-2-68}$$

并注意，无穷边界项在原始的 Ewald3D 公式中并不存在，因此原始 Ewald3D 的成对相互作用为：

$$\begin{aligned}
 u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r}) = & \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \\
 & + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1)
 \end{aligned} \tag{3-2-69}$$

对比完整静电相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 、 $u_{\text{pair}}^{E3D}(\mathbf{r})$ 以及以上三种 Ewald 系列静电相互作用，可知 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 对求和次序的依赖完全被分离至无穷边界项中。因此，Ewald3D 方法不仅是实际计算上将衰减缓慢的作用势分离为两个快速衰减的相互作用，更重要的是其通过一系列数学变换，将导致相互作用能非唯一确定的因素显式剥离，使得仅留存短程和长程相互作用的传统 Ewald3D 方法为静电能计算的典范。

最早是 A. Redlack 和 J. Grindlay 于 1975 年注意到传统 Ewald3D 方法中缺失了无穷边界项^[53]，S. W. de Leeuw, J. W. Perram 和 E. R. Smith 正是给出了该项在不同路径下极限值的严格数学证明^[73-74]。我们的推导不同于前人的地方在于：将对波矢 \mathbf{k} 取极限转变为了对空间 Ω 取极限的形式，PBC 下模拟体系是布满整个实空间的，对 Ω 取极限的路径选择就是在规定体系以何种方式平铺至无穷。

我们提供的推导方法是简单、物理直观且数学严谨的，这不仅对我们后文研究介电响应理论提供直观图像（尤其是极限对应的模拟盒子以什么形状平铺实空间此概念），对他人理解和研究无穷边界项也是有用的。

3.2.3 角度平均 Ewald 相互作用

与库仑势不同的是，Ewald 相互作用并非是径向对称的^[109]，其作用形式依赖于位移矢量 \mathbf{r} ，而不能简化为距离 r 的函数。

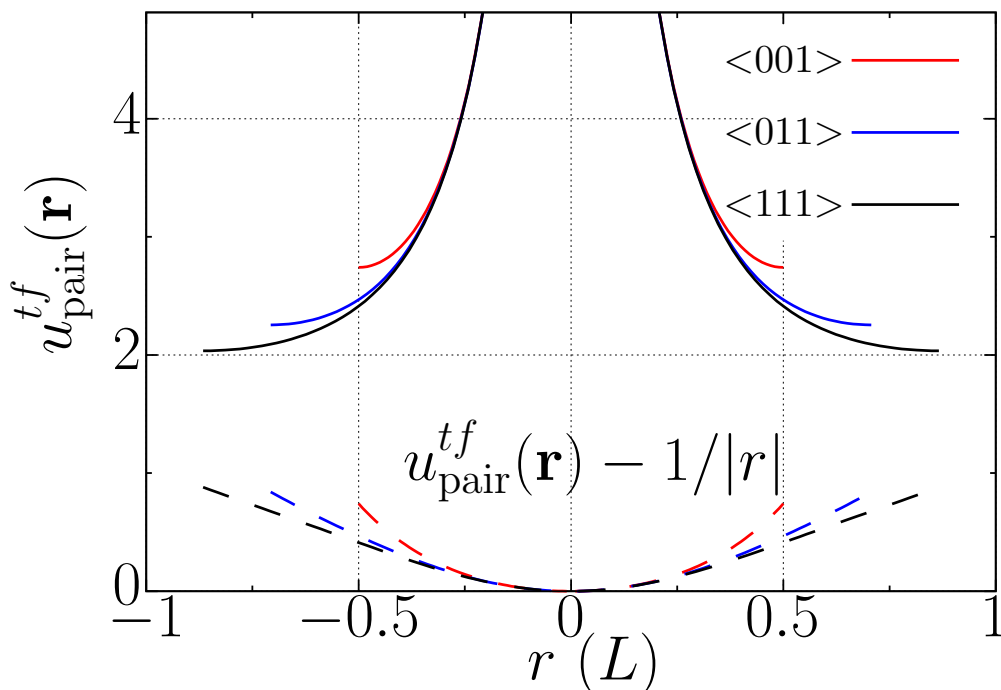


图 3.3 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 沿各方向的强度随距离变化

如图 3.3 所示，在边长为 L 立方盒子中矢量 \mathbf{r} 分别沿基矢方向 $\langle 001 \rangle$ 、面对角线方向 $\langle 011 \rangle$ 和体对角线方向 $\langle 111 \rangle$ 时， $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 的作用强度随矢量模长 r 的变化并不相同，这种非各向同性随着距离的增加而增大，在周期的边界处达到最大值。

此方向依赖性本质上是由 PBC 与基本单元的形状引起的。在三维空间中仅有长方体（含立方体）可以平铺满整个空间，这导致了矢量必须以分量的形式进行延拓，而库仑势仅依赖于距离，二者结合时由于体对角线方向电荷分布更稀疏，因此作用强度衰减更快。

在均相体系中，这种相互作用的各项异性显然是非物理的。为了消除该效应，E. Yakub 和 C. Ronchi 在 2003 年提出了对模拟盒子中两个离子间的总相互作用在所有方向上进行预先角度平均（angular averaging, aa）^[110]，即对原始 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 进行径向平均，并称其为预平均势（pre-averaged potential），其具有简洁的解析形式：

$$u_{\text{pre-aa}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} + \frac{r^2}{2r_m^3} - \frac{3}{2r_m} & r \leq r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases} \quad (3-2-70)$$

其中 $4\pi r_m^3/3 = V$ ，即将模拟盒子等体积地变为半径 r_m 的球体，电荷只与其截断半径内的电荷产生相互作用，计算成本仅与 Ewald3D 短程相互相互作用相当。角度平均

Ewald 方法因为其相互作用的直观性与显著的计算效率优势，已被应用于诸多计算工作中^[111-114]。

然而，原作者并不是通过严格的数学推导建立起角度平均 Ewald 方法，而是在原文中采用半解析推导半数值的方式进行了验证与展示，最终是由 G S Demyanov 在 2022 年给出了系统的数学推导^[115]。但是，第一，他们对于周期性体系中的成对静电相互作用存在着概念上的误解；第二，G S Demyanov 的数学推导过程极其繁琐，且进行了一系列不必要的近似与限制条件。

因此，在本小节我们首先从对 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 角度平均出发，简要回顾他们推导过程中的限制条件，将 G S Demyanov 文中参数 $\delta = \alpha L$ 进行分离，明确其对 Ewald 参数 α 和立方盒子边长 L 的限制。而后再提出我们的推导过程，说明这些近似与限制条件的不必要性。最后再他们澄清成对静电相互作用概念上的误解。

$u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 角度平均的原始推导

由于 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 中的 $\text{erfc}(x)/x$ 函数快速衰减行为，因此在 L 较大时可近似：

$$\sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) \approx 0, \quad L \gg r \quad (3-2-71)$$

剩余：

$$u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r}) \approx \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \quad (3-2-72)$$

式中角度部分仅存在于 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ，对其角度平均：

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{ikr \cos \theta} = \frac{\sin(kr)}{kr} \quad (3-2-73)$$

因此角度平均的原始 Ewald 相互作用 $\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r)$ ：

$$\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r) = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left[\frac{\sin(kr)}{kr} - 1 \right] \quad (3-2-74)$$

该式可进一步简化。

首先, 对 $\operatorname{erfc}(x)$ 函数与 $\sin(x)$ 函数进行泰勒展开:

$$\begin{aligned}\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r) &= \frac{1}{r} \left[1 + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \left(\frac{1}{(2m)!} \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m-1)} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha^{2m+1}}{m!} \right) r^{2m+1} \right] \\ &\quad + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\ &= \frac{1}{r} \left(1 + \sum_{m=0}^{\infty} c_m r^{2m+1} \right) + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\end{aligned}\quad (3-2-75)$$

令:

$$f_m(\mathbf{k}) = e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m-1)} \quad (3-2-76)$$

则式中第一个无穷级数的系数为:

$$c_m = \frac{(-1)^m}{2m+1} \left[\frac{1}{(2m)!} \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} f_m(\mathbf{k}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha^{2m+1}}{m!} \right] \quad (3-2-77)$$

其中 c_0 项 $-2\alpha/\sqrt{\pi}$ 可与外项相消。 $f_m(\mathbf{k})$ 在 $k=0$ 时的值受 m 控制, 可由克罗内克 δ 函数 (Kronecker delta) 表示:

$$f_m(\mathbf{k})(0) = \delta_{1,m} = \begin{cases} 1 & m=1 \\ 0 & m \neq 1 \end{cases} \quad (3-2-78)$$

因此 c_m 中:

$$\sum_{\mathbf{k} \neq 0} f_m(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} f_m(\mathbf{k}) - \delta_{1,m} \quad (3-2-79)$$

将其代入标准泊松求和公式 (见附录6.1.2):

$$\sum_{\mathbf{k}} f_m(\mathbf{k}) = V \sum_{\mathbf{q}} \mathcal{F}^{-1}[f_m](\mathbf{q}) \quad (3-2-80)$$

$f_m(\mathbf{k})$ 的傅里叶逆变换可以表示为合流超几何函数 ${}_1F_1$ (Confluent Hypergeometric Function) 与 Γ 函数的乘积:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{-1}[f_m](\mathbf{q}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m-1)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} (2\alpha)^{2m+1} \Gamma(m + \frac{1}{2}) e^{-\alpha^2 q^2} {}_1F_1(1-m; \frac{3}{2}; \alpha^2 q^2)\end{aligned}\quad (3-2-81)$$

该步推导见附录 (6.1.5)，此过程中无近似与限制条件。而后将 ${}_1F_1$ 展开：

$${}_1F_1(1-m; \frac{3}{2}; \alpha^2 q^2) = \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1-m+\eta)}{\Gamma(1-m)} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2}+\eta)} \frac{(\alpha q)^{2\eta}}{\eta!} \quad (3-2-82)$$

其中：

$$\frac{\Gamma(1-m+\eta)}{\Gamma(1-m)} = \begin{cases} (1-m)(1-m+1)\cdots(1-m+\eta) & \eta < m-1 \\ 0 & \eta \geq m-1 \end{cases} \quad (3-2-83)$$

代回原式：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}[f_m](\mathbf{q}) &= \frac{1}{4\pi^2} (2\alpha)^{2m+1} \Gamma(m + \frac{1}{2}) \\ &\cdot \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1-m+\eta)}{\Gamma(1-m)} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2}+\eta)} \frac{\alpha^{2\eta}}{\eta!} \sum_{\mathbf{q}} e^{-\alpha^2 q^2} q^{2\eta} \end{aligned} \quad (3-2-84)$$

对于矢量 \mathbf{q} 的求和项应用多项式定理可进一步展开：

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}} e^{-\alpha^2 q^2} q^{2\eta} &= \sum_{\mathbf{q}} (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)^\eta e^{-\alpha^2 (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)} \\ &= \sum_{s_1+s_2+s_3=\eta} \frac{\eta!}{s_1!s_2!s_3!} \left(\sum_{q_1} q_1^{2s_1} e^{-\alpha^2 q_1^2} \right) \cdot \left(\sum_{q_2} q_2^{2s_2} e^{-\alpha^2 q_2^2} \right) \left(\sum_{q_3} q_3^{2s_3} e^{-\alpha^2 q_3^2} \right) \end{aligned} \quad (3-2-85)$$

s_1, s_2, s_3 均为非负整数。此处的近似对 Ewald 参数提出了要求，当 $\alpha \rightarrow \infty$ 时 $e^{-\alpha^2 q_1^2}$, $e^{-\alpha^2 q_2^2}$, $e^{-\alpha^2 q_3^2}$ 仅在 $\mathbf{q} = 0$ 时非 0 为 1， $\mathbf{q} = 0$ 时括号中的每一项又仅在 $s_1 = s_2 = s_3 = 0$ 时为 1，将此近似条件下的表达式代回：

$$\frac{\Gamma(1-m+\eta)}{\Gamma(1-m)} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2}+\eta)} \frac{\alpha^{2\eta}}{\eta!} \sum_{\mathbf{q}} e^{-\alpha^2 q^2} q^{2\eta} = \begin{cases} \frac{\Gamma(1-m)}{\Gamma(1-m)} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2})} = 1 & \eta = 0 \\ 0 & \eta > 0 \end{cases} \quad (3-2-86)$$

将此近似结果回代至 eq(3-2-80)：

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} f_m(\mathbf{k}) &= V \mathcal{F}^{-1}[f_m](\mathbf{q}) - \delta_{1,m} \\ &= \frac{V}{4\pi^2} (2\alpha)^{2m+1} \Gamma(m + \frac{1}{2}) - \delta_{1,m} \end{aligned} \quad (3-2-87)$$

而后代回系数 c_m eq(3-2-77) 中:

$$\begin{aligned} c_m &= \frac{(-1)^m}{2m+1} \frac{\alpha^{2m+1}}{m!} \left[\frac{1}{\pi} \frac{2^{2m+1} m!}{(2m)!} \Gamma(m + \frac{1}{2}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right] - \frac{4\pi}{V} \frac{(-1)^m}{2m+1} \frac{1}{(2m)!} \delta_{1,m} \\ &= \frac{(-1)^m}{2m+1} \frac{\alpha^{2m+1}}{m!} \left[\frac{1}{\pi} \frac{2^{2m+1} m!}{(2m)!} \frac{(2m)!}{2^{2m} m!} \sqrt{\pi} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right] - \frac{4\pi}{V} \frac{(-1)^m}{2m+1} \frac{1}{(2m)!} \delta_{1,m} \\ &= -\frac{4\pi}{V} \frac{(-1)^m}{2m+1} \frac{1}{(2m)!} \delta_{1,m} \end{aligned} \quad (3-2-88)$$

该式仅余 $m = 1$ 项, 得到角度平均 Ewald 相互作用的表达式:

$$\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r) = \frac{1}{r} + \frac{2\pi}{3V} r^2 \quad (4-2-19)$$

$4\pi r_m^3/3 = V$, 将其在 r_m 处截断后减去常量 $(3/(2r_m))$ 使该处连续便的到了预平均势 $u_{\text{pre-aa}}(r)$ 。

此推导过程经历的二处近似本质上是在达成同一目的: 第一, 限制 L 较大使得 $\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|)/|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|$ 近似为 0; 第二, 限制 $\alpha \rightarrow \infty$ 实际上是令 $\text{erf}(\alpha r)/r \rightarrow 1/r$ 以填补前者的消失。这本质上就是将长程相互作用完全以库仑势 $1/r$ 代替, 那么, 推导过程可以完全不经 $\text{erfc}(x)$ 与 $\text{erf}(x)$ 分离而完成。

$u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 角度平均的直接推导

对 $\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r)$ 我们有最直接的推导方式。依前一小节, 原始 Ewald 相互作用可视为完整静电相互作用减去无穷边界项的一种特定求和次序的形态:

$$u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r}) : \text{a rearrangement of } \frac{1}{r} + \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3, \mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\pi}{3V} r^2 \quad (3-2-89)$$

对其做角度平均:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \\ &= \frac{1}{2r|\mathbf{nL}|} (r + |\mathbf{nL}| - |r - |\mathbf{nL}||) - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} = \begin{cases} 0 & r \leq |\mathbf{nL}| \\ \frac{1}{r} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} & r > |\mathbf{nL}| \end{cases} \end{aligned} \quad (3-2-90)$$

在最小图像约定下立方盒子中 r 最大为 $\frac{\sqrt{3}}{2}L \approx 0.87L$, 而 $|\mathbf{nL}|$ 最小为 L , 因此上式为 0。此时便无需经任何近似直接得到 $\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r)$ 。

角度平均 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$

$\langle u_{\text{pair}}^{tf} \rangle_{aa}(r)$ 的形式 eq(3-2-69) 在 $r \leq L$ 以内均有效, 然其一阶微分在 $r_m = (3/(4\pi))^{1/3}L \approx 0.62L$ 处为 0, 这才将其在 r_m 处截断, 并减去 $3/(2r_m)$ 得到 $u_{\text{pre-aa}}(r)$ 。

在此我们需要明确， $u_{\text{pre-aa}}(r)$ 是电荷的像与像之间的直接相互作用，它与库仑势对等而非 Ewald 相互作用，原因如图 3.4 所示。

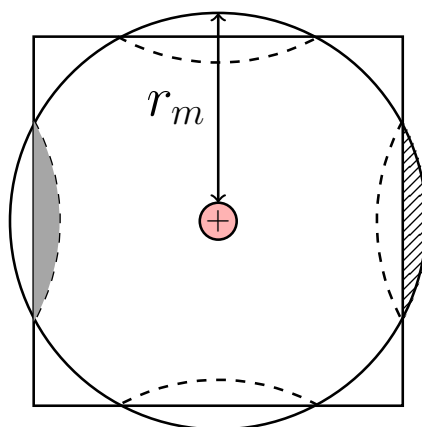


图 3.4 预平均势作用范围示意图

阴影区域内（左侧弓形部分）存在的电荷的本像就直接与中心正电荷存在相互作用。由于 $r_m > L/2$ ，斜线区域内（右侧弓形部分）内这部分电荷的复制像，也与中心电荷产生相互作用。因此，模拟盒子与截断范围是不完全包含关系，电荷之间总相互作用应为预平均势的周期延拓：

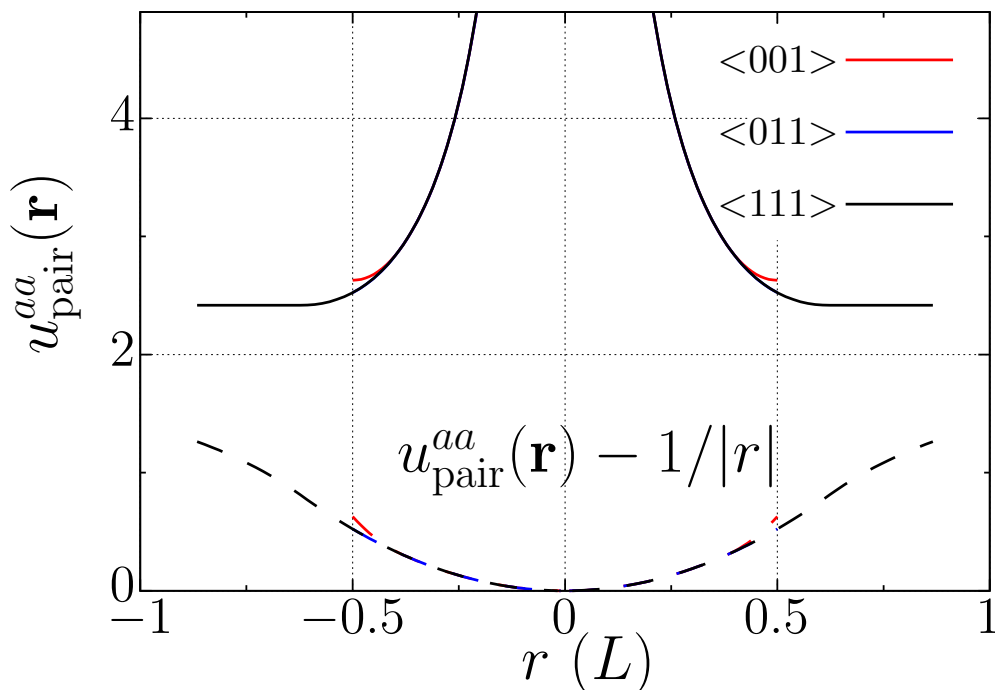
$$u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r}) = u_{\text{pre-aa}}(r) + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} u_{\text{pre-aa}}(|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|) \quad (3-2-91)$$

这便是角度平均 Ewald 相互作用。在实际计算当中 \mathbf{n} 的每一维仅需在 $\{-1, 0, 1\}$ 内取值。所以，对标 Ewald 相互作用的并不是 $u_{\text{pre-aa}}(r)$ ，而是 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 。

E. Yakub 认 $u_{\text{pre-aa}}(r)$ 是“pair-wise and central”^[110]，即成对形式且径向对称，这并无问题。但是，Ewald3D 中与其对应的库仑势也是径向对称，也是成对的，所以这并无显著意义。

而真正与 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 对等的电荷间总对相互作用是 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ ，但它并不满足径向对称。如图 3.4 所示，为使 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 在接近库仑势，对其补加常量 $(3/(2r_m))$ ，该图比例尺与图 3.3 相同。首先， $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 其各方向间的差异小于 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ ，这是预平均的作用。其次，比较相互作用与库仑势的差异， $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 在 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向上的差异比 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 大，在 $\langle 001 \rangle$ 方向上则更小。

综上，角度平均 Ewald 方法在能量计算上更高效，其求和的物理图像比原始 Ewald3D 方法直观，但也仅与成对形式 Ewald 相当。除此以外无显著物理差异，其成对相互作用依旧是非径向对称的。


 图 3.5 角度平均 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 沿各方向的强度随距离变化

3.2.4 零多极矩相互作用

球面截断法——将成对相互作用在半径 r_c 处截断，是一种操作简单、计算效率高的模拟手段。然而，其往往会带来各种人为影响：例如，对于完美 NaCl 晶体求单个离子总静电能时，总能会随截断半径的增大而剧烈振荡，其根源就在于截断范围内的体系往往是非电中性的。

因此，D. Wolf 等人就提出了零净余电荷求和方法^[79,116]，使每一电荷为中心时截断半径内的电荷总量为 0 以纠正此现象。而后沿此思路，I. Fukuda 等人提出了零多极矩求和方法（Zero-multipole Summation Method, ZM）^[117]，使截断半径内电荷分布的任意极矩为 0。目前，这一类方法已经被应用到了诸多程序与模拟当中^[118-120]。

以 N 点电荷体系为例，直接球面截断时其总静电能为：

$$E_{\text{cut}} = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < r_c}} q_i q_j u(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3-2-92)$$

设定每个中心电荷 i 的截断半径 r_c 内所有电荷的索引构成集合 \mathcal{N}_i 。在一般的模拟情形下， $\mathcal{N}_i \cup \{i\}$ 这个集合内各极矩非 0：

$$\sum_{j \in \mathcal{N}_i \cup \{i\}} q_j \neq 0 \quad \text{Monopole moment} \quad (3-2-93)$$

$$\sum_{j \in \mathcal{N}_i \cup \{i\}} q_j \mathbf{r}_j \neq 0 \quad \text{Dipole moment} \quad (3-2-94)$$

为使集合内电荷分布的多极矩为 0，显然，最直接方法就是在集合 $\mathcal{N}_i \cup \{i\}$ 内再次筛选电荷。

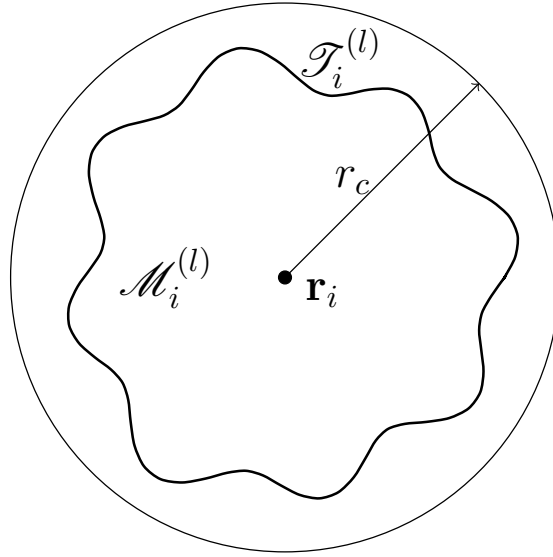


图 3.6 零多极矩求和法各集合示意图

$\mathcal{M}_i^{(l)}$ 不含 i ，使与 i 的并集内电荷分布的 l 阶矩为 0 的集合；
 $\mathcal{T}_i^{(l)} = \mathcal{N}_i - \mathcal{M}_i^{(l)}$ ， $\mathcal{M}_i^{(l)} \subseteq \mathcal{N}_i$ ， $\mathcal{T}_i^{(l)} \subseteq \mathcal{N}_i$ 。

如图 3.6 所示，对于零 l 阶矩求和办法，就是按照距中心电荷 i 的远近重新筛选出 \mathcal{N}_i 的子集 $\mathcal{M}_i^{(l)}$ ：

$$\begin{cases} \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j = 0 & \text{Order-0, Monopole Moment} \\ \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \mathbf{r}_j = 0 & \text{Order-1, Dipole Moment} \\ \vdots & \vdots \\ \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \underbrace{\mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j \otimes \cdots \otimes \mathbf{r}_j}_{l \text{ times}} = 0 & \text{Order-}l, 2^l\text{-pole Moment} \end{cases} \quad (3-2-95)$$

使得集合内电荷分布的任意 m ($m \leq l$) 阶矩等于 0。式中 \otimes 为张量积。则 ZM 方法中体系的总静电能为：

$$E_{\text{ZM}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)}} q_i q_j u(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3-2-96)$$

然而，这种方法存在弊端。显式筛选集合 $\mathcal{M}_i^{(l)}$ 非常繁琐且高计算量的，各极矩之间耦合，并不存在一个自上而下条件直接确定 $\mathcal{M}_i^{(l)}$ ，需要不断地加减电荷测试， $\mathcal{M}_i^{(l)}$ 的存在与是否唯一也是不确定的。

为此，I. Fukuda 提出了近似，通过改变相互作用的形式使 E_{ZM} 的拥有与 E_{cut} 相同

的求和方式:

$$E_{\text{ZM}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)}} q_i q_j u(r_{ij}) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{N}_i} q_i q_j (\cdot) \quad (3-2-97)$$

$\mathcal{M}_i^{(l)}$ 变 \mathcal{N}_i , 如此便可避开筛选 $\mathcal{M}_i^{(l)}$ 。此近似可由两种方法达成。

第一种, 构造一相互作用 $u_l^A(\mathbf{r}_{ij})$ 使其针对 $\mathcal{M}_i^{(l)}$ 内的电荷时计算时逼近 $u(\mathbf{r}_{ij})$, 针对 $\mathcal{T}_i^{(l)}$ 内的电荷计算时逼近于 0:

$$\begin{aligned} E_{\text{ZM}} &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{N}_i} q_i q_j u_l^A(r_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)}} q_i q_j u_l^A(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{T}_i^{(l)}} q_i q_j u_l^A(r_{ij}) \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)}} q_i q_j u(r_{ij}) \end{aligned} \quad (3-2-98)$$

第二种, 构造一相互作用 $u_l^B(r_{ij})$ 使其针对 $\mathcal{T}_i^{(l)}$ 内的电荷时计算时逼近 $u(\mathbf{r}_{ij})$ 。

$$\begin{aligned} E_{\text{ZM}} &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{N}_i} q_i q_j u(r_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{T}_i^{(l)}} q_i q_j u(r_{ij}) \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{N}_i} q_i q_j u(r_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{T}_i^{(l)}} q_i q_j u_l^B(r_{ij}) \end{aligned} \quad (3-2-99)$$

且令 $u_l^B(r_{ij})$ 满足:

$$\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)}} q_i q_j u_l^B(r_{ij}) = 0 \quad (3-2-100)$$

则第二种方法的总能为:

$$E_{\text{ZM}} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \in \mathcal{N}_i} q_i q_j [u(r_{ij}) - u_l^B(r_{ij})] \quad (3-2-101)$$

I. Fukuda 选择了第二种方法, $u_l(r) = u_l^B(r)$ 。

以上两种方法都需要 $u_l(r)$ 能够区分 $\mathcal{M}_i^{(l)}$ 与 $\mathcal{T}_i^{(l)}$ 集合内的电荷, 这是通过这两个集合内电荷距离中心电荷的远近实现的。在截断半径 r_c 的边缘壳层内电荷的数目最多, 一般在此壳层内删减电荷就可以满足零多级矩条件, 因此:

$$r_{ij} \simeq r_c, \quad \forall j \in \mathcal{T}_i^{(l)} \quad (3-2-102)$$

故可以寻找一个函数在 $r = r_c$ 处逼近 $u_l(r)$:

$$u(r) = \sum_{m=0}^l \frac{1}{m!} \frac{d^m u(r)}{dr^m} (r - r_c)^m + \mathcal{O}((r - r_c)^l) \quad (3-2-103)$$

$$u_l(r) = \sum_{m=0}^l \frac{1}{m!} \frac{d^m u_l(r)}{dr^m} (r - r_c)^m + \mathcal{O}((r - r_c)^l) \quad (3-2-104)$$

令:

$$\frac{d^m u(r)}{dr^m} = \frac{d^m u_l(r)}{dr^m} \quad (3-2-105)$$

这可在 r_c 处使两个相互作用一直保持 l 阶微分相等, 且二者仅相差 $(r - r_c)^l$ 阶小量。

在原文中, 作者将 $u_l(r)$ 构造为偶数阶多项式函数:

$$u_l(r) = \sum_{m=0}^l a_m^{(l)} r^{2m} \quad (3-2-106)$$

这不仅使函数在断点 r_c 处高阶连续且整体光滑的通用做法, 还将 eq(3-2-105) 变为了一个线性方程组, 原文给出了唯一解 $a_m^{(l)}$ 的值, 不再赘述。

最后, 仅需证明 eq(3-2-100) 即可完成第二种近似方法, 可展开写为:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)}} q_i q_j \sum_{m=0}^l a_m^{(l)} r_{ij}^{2m} \\ &= \sum_{i=1}^N q_i \sum_{m=0}^l a_m^{(l)} \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^{2m} = 0 \end{aligned} \quad (3-2-107)$$

然而, 我们可以证明原文的推导并未证得其恒成立。首先, 多项式展开:

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^{2m} = \sum_{n=0}^m \sum_{k=0}^n \frac{m!}{(m-n)!(n-k)!k!} (-2)^k (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i)^{m-n} (\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_j)^{n-k} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j)^k \quad (3-2-108)$$

上式代入 eq(3-2-107), 并简写后者:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^{2m} &= \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \sum_{n=0}^m \sum_{k=0}^n a_{ij,nk} \\ &= S_1 \quad (2n - k \leq l) \\ &+ S_2 \quad (2n - k > l) \end{aligned} \quad (3-2-109)$$

并将其分为了 S_1 和 S_2 两部分的和, 二者 \mathbf{r}_j 的幂次均为 $2(n - k) + k = 2n - k$ 。而根据零多极矩条件 eq(3-2-95), 多极矩在 \mathbf{r}_j 的任意 $m \leq l$ 次张量积所有分量都是 0, S_1 满足, 因此:

$$S_1 = 0 \quad (3-2-110)$$

S_2 中 $2n - k > l$ 并不满足, 因此在原文 APPENDIX:C 中为 S_2 引入了等式^[117]:

$$\sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \sum_{n=0}^m \sum_{k=0}^n a_{ij,nk} = \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \sum_{n=0}^m \sum_{k=0}^n a_{ji,nk} \quad (3-2-111)$$

即交换了电荷的索引 i, j 。进而 S_2 中 \mathbf{r}_j 的幂次变为 $2(m - n) + k = 2m - (2n - k) < l$, 再次依据零多极矩条件使得 $S_2 = 0$ 。

然而 eq(3-2-111) 并不成立。举例 $l = 2$ 时零多级矩条件为:

$$\sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j = 0, \quad \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \mathbf{r}_j = 0, \quad \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \mathbf{r}_j \otimes \mathbf{r}_j = 0 \quad (3-2-112)$$

筛选 S_2 满足条件 $2n - k > l$ 的组合有 $n = 2, k = 0$ 或 1 。此时 m 只能为 2 , eq(3-2-111) 的左式为:

$$\begin{aligned} \text{L.H.S.} &= \sum_i^N q_i r_i^4 \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j + 2 \sum_i^N q_i r_i^2 \mathbf{r}_i \cdot \left(\sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j \mathbf{r}_j \right) \\ &= 0 = S_2 \end{aligned} \quad (3-2-113)$$

而右式为:

$$\begin{aligned} \text{R.H.S.} &= \sum_i^N q_i \sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j r_j^4 + 2 \sum_i^N q_i \mathbf{r}_i \cdot \left(\sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j r_j^2 \mathbf{r}_j \right) \\ &= 2 \sum_i^N q_i \mathbf{r}_i \cdot \left(\sum_{j \in \mathcal{M}_i^{(l)} \cup \{i\}} q_j r_j^2 \mathbf{r}_j \right) \neq 0 \end{aligned} \quad (3-2-114)$$

四极矩 ($l = 2$) 为 0 并不得出多极矩中 \mathbf{r}_j 的 3 次张量积的分量为 0 , 所以 $\text{L.H.S.} \neq \text{R.H.S.}$, 原文中的 eq(3-2-111) 不成立。

此外, 还可以证明在零净余电荷和零偶极矩时 $\text{L.H.S. } S_2 = 0$, 更高极矩时筛选 S_2 的组合 n, k, m 更多更复杂, 不再验证。但是, 以上证明可以说明, 原文献仅依靠 eq(3-2-111) 证明对所有阶矩都有 $S_2 = 0$ 是错误的, 故在后文我们仅考虑 $l \leq 2$, 我们已证明成立的情形。

最终构造函数代回 eq(3-2-101) 后有:

$$\begin{aligned} E_{\text{ZM}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < r_c}} q_i q_j \left(u - \sum_{m=0}^l a_m^{(l)} r^{2m} \right) (r_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < r_c}} q_i q_j u_{\text{pair}}^{zm,l} (r_{ij}) \end{aligned} \quad (3-2-115)$$

对 r_c 内零多极矩设定经过第二种方法近似后, 转变为了附加相互作用 $u_l(r)$ 。当 $u(r)$ 为库仑势时零多极矩成对相互作用为:

$$u_{\text{pair}}^{zm,0}(r) = \frac{1}{r} - \frac{1}{r_c} \quad (r \leq r_c) \quad (3-2-116)$$

$$u_{\text{pair}}^{zm,1}(r) = \frac{1}{r} + \frac{r^2}{2r_c^3} - \frac{3}{2r_c} \quad (r \leq r_c) \quad (3-2-117)$$

$$u_{\text{pair}}^{zm,2}(r) = \frac{1}{r} - \frac{15}{8r_c} + \frac{5r^2}{4r_c^3} - \frac{3r^4}{8r_c^5} \quad (r \leq r_c) \quad (3-2-118)$$

这是在假设 eq(3-2-102) 下, 经我们验证的、与严格满足零多极矩求和相差高阶小量的成对静电相互作用。

3.3 介电响应

介电响应 (Dielectric Response) 是指体系响应外加电场的宏观行为, 它源于体系内部偶极子在静电相互作用下的集体行为的统计平均^[121]。因此, 在分子模拟中介电响应受静电相互作用主导。

在基础电极化理论中, 介质的宏观几何形状直接决定其极化响应。在周期性边界条件下, 我们将证明这一关系体现为静电相互作用的数学形蕴含了体系的等效宏观几何, 即 Ewald 方法对三维向量取极限的无穷边界项, 随取极限的路径不同得到的不同的初等函数形式, 极限路径对应的体系在空间中的平铺 (延拓) 方式不同, 等效于宏观几何形状, 最终决定了周期性边界条件下介电响应公式的不同。

因此, 本节不仅将建立介电响应与静电相互作用函数形式的直接联系, 更将以往的介电理论统一建立在基础电极化理论的几何图像之上。

3.3.1 几何形状与平铺规则

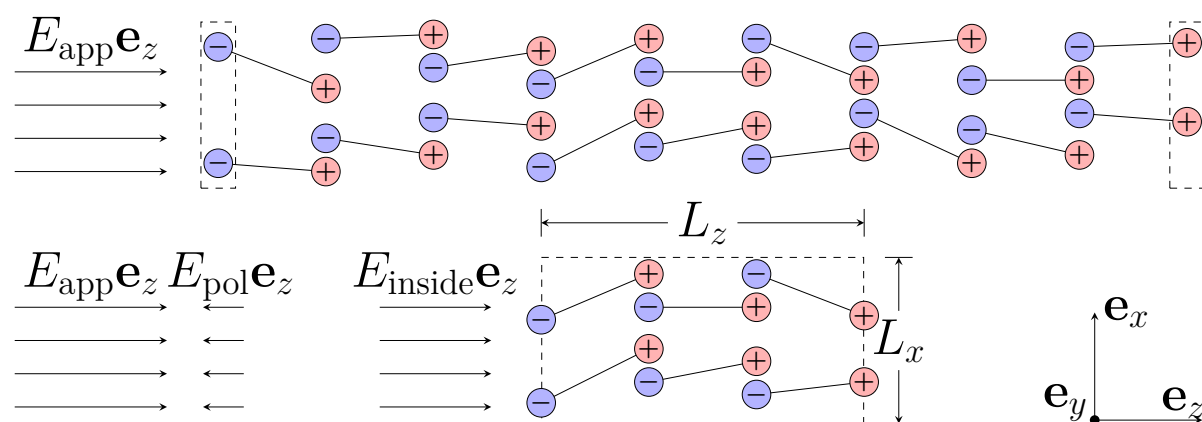


图 3.7 电介质极化示意图

如图3.7 所示, 当对体系施加外部电场 \mathbf{E}_{app} 时, 体系会因内部原子的电子云发生形

变（蓝色球代表电子云中心，红色球代表原子核）、正负离子发生相对位移（蓝色球代表负离子，红色球代表正离子）、极性分子的偶极矩转向（蓝红球分别代表分子的负正电荷中心）而产生电极化（Electric Polarization）。

电极化强度（Electric Polarization Density）是描述电介质在外电场作用下被极化程度的重要物理量。在各向同性，均匀的线性电介质当中，电极化密度 \mathbf{P} 与电场是线性相关的：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} \quad (3-3-1)$$

ε_0 是真空电容率， ϵ 是电介质的相对介电常数，电场 \mathbf{E} 表示的是电极化密度为 \mathbf{P} 处所感受到的电场强度。

强调 \mathbf{E} 与 \mathbf{P} 同处同一空间位置的原因是：在极化过程中，体系边界处感受到的外部电场与体系内部感受到的电场是不同的。当施加电场 \mathbf{E}_{app} 时体系中的正负电荷产生迁移的倾向，正电荷沿电场方向运动，负电荷则向相反方向运动，这形成了双电层，从而产生退极化电场（Depolarization Field） \mathbf{E}_{pol} 。对于电介质体系如纯水、盐溶液等，受分子内结构或分子间相互作用的影响正负电荷的迁移并不自由，因此边界上电荷密度又不能够产生足够强的 \mathbf{E}_{pol} 以完全抵消 \mathbf{E}_{app} 。所以，体系内部感受到的电场是二者的叠加 $\mathbf{E}_{\text{inside}}$ ，与边界处的电场 \mathbf{E}_{app} 不相同。

均相体系产生的退极化电场 \mathbf{E}_{pol} 与其宏观形状有关^[33,106]。例如当体系为图 3.7 所示的平板状（plate）时，有以下关系：

$$\mathbf{E}_{\text{pol}} = -\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0} \quad (3-3-2)$$

$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{app}} + \mathbf{E}_{\text{pol}}$ ，上式与 eq(3-3-1) 联立可得：

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon_0(\epsilon - 1)}{\epsilon} \mathbf{E}_{\text{app}} \quad (3-3-3)$$

电极化密度 \mathbf{P} 的定义为单位体积内偶极矩的平均值：

$$\mathbf{P} = \frac{d\mathbf{p}}{d\Omega} \quad (3-3-4)$$

在分子模拟中由于周期性体系模拟盒子 V 的尺寸通常只在纳米量级，故可视为体积微元 $d\Omega$ 看待。而模拟体系在自然无外场情况下偶极矩为 0，因此偶极矩变化量完全为受施加电场激发的感应偶极矩（Induced Dipole Moment） \mathbf{M}_{ind} ，因此：

$$\frac{d\mathbf{p}}{d\Omega} = \frac{\mathbf{M}_{\text{ind}}}{V} \quad (3-3-5)$$

得：

$$\varepsilon_0 \frac{\mathbf{M}_{\text{ind}}}{V} = \frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon} \mathbf{E}_{\text{app}} \quad (3-3-6)$$

电介质的形状决定了 \mathbf{E}_{pol} 与 \mathbf{P} 的关系式，继而决定了感应偶极矩 \mathbf{M}_{ind} 与施加电场 \mathbf{E}_{app} 的关系式。因此，在介电响应中电介质形状是重要参量。

周期性体系无边界，自然也就无直观的体系宏观形状概念。然而，在（3.2.2）小节，我们将体系宏观形状概念转化为模拟盒子以何种规则（形状）平铺整个空间，此平铺规则最后蕴含在了 Ewald 相互作用的形式当中。

所以，第一种情形，当静电相互作用对应平板（plate）形状平铺，即 $u_{\text{pair}}^{\text{ib,plate}}(\mathbf{r})$ 时，模拟中的 \mathbf{M}_{ind} 与 \mathbf{E}_{app} 关系应如上式，特殊标识：

$$\varepsilon_0 \frac{\mathbf{M}_{\text{ind}}^{\text{ib,plate}}}{V} = \frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon} \mathbf{E}_{\text{app}} \quad (3-3-7)$$

第二种情形，当体系为立方体形状（cube），即静电相互作用为 $u_{\text{pair}}^{\text{ib,cube}}(\mathbf{r})$ 时，退极化电场为：

$$\mathbf{E}_{\text{pol}} = -\frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \quad (3-3-8)$$

上式与 eq(3-3-1) 联立可得：

$$\varepsilon_0 \frac{\mathbf{M}_{\text{ind}}^{\text{ib,cube}}}{3V} = \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \mathbf{E}_{\text{app}} \quad (3-3-9)$$

该式也是克劳修斯-莫索蒂关系（Clausius-Mossotti Relation）的在周期性体系中的等价描述。

Ewald3D 方法中还有原始 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{\text{tf}}(\mathbf{r})$ 未曾对应。它代表无穷边界项被完全剥离，而经（3.2.2）小节的分析可知，无穷边界项本质上是电荷通过其无穷远处的复制像对其它电荷产生相互作用。因此，剥离此项对应着一种物理图像上的操作，即在周期性体系的“有限”与“无穷”的“过渡”处包裹了一层锡箔，介电率无穷大的锡箔能够完全屏蔽“无穷”区域内电荷对“有限”区域的影响，这被称为锡箔边界条件（Tinfoil Boundary Condition），所以以“tf”标识原始 Ewald 相互作用。

此锡箔边界条件称呼会造成一定模糊性，锡箔本身也会完全屏蔽外加电场 \mathbf{E}_{app} 。但其本意仅是屏蔽无穷边界处的电荷对体相的相互作用，所以当施加电场时，边界处电荷产生的退极化电场 \mathbf{E}_{pol} 无法作用到体系内部， \mathbf{E}_{app} 直接作用于体相， $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{app}}$ 。

所以，第三种情形：

$$\frac{\mathbf{M}_{\text{ind}}^{\text{tf}}}{V} = \varepsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E}_{\text{app}} \quad (3-3-10)$$

可通过实际的模拟来验证电介质形状与周期性体系平铺规则等价的正确性。

模拟验证

由于静态电场下体系不存在平衡态，而在高频电场下电子因其质量远小于原子核能对电场迅速响应，可产生当前原子核构型下的平衡状态。因此，我们对模型体系施加高

频电场，激发的感应偶极矩为电子感应偶极矩，相对介电常数 ϵ 在高频下表现为光频介电常数 ϵ_∞ 。

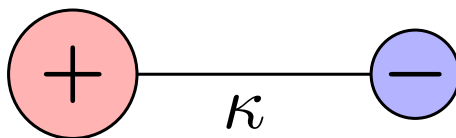


图 3.8 Drude 模型中单个原子或离子示意图

模拟体系需显含电子，故选择 Drude 模型 (Drude Model, 或称 Shell Model)^[122-123]。如图 3.8 所示，模型中原子或离子由两部分组成：红色球称核，质量相对极大，指代原子实；蓝色球称 Drude，质量相对极小，指代电子。两部分之间的连接强度 κ (spring constants) 代表了电子云的抗形变能力，改变其大小可分别代表不同的“软硬”的原子。当 Drude 质量趋于 0 时，其状态随势场同步变化，无需时间，即为绝热近似。

表 3.1 同一周期性体系采用不同 Ewald 相互作用模拟时感应偶极矩的变化

| model & spring constants | $E_{app}(\text{V}/\text{\AA})$ | tf | | ib, plate | | ib, cube | |
|--------------------------|--------------------------------|---|-------------------|---|-------------------|--|-------------------|
| | | $\frac{M_{ind}^{tf}}{V\epsilon_0}(\text{V}/\text{\AA})$ | ϵ_∞ | $\frac{M_{ind}^{ib,plate}}{V\epsilon_0}(\text{V}/\text{\AA})$ | ϵ_∞ | $\frac{M_{ind}^{ib,cube}}{V\epsilon_0}(\text{V}/\text{\AA})$ | ϵ_∞ |
| ion, $\kappa/2$ | 0.1 | 0.07925 | 1.7924 | 0.04419 | 1.7919 | 0.06267 | 1.7912 |
| | 0.2 | 0.15848 | | 0.08839 | | 0.12535 | |
| ion, κ | 0.1 | 0.03654 | 1.3654 | 0.02751 | 1.3794 | 0.03369 | 1.3795 |
| | 0.2 | 0.07308 | | 0.05501 | | 0.06738 | |
| ion, 2κ | 0.1 | 0.01770 | 1.1770 | 0.01504 | 1.1770 | 0.01671 | 1.1770 |
| | 0.2 | 0.03540 | | 0.03007 | | 0.03343 | |
| ion, 3κ | 0.1 | 0.01169 | 1.1169 | 0.01047 | 1.1169 | 0.01125 | 1.1169 |
| | 0.2 | 0.02338 | | 0.02094 | | 0.02251 | |
| mol, κ | 0.1 | 0.03075 | 1.3075 | 0.02352 | 1.3075 | 0.02789 | 1.3075 |
| | 0.2 | 0.06150 | | 0.04704 | | 0.05579 | |

1. “ion” 代表体系完全由离子构成，“mol” 代表体系完全由分子构成；
2. 每一模型与 κ 下每一外电场所激发的感应偶极矩为 40000 个构型的平均值。

如表 3.1 所示，电子在响应电场弛豫时，分别采用 $u_{pair}^{tf}(\mathbf{r})$ 、 $u_{pair}^{ib,plate}(\mathbf{r})$ 与 $u_{pair}^{ib,cube}(\mathbf{r})$ 作为静电相互作用模拟时，分别通过 eq(3-3-10)、eq(3-3-7) 与 eq(3-3-9) 计算的光频介电常数 ϵ_∞ 一致。所以，本节推导结论正确。

此外，当离子较“软”时 ($\kappa/2$ 与 κ)，“tf”的 ϵ_∞ 值偏离“ib, plate”与“ib, cube”值的情况相比离子较“硬” (2κ 与 3κ) 时更加突出，这是因为我们的推导是建立在线性响应理论上，其核心要求外电场必须足够小，当外电场越大时就越加偏离线性关系 eq(3-3-1)。在本模拟中相同施加电场时，“tf”中无退极化场存在，感受到的电场更强故误差更大，该现象与前文的图像相吻合。

综上，周期性体系平铺规则（形状）与电介质的形状等价，感应偶极矩与外加电场的关系式依赖此平铺规则。 $u_{\text{pair}}^{ib,plate}(\mathbf{r})$ 、 $u_{\text{pair}}^{ib,cube}(\mathbf{r})$ 和 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 三种作用的形式蕴含此平铺规则，它们的电极化定理分别为 eq(3-3-7)、eq(3-3-9) 和 eq(3-3-10)。

3.3.2 Ewald 相互作用主导的偶极矩涨落定理

电介质在无外部电场下长时间测量时，因热运动使的偶极矩 $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$ 。但在每一瞬时体系内的分子偶极矩相互之间并不总是完全抵消，因此在偶极矩存在涨落 $\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2$ 。本小节便是讨论各相互作用主导的偶极矩涨落理论。

针对模型体系的一个瞬时的构型 $(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}})$ ， $\bar{\mathbf{f}} = \mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots$ 代表体系内所有原子核的坐标与动量的自由度， $\bar{\mathbf{e}} = \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots$ 代表所有电子状态的自由度。当把此体系构型不动置于一个静电场 \mathbf{E} 当中时，体系的哈密顿量可以表示为：

$$H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}, \mathbf{E}) = H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}) \quad (3-3-11)$$

其中 $H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}})$ 与 $\mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}})$ 分别是体系在原无外场下的哈密顿量与偶极矩，它们都是原子核与电子自由度的函数。

在绝热近似下，原子核的各自由度不变，电子会因外电场而重新弛豫到等体系能量最低的状态，此时的哈密顿量为：

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) &= \min_{\bar{\mathbf{e}}} H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}, \mathbf{E}) \\ &= H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})) \end{aligned} \quad (3-3-12)$$

$H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})$ 是 $H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}, \mathbf{E})$ 对电子状态变分的结果，因此其不是 $\bar{\mathbf{e}}$ 的函数。 $\bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})$ 是在给定原子核构型与外电场后使能量最低的状态，其依赖于二者，故可直接定义与电子状态无关的偶极矩的函数形式以减少自变量数目：

$$\mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})) = \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \quad (3-3-13)$$

同时也可以直接定义电子状态无关的哈密顿量函数：

$$H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})) = H(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \quad (3-3-14)$$

正则系综平均下体系偶极矩的平均值可以表示为：

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(\mathbf{E}) &= \langle \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \rangle \\ &= \frac{1}{Q(\mathbf{E})} \int \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} d\bar{\mathbf{f}} \end{aligned} \quad (3-3-15)$$

其中 Q 为正则配分函数：

$$Q(\mathbf{E}) = \int e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} d\bar{\mathbf{f}} \quad (3-3-16)$$

首先，我们证明一个将在后文用到的等式，令系综平均权数对电场求梯度：

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{E}} e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} &= -\beta e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} \nabla_{\mathbf{E}} H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \\ &= -\beta e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} [\nabla_{\mathbf{E}} H(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) - \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) - \left(\frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \mathbf{E}] \end{aligned} \quad (3-3-17)$$

方括号中第一项为：

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{E}} H(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) &= \nabla_{\mathbf{E}} H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})) \\ &= \sum_{\mathbf{e}_i} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \nabla_{\mathbf{e}_i} H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}) \Big|_{\bar{\mathbf{e}}=\bar{\mathbf{e}}_0} \end{aligned} \quad (3-3-18)$$

第三项为：

$$\begin{aligned}-\left(\frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \mathbf{E} &= -\left(\frac{\partial \mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}))}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \mathbf{E} \\ &= -\sum_{\mathbf{e}_i} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \left(\frac{\partial \mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}})}{\partial \mathbf{e}_i} \right)^T \mathbf{E} \Big|_{\bar{\mathbf{e}}=\bar{\mathbf{e}}_0} \end{aligned} \quad (3-3-19)$$

此二项加和：

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{E}} H(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) - \left(\frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \mathbf{E} &= \sum_{\mathbf{e}_i} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \nabla_{\mathbf{e}_i} [H_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{M}_0(\bar{\mathbf{f}}, \bar{\mathbf{e}})] \Big|_{\bar{\mathbf{e}}=\bar{\mathbf{e}}_0} \\ &= \sum_{\mathbf{e}_i} \left(\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial \mathbf{E}} \right)^T \nabla_{\mathbf{e}_i} H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3-3-20)$$

将上述结果代回原式便可得到：

$$\nabla_{\mathbf{E}} e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} = \beta \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} \quad (3-3-21)$$

更进一步地有：

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{E}} Q(\mathbf{E}) &= \int \beta \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} d\bar{\mathbf{f}} \\ &= Q(\mathbf{E}) \beta \langle \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \rangle \end{aligned} \quad (3-3-22)$$

此时对体系偶极矩的测量值进行微分：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \left(\frac{\int \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} d\bar{\mathbf{f}}}{Q(\mathbf{E})} \right) \\ &= \frac{1}{Q(\mathbf{E})} \int \frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} d\bar{\mathbf{f}} + \frac{1}{Q(\mathbf{E})} \int \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \cdot [\nabla_{\mathbf{E}} e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}] d\bar{\mathbf{f}} \\ &\quad - \frac{1}{Q^2(\mathbf{E})} \left[\int \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) e^{-\beta H_{\mathbf{E}}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})} d\bar{\mathbf{f}} \right] \cdot \nabla_{\mathbf{E}} Q(\mathbf{E}) \end{aligned} \quad (3-3-23)$$

代入 eq(3-3-21) 与 eq(3-3-22), 得:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \left\langle \frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} \right\rangle + \beta \langle \mathbf{M}^2(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \rangle - \beta \langle \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \rangle^2 \quad (3-3-24)$$

得到了在外电场 \mathbf{E} 下体系的偶极矩的涨落表达式。

此时, 我们需要考虑体系偶极矩测量值 $\mathbf{M}(\mathbf{E})$ 以及瞬时偶极矩随外部电场 $\mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})$ 的变化量。前者尽管表示体系内的总偶极矩, 但其变化量中仅有受外电场而激发的感应偶极矩。因此, 可直接引用上一小节感应偶极矩的推导结论。后者 $\mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})$ 表示在外部电场下, 保持原子核的经典自由度不变时, 电子立刻弛豫后的总偶极矩。因此, 当 \mathbf{E} 改变时, 总偶极矩的变化量仅有电子响应的部分, 电子感应偶极矩也可直接引用上一小节, 分情况讨论。

第一, 以 $u_{\text{pair}}^{ib, \text{plate}}(\mathbf{r})$ 作为静电相互作用时, 模拟盒子以平板 “plate” 形状平铺。依据对应感应偶极矩与外部电场关系式 eq(3-3-7) 可得:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\varepsilon_0(\epsilon - 1)}{\epsilon} V \mathbf{I} \quad (3-3-25)$$

电介质对外电场的瞬时响应对应的是光频介电常数 ϵ_∞ , 故有:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\varepsilon_0(\epsilon_\infty - 1)}{\epsilon_\infty} V \mathbf{I} \quad (3-3-26)$$

对于一般的各向同性电介质, 忽略单位阵 \mathbf{I} 。将上二式代回:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{\epsilon} V = \left\langle \frac{(\epsilon_\infty - 1)}{\epsilon_\infty} V \right\rangle_{ib, \text{plate}} + \beta \frac{\langle \mathbf{M}^2(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \rangle_{ib, \text{plate}} - \langle \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E}) \rangle_{ib, \text{plate}}^2}{\varepsilon_0} \quad (3-3-27)$$

光频介电常数 ϵ_∞ 是电介质的宏观性质, 脱离于系综平均之外。当外部电场 $\mathbf{E} = 0$ 时, $\mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, 0)$ 即为体系自然状态下的偶极矩, 因此上式变为:

$$\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle_{ib, \text{plate}} - \langle \mathbf{M} \rangle_{ib, \text{plate}}^2}{\varepsilon_0 V} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty} \quad (3-3-28)$$

第二, 以 $u_{\text{pair}}^{ib, \text{cube}}(\mathbf{r})$ 作为静电相互作用时, 模拟盒子以立方 “cube” 形状平铺。依据对应感应偶极矩与外部电场关系式 eq(3-3-9) 可得:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\varepsilon_0(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} 3V \mathbf{I} \quad (3-3-29)$$

同理:

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\varepsilon_0(\epsilon_\infty - 1)}{(\epsilon_\infty + 2)} 3V \mathbf{I} \quad (3-3-30)$$

代入 eq(3-3-24) 后化简:

$$\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle_{ib, \text{cube}} - \langle \mathbf{M} \rangle_{ib, \text{cube}}^2}{3\varepsilon_0 V} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \quad (3-3-31)$$

第三，以 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 作为静电相互作用时，周期性体系无边界。依据对应感应偶极矩与外部电场关系式 eq(3-3-10) 可得：：

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \varepsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{I} \quad (3-3-32)$$

同理：

$$\frac{\partial \mathbf{M}(\bar{\mathbf{f}}, \mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} = \varepsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\mathbf{I} \quad (3-3-33)$$

代入 eq(3-3-24) 后化简：

$$\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle_{tf} - \langle \mathbf{M} \rangle_{tf}^2}{\varepsilon_0 V} = \epsilon - \epsilon_\infty \quad (3-3-34)$$

eq(3-3-28)、eq(3-3-31) 和 eq(3-3-34) 三式便是绝热表象下的偶极矩涨落定理。

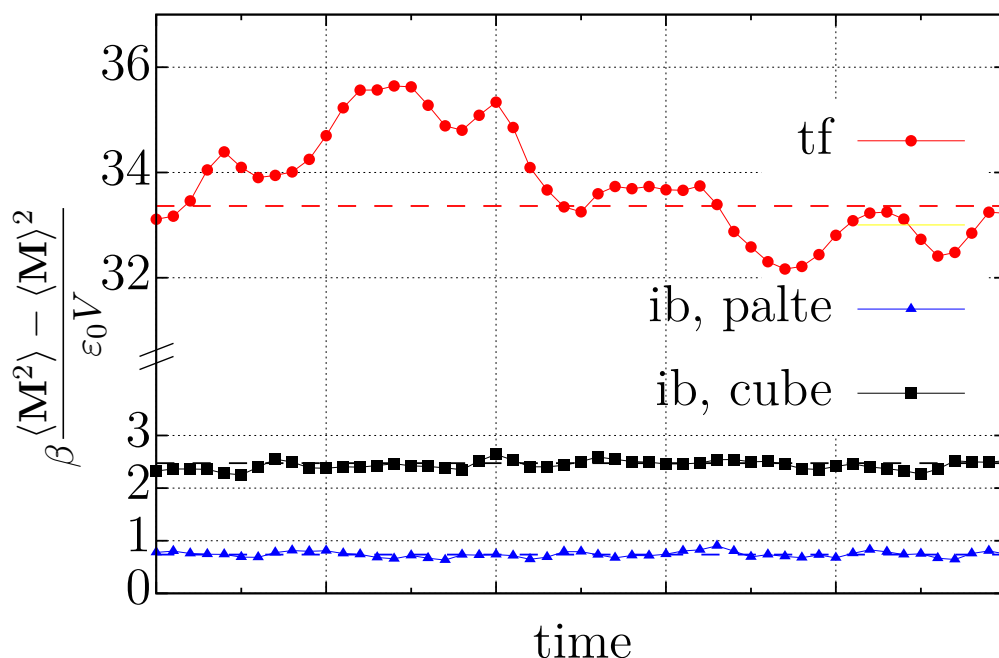


图 3.9 绝热动力学中采用不同 Ewald 相互作用模拟时的偶极矩涨落

实点线为模拟统计值，均为 300 条轨迹的平均，对应颜色的虚线为理论计算值。

如图 3.9 所示，分别采用 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 、 $u_{\text{pair}}^{ib,plate}(\mathbf{r})$ 与 $u_{\text{pair}}^{ib,cube}(\mathbf{r})$ 作为静电相互作用模拟时，体系的偶极矩涨落如实线所示。所用体系为表 3.1 的分子体系 “mol, κ ”，其光频介电常数 $\epsilon_\infty = 1.3075$ ，根据公式 eq(3-3-28) 与图中 “ib, plate” 涨落数据，可计算此体系的静态介电常数 $\epsilon = 34.6701$ 。而后依据 ϵ_∞ 和 ϵ 分别通过 eq(3-3-34) 与 eq(3-3-31) 计算体系的偶极矩涨落值如图中同颜色虚线所示，模拟的偶极矩涨落在理论值上下波动，验证了三式的正确与统一。

经典表象下的偶极矩涨落定理

经典表象下的偶极矩涨落定理可由绝热表象下的定理得到。经典表象下无电子自由度，这相当于绝热表象下的 Drude 模型中，Drude 与核的连接强度趋于无穷。从表 3.1 中光频介电常数 ϵ_∞ 随连接强度的变化规律可以看到，当连接强度趋于无穷时 $\epsilon_\infty \rightarrow 1$ ，电子不再响应高频的外电场，仅有真空背景的介电贡献。

因此，令绝热表象下的偶极矩涨落定理中 $\epsilon_\infty = 1$:

“ib, plate”，静电相互作用为 $u_{\text{pair}}^{\text{ib,plate}}$:

$$\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle_{\text{ib,plate}} - \langle \mathbf{M} \rangle_{\text{ib,plate}}^2}{\epsilon_0 V} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \quad (3-3-35)$$

“ib, cube”，静电相互作用为 $u_{\text{pair}}^{\text{ib,cube}}$:

$$\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle_{\text{ib,cube}} - \langle \mathbf{M} \rangle_{\text{ib,cube}}^2}{3\epsilon_0 V} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (3-3-36)$$

“tf”，静电相互作用为 $u_{\text{pair}}^{\text{tf}}$:

$$\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle_{\text{tf}} - \langle \mathbf{M} \rangle_{\text{tf}}^2}{\epsilon_0 V} = \epsilon - 1 \quad (3-3-37)$$

以上三式便是经典表象下的偶极矩涨落定理。

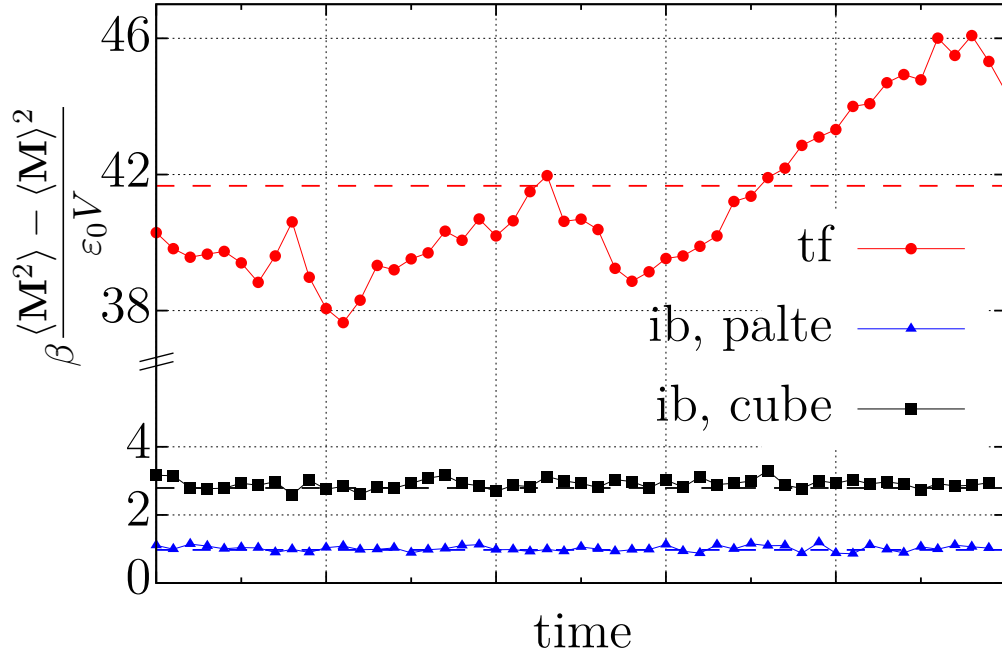


图 3.10 经典动力学中采用不同 Ewald 相互作用模拟时的偶极矩涨落

实点线为模拟统计值，均为 300 条轨迹的平均，对应颜色的虚线为理论计算值。

如图 3.10 所示，分别采用 $u_{\text{pair}}^{\text{tf}}(\mathbf{r})$ 、 $u_{\text{pair}}^{\text{ib,plate}}(\mathbf{r})$ 与 $u_{\text{pair}}^{\text{ib,cube}}(\mathbf{r})$ 作为静电相互作用模拟

时，体系的偶极矩涨落如实线所示。所用体系为图 3.10 的体系并令 $\kappa \rightarrow \infty$ ，根据公式 eq(3-3-37) 可计算此体系的静态介电常数 $\epsilon = 41.6649$ 。而后分别通过 eq(3-3-37) 与 eq(3-3-36) 计算体系的偶极矩涨落值如图中同颜色虚线所示，模拟的偶极矩涨落在理论值上下波动，验证了三式的正确与统一。

3.3.3 周期性体系介电响应理论及其发展回顾

周期性体系相对于宏观体系在介电响应理论中最大的问题就是在于如何处理其固有的无限大。我们是通过电极化理论证明了平铺规则与宏观几何对应来处理的，而以往并未如此处理，以至于周期体系的介电响应理论并未建立在基础电极化理论之上，与非周期性体系未能形成自洽的理论。

S. W. de Leeuw, J. W. Perram 与 E. R. Smith 最先推导了经典表象 ($\epsilon_\infty = 1$) 下的介电响应理论^[74,124]。他们的推导基于反应场的物理图像，将周期性体系等效为一个宏观球体，并假设其被一个介电常数为 ϵ_{RF} 的无限大均匀介质所包围。后来，M. Neumann 对此理论进行了更清晰的梳理与表述^[125]，其给出了统一的经典表象下偶极矩涨落与相对介电常数的关系式为公式：

$$\frac{1}{3}\beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{\epsilon_0 V} \left[1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{2(\epsilon_{\text{RF}} - 1)}{2\epsilon_{\text{RF}} + 1} \right] = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (3-3-38)$$

这是其原文中的方程 eq(26.1.3D)，其中我们已约化 $4\pi\epsilon_0 = 1$ ，且其定义的 $M^2 = 3\mathbf{M}^2$ 。该式与我们的理论公式有以下对应关系：

- 外部电介质 $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ ，对应我们“tf”，eq(3-3-37)：

$$\text{eq(3-3-38)} \Big|_{\epsilon_{\text{RF}}=\infty} \iff \beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{\epsilon_0 V} = \epsilon - 1 \quad (3-3-39)$$

- $\epsilon_{\text{RF}} = 1$ 时，对应我们的“ib, cube”，eq(3-3-36)：

$$\text{eq(3-3-38)} \Big|_{\epsilon_{\text{RF}}=1} \iff \beta \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{3\epsilon_0 V} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (3-3-40)$$

但原文中未给出“ib, plate”的对等公式。

然而，D. Frenkel 就曾指出反应场的物理图像缺乏自洽性^[126]，为一个本质是无限大周期性体系虚构一个外部介质在物理上是不合理的。更重要的是，在推导宏观介电常数 ϵ 时，又引入了另一个同物理量参数 ϵ_{RF} 完全是循环论证。

E. L. Pollock 等人则较早地意识到了电子自由度的贡献，将介电响应理论推进到了绝热表象 ($\epsilon_\infty \neq 1$)^[127]。他们通过线性响应理论推导了可极化流体的涨落公式。然而他们认为不同公式对应不同的理论模型，分为宏观体系的球形真空边界解、Kirkwood 反应场模型的解^[128-129]，以及标准 Ewald3D 方法的解（即“tf”）。还未将这些公式统一同

一类物理模型之下。

后来 Z. Chao 等人的工作将不同边界条件的介电响应理论，与分别施加恒定宏观电场 ($\mathbf{E} = 0$) 与恒定电位移场 ($\mathbf{D} = 0$) 的微观约束联系起来^[130-131]，得到了分别和包含与不包含 Ewald 无穷边界项相对应的偶极矩涨落公式，经典表象为：

- 其文中的 eq(18) ($\mathbf{E} = 0$)，对应本文的 “tf”，eq(3-3-37)；
- 其文中的 eq(20) ($\mathbf{D} = 0$)，对应本文的 “ib, plate”，eq(3-3-35)。

并在 APPENDIX C 中将其公式对 M. Neumann 的理论进行了关联，经典表象下在 $\mathbf{E} = 0$ 条件下 Z. Chao 的公式与 M. Neumann 在 $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ 时的结果相符。在 $\mathbf{D} = 0$ 条件下 Z. Chao 的公式与 M. Neumann 在 $\epsilon_{\text{RF}} = 1$ 时的结果不相符，但当 $\epsilon_{\text{RF}} = 0$ 时，两者相等。

表 3.2 周期性体系中介电响应理论概括

| Reaction Field M. Neumann | Ewald Summation | | equation |
|---------------------------------|------------------|-----------|------------|
| | Z. Chao | This work | |
| $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ | $\mathbf{E} = 0$ | tf | eq(3-3-37) |
| $\epsilon_{\text{RF}} = 0$ | $\mathbf{D} = 0$ | ib, plate | eq(3-3-35) |
| $\epsilon_{\text{RF}} = 1$ | — | ib, cube | eq(3-3-36) |

S. W. de Leeuw 与 M. Neumann 均无考虑 $\epsilon_{\text{RF}} = 0$ 情况。

综上所述，周期性体系的介电响应的这些公式都是已经存在的，但是他们的推导过程中或依赖于人为的外部参数 (ϵ_{RF})，或只从特定约束或模型出发，得到分散地得到结果。如表所示，Z. Chao 的 $\mathbf{D} = 0$ 公式在 M. Neumann 的框架中对应外部电介质的静态介电常数为 0 这一在物理上不合理的条件，这正凸显了反应场图像的物理不自洽性。所有的这些边界条件与模型，都未能将周期性体系的介电响应清晰地、统一地归结于其自身几何形状的差异。

本工作的关键就是揭示了电介质的宏观几何形状与周期性体系的“平铺规则”的等价性。由此，上一节证明的 Ewald 相互作用中无穷边界项的函数形式自然就直接决定了周期性体系的介电响应性质，从而完成了从静电相互作用的具体函数形式到体系宏观介电物理性质的严格对应。且取极限路径与宏观几何性质远不止当前的几种情形，我们推出的过程可以从基础的电极化理论出发，推导出周期性体系任意平铺规则的介电响应公式，使这些公式统一到一个清晰的物理图像之下。

3.3.4 其它相互作用主导的介电响应

静电相互作用分别采用零多极矩相互作用 (zm, 0-2) 与角度平均 Ewald 相互作用 (“aa”) 时的偶极矩涨落值如图 3.11 所示。

首先，zm 系列中 “zm, 0” 的偶极矩涨落值偏离正确值 “tf” 较大，而 “zm, 1” 则

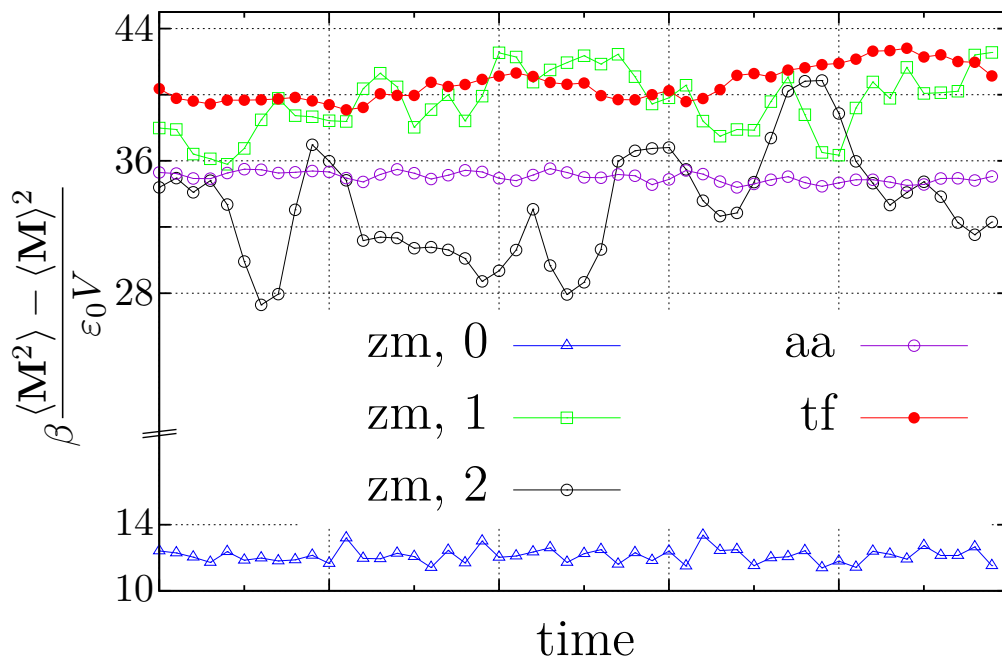


图 3.11 经典动力学中各相互作用模拟时的偶极矩涨落

体系与图 3.10 一致，立方盒子 $L = 24.096 \text{ \AA}$ 。zm, 0-2 分别对应 $u_{\text{pair}}^{zm,0}$ 、 $u_{\text{pair}}^{zm,1}$ 和 $u_{\text{pair}}^{zm,2}$ ，其截断距离 $r_c = 5 \text{ \AA}$ 。aa 对应 u_{pair}^{aa} 。tf 对应 u_{pair}^{tf} 。涨落值均为 300 条轨迹的平均

在正确值上下浮动。由二者以及它们的物理背景可知这源于零偶极矩截断，“zm, 0”里中心电荷 i 及截断半径内电荷组成的体系存在净余偶极矩，它的净余偶极矩会产生退极化电场以抵抗外电场，所以其偶极矩涨落与存在无穷边界的“ib, cube”更接近。

其次，“zm, 2”也偏离“tf”是因为其相互作用 $u_{\text{pair}}^{zm,2}$ 偏离库仑势太多。这可以由 r_c 由 5 \AA 增大为 10 \AA 时，其也能在正确值附近上下浮动而证明，不再过多展示。

最后，“aa”偏离的原因也可以与“zm, 1”对比得来，它们电荷间的直接相互作用形式完全一致，仅在截断距离上有所差异， u_{pair}^{aa} 的截断距离超出 $L/2$ ，PBC 使其中心电荷 i 及截断半径内电荷组成的体系不满足各向同性，分子偶极矩之间因 PBC 产生的人为关联使其偶极矩涨落值偏离。

3.4 电荷-电荷长程关联

在考察了静电相互作用对体系宏观介电响应的影响后，我们转向其在微观结构上的体现——电荷-电荷长程关联。在离子体系中，德拜-休克尔（Debye-Hückel, DH）理论为这种关联在长波极限下的行为确立了一个严格的基准，即 DH 极限。该极限表明，对于一个以库仑势为直接相互作用的物理系统，其电荷关联的低频行为收敛于一个确定的渐进行为。

因此，一个物理正确的静电相互作用，其所主导的电荷关联低频行为必须与此 DH

极限一致。这便构成了我们检验任意静电相互作用形式正确性的又一关键判据。

为定量建立这一判据，我们首先从关联函数理论出发。如奥恩斯坦-泽尔尼克理论 (Ornstein-Zernike, OZ) 所述^[12]:

$$h(\mathbf{r}_{12}) = c(\mathbf{r}_{12}) + \rho \int c(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{32}) d\mathbf{r}_3 \quad (3-4-1)$$

$c(\mathbf{r})$ 是直接关联函数，描述两个粒子之间的直接关联行为。 $h(\mathbf{r})$ 在包含 $c(\mathbf{r})$ 之外还包括了通过其它粒子传递的间接影响，为总关联函数。

OZ 方程具有闭合形式其本身无法独立求解，需结合一些近似进行求解^[132-133]。在离子体系中，离子之间的直接相互作用为库仑势，因此在高温极限下直接关联函数为（采用国际单位制）:

$$c(\mathbf{r}) \approx e^{-\beta u(\mathbf{r})} \approx -\beta \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r} \quad (3-4-2)$$

其傅里叶变换为:

$$\mathcal{F}[c](\mathbf{k}) = -\beta \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{k^2} \quad (3-4-3)$$

代入 OZ 方程的傅里叶变换中:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[h](\mathbf{k}) &= \frac{\mathcal{F}[c](\mathbf{k})}{1 - \rho \mathcal{F}[c](\mathbf{k})} \\ &= -\beta \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{k^2 + \kappa_{\text{DH}}^2} \end{aligned} \quad (3-4-4)$$

其中:

$$\kappa_{\text{DH}}^2 = \beta \rho \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0\epsilon} \quad (3-4-5)$$

求其实空间形式:

$$h(\mathbf{r}) = -\beta \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{-\kappa_{\text{DH}} r}}{r} \quad (3-4-6)$$

该式便是稀溶液中电荷-电荷的关联函数，其反应的是电荷-电荷间的作用强度因其它电荷的存在而在库仑势的基础上衰减，需乘以 $e^{-\kappa_{\text{DH}} r}$ 。

$e^{-\kappa_{\text{DH}} r}$ 正是 DH 理论^[134]给出屏蔽系数，见附录 (6.4)。在离子溶液中离子附近倾向于集中具有相反电荷的离子，在稀溶液与高温近似下得到中心离子的离子势 $\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{-\kappa_{\text{DH}} r}}{r}$ ，其中 κ_{DH} 是德拜屏蔽波矢（德拜长度 λ_{DH} 倒数），DH 理论是 OZ 方程在离子溶液中的特定解^[135]。

$c(\mathbf{r})$ 与 DH 理论仅考虑了静电相互作用而忽略了其它的短程相互作用。因此，在复杂的离子溶液中上述形式的 $h(\mathbf{r})$ 不能够反应离子间的短距离关联。而在长距离上的相互作用几乎仅有静电相互作用，故而展开对电荷-电荷长程关联的研究。

3.4.1 长程关联的德拜-休克尔极限

直接关联函数 $h(\mathbf{r})$ 在实空间的长距离上衰减迅速，难以精确测量，但其蕴含的长程关联信息集中于傅里叶空间的低频部分。因此，我们转而研究其傅里叶变换——电荷-电荷静态结构因子（Static Structure Factor） $S_{qq}(\mathbf{k})$ ^[2]，以此作为量化长程关联并检验静电相互作用。其定义为：

$$S_{qq}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rangle \quad (3-4-7)$$

$i = j$ 项为体系的离子强度 $I = \sum_i q_i^2 / V$ ，分离该项后：

$$\begin{aligned} S_{qq}(\mathbf{k}) &= I + \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \frac{\mathcal{F}[h_{ij}](\mathbf{k})}{V} \\ &= I - \beta \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i^2 q_j^2}{V^2} \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \frac{1}{k^2 + \kappa_{\text{DH}}^2} \end{aligned} \quad (3-4-8)$$

其中：

$$\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i^2 q_j^2}{V^2} \approx (\sum_i q_i^2 / V)^2 = I^2 \quad (3-4-9)$$

因此：

$$S_{qq}(\mathbf{k}) = I - \frac{\beta I^2}{\epsilon_0 \epsilon (k^2 + \kappa_{\text{DH}}^2)} \quad (3-4-10)$$

在多电荷体系模拟中，每一单个电荷的数密度 $\rho = 1/V$ ，代入 eq(3-4-5)：

$$\kappa_{\text{DH}}^2 = \beta \frac{\sum_i q_i^2}{\epsilon_0 \epsilon V} = \frac{\beta I}{\epsilon_0 \epsilon} = \lambda_{\text{DH}}^{-2} \quad (3-4-11)$$

且分子模拟中不含隐式溶剂背景时 $\epsilon = 1$ 。故代回后整理：

$$S_{qq}(\mathbf{k}) = \frac{k^2 I}{k^2 + \kappa_{\text{DH}}^2} = \frac{k_B T \epsilon_0}{\lambda_{\text{DH}}^2 + 1/k^2} \quad (3-4-12)$$

根据德拜-休克尔屏蔽关系，分子本身作为溶剂背景的相对介电常数 $\epsilon \gg 1$ 时有：

$$\lambda_{\text{DH}}^2 k^2 = 1/(\epsilon - 1) \quad (3-4-13)$$

代入后可得：

$$\frac{\beta}{\epsilon_0} \frac{S_{qq}(\mathbf{k})}{k^2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \quad \text{at small } k \quad (3-4-14)$$

由此，我们得到了长波极限下电荷关联严格数学表述 eq(3-4-14)，即德拜-休克尔（DH）极限^[136]。它为电荷关联的正确低频行为确立了物理基准。此基准关系仅在小波矢下成立，这正是长程关联所对应的区域。我们将 eq(3-4-14) 的左式定义为电荷-电荷长程关联函数，其在小波矢下的极限值由右式给出。

需要强调的是，微观上电荷-电荷长程关联的低频渐进行为满足 DH 极限，是由导体

必须完全屏蔽静态长波电场这一宏观物理事实所决定的。任何处于平衡态的导体（如离子溶液、熔融盐）都必须满足一个普遍且严格的 Stillinger-Lovett (SL) 第二矩条件^[137-138]。物理上完全屏蔽的要求在数学上变为对离子实空间关联函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ 的第二矩 $\int g(r)r^2dr$ 施加一个严格的积分约束（原文中 eq(23)^[138]）。

在傅里叶空间中，这一关于第二矩的实空间约束恰恰决定了静态结构因子 $S_{qq}(k)$ 在长波极限下的行为。它要求 $S_{qq}(k)$ 在 $k \rightarrow 0$ 时必须以 k^2 的标度趋于零，并且这个常数项系数严格地由体系的宏观静态介电常数 ϵ 所决定，即 eq(3-4-14) 所示。

因此，DH 极限作为一种判据是物理正当的。该判据的推导建立在直接相互作用势是库仑势的基础之上，这在我们的推导中体现在直接关联函数 $c(\mathbf{r})$ 的极限形式 eq(3-4-2) 上。

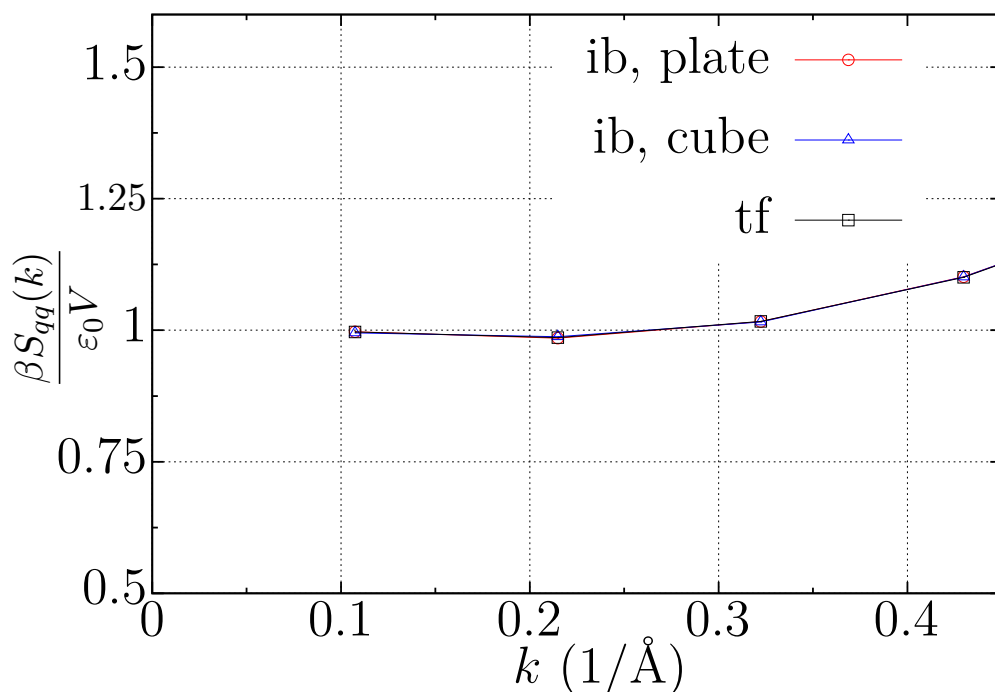


图 3.12 各 Ewald 相互作用主导的电荷-电荷长程关联函数

熔融盐体系 $\epsilon = \infty$ ，离子均携带电荷量 $|e|$ ，离子强度 I 均严格为 $0.005 \text{ e}^2/\text{\AA}^3$ ，模拟盒子为立方，边长 $L \approx 58.480 \text{ \AA}$ ，模拟温度 $T = 2000\text{K}$ 。

如图3.12所示，在各 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 、 $u_{\text{pair}}^{ib,plate}(\mathbf{r})$ 与 $u_{\text{pair}}^{ib,cube}(\mathbf{r})$ 中，电荷间的直接相互作用均为库仑势，所以它们所主导的电荷-电荷长程关联函数在小波矢处完全一致，并精确收敛于 DH 极限 $(\epsilon - 1)/\epsilon = 1$ 。

与上一节介电响应不同的是，电荷-电荷关联不受到边界条件的影响。原因是电荷-电荷之间的总关联强度是以指数形式衰减的，如 eq(3-4-6) 所示，而偶极与偶极之间的关联是以 r^{-3} 衰减（见附录（6.8）），偶极矩涨落是对偶极-偶极关联的全局积分^[139]，所以其更慢的衰减速度决定了偶极涨落受到边界的影响^[140]。

3.4.2 其它相互作用主导的长程关联

DH 极限以库仑势为基础带来一个问题，在分子模拟中电荷间的直接静电相互作用并不总是库仑势，它们的电荷-电荷长程关联低频行为并非一定符合 eq(3-4-14)。

所以 Z. Hu 在 2022 年提出了一种分析任意形式的静电相互作用所主导的长程关联行为，其核心是将 eq(3-4-12) 中的库仑势傅里叶变换 $1/(\epsilon_0 k^2)$ 替换为任意势 $w(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换 $\mathcal{F}[w](\mathbf{k})$ ^[141]。此处， $w(\mathbf{r})$ 代表各静电相互作用这种电荷之间的直接相互作用。故有：

$$\frac{\beta}{\epsilon_0} \frac{S_{qq}(\mathbf{k})}{k^2} = \frac{1}{\lambda_{\text{DH}}^2 k^2 + \epsilon_0 k^2 \mathcal{F}[w](\mathbf{k})} \quad \text{at small } k \quad (3-4-15)$$

因此，本小节将从理论与模拟两个方面，同时检验角度平均 Ewald 相互作用和零多极矩相互作用主导的电荷-电荷长程关联是否得当。这不仅可以验证理论的正确性，也有助于分析关联行为失当的原因。

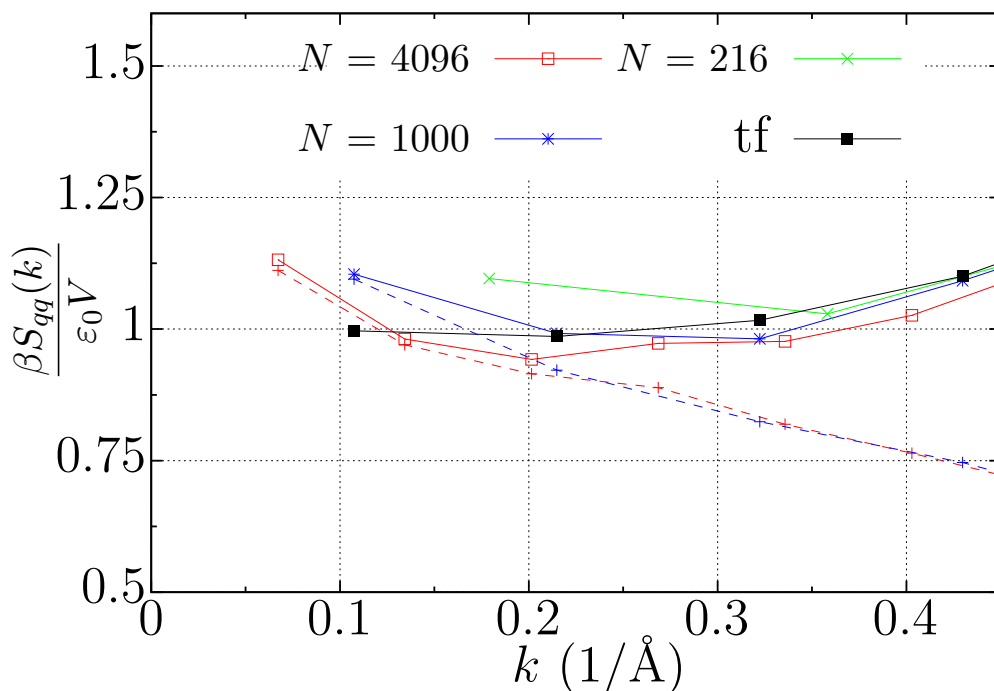


图 3.13 角度平均 Ewald 相互作用主导的电荷-电荷长程关联函数

体系与图3.12 一致，尤其离子强度严格一致，
令立方盒子中离子总数 N 分别取 4096、1000 和 216 以改变模拟盒子大小。
实线为模拟结果，虚线为 eq(3-4-15) 预测结果。

如图 3.13 所示，第一， $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 主导的电荷-电荷长程关联失当，偏离正确结果“tf”。第二，其结果随着模拟盒子大小的改变而有所不同，以 0.2\AA^{-1} 左右为例，当模拟盒子增大时（ N 增大），关联函数大小下降。第三，eq(3-4-15) 预测结果与模拟结果吻合较好，说明该理论正确并实用。因此，我们从理论角度分析各现象。

角度平均 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 中的电荷直接相互作用是预平均势 $u_{\text{pre-aa}}(\mathbf{r})$ ，其周期性延拓构成了 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 。可计算：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\frac{u_{\text{pre-aa}}}{4\pi\varepsilon_0}\right] &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^{r_m} \frac{1}{r} \left[1 + 2\left(\frac{r}{r_m}\right)^3 - \frac{3r}{2r_m}\right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dr \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0 k^2} \left[1 + \frac{3(kr_m) \cos(kr_m) - 3 \sin(kr_m)}{(kr_m)^3}\right]\end{aligned}\quad (3-4-16)$$

当 $k \rightarrow 0$ 时：

$$\lim_{k \rightarrow 0} \mathcal{F}[u_{\text{pre-aa}}] = \frac{r_m^2}{10\varepsilon_0} \quad (3-4-17)$$

将其与 eq(3-4-15) 结合讨论。

首先，熔融盐体系中 $\lambda_{\text{DH}}^2 k^2 = 0$ ，因此，只有当 $\mathcal{F}[w](\mathbf{k})$ 以 $1/(\varepsilon_0 k^2)$ 发散时关联函数才能收敛至 1， $\mathcal{F}[u_{\text{pre-aa}}]$ 不满足甚至都不发散，故其长程关联失当。其次，随着盒子变大 (r_m 增大)， $\mathcal{F}[u_{\text{pre-aa}}]$ 增大且处于分母位置，导致关联函数值变小。

由于波矢离散取值，其最小值为 $2\pi/L$ 。所以当 L 增大时， k 可取得更小；但同时 r_m 随 L 增大而增大。此时， $\mathcal{F}[u_{\text{pre-aa}}]$ 与 $\varepsilon_0 k^2$ 随 L 的变化趋势相反（一个增大，一个减小），因此长程关联函数在低频趋于始终不发散。极限情况 $L \rightarrow \infty$ 下， $u_{\text{pre-aa}}(\mathbf{r})$ 收敛至库仑势：

$$\mathcal{F}\left[\lim_{L \rightarrow \infty} u_{\text{pre-aa}}\right] = \frac{1}{\varepsilon_0 k^2} \quad (3-4-18)$$

此时其可以正确主导长程关联行为，使其收敛至 DH 极限。

如图 3.14 所示，零多极矩相互作用 $u_{\text{pair}}^{zm,l}$ 同样无法产生正确的长程关联极限。其根本原因在于，其函数形式所决定的傅里叶变换在低频不发散。

零阶矩成对相互作用 $u_{\text{pair}}^{zm,0}(r)$ 满足最小图像约定，其周期性延拓即为其本身。因此，在应用判据时，其直接相互作用势 $w(\mathbf{r})$ 即为 $u_{\text{pair}}^{zm,0}(r)$ 。该势的傅里叶变换在小波矢极限下不按 $1/(\varepsilon_0 k^2)$ 发散，而是收敛于一个由截断半径 r_c 决定的常数：

$$\mathcal{F}\left[\frac{u_{\text{pair}}^{zm,0}}{4\pi\varepsilon_0}\right] = \frac{1}{\varepsilon_0 k^2} \left[1 - \frac{\sin(kr_c)}{kr_c}\right] \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{r_c^2}{6\varepsilon_0} \quad (3-4-19)$$

$$\mathcal{F}\left[\frac{u_{\text{pair}}^{zm,1}}{4\pi\varepsilon_0}\right] = \frac{1}{\varepsilon_0 k^2} \left[1 + \frac{3(kr_c) \cos(kr_c) - 3 \sin(kr_c)}{kr_c}\right] \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{r_c^2}{10\varepsilon_0} \quad (3-4-20)$$

$$\mathcal{F}\left[\frac{u_{\text{pair}}^{zm,2}}{4\pi\varepsilon_0}\right] = \frac{1}{\varepsilon_0 k^2} \left[1 + 15 \frac{3(kr_c) \cos(kr_c) - (3 - (kr_c)^2) \sin(kr_c)}{(kr_c)^5}\right] \xrightarrow{k \rightarrow 0} \frac{r_c^2}{14\varepsilon_0} \quad (3-4-21)$$

正因其傅里叶变换在小波矢下不发散，所以它们的长程关联函数如图 3.14 所示，并不正确，随着更高阶矩为 0，其低频行为越加偏离正确结果。eq(3-4-15) 预测结果（虚线），与模拟值有偏差，但可反应其趋势。

与 u_{pair}^{aa} 不同的是 u_{pair}^{aa} 的截断距离 r_m 随 L 增大，其函数形式在极限下可以恢复库仑势的 $1/k^2$ 发散性。而 $u_{\text{pair}}^{zm,l}$ 的 r_c 固定，其函数形式永远无法在 $k \rightarrow 0$ 时再现 $1/k^2$ 发散，

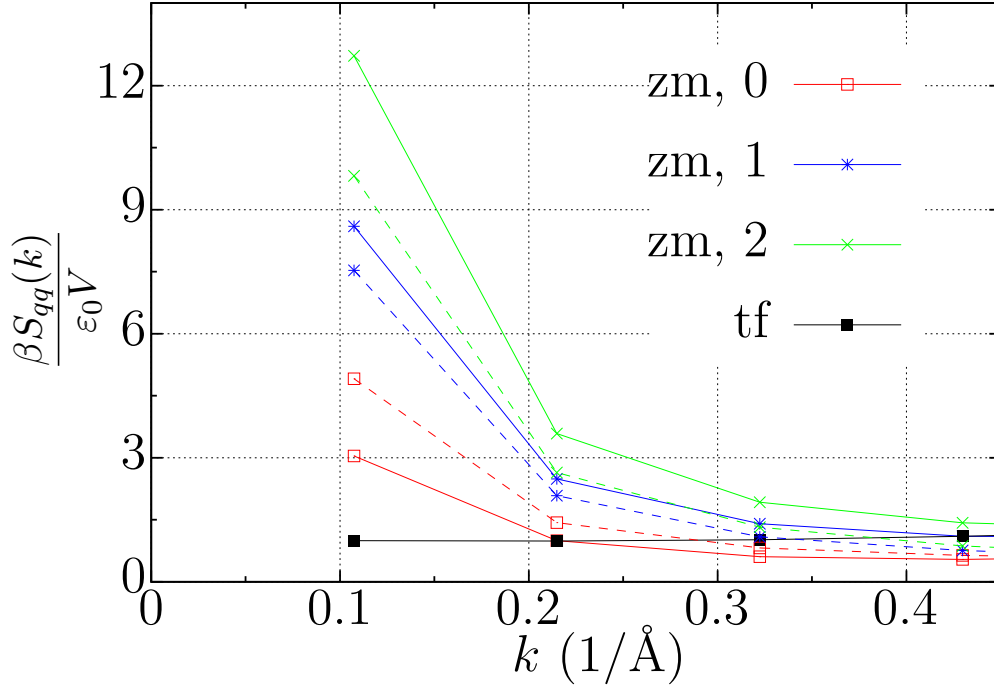


图 3.14 零多极矩相互作用主导的电荷-电荷长程关联函数

相互作用截断距离 $r_c = 10 \text{ \AA}$ ，体系与图3.12 一致。

因此其长程关联行为也永远无法收敛至正确的物理基准。

3.4.3 含电子自由度的长程关联极限

DH 理论将离子视为点电荷，其内部电荷结构与极化等均未被考虑^[142]。因此，基于该条件的判据目前仅适用于经典表象。本节将此判据拓展到含电子自由度的非绝热与绝热表象。

经典表象只含离子自由度 $\bar{\mathbf{r}}$ 时：

$$S_{\text{classical}}(\bar{\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rangle \quad (3-4-22)$$

其低频极限为：

$$\frac{\beta}{\epsilon_0} \frac{S_{\text{classical}}(\bar{\mathbf{r}})}{k^2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \quad \text{at small } k \quad (3-4-23)$$

即 eq(3-4-7) 与 eq(3-4-14) 的经典标识再表示。

非绝热表象，即含电子自由度 $\bar{\mathbf{e}}$ 时，电荷-电荷结构因子为：

$$S_{\text{Non-adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}) = S_{qq}^{rr}(\bar{\mathbf{r}}) + S_{qq}^{re}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}) + S_{qq}^{ee}(\bar{\mathbf{e}}) \quad (3-4-24)$$

其低频极限理论不变，这在 Drude 模型中讨论十分清晰。非绝热表象下 Drude 粒子也具有质量，与核粒子的运动方式完全一样，二者的区分只在于主观定义，客观上都是经典

粒子，所以非绝热表象的低频极限与经典表象一样：

$$\frac{\beta}{\varepsilon_0} \frac{S_{\text{Non-adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}})}{k^2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \quad \text{at small } k \quad (3-4-25)$$

需注意非绝热表象与经典表象的模型不同，二者 ϵ 无相等关系。

绝热表象，含电子自由度，但电子始终处于能量极小值位置 $\bar{\mathbf{e}}_0$ 。电荷-电荷结构因子为：

$$S_{\text{adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}_0) = S_{qq}^{rr}(\bar{\mathbf{r}}) + S_{qq}^{re}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{r}})) + S_{qq}^{ee}(\bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{r}})) \quad (3-4-26)$$

与非绝热表象对比，二者差异为

$$\begin{aligned} \Delta S(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}) &= S_{\text{Non-adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}) - S_{\text{adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}) \\ &= [S_{qq}^{re}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}) + S_{qq}^{re}(\bar{\mathbf{e}})] - [S_{qq}^{re}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{r}})) + S_{qq}^{ee}(\bar{\mathbf{e}}_0(\bar{\mathbf{r}}))] \end{aligned} \quad (3-4-27)$$

经典表象下只有原子或离子的运动与极化，长程关联函数的低频行为与其相对介电常数 ϵ 有关系式 eq(3-4-23)，那么在绝热表象核固定时只有电子的运动与极化，电荷的载体不同，但相互作用不变，因此其长程关联函数的低频行为与光频介电常数 ϵ 关系式也应同理：

$$\frac{\beta}{\varepsilon_0} \frac{\Delta S(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}})}{k^2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty} \quad (3-4-28)$$

合并以上三式，绝热表象下：

$$\frac{\beta}{\varepsilon_0} \frac{S_{\text{adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}_0)}{k^2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty} \quad \text{at small } k \quad (3-4-29)$$

该式与上一节绝热表象下 “ib, plate” 边界的偶极矩涨落定理 eq(3-3-28) 十分相似，且在函数形式上 S_{qq}/k^2 在 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 时变为偶极矩涨落，所以上式似乎可以通过严格数学推导而非物理图像上的类比。然而，电荷-电荷长程关联与偶极矩涨落处于不同的物理层面：前者不受边界影响，后者随边界而改变。数学上二者也无法直接关联，因为 S_{qq}/k^2 的 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ 极限需使 \mathbf{k} 为连续变量时，方为偶极矩涨落，而在 PBC 下 \mathbf{k} 是离散取值的。因此，在物理上数学上，二者均不可直接关联。

由此，我们通过经典、非绝热与绝热表象的推导，将长程关联的极限理论拓展至含电子自由度的情形。结果表明当电子作为动力学粒子时，判据形式与经典表象一致；而当电子处于绝热瞬时基态时，其极化贡献可从总关联中清晰分离，并由光频介电常数衡量。这为从头算动力学的长程关联判据也建立了论基础。

绝热表象下通过 Drude 模型体系所计算的电荷-电荷长程关联函数如图 3.15 所示。该体系为熔融盐， $\epsilon = \infty$ ，代入 eq(3-4-29)：

$$\frac{\beta}{\varepsilon_0} \frac{S_{\text{adiabatic}}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{e}}_0)}{k^2} = 1 - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty} = \frac{1}{\epsilon_\infty} \quad \text{at small } k \quad (3-4-30)$$

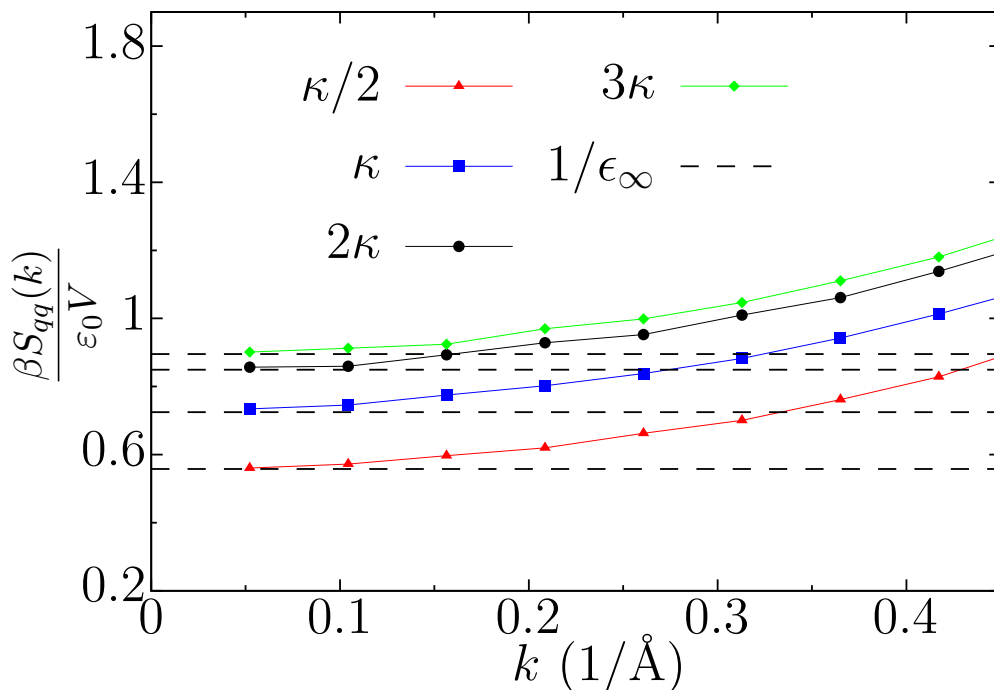


图 3.15 绝热表象下 Ewald 相互作用主导的电荷-电荷长程关联函数

可以看到，图中四个体系的绝热动力学模拟结果均满足此关系式。

当 Drude 粒子与核粒子的连接强度增大，即 $\kappa/2 \rightarrow 3\kappa$ 时，长程关联行为向经典的 DH 极限值（熔融盐为 1）靠拢。所以，我们推导的含电子自由度的长程关联极限不仅正确，也与经典表象对应自洽。

综上，本节我们验证并拓展了静电相互作用的延拓单元函数在傅里叶空间 $k \rightarrow 0$ 时的发散行为是否遵循 $1/k^2$ 标度，决定了电荷-电荷长程关联极限行为是否正确，满足导体完全屏蔽静态外电场的物理事实。

3.5 库仑体系中的位力定理

H. Wang 和 I. Fukuda 在测试零多极矩相互作用时发现，其模拟所得压强与基于 Ewald 相互作用的正确结果不一致。如其原文 FIG. 1. 所示^[101]，在边长为 74.9 \AA 的立方盒子中，当截断半径 r_c 自 9 \AA 逐渐增大时，计算压强才趋近于正确值。本节首先将基于纯库仑体系的位力定理解释该现象，引出相互作用函数形式与物理性质的又一直接关联。

在第 (1.1.3) 小节中我们推导的位力定理 (eq(1-1-57)) 隐含了一个关键假设，即体系的势能不能显含体积 V 。对于一般的体系这一前提成立。然而，在周期性体系中，总静电能显含模拟盒子的体积 V ，导致经典的位力定理不再适用^[10]。因此，必须针对 PBC 下的库仑体系重新推导其压强的表达式。

3.5.1 静电相互作用的齐次性

从压强的统计力学定义式出发：

$$P = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \quad (3-5-1)$$

位型积分 Z 中不仅在积分域上显含 V ，势能 U 也是 V 的函数：

$$Z(N, V, T) = \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\{\mathbf{r}_i\}, V)} \quad (3-5-2)$$

设模拟盒子立方 $V = L^3$ ，对坐标重新标度化：

$$\mathbf{r}_i = V^{1/3} \mathbf{s}_i \quad i \in [1, N] \quad (3-5-3)$$

继而有：

$$U(\{\mathbf{r}_i\}, V) = U(\{V^{1/3} \mathbf{s}_i\}, V) \quad (3-5-4)$$

因此有：

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \int d\mathbf{s}_1 \cdots d\mathbf{s}_N V^N e^{-\beta U(\{V^{1/3} \mathbf{s}_i\}, V)} \\ &= \frac{N}{V} Z - \beta \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\frac{\partial U(\{V^{1/3} \mathbf{s}_i\}, V)}{\partial V} \right] e^{-\beta U} \end{aligned} \quad (3-5-5)$$

代回 eq(1-1-53) 中：

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial U(\{V^{1/3} \mathbf{s}_i\}, V)}{\partial V} \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \sum_i^N \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial (V^{1/3} \mathbf{s}_i)}{\partial V} + \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\}, V)}{\partial V} \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle - \left\langle \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\}, V)}{\partial V} \right\rangle \end{aligned} \quad (3-5-6)$$

体系势能对压强的贡献不仅有位力项，还有势能对体积的直接依赖项。

在周期性纯库仑体系中，位力定理的推导应当基于理论上的完整静电相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 展开：

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial}{\partial V} V^{-1/3} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{s}_{ij} + \mathbf{n}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{n}|} \right) \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle V^{-1/3} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left(\sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{s}_{ij} + \mathbf{n}|} - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{n}|} \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (3-5-7)$$

由此可得周期性库仑体系中的压强-势能关系式：

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \left\langle \frac{U}{3V} \right\rangle \quad (3-5-8)$$

由于 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的完整性，上述关系在周期性库仑体系中恒成立。其它任何形式的静电相互作用均应满足此关系，否则将导致计算的压强失真。

然而，零多极矩相互作用不符合此要求。以零偶极矩为例：

$$U^{zm,1} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left(\frac{1}{r_{ij}} + \frac{r^2}{2r_c^3} - \frac{3}{2r_c} \right) \quad (3-5-9)$$

坐标标度化后：

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{zm,1}}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left(V^{-1/3} \frac{1}{s_{ij}} + \frac{V^{2/3} s^2}{2r_c^3} - \frac{3}{2r_c} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left(-\frac{1}{3V} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{3V} \frac{r^2}{r_c^3} \right) \neq -\frac{U^{zm,1}}{3V} \end{aligned} \quad (3-5-10)$$

其它零多极矩相互作用均是如此。

但在角度平均 Ewald 相互作用 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 中：

$$U^{aa} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[\frac{1}{r_{ij}} + \frac{r^2}{2r_m^3} - \frac{3}{2r_m} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} + \frac{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|^2}{2r_m^3} - \frac{3}{2r_m} \right) \right] \quad (3-5-11)$$

其中截断距离 $r_m = V^{1/3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$ ，故：

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{aa}}{\partial V} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \frac{\partial}{\partial V} \left\{ V^{-1/3} \left[\frac{1}{s_{ij}} + \frac{2\pi s_{ij}^2}{3} - \frac{3(4\pi)^{1/3}}{2 \cdot 3^{1/3}} \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{s}_{ij} + \mathbf{n}|} + \frac{2\pi |\mathbf{s}_{ij} + \mathbf{n}|^2}{3} - \frac{3(4\pi)^{1/3}}{2 \cdot 3^{1/3}} \right) \right\} = -\frac{U^{aa}}{3V} \end{aligned} \quad (3-5-12)$$

其满足压强-势能关系。

以上相互作用形式一样、仅截断距离不一样的对比表明，其根源在于截断半径的引入方式：在 $u_{\text{pair}}^{aa}(\mathbf{r})$ 中 r_m 与坐标 \mathbf{r} 对盒子边长是齐次的。而非如 $u_{\text{pair}}(r)$ 般直接规定，H. Wang 与 I. Fukuda 的模拟结果为此提供了作证，当 r_c 从 9 Å 增大至 $r_m = 46.47$ Å 时，压强向正确值靠近正是源于此。

含无穷边界项的相互作用 $u_{\text{pair}}^{ib,plate}(\mathbf{r})$ 与 $u_{\text{pair}}^{ib,cube}(\mathbf{r})$ 都是 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的特定求和顺序的一种形式，因此它们也满足压强-势能关系等式。

对于锡箔边界条件下的 $u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$, 将势能分实空间与倒空间两部分推导:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U^{tf,R}}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[\left(-\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2 r_{ij}^2}}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} \right. \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(-\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|^2}}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|^2)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|^2} \right) \frac{\partial |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|^2}{\partial V} \\
 &\quad \left. - \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(-\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\alpha^2 |\mathbf{nL}|^2}}{|\mathbf{nL}|} - \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|^2)}{|\mathbf{nL}|^2} \right) \frac{\partial |\mathbf{nL}|^2}{\partial V} \right] \quad (3-5-13)
 \end{aligned}$$

其中:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \frac{r_{ij}}{3V}, \quad \frac{\partial |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|}{\partial V} = \frac{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|}{3V}, \quad \frac{\partial |\mathbf{nL}|}{\partial V} = \frac{|\mathbf{nL}|}{3V} \quad (3-5-14)$$

代回整理:

$$\frac{\partial U^{tf,R}}{\partial V} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[-\frac{1}{3V} u_{\text{pair}}^{tf,R} - \frac{2\alpha}{3V\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{n}} (e^{-\alpha^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - e^{-\alpha^2 |\mathbf{nL}|}) \right] \quad (3-5-15)$$

倒空间部分:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial U^{tf,K}}{\partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left\{ -\frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \right. \\
 &\quad + \left[\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (-2) \frac{4\pi}{k^3} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} \left(-\frac{k}{2\alpha^2} \right) e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - 1) \right] \frac{\partial k}{\partial V} \right\} \quad (3-5-16)
 \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{k}(n_1 \frac{2\pi}{L}, n_2 \frac{2\pi}{L}, n_3 \frac{2\pi}{L}) = 2\pi V^{-1/3} \mathbf{n}$, 且 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij} = 2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_{ij}$ 不是 V 的函数, 因此:

$$\frac{\partial k}{\partial V} = -\frac{k}{3V} \quad (3-5-17)$$

代回整理:

$$\frac{\partial U^{tf,R}}{\partial V} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[-\frac{1}{3V} u_{\text{pair}}^{tf,R} + \frac{2\pi}{3\alpha^2 V^2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right) \right] \quad (3-5-18)$$

式中作差项在 $\mathbf{k} = 0$ 时为 0。根据泊松求和公式：

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-\alpha^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \right)^3 e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (3-5-19)$$

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{-\alpha^2 |\mathbf{nL}|} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \right)^3 e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \quad (3-5-20)$$

加和两部分：

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V} - \left\langle \frac{\partial U^{tf}}{\partial V} \right\rangle \\ &= \frac{Nk_B T}{V} + \left\langle \frac{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j [u_{\text{pair}}^{tf,R}(\mathbf{r}_{ij}) + (u_{\text{pair}}^{tf,K}(\mathbf{r}_{ij}))]}{3V} \right\rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \left\langle \frac{U^{tf}}{3V} \right\rangle \end{aligned} \quad (3-5-21)$$

$u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r})$ 也满足压强-势能关系等式。

综上，周期性体系中的静电相互作用，其所有长度量必须对盒子边长保持一次齐次（由库仑势的幂次决定），方可确保压强计算的正确性。

3.5.2 非电中性体系的压强校正

对于非电中性库仑体系，压强的计算需要引入校正项^[143]，然而该项在主流分子动力学软件（例如 LAMMPS）的默认压强输出中被忽略^[144-145]。近期对于单组分等离子体的研究中，该校正项的解析表达式再次得到确认（J. Liang 与 G S Demyanov）^[146-147]。然而，仍有两点未澄清：第一，校正后的压强计算是否受人造的 Ewald 参数 α 影响还未理论上证明；第二，当前校正项的物理解释并不合理正确，需要更本质的说明。

J. Liang 给出的压强校正项的推导过程更加直观，其物理解释是为对单组分等离子体施加一个中和电荷背景。具体而言，在 PBC 中，该背景是净余电荷量 $Q_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N q_i$ 均匀分布于模拟盒子 V 中：

$$\rho_{\text{back}} = -\frac{Q_{\text{tot}}}{V} \quad (3-5-22)$$

因此，体系势能新增两项。第一项为点电荷与中和背景间的相互作用：

$$\begin{aligned} U_{c-b}^{\text{corr}} &= \sum_i^N q_i \int_V \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}|} \rho_{\text{back}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^N q_i \rho_{\text{back}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} d\mathbf{r} \\ &= -\frac{\pi Q_{\text{tot}}^2}{\alpha^2 V} \end{aligned} \quad (3-5-23)$$

第二项是中和背景间的相互作用：

$$\begin{aligned}
 U_{b-b}^{corr} &= \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r}' \rho_{\text{back}} \int_V \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{nL}|} \rho_{\text{back}} d\mathbf{r} \\
 &= \frac{V}{2} \rho_{\text{back}}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} dr \\
 &= \frac{\pi Q_{\text{tot}}^2}{2\alpha^2 V}
 \end{aligned} \tag{3-5-24}$$

二者加和为势能校正项：

$$U^{corr} = -\frac{\pi Q_{\text{tot}}^2}{2\alpha^2 V} \tag{3-5-25}$$

对应地，压强的校正项为：

$$P^{corr} = -\left\langle \frac{\partial U^{corr}}{\partial V} \right\rangle = -\left\langle \frac{\pi Q_{\text{tot}}^2}{2\alpha^2 V^2} \right\rangle \tag{3-5-26}$$

该推导过程的物理解释清晰、数学推导无误，且其结果与 S. G. Brush 和 L. M. Fraser 等人的表达式一致^[148-149]，物理上也均归结为中和背景的贡献，Jellium 模型中也是如此解释的^[150]。然而，关于此校正项的理论根源的具体问题如下：

- 原能量发散与校正项有限的矛盾。若严格遵守 PBC，单组分等离子体的总静电能应当发散，那么校正项也应当发散才可通过压强-势能关系得到一个有限的合理压强值。这对应的便是离子-背景、背景-背景的相互作用为 $\text{erfc}(\alpha r)/r$ ，而非使能此二项发散的库仑势 $1/r$ ；
- 压强是否依赖人为参数。尽管可令 α 也以 V 标度，使校正项满足：

$$-\frac{\partial U^{corr}}{\partial V} = \frac{U^{corr}}{3V} \tag{3-5-27}$$

但是 α 是人为引入的 Ewald 参数，校正项的引入是否回使最终的压强结果依赖于 α ；

- 作用的相互性不满足。中和背景能对点电荷施加作用力，但它自己却保持均匀，不对点电荷运动响应，不被极化。

首先，我们介绍的四位前人的工作都是基于原始 Ewald 求和方法计算的能量，即锡箔边界条件下的非成对形式求和：

$$\begin{aligned}
 U_{\text{non-pair}}^{tf} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}
 \end{aligned} \tag{3-5-28}$$

式中存在的两个无穷级数都是绝对收敛的，体系的势能不因电荷是否中性而发散，这是对问题一的回答。

$U_{\text{non-pair}}^{tf}$ 与成对形式的势能 U_{pair}^{tf} 作差：

$$\begin{aligned} U^{tf,corr} &= U_{\text{pair}}^{tf} - U_{\text{not-pair}}^{tf} \\ &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \left(\sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right) \end{aligned} \quad (3-5-29)$$

该项仅在电中性条件下为 0，所以单组分等离子体中需校正此差值。等价改写 $U^{tf,corr}$ ：

$$\begin{aligned} U^{tf,corr} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \left[\sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{nL}|)}{|\mathbf{nL}|} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} + \frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{|\mathbf{nL}|} + \frac{1}{2} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} \left[1 - \frac{k^2}{4\alpha^2} + \mathcal{O}(k^4) \right] \\ &= \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{|\mathbf{nL}|} + \frac{1}{2} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \frac{1}{V} \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} \right] - \frac{\pi}{2\alpha^2 V} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 \end{aligned} \quad (3-5-30)$$

首先，式中第一项大小有限。这不仅可以从由其原形式 eq(3-5-29) 绝对收敛说明，也可从第 (3.2.2) 小节所述 Ewald3D 方法将原发散项提取为极限项说明。

其次，式中第二项即前人推导的校正项 U^{corr} 。由于本推导过程无需引入中和背景，自然避免了问题三。

进一步地， u_{pair}^{tf} 可视为完整静电相互作用在特定求和顺序下舍弃无穷边界项的结果：

$$u_{\text{pair}}^{tf}(\mathbf{r}) - \frac{2\pi}{3V} r^2 : \text{a rearrangement of } \frac{1}{r} + \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3, \mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) \quad (3-5-31)$$

其不含 α ，故 U_{pair}^{tf} 不依赖 α ，原总能 $U_{\text{non-pair}}^{tf}$ 在加上 U^{corr} 后，仅与 U_{pair}^{tf} 相差上述有限的第一项，因此最终压强结果亦独立于 α ，问题二由此得证。

最后，完全无误的非电中性体系的压强校正项为：

$$P^{tf,corr} = \left\langle \frac{U^{tf,corr}}{3V} \right\rangle \quad (3-5-32)$$

综上，原始 Ewald3D 方法在处理非电中性体系时，会引入一显含 α 的误差项，这导致势能和压强依赖人为参数 α 。前人提出的校正项，其真正物理作用是消除上述人为误差，而非引入一个“中和背景”。剩余误差受净余电荷和体积共同影响，当改变这些条件时体系自身也改变，故剩余部分不易被对比察觉。对于单组分等离子体，唯一正确

的做法就是直接使用成对形式的 Ewald3D 方法，这从根本上避免了这些问题。

3.6 小结

本章为周期性体系的静电相互作用建立了统一的理论框架，核心在于确立了其函数形式与物理性质之间的决定性关联。主要结论如下：

作用形式与物理图像的关联：以周期性体系晶胞划分与完整静电相互作用的错位重排阐明了其条件收敛性。证明了 Ewald3D 中无穷边界项的极限路径对应于晶胞平铺规则（形状），在此基础上，单步推导建立了角度平均 Ewald 相互作用的理论基础。同时指出了零多极求和相互作用中的一个错误。

介电响应与边界项：从基础电极化理论出发，证明了经典电介质的几何形状在周期性体系中等价于特定的平铺规则，该规则直接蕴含于 Ewald 相互作用的函数形式之中。据此等价关系，建立了严格基于基础电极化理论的周期性介电响应理论。

电荷-电荷长程关联与发散性：验证了关联函数低频极限由静电相互作用延拓单元函数发散性决定，极限值与周期性体系的介电响应性质相关 (ϵ)。并将此经典极限理论拓展至含电子自由度的体系，构建了绝热与非绝热表象下的极限理论。

位力定理与齐次性：从完整静电相互作用严格推导周期性库仑体系的位力定理，明确了相互作用长度量须为体积的齐次函数。指出原压强校正项实为原始 Ewald3D 方法在非电中性条件下的固有误差，使用成对形式的 Ewald3D 是最正确的方法。

综上所述，本章通过系统研究将我们新建立的理论已有结论相结合，构建了一个统一的框架。该框架深刻揭示了静电相互作用的函数形式如何影响、反应并主导物理性质，为从根本上理解与应用各类静电相互作用提供了理论基础。

第四章 无系统误差的粒子网格方法

4.1 引言

计算得更快、更准是分子模拟长期追求的目标。如本文研究意义所述，周期性体系中的静电相互作用计算主要分为两个研究方向，本章专注于第二个研究方向，并以其中最具代表性的粒子网格类方法（如 PME, PPPM）为研究对象。该类方法在完全保留 Ewald 求和的物理思想下，通过引入网格和快速傅里叶变换，把计算复杂度降到了 $\mathcal{O}(N \log N)$ ，从而使其成为了目前应用最广的静电算法之一^[151-155]。

然而，这种计算效率的提升也带来了一些问题。其计算效率和精度都与网格密度直接相关，若要保证精度，网格必须足够密，但这会导致计算成本非常高；而为了追求速度采用稀疏的网格，则又会引入明显的误差，影响结果的可靠性。这限制了该方法往精度要求更高、体系尺寸更大的模拟中的应用^[156-158]。

为解决上述问题，本章对粒子网格方法进行了系统性的研究，将其误差分离为三种，分别为波矢求和截断误差、离散电荷伪像误差和相互作用拟合误差。这些误差相互纠缠，均随网格加密而减小，难以分离并单独控制。我们严格消除了前两种误差，并消除了相互作用拟合中的系统误差，使得粒子网格方法最终仅残余一无偏向性的哈密顿量噪声项，由此建立了无系统误差的粒子网格方法。以一个 $(100 \text{ \AA})^3$ 的立方盒子为例，误差消除后使用 $32 \times 32 \times 32$ 大小的网格即可达到原 $128 \times 128 \times 128$ 网格的精度，从而将计算成本降低了两个数量级。此外，在严格消除离散电荷伪像误差的基础上，我们证明了粒子网格方法中能量与动量同时守恒的矛盾不可调和。

这项工作理论层面消除了粒子网格方法中的所有系统误差，论证了能量-动量守恒问题，在应用层面则显著提升了粒子网格方法的计算效率。

4.2 经典粒子网格方法

粒子网格方法最早由 M. W. Evans 与 F. H. Harlow 于 1957 年共同提出^[159]，随后 F. H. Harlow 在 1962 年的论文中对其进行了总结与推广^[160]。1973 年，R. W. Hockney 与 J. W. Eastwood 将其应用于静电相互作用计算，提出了混合 Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) 方法^[161-162]，其中短程与长程相互作用分别通过 Particle-Particle 和 Particle-Mesh 方法处理。1993 年，T. Darden 将粒子网格方法与 Ewald 求和法结合，提出 Particle Mesh Ewald (PME) 方法^[98]，随后于 1995 年，U. Essmann 进一步发展出 Smooth PME (SPME) 方法^[99]，进一步完善了该算法。

如 (2.1.4) 小节所述，实空间中的短程相互作用可以通过邻居列表方法将计算的复杂度降至 $\mathcal{O}(N)$ 。因此，长程相互作用成为限制总静电能计算效率的瓶颈。粒子网格方

法正是为解决长程相互作用计算而发展的。鉴于 PME 方法是直接基于 Ewald 求和方法的，为了与前文的内容连贯，我们优先论述 PME 方法。

4.2.1 Particle Mesh Ewald 方法

Ewald3D 方法中倒空间项为：

$$E^K = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_i^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \sum_j^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (4-2-1)$$

如第(2.1)小节所述,周期性体系中的波矢 $\mathbf{k}(k_1, k_2, k_3)$ 是离散取值的,即 $\mathbf{k}(n_1 \frac{2\pi}{L_x}, n_2 \frac{2\pi}{L_y}, n_3 \frac{2\pi}{L_z})$, 其中 $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ 。因此：

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= e^{i(k_1 x + k_2 y + k_3 z)} \\ &= e^{i2\pi \left(\frac{n_1 x}{L_x} + \frac{n_2 y}{L_y} + \frac{n_3 z}{L_z} \right)} \end{aligned} \quad (4-2-2)$$

若将尺寸为 $L_x \times L_y \times L_z$ 的模拟盒子划分为 $K_1 \times K_2 \times K_3$ 的等距网格，则每个网格单元的边长分别为 $L_x/K_1, L_y/K_2, L_z/K_3$ 。任一网格点索引为 (m_1, m_2, m_3) ，其物理坐标可表示为 $(m_1 \frac{L_x}{K_1}, m_2 \frac{L_y}{K_2}, m_3 \frac{L_z}{K_3})$ ，其中 m_1, m_2, m_3 为整数，且满足 $0 \leq m_1 \leq K_1 - 1, 0 \leq m_2 \leq K_2 - 1, 0 \leq m_3 \leq K_3 - 1$ 。在此网格点上，函数 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 的取值为：

$$e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} \quad (4-2-3)$$

PME 方法对 Ewald3D 的主要改变，是将 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 在 \mathbf{r} 处的值用网格点值的线性组合来近似表示：

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx \sum_{m_1=0}^{K_1} \sum_{m_2=0}^{K_2} \sum_{m_3=0}^{K_3} W(m_1, m_2, m_3) e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} \quad (4-2-4)$$

其中 $W(m_1, m_2, m_3)$ 为线性组合的系数，其意义为网格点 (m_1, m_2, m_3) 处的函数值对原位置 \mathbf{r} 处函数值的贡献权重。因此，该系数一般是 \mathbf{r} 与网格点坐标 $\mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1, m_2, m_3)$ 的函数。在该式基础上引入电荷：

$$\begin{aligned} \sum_i^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &\approx \sum_{m_1=0}^{K_1} \sum_{m_2=0}^{K_2} \sum_{m_3=0}^{K_3} \sum_{i=1}^N q_i W_i(m_1, m_2, m_3) \\ &\quad \cdot e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} \end{aligned} \quad (4-2-5)$$

W_i 特指电荷 q_i 的组合系数。

显然, eq(4-2-5) 右式在数学上正是一个标准的三维离散傅里叶变换形式（见附录

(6.2))。记算符：

$$\text{DFT3D}[f](n_1, n_2, n_3) = \sum_{m_1=0}^{K_1} \sum_{m_2=0}^{K_2} \sum_{m_3=0}^{K_3} f(m_1, m_2, m_3) e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} \quad (4-2-6)$$

于是，eq(4-2-5) 可简洁地表示为：

$$\sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx \text{DFT3D} \left[\sum_i q_i W_i \right] (n_1, n_2, n_3) \quad (4-2-7)$$

上式中，被离散傅里叶变换的量是 $\sum_{i=1}^N q_i W_i(m_1, m_2, m_3)$ 。该量由两部分构成：其一是体系中 N 个点电荷的电荷量 q_i ，其二是组合系数 $W_i(m_1, m_2, m_3)$ 。若将函数 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$ 视为被分配的对象，则 W_i 可理解为其在网格点上的分配系数。

然而，在当前框架下， $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$ 本身已是傅里叶变换的复指数。因此，更自然的物理图像是将电荷量 q_i 按其组合系数 W_i 分配到周围的网格点上，而 $\sum_{i=1}^N q_i W_i$ 则代表了所有电荷在某个网格点 (m_1, m_2, m_3) 上分配电荷的总和。

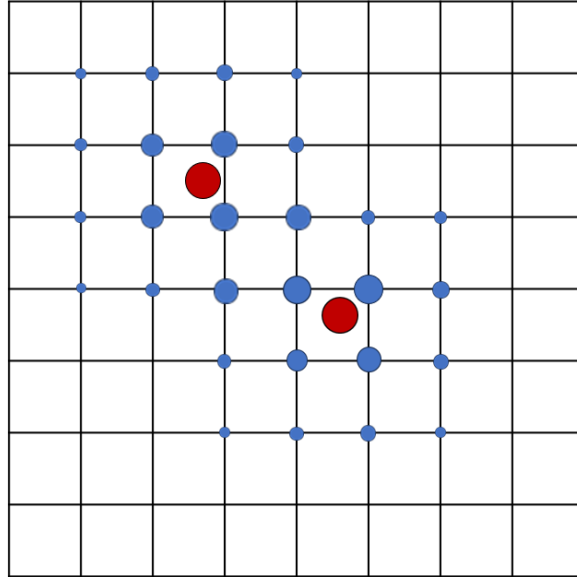


图 4.1 电荷网格示意图

实线交叉点为网格点，红色点为样本电荷，
蓝色点表示通过离散插值分配到邻近网格点上的电荷。

图 4.1 展示了将一个双点电荷体系通过离散插值分配到网格上的结果。该过程将红色点代表的原点电荷，根据其位置转换为蓝色点代表的、规则排列在网格点上的分配电荷。这便是电荷的离散插值处理，并将由此得到的规则电荷分布称为电荷网格 $Q(m_1, m_2, m_3)$ (Charge Grid)。由于体系采用了周期性边界条件，所以电荷网格也是周期性的。如若一个电荷部分被插值到主盒子的网格之外，其等效分配电荷可通过平移一

个周期长度，移回主盒子内的对应网格点上。

因此，在 PME 方法尽管是对 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 的线性组合近似，但这个过程是通过将体系电荷离散插值到网格上，再对总的电荷网格进行 DFT3D 实现的。

E^K 中的函数 $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 的处理方式与 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 类似，数学上等价于 $\text{DFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3)$ 。因此，倒空间能量项可表示为：

$$\begin{aligned} E^K &\approx E_{\text{PM}}^K \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{DFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \cdot \text{DFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \end{aligned} \quad (4-2-8)$$

需要强调的是，在离散傅里叶变换下， $\text{DFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3)$ 的索引的取值上限由实空间网格尺寸决定。所以，波矢 \mathbf{k} 的求和范围从理论上的无限大被限制在有限的离散格点上。因此，上式具体为：

$$\begin{aligned} E_{\text{PM}}^K &= \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{DFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \\ &\quad \cdot \text{DFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \end{aligned} \quad (4-2-9)$$

$n_1 = n_2 = n_3 = 0$ 项按惯例 $\mathbf{k} = 0$ 的排除而排除，不特殊标识。

如 (2.1.4) 所述，为保证能量 E^K 的梯度（即粒子所受的力）为实数，波矢 \mathbf{k} 每个分量的求和范围必须以原点对称。为此，在 E_{PM}^K 的表达式中，采用如下索引映射关系 ($a = 1, 2, 3$)：

$$\mathbf{k} = \left(l_1 \frac{2\pi}{L_1}, l_2 \frac{2\pi}{L_2}, l_3 \frac{2\pi}{L_3} \right), \quad l_a = \begin{cases} n_a & n_a < K_a/2 \\ n_a - K_a & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4-2-10)$$

基于附录 (6.2) 中的离散傅里叶变换恒等式一，倒空间能量表达式 (4-2-8) 可转换为如下形式：

$$\begin{aligned} E^K &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \\ &\quad \cdot \frac{4\pi}{V} K_1 K_2 K_3 \cdot \text{IDFT3D} \left[\frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{DFT3D}[Q] \right] (m_1, m_2, m_3) \end{aligned} \quad (4-2-11)$$

其中 IDFT3D 表示三维离散傅里叶逆变换。此形式相比 eq(4-2-8) 物理意义更为明晰：它表明 E_{PM}^K 等于离散格点上的电荷分布 $Q(m_1, m_2, m_3)$ 在由其自身产生的静电势场中的总相互作用能。

PME 方法加速的关键在于使用快速傅里叶变换 (Fast Fourier Transform, FFT) 算法替换 E_{PM}^K 中的 DFT 操作。FFT 将 DFT 直接计算所需的 $O(K^2)$ 次运算降至 $O(K \log K)$

次（原理见附录6.2.2），从而实现了数量级的提升。应用三维的 FFT3D 后， E_{PM}^K 的计算形式为：

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \quad (4-2-12)$$

这即为 PME 的标准表达式。其计算复杂度从 Ewald3D 的 $\mathcal{O}(N^2)$ ，最终降至 FFT 的 $\mathcal{O}(N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}})$ ($N_{\text{grid}} = K_1 K_2 K_3$)。

FFT 算法本身为 PME 中的网格大小提出了特定要求。主流采用的库利-图基 (Cooley-Tukey) 将计算结构分解为 $\log_2 K$ 层（见附录 (6.2.2)），这天然要求序列长度必须是 2^n 。对于非 2^n 长度的序列，虽然可以通过补 0 满足要求，但是会浪费计算资源，处理 $2^n - 1$ 与 2^n 长度序列的计算成本相同。因此在 PME 应用中，为了最大化利用计算资源，网格维度普遍设定为 2^n （例如 $32 \times 64 \times 128$ 网格）。但此要求不绝对，也存在其它结构的算法（如 cuFFT 的基-4 算法，同见附录），它们对网格大小的要求为 $4n$ 。总之 FFT 算法底层结构影响了网格尺寸的选择。

当前的 PME 方法存在着许多变体，其共同点在于使用 FFT 算法进行计算加速，而主要差异则体现在如何将电荷分配到网格上。这种差异以公式 (4-2-5) 中的插值系数 $W(m_1, m_2, m_3)$ 的形式不同为标志^[163-164]。

1993 Particle Mesh Ewald

1993 年提出的 PME 方法采用重心拉格朗日插值 (Barycentric Lagrangian)^[165]。对于一个坐标为 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 的电荷，其分数坐标为 $u_a = a/L_a$ ($a = x, y, z$)。它的插值系数的计算依赖于一个整数偏移函数 $f_{p,K}(u) = \lfloor Ku \rfloor - p + 1$ ，具体表达式为：

$$W_{p,K}(u, m) = C_{p,K}(u - f_{p,K}(u), m - f_{p,K}(u)) \quad (4-2-13)$$

其中， $(2p-1)$ 为插值阶数， K 为网格点数， $\lfloor \cdot \rfloor$ 表示向下取整函数。 $C_{p,K}$ 是定义在整数网格上的重心拉格朗日插值核函数：

$$C_p(a, b) = \begin{cases} \frac{(-1)^b \binom{2p-1}{b} / (a - \frac{b}{K})}{\sum_{l=0}^{2p-1} (-1)^l \binom{2p-1}{l} / (a - \frac{l}{K})} & 0 \leq b \leq 2p-1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4-2-14)$$

二项式系数依旧定义为 $\binom{e}{g} = \frac{e!}{g!(e-g)!}$ 。

将 C_p 代入 $W_{p,K}$ 的定义后，可以发现重心 Lagrangian 插值系数满足归一化条件，即

所有网格点上的系数之和为 1。并具备如下性质：

$$W_{p,K}(u, m) = \begin{cases} 1 & u = \frac{m}{K} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4-2-15)$$

当电荷的分数坐标 u 精确等于格点位置 m/K 时，其在对应格点 m 上的插值系数为 1，而在所有其他格点上的系数严格为 0。这一精确插值特性对任意阶数均成立。

重心 Lagrangian 插值方法的一个关键局限在于其插值系数 $W_{p,K}(u)$ 不是分数坐标 u 连续光滑的函数，因此 $W_{p,K}$ 无法对 u 进行解析微分。这直接导致 1993 年 PME 无法直接求解析梯度以获得电荷受力。

为了解决这个问题，1993 年的 PME 方法通过另一种途径来计算受力。首先，Ewald 方法中 j 电荷的倒空间受力为：

$$\mathbf{F}_j = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} (i\mathbf{k}) \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \sum_i^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (4-2-16)$$

像对能量 E^K 一样，对 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 与 $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 离散插值：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{PM},j} &\approx \frac{1}{V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \text{FFT3D}[Q_j](n_1, n_2, n_3) \\ &\quad \cdot (i\mathbf{k}) \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \end{aligned} \quad (4-2-17)$$

其中 $Q_j(m_1, m_2, m_3) = q_j W_x(m_1) W_y(m_2) W_z(m_3)$ 表示仅离散插值 q_j 的电荷网格。依旧基于附录 (6.2) 中的离散傅里叶变换恒等式一：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{PM},j} &\approx \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q_j(m_1, m_2, m_3) \\ &\quad \cdot \frac{1}{V} K_1 K_2 K_3 \cdot \text{IFFT3D} \left[(i\mathbf{k}) \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q] \right] (m_1, m_2, m_3) \end{aligned} \quad (4-2-18)$$

定义静电场网格：

$$\mathbf{E}(m_1, m_2, m_3) = \frac{4\pi}{V} K_1 K_2 K_3 \cdot \text{IFFT3D} \left[(i\mathbf{k}) \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q] \right] \quad (4-2-19)$$

$\mathbf{F}_{\text{PM},j}$ 就是 j 电荷的分配电荷在电场网格中受力总和：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{PM},j} &\approx q_j \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} W_x(m_1) W_y(m_2) \\ &\quad \cdot W_z(m_3) \mathbf{E}(m_1, m_2, m_3) \end{aligned} \quad (4-2-20)$$

以上就是 1993 年 PME 计算电荷受力的做法。由于电场网格 \mathbf{E} 中存在 $(i\mathbf{k})$ ，由此一般将该方法称为“ $(i\mathbf{k})$ ”方案。该方案特点有二：

其一，由于力是在连续空间中对势能求负梯度后，再离散化到网格空间中的，故而在网格空间中此力不等于势能的负梯度。

其二，体系内所有电荷受到的静电力的矢量和为 0，可验证：

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\text{PM}}^{\text{tot}} &= \sum_{j=1}^N \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \text{FFT3D}[Q_j](n_1, n_2, n_3) \cdot (i\mathbf{k}) \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \\ &= \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \cdot (i\mathbf{k}) \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \\ &= 0\end{aligned}\quad (4-2-21)$$

由 $\text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3)$ 为偶函数， \mathbf{k} 为奇函数得证。

此外， E_{PM}^K 中也可分离静电势场网格 ϕ ：

$$\phi(m_1, m_2, m_3) = \frac{1}{2V} K_1 K_2 K_3 \cdot \text{IFFT3D} \left[\frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q] \right] \quad (4-2-22)$$

并有 q_j 所具有的静电能：

$$\begin{aligned}E_j \approx q_j &\sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} W(m_1) W(m_2) \\ &\cdot W(m_3) \phi(m_1, m_2, m_3)\end{aligned}\quad (4-2-23)$$

综上，1993 年 PME 中计算总能与受力至少需要三次 FFT 操作，分别对应为获取电势网格、电场网格以及二者所需的电荷网格傅里叶变换。

Smooth Particle Mesh Ewald

SPME 方法使用的插值方法为基数 B 样条（Cardinal B-splines）方法^[166]。在间距为 1 的一维均匀网格上，2 阶 B 样条的插值系数为：

$$C_2(x) = \begin{cases} 1 - |x - 1| & 0 \leq x \leq 2 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4-2-24)$$

x 表示被插值点与大小不超过它的最近格点的距离。 $C_2(x)$ 实际上是简单的一维线性插值，高阶 B-splines 的插值系数则可以通过低一阶的插值系数积分而来：

$$C_p(x) = \int_{x-1}^x C_{p-1}(t) dt \quad (4-2-25)$$

下标 p 代表插值方法的阶数。在具体运算中由于 C_p 是分段函数，一般使用 Cox-de Boor

递归公式代替上述积分：

$$C_p(x) = \frac{x}{p-1}C_{p-1}(x) + \frac{p-x}{p-1}C_{p-1}(x-1) \quad (4-2-26)$$

SPME 中直接应用的插值系数为：

$$W_{p,K}(u, m) = C_p(u - m + zK) \quad (4-2-27)$$

u 依旧为电荷的分数坐标， $z \in \mathbb{Z}$ 其作用是令 $0 \leq (u - m + zK) \leq K - 1$ ，使插值满足 PBC。

$W_{p,K}$ 满足归一化条件，可由 $C_2(x)$ 与其积分构造 eq(4-2-25) 证得。此外，B-splines 及重心 Lagrangian 插值中的阶数也具有明确的物理意义，代表被离散点至多被插值到周围 p 个格点上。

SPME 中应用 B-splines 时，额外地引入了一项欧拉指数样条 (Euler exponential spline)^[166]。原近似展开变为：

$$e^{ik_1x} \approx b_1(n_1) \sum_{m_1=0}^{K_1-1} W_{p,K_1}(u - m_1) e^{i2\pi \frac{n_1 m_1}{K_1}} \quad (4-2-28)$$

Euler 指数样条系数为：

$$b_1(n_1) = e^{i2\pi \frac{(p-1)n_1}{K_1}} \left[\sum_{m_1=0}^{a-2} W_{p,K}(m_1 + 1) e^{i2\pi \frac{n_1 m_1}{K_1}} \right]^{-1} \quad (4-2-29)$$

e^{-ik_1x} 展开时则用其复共轭 $b_1(-n_1)$ ，其余两个方向同理。将其代回 E_{PM}^K 中：

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} B(n_1, n_2, n_3) \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \quad (4-2-30)$$

其中：

$$B(n_1, n_2, n_3) = |b_1(n_1)|^2 \cdot |b_2(n_2)|^2 \cdot |b_3(n_3)|^2 \quad (4-2-31)$$

B 非电荷分数坐标 u 的函数，且当 $p = 2$ 时，可以推导 $B = 1$ 。

Euler 指数样条的引入使得 E_{PM}^K 不再具有标准 PME 的形态 eq(4-2-12)。其意义在原文中被提及^[99]：样条插值系数的求解可能导致线性方程组秩不足，而 Euler 指数样条正是针对复指数插值的一个简洁解决方案，并要求阶数 p 为偶数。所以 SPME 中插值方法限制了插值阶数为偶数。 B 项的直观作用与意义将在第 (4.4) 节进一步讨论。

将 SPME 的 E_{PM}^K 也变换到实空间中:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{PM}}^K &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \\
 &\quad \cdot \text{IFFT3D} \left[K_1 K_2 K_3 \frac{4\pi}{V} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} B \cdot \text{FFT3D}[Q] \right] (m_1, m_2, m_3) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot Q \star \theta(m_1, m_2, m_3)
 \end{aligned} \tag{4-2-32}$$

其中:

$$\theta = \text{IFFT3D} \left[K_1 K_2 K_3 \frac{4\pi}{V} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} B \right] (m_1, m_2, m_3) \tag{4-2-33}$$

此时求解梯度更加清晰:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}_j} (m_1, m_2, m_3) \cdot Q \star \theta(m_1, m_2, m_3) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot \frac{\partial Q \star \theta}{\partial \mathbf{r}_j} (m_1, m_2, m_3)
 \end{aligned} \tag{4-2-34}$$

θ 非 \mathbf{r}_j 的函数, 故右式第二行为:

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \\
 &\quad \cdot \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}} (k_1, k_2, k_3) \cdot \theta(m_1 - k_1, m_2 - k_2, m_3 - k_3) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}} (k_1, k_2, k_3) \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \theta(m_1 - k_1, m_2 - k_2, m_3 - k_3) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}} (k_1, k_2, k_3) Q \star \theta(k_1, k_2, k_3)
 \end{aligned} \tag{4-2-35}$$

代回原式中, 可得 j 电荷的受力:

$$\mathbf{F}_j = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_j} = - \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{r}_j} (m_1, m_2, m_3) \cdot Q \star \theta(m_1, m_2, m_3) \tag{4-2-36}$$

当 $u = x_j/L_x$ 时:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial Q}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_{i=1}^N q_i W_i(m_1, m_2, m_3) \\
 &= q_j \frac{d}{dx_j} W_{p,K_1}(u, m_1) \cdot W_{p,K_2}\left(\frac{y_j}{L_y}, m_2\right) \cdot W_{p,K_3}\left(\frac{z_j}{L_z}, m_3\right) \\
 &= q_j \frac{1}{L_x} \frac{dW_{p,K_1}(u, m_1)}{du} \cdot W_{p,K_2}\left(\frac{y_j}{L_y}, m_2\right) \cdot W_{p,K_3}\left(\frac{z_j}{L_z}, m_3\right)
 \end{aligned} \tag{4-2-37}$$

得益于 B-splines 中各阶插值系数之间积分构造关系 eq(4-2-25), $p > 2$ 阶的系数可对其解析微分推导:

$$\begin{aligned}
 \frac{dW_{a,K}(u, m)}{du} &= \frac{dC_a(u - m + zK)}{du} \\
 &= C_{a-1,K}(u - m_1 + zK) - C_{a-1,K}(u - m_1 + zK - 1)
 \end{aligned} \tag{4-2-38}$$

特别地, $p = 2$ 时插值系数 $W_{2,K}(u, m)$ 是一个自身连续但一阶导不连续的函数, 因此它并不具有一阶解析微分。

SPME 方法使用可解析微分的 B-splines 插值取代了重心 Lagrangian 插值, 使得倒空间能量 E_{PM}^K 成为连续光滑函数, 从而可直接在网格空间中进行解析微分以求力。这一“解析微分”方案将计算能量与受力所需的 FFT 操作次数从三次降至两次, 计算效率更高, 使其成为当前最流行的粒子网格方法^[152,167-168]。

然而, SPME 方法在计算受力上依旧存在不足, 其计算的体系内所有电荷受力的矢量和 (即净力) 不为零。原文提出的解决方案是将每个维度上的净力均匀地分摊给所有原子后扣除。但这是一种后处理的补偿方案, 其本身会引入新的问题, 我们将在本章后文中详细讨论。

表 4.1 计算 500 个构型的 E^K 所需总串行时间

| $K_1 \times K_2 \times K_3$ | Time (minutes) | | | |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Ewald3D | $p = 2$, SPME | $p = 4$, SPME | $p = 6$, SPME |
| $32 \times 32 \times 32$ | 23.545 | 0.493 | 0.639 | 0.994 |
| $64 \times 64 \times 64$ | 143.099 | 1.339 | 1.500 | 1.915 |
| $128 \times 128 \times 128$ | 1123.073 | 13.407 | 13.825 | 15.785 |

模拟体系: 边长为 $L = 62.57872 \text{ \AA}$ 的立方盒子, 内含 8192 个 H_2O 分子。

Ewald 参数: $\alpha = 1/4.5 \text{ \AA}^{-1}$ 。

以扩展简单点电荷 (SPCE) 水模型为例我们分别展示了 SPME 方法的计算效率与精度。我们分别采用了 Ewald3D 方法以及 2 阶、4 阶和 6 阶 B-splines 样条插值的 SPME 方法, 程序编写细节均遵循第 (2.1.4) 节、本部分所述及 Cooley-Tukey FFT 结构。

表 4.1 列出了计算 500 个构型所需的总时间。首先, SPME 方法在本体系中显著快

于 Ewald3D，其次，两种方法的计算耗时随波矢 \mathbf{k} 的求和范围的扩大而增加，大致符合其理论计算复杂度，即 Ewald3D 为 $\mathcal{O}(N_{\text{grid}}N)$ ，而 SPME 为 $\mathcal{O}(N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}})$ 。最后，SPME 中不同插值阶数对计算时间有显著影响，阶数 p 越高耗时越长。这是因为在将 N 个电荷插值到网格时，每个电荷需涉及 p^3 个网格点，使得此步骤的计算量正比于 Np^3 。

表 4.2 计算 500 个构型 E^K 的平均误差

| $K_1 \times K_2 \times K_3$ | $\langle E^K - E^{\text{exact}} \rangle$ (kJ/mol) | | | |
|-----------------------------|---|----------------|----------------|----------------|
| | Ewald3D | $p = 2$, SPME | $p = 4$, SPME | $p = 6$, SPME |
| $32 \times 32 \times 32$ | 4.769 | 208022.978 | 2188.350 | 221.595 |
| $64 \times 64 \times 64$ | $< 1 \times 10^{-15}$ | 17790.114 | 125.850 | 1.941 |
| $128 \times 128 \times 128$ | 0 | 5005.387 | 7.117 | 0.022 |

精确能量 E^{exact} 为 Ewald3D ($128 \times 128 \times 128$) 的计算值。
构型与表 4.1 一致。

表 4.2 对比了不同方法计算倒空间静电能 E^K 的平均误差。对于 Ewald3D 方法波矢求和范围达到 $64 \times 64 \times 64$ 时，计算结果已收敛，故将其在 $128 \times 128 \times 128$ 时的结果设为精确值。

SPME 方法的计算误差随插值阶数 p 的增大和网格密度的增加而显著减小。在 $64 \times 64 \times 64$ 的网格下（网格边长约 0.978 \AA ）， $p = 6$ 阶插值对应的能量误差为 1.941 kJ/mol 。该误差值相对于 500 个构型的能量分布范围（ $248.7 - 1138.14 \text{ kJ/mol}$ ）不足 1%，已具备较好的精度。

当网格加密至 $128 \times 128 \times 128$ 且 $p = 6$ 时，能量误差进一步降至 0.022 kJ/mol 。在室温 $T = 298.15 \text{ K}$ 下，该误差对应的系综权重因子 $e^{-\Delta E/(k_B T)} \approx 0.991$ ，表明 SPME 方法在此设置下已能满足大多数物理性质对系综平均的计算要求^[169-171]。

4.2.2 Particle-Particle-Particle-Mesh 方法

PPPM 方法并非直接基于 Ewald3D 方法的数学形式，但其物理思想与 Ewald3D 是一致的。如第（2.1.2）小节所述，Ewald3D 方法对静电势 $1/r$ 的分裂，在物理图像上相当于在原有点电荷周围叠加一个高斯分布的屏蔽电荷，从而将体系分解为两个可独立的晶格。在 PPPM 方法中，所叠加的电荷分布替换为 $S_2(r)$ ：

$$S_2(r) = \begin{cases} \frac{48}{\pi a^4} \left(\frac{a}{2} - r \right) & r \leq \frac{a}{2} \\ 0 & r > \frac{a}{2} \end{cases} \quad (4-2-39)$$

其中参数 a 具有长度量纲，其作用可类比于 Ewald 方法中的 α ，用于控制 $S_2(r)$ 的标准差。 $S_2(r)$ 是一个径向对称、线性衰减且满足归一化条件的分布。

一般地，仿照 Ewald3D 的思路，库仑势分裂出的长程部分可由单位 $S_2(r)$ 分布产生

的静电势给出：

$$u_{S_2}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} S_2(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4-2-40)$$

该式的直接积分较为繁琐，但可借助静电学的基本结论进行简化。第一，球对称电荷分布在球外产生的电势等效于位于球心的点电荷，第二，均匀带电球壳内部的电势为零，因此：

$$u_{S_2}(\mathbf{r}) = u_{S_2}(r) = \frac{1}{r} 4\pi \int_0^r S_2(t) t^2 dt \quad (4-2-41)$$

其中 $r = 0$ 时，

$$\begin{aligned} u_{S_2}(0) &= \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} 4\pi \int_0^r \frac{48}{\pi a^4} \left(\frac{a}{2} - t\right) t^2 dt \\ &= \lim_{r \rightarrow 0} 4\pi \frac{192}{a^4} \left(\frac{a}{2} - r\right) r^2 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4-2-42)$$

因此：

$$u_{S_2}(r) = \begin{cases} 32 \frac{r^2}{a^3} - 48 \frac{r^3}{a^4} & r \leq \frac{a}{2} \\ \frac{1}{r} & r > \frac{a}{2} \end{cases} \quad (4-2-43)$$

进一步地，库仑势的短程部分也应被确定，为 $1/r - u_{S_2}(r)$ 。

然而，在 PPPM 原文之一 [R. W. Hockney & J. W. Eastwood, 1988] 中^[172]，给出了短程部分的另一种形式（见其文中 eq(8-75)），记为 $u^R(r)$ 。令 $\zeta = 2r/a$ ：

$$u^R(r) = \frac{1}{r} - \begin{cases} \frac{1}{70a} \left[208 - 112\zeta + 56\zeta^4 - 14\zeta^5 - 8\zeta^6 + 3\zeta^7 \right] & 0 \leq r \leq \frac{a}{2} \\ \frac{1}{70a} \left[12\zeta^{-1} + 128 + 224\zeta - 448\zeta^2 + 280\zeta^3 - 56\zeta^4 - 14\zeta^5 + 8\zeta^6 - \zeta^7 \right] & \frac{a}{2} < r \leq a \\ \frac{1}{r} & r > a \end{cases} \quad (4-2-44)$$

此时在 PPPM 方法的同一个模型图像下，却存在着两个短程部分。 $1/r - u_{S_2}$ 是严格按照库仑势分离完整原则出现的，但与原文所使用的 $u^R(r)$ 形式不同。我们来分析二者的差异特点。

图 4.2 对比了两种短程势 $1/r - u_{S_2}$ 与 u^R ，二者均展现出预期的 $1/r$ 发散与快速衰减行为，但截断半径不同（分别为 $a/2$ 与 a ）。其差值在整个区间内非恒为零，于 $r = 0$ 处为 $104/(35a)$ ，并在 $r = 0.5a$ 处存在负偏差。二者在数学上并不等价，所以 [R. W. Hockney & J. W. Eastwood, 1988] 中所采用的 $S_2(r)$ 的具体形式与标准 Ewald 推导思路存在差异。

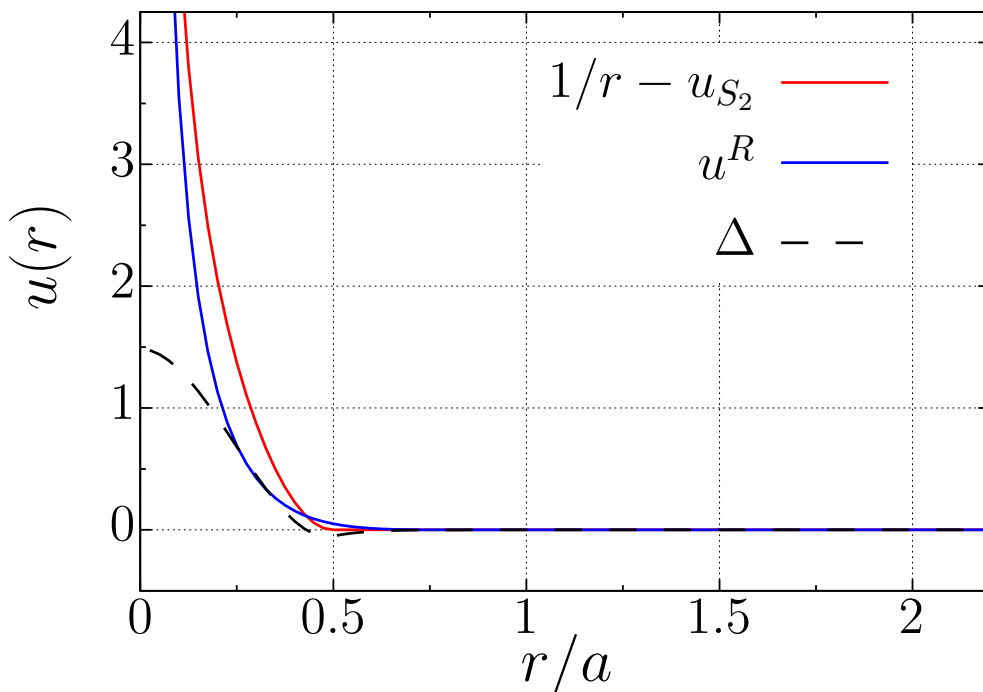


图 4.2 库仑势短程部分 $1/r - u_{S_2}(r)$ 与 $u^R(r)$ 的函数图像及二者之差 ($a = 2$)

然而，现有文献如 [Luty et al., 1994]^[173] 和 [Toukmaji et al, 1996]^[69] 在引述 PPPM 时，通常仅强调其长程部分来源于 $S_2(r)$ 分布电荷的势 $u_{S_2}(r)$ ，却未明确揭示短程部分 $u^R(r)$ 的来源构成。致使一个关键细节被掩盖：

$$u^R(r) + u_{S_2}(r) \neq \frac{1}{r} \quad (4-2-45)$$

即此时的库仑势分裂是不完整的。

这一偏差的根源在于 PPPM 的原始定义 [R. W. Hockney & J.W. Eastwood, 1988] 中， $u^R(r)$ 实为 $1/r$ 减去网格空间中的相互作用 $u_{\text{mesh}}(r)$ 所得：

$$u^R(r) = \frac{1}{r} - u_{\text{mesh}}(r) \quad (4-2-46)$$

而前述推导中的 $u_{S_2}(r)$ 是在连续空间中定义的，二者所处的空间不同。 $u_{S_2}(r)$ 与 $u_{\text{mesh}}(r)$ 的差异，正反映了连续解析形式与离散网格数值实现之间的系统性偏差，具有明确的物理意义。我们将在本章第四节详细探讨这一关键问题。

连续空间的理论形式

尽管对库仑势的具体分裂形式与 Ewald 方法中的误差函数分裂不同，但图 4.2 表明，二者在“长程部分平滑衰减、短程部分快速衰减”这一核心分裂思想上是一致的。因此，PPPM 的特殊性仅在于其数学表述，当仅在连续空间中考虑时，其实空间静电能的表达

式应为:

$$E^R = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} - u_{S_2}(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}) \right] \quad (4-2-47)$$

自相互作用能:

$$\begin{aligned} E^{self} &= \frac{1}{2} \sum_i^N q_i^2 \lim_{r \rightarrow 0} u_{S_2}(r) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4-2-48)$$

屏蔽电荷 $S_2(r)$ 分布电荷所单独形成的晶格之电荷密度:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N q_i \sum_{\mathbf{n}} S_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{nL}) \quad (4-2-49)$$

其傅里叶变换为:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\rho](\mathbf{k}) &= \mathcal{F} \left[\sum_i^N q_i S_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \star \sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{nL}) \right] \\ &= \mathcal{F} \left[\sum_i^N q_i S_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] \mathcal{F} \left[\sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{nL}) \right] \\ &= \sum_i^N q_i \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{F}[S_2] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (4-2-50)$$

其中:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[S_2] &= 2\pi \int_0^\infty S_2(r) r^2 \frac{2 \sin(kr)}{kr} dr \\ &= \frac{4\pi}{k} \int_0^{a/2} \frac{48}{\pi a^4} \left(\frac{a}{2} - r \right) r \sin(kr) dr \\ &= \frac{192}{(ka)^4} \left[2 - \frac{ka}{2} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) - 2 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (4-2-51)$$

将 $\mathcal{F}[\rho]$ 代入到泊松方程中:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\phi](\mathbf{k}) &= \frac{4\pi}{k^2} \mathcal{F}[\rho] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{F}[S_2] \frac{4\pi}{k^2} \sum_i^N q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \end{aligned} \quad (4-2-52)$$

因此倒空间静电能为：

$$\begin{aligned}
 E^K + E^{IB} &= \frac{1}{2} \int_V \sum_i^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \frac{1}{2} \mathcal{F} \left[\sum_i^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] (-\mathbf{k}) \cdot \mathcal{F}[\phi](\mathbf{k}) \\
 &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi}{k^2} \mathcal{F}[S_2] \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}
 \end{aligned} \tag{4-2-53}$$

该式与原 Ewald3D 方法的能量表达形式一样. 仅将原式中的 $\mathcal{F}[G(r)] = e^{-k^2/(4\alpha^2)}$ 改变为了 $\mathcal{F}[S_2(r)]$ 。

网格空间的算法实现

引入网格之后。PPPM 中实空间静电能为：

$$E^R = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j u^R(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}) \tag{4-2-54}$$

自相互作用能：

$$\begin{aligned}
 E^{self} &= \frac{1}{2} \sum_i^N q_i^2 \lim_{r \rightarrow 0} u_{\text{mesh}}(r) \\
 &= \frac{52}{35a} \sum_i^N q_i^2
 \end{aligned} \tag{4-2-55}$$

PPPM 方法中， E^K 的网格化转换与 Ewald3D 至 PME 的转变类似，但采用三角云 (Triangular Shaped Cloud, TSC) 作为离散插值方法，其单位格点间距下的插值系数定义如下：

$$C_3'(x') = \begin{cases} \frac{3}{4} - x'^2 & |x'| \leq \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} - |x'| \right)^2 & \frac{1}{2} \leq |x'| \leq \frac{3}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \tag{4-2-56}$$

与 B-splines 插值系数 $C_p(x)$ 中的坐标 x 定义不同，此处 x' 表示被插值点与其最近网格点的间距，满足 $-1/2 \leq x' \leq 1/2$ 。TSC 插值函数可通过帽子 (Hat) 函数 $\Pi(x)$ 的三重卷积 $\Pi(x) \star \Pi(x) \star \Pi(x)$ 构造得出：

$$\Pi(x') = \begin{cases} 0 & |x'| > \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & |x'| = \frac{1}{2} \\ 1 & |x'| < \frac{1}{2} \end{cases} \tag{4-2-57}$$

由 $\Pi(x')$ 连续卷积生成的一类插值方法，在粒子网格法中与 B-splines 等价。为证明这一点，需将变量 x' 统一到 B-splines 的定义当中，设 x 为被插值点到其左侧最近网格点的距离 ($0 \leq x < 1$)，则帽子函数重新定义为 $\Pi(x) = 1$ ($0 \leq x < 1$)，且 $\Pi(0.5) = 0.5$ 。其二重卷积为：

$$C_2'(x) = \begin{cases} 1 - |x - 1| & 0 \leq x \leq 2 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4-2-58)$$

三重卷积为：

$$\begin{aligned} C_3'(x) &= C_2'(x) \star \Pi(x) \\ &= \int_{x-1}^x C_2'(s) ds \end{aligned} \quad (4-2-59)$$

由于该表达式与 B-splines 相邻阶系数的构造关系式 eq(4-2-25) 一致，且 $C_2'(x)$ 与二阶 B-splines 系数 $C_2(x)$ 表达式相同，故可推得 $C_3'(x) = C_3(x)$ 。依此递归过程，可得出结论，由 $\Pi(x)$ 的 p 重卷积构造的插值系数，与 p 阶 B-spline 系数完全相等。因此二者实为同一插值方法在不同 x 定义下的表达。

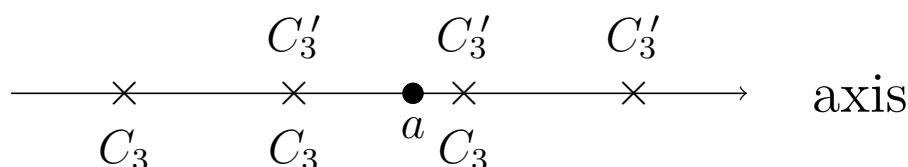


图 4.3 TSC 方法与三阶 B-splines 方法一维插值示意图。

x 的定义影响到 TSC 于 B-splines 系数的一一对应关系上。当 $x' > 0$ 时 $x = x'$ ，两种方法的系数完全相等 $C_3'(x') = C_3(x)$ 。当被离散点 a 的位置如图 4.3 所示，居于两格点中间偏正向时，TSC 中 $x' < 0$ 而 B-splines 中 $x > 0$ ，TSC 方法会将黑点插值到距其最近的三个格点上，而三阶 B-splines 方法在黑点正向仅插值一个格点，其它格点均在黑点负方向，二者插值系数在格点错开一格时相等， $C_3'(x') = C_3(1 + x')$ 。

TSC 构成 PPPM 中直接应用的插值系数：

$$W(u, m) = C_3'(u - m + zK) \quad (4-2-60)$$

各符号含义均与 eq(4-2-27) 一致。在粒子网格方法中，由于模拟体系本身具有周期性，且静电能作为一种势能，其值仅取决于粒子间的相对距离，而与它们的绝对位置无关（即具有平移不变性）。基于此，三次样条插值（TSC）与三阶 B-spline 在算法中完全等价的。

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} \mathcal{F}[S_2](k) \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \quad (4-2-61)$$

受力计算方案

证明两种插值方法的等价性，是为了说明 TSC 方法的插值系数也是连续光滑的，PPPM 也可采用“解析微分”方案。然而，当时 PPPM 方法并没如此做，其受力计算与后来的 1993 年 PME 方法和 SPME 方法均不相同。

首先依旧将 E_{PM}^K 转化到实空间：

$$\begin{aligned} E_{\text{PM}}^K &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot \text{IFFT3D} \left[K_1 K_2 K_3 \frac{4\pi}{V} \frac{1}{k^2} \mathcal{F}[S_2](k) \text{FFT3D}[Q] \right] (m_1, m_2, m_3) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot \phi(m_1, m_2, m_3) \end{aligned} \quad (4-2-62)$$

对电势场网格 ϕ 进行有限差分得到电场网格：

$$\mathbf{E}(m_1, m_2, m_3) = -\hat{\mathbf{D}}\phi(m_1, m_2, m_3) \quad (4-2-63)$$

$\hat{\mathbf{D}}$ 为有限差分算符，通俗地来讲就是对函数进行数值求导。其中二阶有限差分算符为：

$$\hat{\mathbf{D}}f(x) = \frac{1}{h} \left[\frac{1}{2}f(x+h) - \frac{1}{2}f(x-h) \right] \quad (4-2-64)$$

h 是小网格的每个维度上的大小，各维度的有限差分之间相互独立。更高精度的有限差分如四阶为：

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{D}}f(x) &= \frac{1}{h} \left[\frac{2}{3}f(x+h) - \frac{2}{3}f(x-h) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{12}f(x-2h) - \frac{1}{12}f(x+2h) \right] \end{aligned} \quad (4-2-65)$$

因此在 PPPM 方法中电荷受力为：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{PM},j} &= -q_j \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} W_x(m_1) W_y(m_2) \\ &\quad \cdot W_z(m_3) \hat{\mathbf{D}}\phi(m_1, m_2, m_3) \end{aligned} \quad (4-2-66)$$

以上即“有限差分”方案。

4.2.3 经典粒子网格方法的比较与评述

在本节中我们论述了快速计算长程静电相互作用的三个主流的粒子网格方法，1993 年 PME 方法、SPME 方法和 PPPM 方法，三种方法均使用快速傅里叶变换（FFT）来实现倒空间静电能的低计算复杂度（ $\mathcal{O}(N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}})$ ）的运算。

三种粒子网格方法对静电相互作用 $1/r$ 分裂为短程相互作用和长程相互作用的方式不完全一致：

- 1993 年 PME 方法和 SPME 方法基于的是传统的 Ewald3D 方法，可以对应为对单位点电荷加减高斯分布 $G(r)$ 电荷的物理图像；
- PPPM 方法对 $1/r$ 的分裂对应的是对单位点电荷加减 $S_2(r)$ 分布电荷的物理图像。

三种粒子网格方法中对电荷分配到网格上所使用的离散插值方法各不相同：

- 1993 年 PME 方法使用的是重心 Lagrangian 插值法；
- SPME 方法使用的是 Cardinal B-splines 插值方法，且额外增加了 Euler 指数样条；
- PPPM 方法使用的是三角云插值方法（TSC），该方法在周期性体系中等价于三阶 Cardinal B-splines 方法。

三种粒子网格方法对电荷受力的计算方法完全不相同，分别如下：

- 1993 年 PME 方法，在连续空间内对倒空间静电能 E^K 求解析微分得到力的表达式，再将此力的表达式从连续空间离散到网格空间中，称“ $(i\mathbf{k})$ ”方案；
- SPME 方法，基于 B-spline 插值系数连续可微分，直接在网格空间对 E_{PM}^K 求解析微分，称“解析微分”方案；
- PPPM 方法，尽管 TSC 方法的插值系数也可以解析微分，但是它是对网格空间中的电势场进行有限差分，数值微分出的受力，称“有限差分”方案。

在推导这三种粒子网格方法时，我们还提出了两个未被详细解释的问题：第一，Euler 指数样条的作用，这也是 SPME 方法与 PPPM 方法在能量计算上的主要不同点；第二，PPPM 方法中使用的库仑势短程部分并非是 $1/r$ 减去连续空间中 $S_2(r)$ 分布单位电荷产生的电势。

4.3 波矢求和截断误差

上一节指出，三种粒子网格方法的差异之一在于插值方法。当插值阶数 $p = 2$ 时，它们均退化为线性插值：

$$C_2 = \begin{cases} 1 - |u| & 0 \leq u < 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4-3-1)$$

此时，若点电荷恰好位于网格点上，其电荷将完全分配给该格点（插值系数为 1），其余格点分配系数为零。这种情况下，连续空间与网格空间的电荷分布完全一致，可实际计算如此体系。

表 4.3 四点电荷体系的倒空间静电能

| $L_x = L_y = L_z$ (Å) | $K_1 \times K_2 \times K_3$ | E^K (kJ/mol) | |
|-----------------------|-----------------------------|----------------|---------------|
| | | Ewald3D | $p = 2$, PME |
| 20 | $32 \times 32 \times 32$ | 584.459 | 584.459 |
| | $64 \times 64 \times 64$ | 584.459 | 584.459 |
| | $128 \times 128 \times 128$ | 584.459 | 584.459 |
| 50 | $32 \times 32 \times 32$ | 700.468 | 700.468 |
| | $64 \times 64 \times 64$ | 702.633 | 702.633 |
| | $128 \times 128 \times 128$ | 702.633 | 702.633 |
| 100 | $32 \times 32 \times 32$ | 637.702 | 637.702 |
| | $64 \times 64 \times 64$ | 740.903 | 740.903 |
| | $128 \times 128 \times 128$ | 743.141 | 743.141 |

四电荷坐标: $+|e|(0, 0, 0)$, $+|e|(L_x/2, 0, 0)$, $-|e|(0, L_y/2, 0)$, $-|e|(L_x, L_y/2, 0)$;
Ewald 参数 $\alpha = 0.5 \text{ Å}^{-1}$

如表 4.3 所示，该体系为立方盒子，四个点电荷恰好处在网格划分的格点上。我们分别采用 Ewald3D 方法和二阶 PME 方法 ($p = 2$) 计算了体系的倒空间静电能 E^K 。结果表明，在此特殊构型下两种方法得到的倒空间能量完全一致，说明 PME 的线性插值步骤未引入额外误差。

我们还考察了不同盒子尺寸下，波矢求和范围对 E^K 的影响。计算中限制波矢 \mathbf{k} 的各分量 $k_1 = n_1 \frac{2\pi}{L_x}$ 中 n_1 满足求和范围 $-K_1/2 \leq n_1 < K_1/2$ ($n_1 \in \mathbb{Z}$)， k_2 、 k_3 分量同理。计算发现，当体系尺寸较小 ($L = 20 \text{ Å}$) 时，即使 $K = 32$ 也能得到收敛的 E^K 值。随着盒子尺寸增大，收敛所需的 K 值提高， $L = 50 \text{ Å}$ 时， $K = 32$ 的结果仍未收敛，需要 $K = 64$ 时方可与 $K = 128$ 的结果一致， $L = 100 \text{ Å}$ 时，则甚至需要 $K = 128$ 时才能获得收敛值。

对于 Ewald3D 方法，此误差来源于截断误差。理论上 E^K 应对所有波矢求和，实际计算中只能取有限范围。当截断范围不足时，未被计算的高阶项贡献转变为误差。

PME 方法显然与 Ewald3D 方法存在一样的截断误差，且其波矢求和范围 K_1, K_2, K_3 不仅决定了倒空间求和的精度，也对应着实空间的网格划分，即体系盒子被划分为 $K_1 \times K_2 \times K_3$ 个小网格，网格边长为 $L_x/K_1, L_y/K_2, L_z/K_3$ 。表 4.3 表明，当小网格边长小于 1 Å 时，倒空间能量项 E^K 可收敛到 $1 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ 精度，这也是计算中通常将小网格边长设为 1 Å 左右的依据。

所以 PME 的截断误差与体系尺寸和网格大小密切相关。小体系大网格下（密），误

差可忽略甚至低于浮点精度；但大体系在小网下（疏），则会因截断不足导致结果不可靠。因此，为保证精度，倒空间截断误差约束着实空间网格数量 N_{grid} 的下限，进而也限制了 PME 方法的计算成本进一步下降。

4.3.1 一般减小截断误差的局限

数值计算证实了截断误差的存在。而其背后是 Ewald 求和方法实际应用的一个固有困境：一般的降低到空间截断误差的方法，都不可避免地增加实空间的计算成本^[174]。本小节将讲述这一权衡（trade-off）的根源。

首先截断形式的倒空间静电能 E^K 为：

$$E^K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k} \in \mathbf{k}_{\text{in}} \neq 0} \frac{4\pi}{V} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (4-3-2)$$

其中 \mathbf{k}_{in} 表求和范围以内波矢，求和范围之外波矢则以 \mathbf{k}_{out} 表示。每个波矢 \mathbf{k} 的能量贡献为：

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{4\pi}{V} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (4-3-3)$$

截断误差源于对无穷多个的 $\mathcal{E}(\mathbf{k}_{\text{out}})$ 的忽略。

显然，最直接的降低误差的思路是令 $\mathcal{E}(\mathbf{k}_{\text{out}})$ 尽可能小，这通常通过调整 Ewald 参数 α 实现。减小 α 能显著加速 $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ 的衰减，因为被忽略的大波矢项受到更强的抑制，从比值

$$\frac{\mathcal{E}(\mathbf{k}_{\text{in}})}{\mathcal{E}(\mathbf{k}_{\text{out}})} \propto e^{\frac{|\mathbf{k}_{\text{out}}|^2 - |\mathbf{k}_{\text{in}}|^2}{4\alpha^2}} \quad (4-3-4)$$

随着 α 减小而急剧增大可得出此结论。因此，减小 α 是保持截断范围不变的前提下，降低倒空间截断误差的有效手段。

然而， α 同样定义了实空间库仑势短程部分 $\text{erfc}(\alpha r)/r$ 的曲线形状。如图 2.1 所示， α 越小，该势函数衰减越慢。为了在实空间能量计算中达到同等精度，必须使用更长的截断距离才能避免平滑处理时大幅度改变此势，这不仅可能突破最小图像约定，更会因邻居列表的扩大而显著增加计算量。因此，通过调整 α 来降低截断误差的方法，其效果被实空间计算成本的增加而制约^[175]。

此 trade-off 具有普遍性。文献中提出的其它改进方案，如采用新的库仑势分离形式或屏蔽电荷分布形式^[176]，其本质上并未超越上述逻辑。这些方法的共同目标势在倒空间获得更快的势函数，从而加速波矢求和的收敛。但是根据傅里叶变换的对偶特性，一个在倒空间越“局域”的函数（极端如 $\delta(k)$ ），必然在实空间对应一个越“离域”的相互作用势。因此，所有这类改进都只是在权衡曲线上选择不同点：倒空间收敛速度提升，始终以实空间计算范围的拓展为代价^[177]。

综上所述，在 Ewald 类方法的实空间-倒空间库仑势分解的框架下，降低截断误差存在上限。这是 Ewald 类方法的内在性质，难以通过参数或函数优化彻底消除误差。

4.3.2 截断误差的严格消除

消除截断误差的前提是清楚理解其如何系统地改变体系的。由于倒空间能量可以表述为电荷对之间相互作用的和，因此，截断误差本质上影响的是倒空间的相互作用。本小节便此为始。

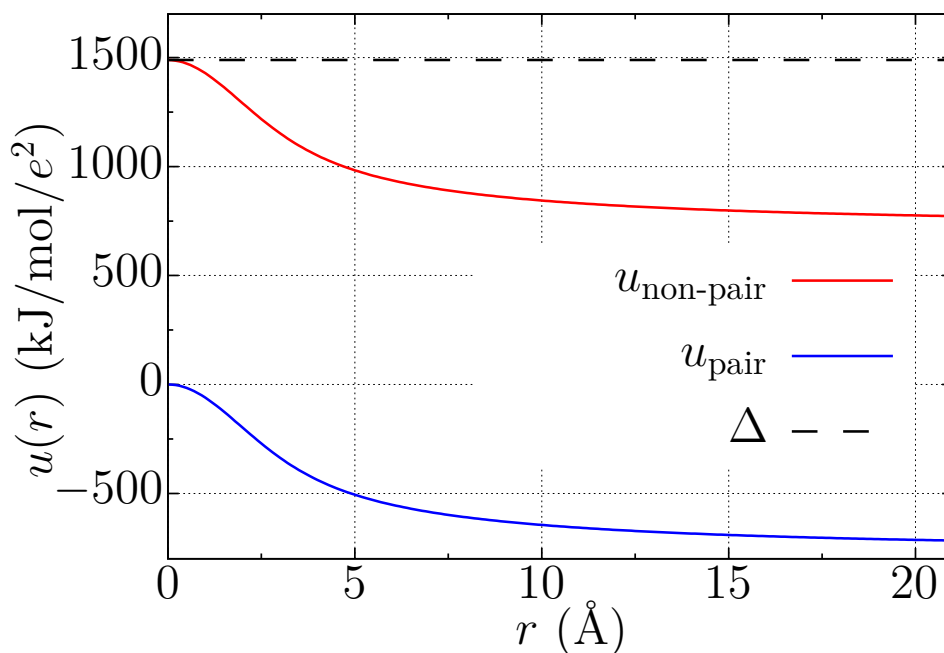


图 4.4 非成对相互作用 u_{pair} 与成对相互作用 $u_{\text{non-pair}}$ 及二者之差

计算参数: Ewald 参数 $\alpha = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, $L_x = L_y = L_z = 100 \text{ \AA}$,
波矢求和范围 $K_1 = K_2 = K_3 = 256$, $\mathbf{r} = (0, 0, r)$ 。

倒空间静电能中存在传统和成对形式，因此相互作用也分为两种。第一，非成对相互作用：

$$u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (4-3-5)$$

该作用对应的能量求和形式可与 PME 方法直接对应：

$$E^K = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (4-3-6)$$

第二，成对形式相互作用：

$$u_{\text{pair}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \quad (4-3-7)$$

及:

$$E^K = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (4-3-8)$$

如图 4.4 所示, 非成对相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 与成对相互作用 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r})$ 的差值仅为一常量。这一常量导致了 $u_{\text{non-pair}}(0) \neq 0$, 其该常量的大小依赖于波矢的求和范围, 这为不同截断范围下的比较带来不便。而成对相互作用则天然满足 $u_{\text{non-pair}}(0) = 0$, 提供了一个统一的零势能面。

且尽管相互作用形式不同, 但是在电中性条件下, 由它们计算得到的总能量是等价的。将 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 代入到传统能量表达式中:

$$E^K = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j u_{\text{pair}}(\mathbf{r}) \quad (4-3-9)$$

展开新增项:

$$\sum_i^N q_i \sum_j^N q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i^N q_i \right)^2 = 0 \quad (4-3-10)$$

因此, 尽管 PME 的能量求和形式包含 $i = j$ 项 (网格点之于自己), 但我们完全可以将其中的相互作用转换为成对相互作用来计算总能量, 这样便兼顾了零势能面统一与 PME 经典形式。

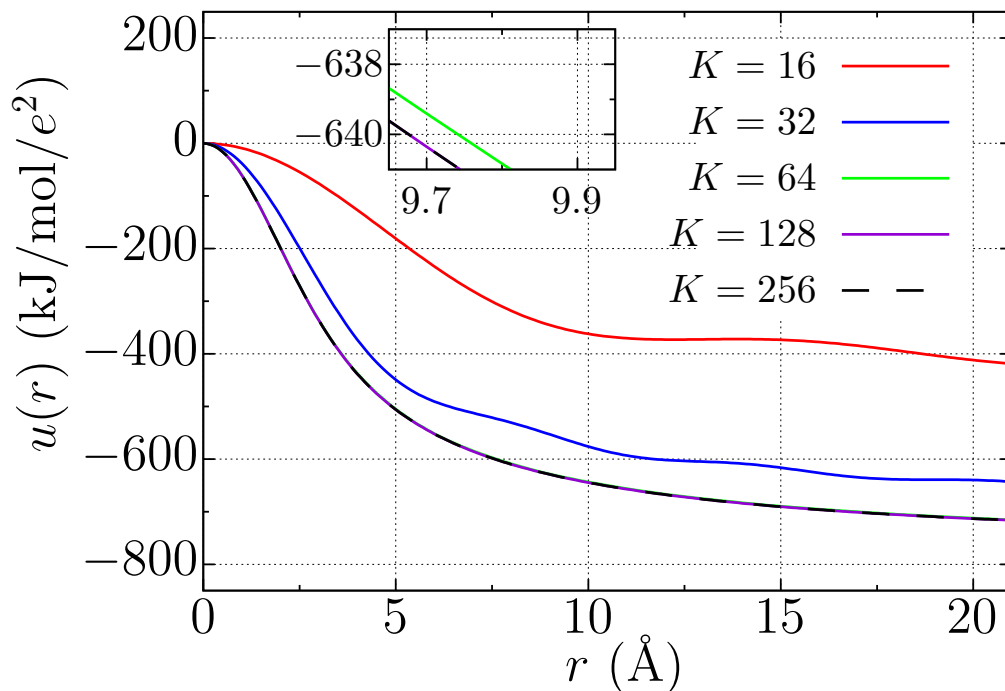


图 4.5 不同波矢截断下的成对相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ (计算参数同图 4.4)

如图 4.5 所示, 我们定量分析了波矢求和范围 K 对成对相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的影响。结

果表明, 当 $K = 128$ 时, $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 已经充分收敛, 与 $K = 256$ 的结果吻合, 进一步验证了 PME 方法中小网格尺寸小于 1 \AA 的经验合理性。

以收敛的 $K = 128$ 为基准, 可以清晰地观察到截断误差随 K 值的减小而急剧增大。例如, 在粒子间距 $r = 10 \text{ \AA}$ 处, 当 $K = 64$ 时, 成对相互作用的绝对误差为 1.021 kJ/mol/e^2 ; 当 $K = 32$ 时, 误差骤增至 $68.452 \text{ kJ/mol/e}^2$; 而当 $K = 16$ 时, 误差已达到 $282.508 \text{ kJ/mol/e}^2$ 。这表明, 截断误差就是通过直接改变成对相互作用来改变分子模拟结果的。

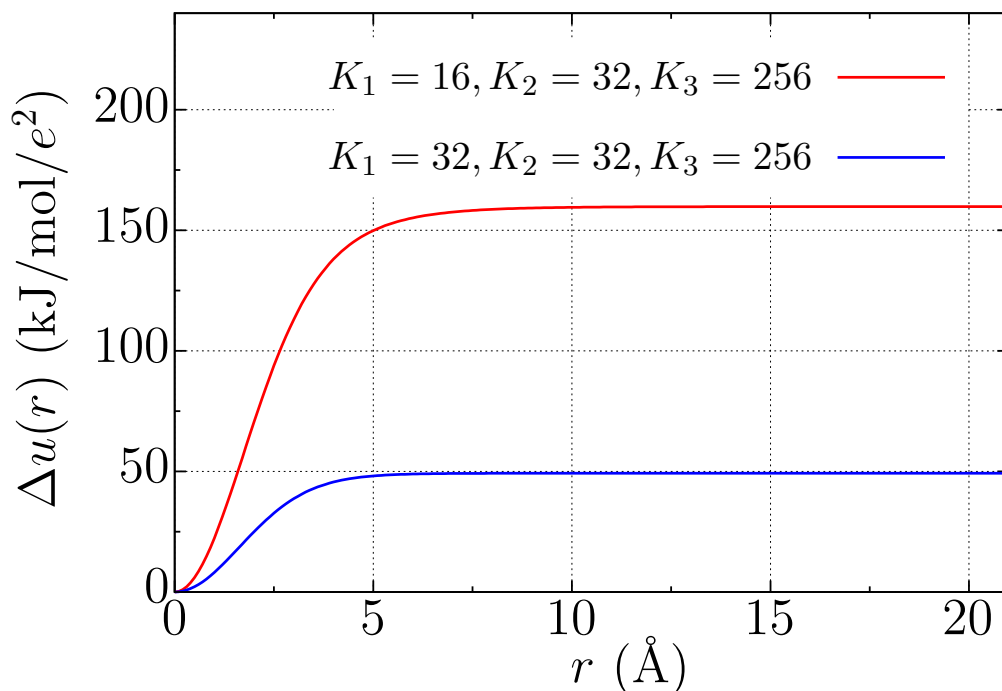


图 4.6 波矢各分量截断不一致对 u_{pair} 的影响

对于波矢 \mathbf{k} 各分量相互正交的体系, 其截断误差在实空间中各方向上的影响也并非独立的。如图 4.6 所示, 以 $\mathbf{r}(0, 0, r)$ 方位的成对相互作用为例, 即使 k_3 的求和范围已经足够大 $K_3 = 256$, 但其它分量 k_1, k_2 使用较小的计算, 依旧为该方向相互作用势引入了显著误差。

所以在使用 Ewald3D 和 PME 方法计算带有真空层的三维周期性体系关注其界面性质时, 不能够仅通过增加真空层网格密度来确保其性质收敛。

PME 中的相互作用网格

尽管 PME 方法通过快速傅里叶变换在网格上计算倒空间能量, 其标准形式 eq(4-2-12) 并未显式出现相互作用项。其能量本质上是电荷网格在一种定义于网格点间的成对相互作用下的总和。我们将其能量表达式进行如下变换, 以揭示这一隐含的相互作用形式, 并阐明其与 Ewald3D 方法中的 u_{pair} 同源, 即其精度同样强烈依赖于波矢的求和范

围 K_1, K_2, K_3 。

首先 PME 方法的倒空间能量 E_{PM}^K 可由其标准形式 eq(4-2-12) 经离散傅里叶变换恒等式一变为:

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot \text{IFFT3D} \left[K_1 K_2 K_3 \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \cdot \text{FFT3D}[Q] \right] (m_1, m_2, m_3) \quad (4-3-11)$$

应用离散傅里叶变换的卷积公式展开第二项:

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \cdot \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i2\pi \left(\frac{k_1(n_1 - m_1)}{K_1} + \frac{k_2(n_2 - m_2)}{K_2} + \frac{k_3(n_3 - m_3)}{K_3} \right)} \quad (4-3-12)$$

整理上式:

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \cdot u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(n_1, n_2, n_3) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1, m_2, m_3)) \quad (4-3-13)$$

其中 $\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})$ 是网格点 (n_1, n_2, n_3) 与 (m_1, m_2, m_3) 之间的位移矢量。在周期性边界条件下, 该位移矢量本身也对应着某个网格点的坐标矢量。

PME 方法中的 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 与 Ewald3D 方法中的 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r})$ 是同一个函数。二者区别仅在于 PME 只需计算该函数在离散的网格点位移矢量 \mathbf{r}_{grid} 上的值, 而 Ewald3D 需要该函数在任意位置矢量 \mathbf{r} 上均有定义。

鉴于体系整体是电中性的, 其电荷网格自然也满足电中性条件。因此, 我们可以将式 (4-3-13) 中的 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 直接替换为 PME 的成对相互作用函数:

$$u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1, m_2, m_3)) = \frac{1}{V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \left[\frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \cdot e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} - \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right] \quad (4-3-14)$$

而不改变倒空间能量的计算结果。

通过上述 PME 方法的成对相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$, 使得我们可以清楚地看到粒子网格方法中网格大小 (K_1, K_2, K_3) 与截断误差的关联: 网格越小 (即 $N_{\text{grid}} = K_1 K_2 K_3$ 越小),

$u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 离收敛越远, E_{PM}^K 的截断误差越大。

不过,在体系尺寸固定的情况下,稀疏的网格能够显著降低计算量(遵循 $\mathcal{O}(N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}})$ 复杂度),这对于大体系长时间模拟至关重要。所以,这也是消除 PME 的截断误差的应用价值所在。

无截断误差且尺寸匹配的相互作用网格

一个无截断误差的成对相互作用网格应当为:

$$u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1, m_2, m_3)) = \lim_{K'_1, K'_2, K'_3 \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{n_1=0}^{K'_1-1} \sum_{n_2=0}^{K'_2-1} \sum_{n_3=0}^{K'_3-1} \left[\frac{4\pi}{k^2} \cdot e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K'_1} + \frac{n_2 m_2}{K'_2} + \frac{n_3 m_3}{K'_3} \right)} - \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right] \quad (4-3-15)$$

在实际计算中,参数 K'_1, K'_2, K'_3 无需取至无穷大。如图 4.5 所示,只需使 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 收敛至计算机浮点数精度即可。因此,为不再引入截断误差,所选的 K'_1, K'_2, K'_3 必然满足 $K'_a > K_a (a = 1, 2, 3)$ 。

当把无截断误差的 $u_p^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 直接代回 eq(4-3-13) 后:

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \cdot \frac{1}{V} \sum_{k_1=0}^{K'_1} \sum_{k_2=0}^{K'_2} \sum_{k_3=0}^{K'_3} \left[\frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i2\pi \left(\frac{k_1(n_1 - m_1)}{K'_1} + \frac{k_2(n_2 - m_2)}{K'_2} + \frac{k_3(n_3 - m_3)}{K'_3} \right)} - \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right] \quad (4-3-16)$$

此时倒空间静电能中并不存在截断误差,但是也不复存在 PME 能够基于 FFT 加速计算的形式。尽管可以忽略我们在替换相互作用时多出的 $4\pi e^{-k^2/(4\alpha^2)}/k^2$, 分离出电荷网格 Q 的离散傅里叶变换形式:

$$\sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) e^{i2\pi \left(\frac{-k_1 m_1}{K'_1} + \frac{-k_2 m_2}{K'_2} + \frac{-k_3 m_3}{K'_3} \right)} \quad (4-2-16)$$

然而该形式不能直接进行 FFT 变换,FFT 算法要求时域(网格点索引 m_1, m_2, m_3)与频域(波矢索引 k_1, k_2, k_3)的序列长度必须严格相等。但此时两个序列长度分别为 K_1, K_2, K_3 与更大的 K'_1, K'_2, K'_3 , 不一致,因此无法直接应用 FFT。

若通过补 0 的操作将电荷网格 Q 扩大至 $K'_1 \times K'_2 \times K'_3$, 那 FFT 的计算量增至 $\mathcal{O}(N'_{\text{grid}} \log N'_{\text{grid}})$, 计算量上与直接使用该网格大小无异,截断误差反而还存在,并无意

义。

既然直接代入 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 行不通的关键在于网格大小与电荷网格不匹配，我们便针对性地构造一个大小匹配的网格。

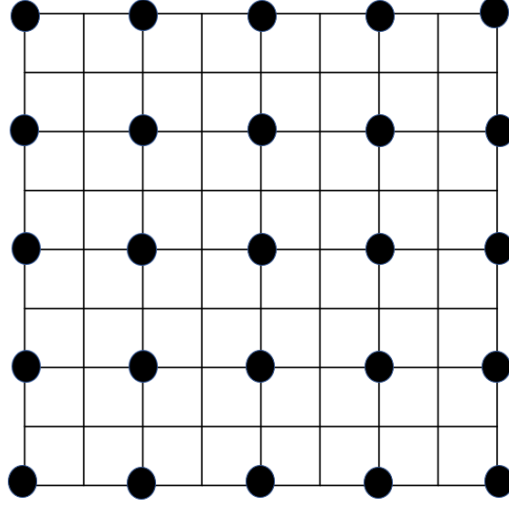


图 4.7 大小匹配的成对相互作用网格构造示意图

实线交叉点为无截断误差网格 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ ，加粗黑点为新构造网格 $u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$

如图 4.7 所示，从已收敛的稠密网格 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ （尺寸为 $K'_1 \times K'_2 \times K'_3$ ）中按固定间隔抽取，定义新网格：

$$u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1, m_2, m_3)) = u_p^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1 \frac{K'_1}{K_1}, m_2 \frac{K'_2}{K_2}, m_3 \frac{K'_3}{K_3})) \quad (4-3-17)$$

新网格 $u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 的尺寸为 $K_1 \times K_2 \times K_3$ ，与原始稀疏网格大小完全相同，但其数值继承了稠密网格的收敛值，因而无截断误差。

将新构造的 $u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 代入 E_{PM}^K 中：

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \cdot u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(n_1 - m_1, n_2 - m_2, n_3 - m_3) \quad (4-3-18)$$

把 $u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 变换为其离散傅里叶逆变换：

$$\begin{aligned} u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}}) &= \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \text{FFT3D} \left[\frac{1}{K_1 K_2 K_3} u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K} \right] e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} \\ &= \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \Theta(n_1, n_2, n_3) e^{i2\pi \left(\frac{n_1 m_1}{K_1} + \frac{n_2 m_2}{K_2} + \frac{n_3 m_3}{K_3} \right)} \end{aligned} \quad (4-3-19)$$

$\Theta(n_1, n_2, n_3)$ 即为成对相互作用网格的 FFT3D。代入 E_{PM}^K 中：

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \cdot \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \Theta(k_1, k_2, k_3) e^{i2\pi \left(\frac{k_1(n_1 - m_1)}{K_1} + \frac{k_2(n_2 - m_2)}{K_2} + \frac{k_3(n_3 - m_3)}{K_3} \right)} \quad (4-3-20)$$

可提出：

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) e^{i2\pi \left(\frac{-k_1 m_1}{K_1} + \frac{-k_2 m_2}{K_2} + \frac{-k_3 m_3}{K_3} \right)} \\ &= \text{FFT3D}[Q](k_1, k_2, k_3) \end{aligned} \quad (4-3-21)$$

得：

$$E_{\text{PM}}^K = \frac{1}{2} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \Theta(n_1, n_2, n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \quad (4-3-22)$$

$u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 无截断误差，所以该式中的 E_{PM}^K 也是无截断误差的 PME 形式的倒空间能量项。

在 Ewald3D 中，由于粒子位置连续导致“位移矢量索引”有无穷多种可能，无法预先计算。而 PME 中粒子被映射到网格，位移矢量索引只有有限种组合，此可以付出一次高成本来获得精确值，从而消除截断误差。

算法实现与数值验证

新算法的完整流程如下列步骤所示：

1. 计算稠密网格 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ ：利用 FFT3D 快速计算稠密相互作用网格，避免直接求和的昂贵计算：

$$\begin{aligned} u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(m_1, m_2, m_3)) &= \text{FFT3D} \left[\frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right] (-m_1, -m_2, -m_3) \\ &+ \sum_{n_1=0}^{K'_1-1} \sum_{n_2=0}^{K'_2-1} \sum_{n_3=0}^{K'_3-1} \left(\frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \right) \end{aligned} \quad (4-3-23)$$

计算量为 $N'_{\text{grid}} \log N'_{\text{grid}}$ ；

2. 提取稀疏网格 $u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ ：通过 eq(4-3-17) 从 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 提取出无截断误差的稀疏

网格，计算量为 N_{grid} ；

3. 计算稀疏网格 $\Theta(n_1, n_2, n_3)$ ：对稀疏网格 $u_{\text{pair}}^{\infty \rightarrow K}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 进行 FFT3D，得到成对相互作用网格的傅里叶变换，计算量为 $N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}}$ 。

Θ 仅依赖于体系的尺寸 L_x, L_y, L_z 和 Ewald 参数 α ，而与原子坐标无关，因此该数组可在分子模拟采样前预计算并存储，整个模拟过程只需计算一次。

表 4.4 新 PME 方法重新计算表 4.3 体系的倒空间静电能

| $L_x = L_y = L_z$ (Å) $K_1 \times K_2 \times K_3$ | | E^K (kJ/mol) | | |
|---|-----------------------------|----------------|---------------|-------------------|
| | | Ewald3D | $p = 2$, PME | $p = 2$, New PME |
| 20 | $32 \times 32 \times 32$ | 584.459 | 584.459 | 584.459 |
| | $64 \times 64 \times 64$ | 584.459 | 584.459 | 584.459 |
| | $128 \times 128 \times 128$ | 584.459 | 584.459 | 584.459 |
| 50 | $32 \times 32 \times 32$ | 700.468 | 700.468 | 702.633 |
| | $64 \times 64 \times 64$ | 702.633 | 702.633 | 702.633 |
| | $128 \times 128 \times 128$ | 702.633 | 702.633 | 702.633 |
| 100 | $32 \times 32 \times 32$ | 637.702 | 637.70 | 743.141 |
| | $64 \times 64 \times 64$ | 740.903 | 740.903 | 743.141 |
| | $128 \times 128 \times 128$ | 743.141 | 743.141 | 743.141 |

稠密网格 $u_{\text{pair}}^{\infty}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 大小 $K'_1 = K'_2 = K'_3 = 128$ 。

由表 4.4 可见，新 PME 方法在所有网格密度下均得到收敛结果，即使最稀疏网格 (32^3) 也无截断误差，严格消除了经典 PME 方法的截断误差。

综上，我们将 eq(4-3-22) 定义的算法称为无截断误差的粒子网格 Ewald 方法（non-Truncation error Particle Mesh Ewald, non-trunc PME）。其特点有三：第一，通过引入两步 FFT3D 重构倒空间相互作用网格，严格消除了截断误差；第二，该方法不依赖库仑势分裂方式，对任何具体算法或插值阶数普适；第三，也是最关键的，此消除仅改变 PME 预计算阶段，采样阶段的计算代码、复杂度与内存开销完全不变。这是对现有 PME 消除截断误差的最小改变。

4.3.3 无截断误差 PME 方法

为评估无截断误差 PME 方法在实际模拟中的表现，我们将其与经典 PME 方法对比，这样便能揭示纯粹得截断误差对统计性质的影响。我们选取径向分布函数（RDF）作为评估指标，其定义为：

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (4-3-24)$$

RDF 作为基本的结构量，其积分与体系热力学性质直接相关，是检验模拟准确性的可靠判据。

模拟体系为边长 $L = 100 \text{ \AA}$ 的立方盒子，包含 192 对正负点电荷（电量 $|e|$ ），温度为 298.15 K。该数密度（0.192 pair/nm³）高于生理盐水浓度（0.094 pair/nm³）以确保 RDF 的统计收敛，同时远低于饱和浓度（3.625 pair/nm³）以保持溶液特性^[178]。

粒子间相互作用包括：

- 静电相互作用：采用 Ewald3D 方法处理（ $\alpha = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ），实空间截断半径为 10 \AA （并施加平滑处理以确保力在截断处连续），背景相对介电常数 $\epsilon = 78$ 以模拟水环境。
- Lennard-Jones 势：其形式为：

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4-3-25)$$

参数为 $\epsilon = 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $\sigma = 3 \text{ \AA}$ （该值与经典 NaCl 模型的离子平均直径相近^[179-180]），截断半径同样为 10 \AA 。

该参数设置与生物分子模拟的常规实践一致，具有代表性。

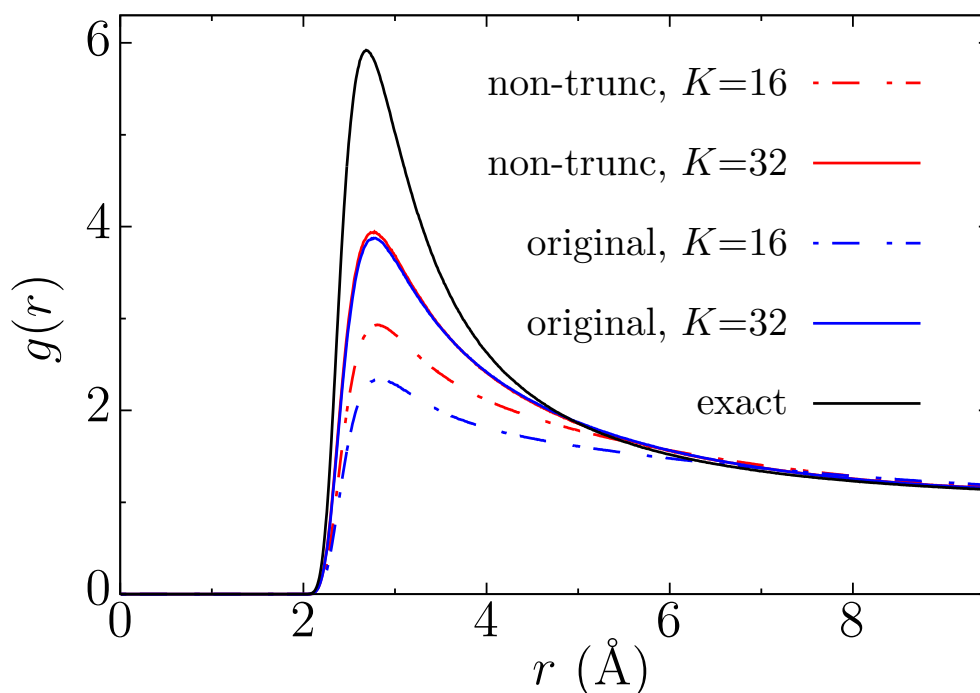


图 4.8 线性插值无截断误差 PME 与经典 PME 计算的 RDF

图 4.8 展示了线性插值下正负电荷间的 RDF 结果。无截断误差 PME 在不同网格尺寸 K 下均优于原 PME，更接近精确的 Ewald3D 的结果。具体而言，在稀疏网格（ $K = 16$ ）时，原 PME 的 RDF 峰高（2.34）严重偏低，而无截断误差 PME 的结果（2.93）显著更

接近精确值 (5.92)。当网格加密至 $K = 32$ 时, 原 PME 精度提升 (峰高 3.87), 无截断误差 PME 结果 (3.94) 与之差距缩小。这表明随着网格加密, 原 PME 自身精度改善, 无截断误差 PME 的修正效果相对减弱。

该现象可从成对相互作用势的角度解释: 无截断误差 PME 对应的相互作用曲线 (图 4.5, $K = 128$) 在平衡距离 (2.70 Å) 处更为陡峭, 意味着正负电荷分离需要克服更高的能垒, 从而导致更紧密的电荷束缚和更高的 RDF 峰。相反, 原 PME 在 $K = 16$ 时相互作用曲线平滑, 分离能垒较低, 故 RDF 峰高被低估; $K = 32$ 时曲线变陡, RDF 峰高相应增加。这一关联印证了相互作用形式对物理性质的主导作用。

从模拟视角看, 截断误差等效于在原力场中引入了“校正相互作用” $\Delta u(\mathbf{r}) = u_{\text{pair}}^\infty - u_{\text{pair}}$ 。如图 4.6 所示, $\Delta u(\mathbf{r})$ 在短程区的变化与 RDF 差异相符, 但在长程区趋近于常量且一阶微分近乎为零, 预示其对长程关联影响有限。为验证此推断, 我们计算了电荷-电荷长程关联函数。

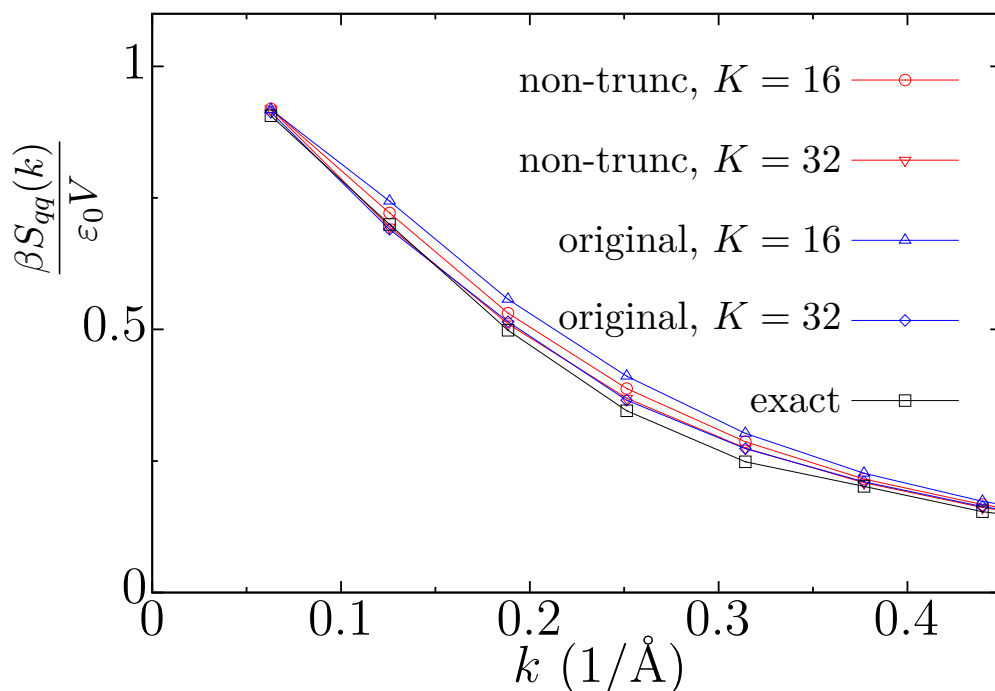


图 4.9 线性插值无截断误差 PME 与经典 PME 计算的电荷-电荷长程关联函数

电荷-电荷长程关联函数的计算结果如图 4.9 所示。在线性插值下无截断误差 PME 与原 PME 在不同网格尺寸 ($K = 16, 32$) 下计算得到的长程关联函数曲线十分接近, 且二者与精确的 Ewald 结果差异非常小, 并在 $k \rightarrow 0$ 时趋近于理论极限值 (约 1)。这与图 4.8 中电荷-电荷短程关联存在的显著差异形成鲜明对比。

基于截断误差作用的曲线形式我们揭示了 PME 中倒空间的长程相互作用的截断误差对实空间中电荷-电荷的短程关联影响显著, 而对倒空间中的电荷-电荷长程关联影响较小。

在通常模拟中，提高插值阶数 p 被视为提升 PME 方法精度的途径之一。我们在网格大小为 $32 \times 32 \times 32$ 下，计算了两种 PME 方法的 RDF 结果

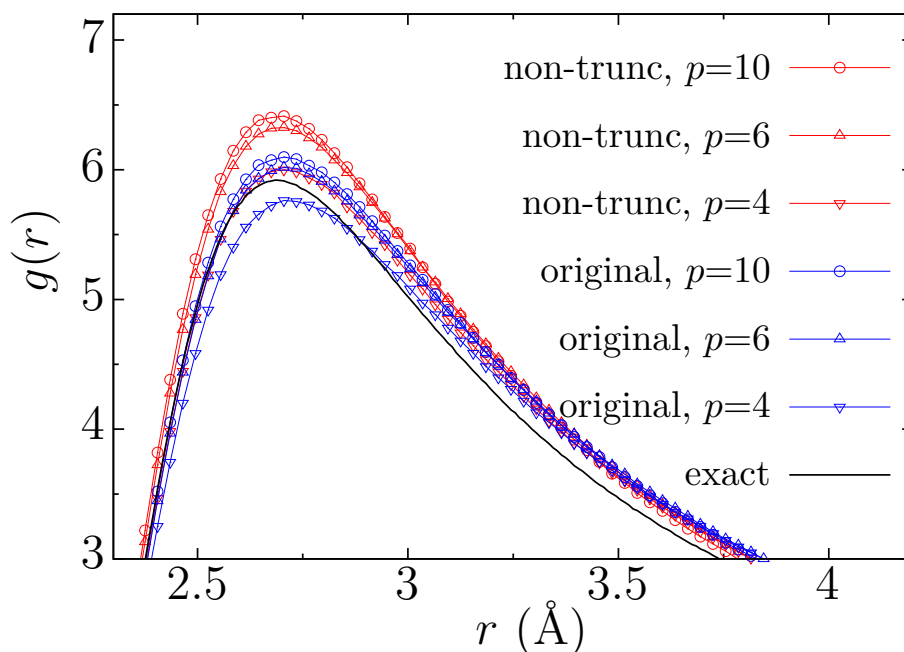


图 4.10 高阶插值下无截断误差 SPME 与经典 SPME 计算的 RDF

两种 SPME 方法的 RDF 第一峰高均随 p 增大而收敛 ($p = 10$)。当 $p \geq 4$ 时，non-trunc SPME 的结果略高于精确值，而原 SPME 反而更接近 exact，这反映出原方法中截断误差与其它误差的抵消效应。而 non-trunc SPME 的结果随 p 持续变化，则表明其剩余误差与插值过程相关，与截断误差性质不同。

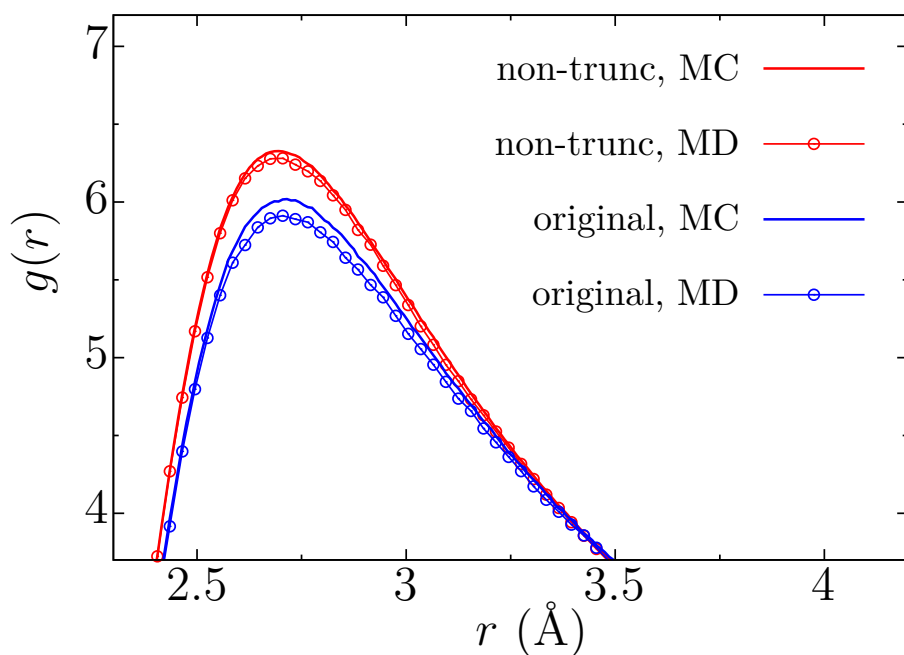


图 4.11 4 阶插值 SPME 分别在 MD 与 MC 采样所得 RDF

最后，我们采用 SPME 解析微分的标准处理方式，将固有的净余力均匀扣除后，进行了分子动力学模拟，并与 MC 采样结果对比。可以看到使用两种采样方法的 RDF 整体差异不大，只在第一峰高处存在最大相对误差 1.7% 的误差（original SPME）。所以为保证模拟严格性，前文均使用 MC 方法采样。

4.4 离散电荷伪像误差

在上一节中我们指出，当电荷精确位于网格点时，线性插值下 PME 方法仅存在截断误差。反之，若电荷偏离网格点，则会引入其它误差。其中之一可通过下图 4.12 直观反应。

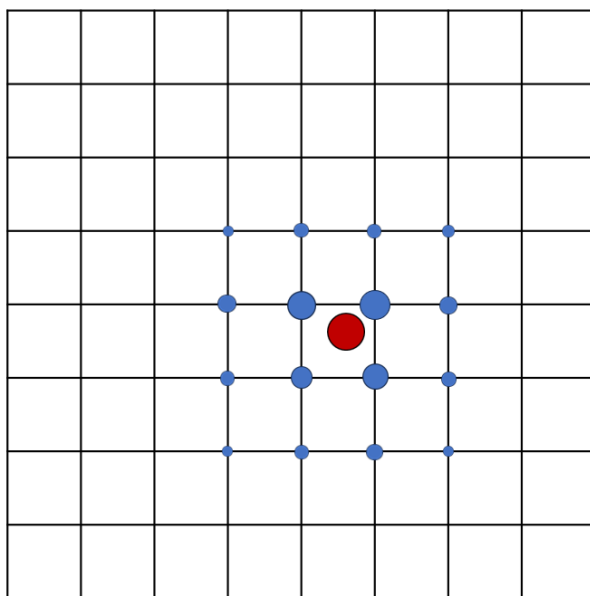


图 4.12 单个点电荷离散插值到网格上示意图（4 阶插值）

红色点为真实点电荷，蓝色点为离散电荷。

一个真实点电荷通过 p 阶插值被分配至 p^3 个网格点，形成了一组离散电荷。若将这组离散电荷构成的体系视作一个“新图像”，由于离散电荷都精确位于网格点上，此时使用线性插值的 PME 还是 Ewald3D 方法计算是完全等效的。这意味着，在该“新图像”中，所有离散电荷对（包括由同一个原始电荷衍生出的 p^3 个离散电荷之间）的长程静电相互作用都会被精确计算在内。

然而，这个“新图像”实际上是为了应用快速傅里叶变换而引入的一个过渡性伪物理图像。真实的物理体系仍是原始连续空间中的点电荷。因此，由同一原始电荷衍生出的多个离散电荷之间的相互作用，只存在于伪图像中，在真实体系中完全不存在。因此我们将 PME 方法中因伪像而引入的误差定义为离散电荷伪像误差（Discrete Charge Artifact Error）。

该误差自粒子网格方法诞生之初即已被认知^[172]，并被习惯性地称为“(伪)自相互作用”。然而在 PBC 下静电相互作用的计算背景中，这一命名并不完全准确，一个原始电荷经离散化后，其图像内部的所有相互作用并非都应被全盘摒弃。此外，一个更特殊的问题在于单个离散化电荷体系本身是非电中性的，因此对该误差的严格公式表达与消除，必须置于非电中性体系的 Ewald3D 当中。

4.4.1 伪像误差的严格消除

为对离散电荷伪像误差进行严格分析与消除，需将其转化为公式化表达。考虑一个简单的电中性双点电荷体系，电荷 q_1 、 q_2 的坐标分别为 \mathbf{r}_1 、 \mathbf{r}_2 ，其在 PME 方法中的倒空间静电能可表示为：

$$E_{\text{PM}}^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \left[q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) + q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m}) \right] \cdot \sum_{\mathbf{n}} \left[q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}) + q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n}) \right] u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) \quad (4-4-1)$$

该表达式与上一节的实空间形式 eq(4-3-13) 的区别在于它将总电荷网格 $Q(m_1, m_2, m_3)$ 显式地展开为所有点电荷插值贡献的求和。这一展开使我们能够区分在同一网格点上的电荷来源。例如，网格点 \mathbf{m} 上的电荷可区分为来自 q_1 的贡献 $q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m})$ 和来自 q_2 的贡献 $q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})$ 。这对于分析伪像误差至关重要。

将上式展开：

$$E_{\text{PM}}^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} \left[q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}) + q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m}) q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n}) \right] \cdot u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) + \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n}) \cdot u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) \quad (4-4-2)$$

式中第二项包含了源自不同原始电荷的离散电荷之间的相互作用，这与我们关注的误差无关，属于体系真实的物理贡献。而第一项求和则涵盖了同一原始电荷内部离散电荷间的相互作用：

$$E_{\text{PM}}^{\text{intra}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}) u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m}) q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n}) u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) \quad (4-4-3)$$

各单个点电荷贡献独立，我们仅需分析其中一个。

电荷内部相互作用可划分为两部分， $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ 部分源于同一原始电荷内不同离散电荷间的相互作用，它纯粹地属于离散电荷伪像误差。而 $\mathbf{m} = \mathbf{n}$ 部分则源于同一离散电荷

与其自身所有 PBC 像的相互作用：

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \left[q_i W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m}) \right]^2 u_{\text{non-pair}}(0) \quad (4-4-4)$$

在 Ewald3D 方法中，为修正倒空间能量而引入的自相互作用项 E_i^{self} 明确表示为：

$$E_i^{\text{self}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} q_i^2 \quad (4-4-5)$$

此项与上一项是包含关系。PME 中的 $\mathbf{m} = \mathbf{n}$ 项既包含了 E_i^{self} 所代表的“本像-本像”直接相互作用，又额外计入了与所有复制像的相互作用。若从 $u_{\text{non-pair}}(0)$ 中严格分离出像之间的直接相互作用势 $\lim_{r \rightarrow 0} \text{erf}(\alpha r)/r = 2\alpha/\sqrt{\pi}$ ，可以得到 PME 中的 E_i^{self} 对应项：

$$E_{\text{PM}}^{\text{self}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} [q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m})]^2 + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} [q_2 \sum_{\mathbf{m}} W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})]^2 \quad (4-4-6)$$

然而，由于插值函数性质，一般情况下：

$$\sum_{\mathbf{m}} W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m})^2 \neq \left[\sum_{\mathbf{m}} W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m}) \right]^2 = 1 \quad (4-4-7)$$

因此 $E_{\text{PM}}^{\text{self}}$ 与 E_i^{self} 并不一致。这意味着当总静电能按照惯例在实空间中减去 E^{self} 时，PME 方法中隐含的自相互作用项并未被完全校正，其残余的 $E_{\text{PM}}^{\text{self}} - E_i^{\text{self}} \neq 0$ ，这便是离散电荷伪像造成的另一部分系统误差。

综上所述， $E_{\text{PM}}^{\text{intra}}$ 中除理论上应有的 E^{self} 外，其余部分均为离散电荷伪像引入的误差。鉴于在公式上精细区分 $E_{\text{PM}}^{\text{intra}}$ 中各向的物理来源十分复杂，本文将 $E_{\text{PM}}^{\text{intra}} - E^{\text{self}}$ 整体定义为离散电荷伪像误差 E^{artif} 。

从形式上看，消除此误差是直接的，只需从原倒空间能量 E_{PM}^K 中减去该误差项即可。由此得到无伪像误差的倒空间能量为：

$$E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}} = E_{\text{PM}}^K - E_{\text{PM}}^{\text{artif}} \quad (4-4-8)$$

其中伪像误差显式表达：

$$\begin{aligned} E_{\text{PM}}^{\text{artif}} &= E_{\text{PM}}^{\text{intra}} - E^{\text{self}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \left[\sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{n}) u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right] \end{aligned} \quad (4-4-9)$$

该式所代表的便是原体系 (q_1, q_2, \dots, q_N) 中每一个电荷独自构成体系 $(q_1), (q_2), \dots, (q_N)$ ，每一单电荷体系在网格空间与连续空间中的自相互作用之差。各电荷的误差贡献相互独立，直接加和便是整个体系的伪像误差。

不过，由于单电荷体系势非电中性的，传统 Ewald3D 及 PME 方法无法计算。因此

eq(4-4-9) 目前只是一个形式表达。

伪像误差的可行计算形式

在(2.3.2)小节中,我们介绍了非电中性体系的 Ewald 求和方法(non-neutral Ewald3D), 其将原相互作用 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r})$ 替换为了成对相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$, 且对于电中性体系, 在形式 $E = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N q_i q_j u(\mathbf{r}_{ij})$ 中直接替换无影响。因此, 将 eq(4-4-1) 相互作用替换为 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$, 此后至 eq(4-4-9) 延续替换结果但不影响分析。

进而成对形式 Ewald (non-neutral Ewald3D) 方法便可直接计算单个电荷体系的自相互作用能。将单个电荷代入 eq(2-3-13) 中:

$$E^{\text{self}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^1 q_i^2 - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(\sum_{i=1}^1 q_i \right)^2 = 0 \quad (4-4-10)$$

成对形式下单点电荷体系的自相互作用能为 0。故原离散电荷伪像误差整理为:

$$E_{\text{PM}}^{\text{artif}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \left[\sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m}) W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{n}) u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) \right] \quad (4-4-11)$$

上式已然是一个可以用于计算的具体形式。每个单点电荷体系包含 $K_1 \times K_2 \times K_3$ 个点电荷, 格点 \mathbf{m} 上的电荷量为 $q_i W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m})$, 坐标为 $\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})$, 可直接通过 non-neutral Ewald3D 方法计算其能量。

综上, 消除离散电荷伪像误差的完整步骤为: 首先, 使用经典 PME 方法计算体系的倒空间静电能 E_{PM}^K ; 随后, 将体系中的每个原始点电荷独立地进行插值, 构成多个非电中性的多点电荷体系, 并分别使用 non-neutral Ewald3D 方法计算它们的能量; 最后, 将这些能量之和从 E_{PM}^K 中减去, 即得到校正后的能量 $E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}$ 。

为了有效检验离散电荷伪像误差的消除状况, 需要选择一个能够直观体现误差且具有普适性的物理量。鉴于任意多电荷体系的倒空间能量都可以表述为体系内所有电荷对相互作用的线性加和。因此, 只需要考察两个单位点电荷之间的相互作用, 便可代表性地反应离散电荷伪像误差在所有体系中的普遍影响。

基于此, 我们定义粒子网格方法中的成对相互作用为:

$$u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{E_{\text{PM}}^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{q_1 q_2} \quad (4-4-12)$$

与之对应的, 自然是 Ewald3D 方法所给出的:

$$u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{E^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{q_1 q_2} \quad (4-4-13)$$

它等价于前文的成对相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 。

$u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 之间的偏差，将直接展示离散电荷伪像误差对静电相互作用的扭曲程度。现在虽已经构建了误差消除的理论办法，但是具体到 PME 细节上时依旧存在些问题。下文将通过对消除误差前后的成对相互作用，直观展示伪像误差的影响，并分析解决具体的问题。

线性插值 PME 的伪像误差消除

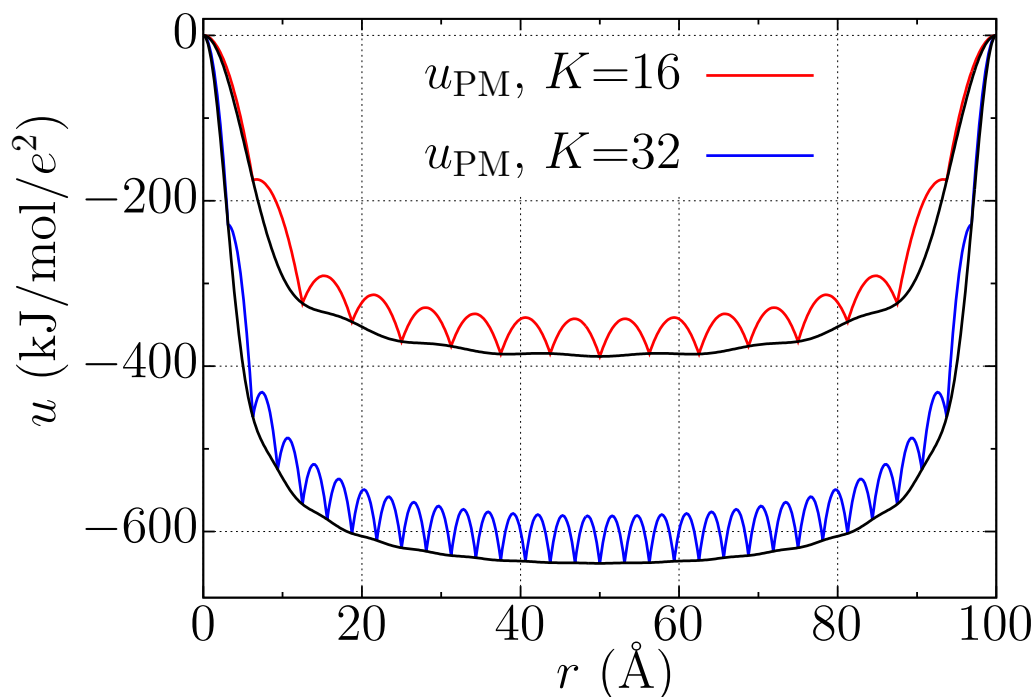


图 4.13 线性插值 PME 方法的成对相互作用

计算条件：立方盒子边长 $L = 100 \text{ Å}$ ，Ewald 参数 $\alpha = 0.5 \text{ Å}^{-1}$ 。
网格大小 $K_1 = K_2 = K_3 = K$ ，黑线为对应网格尺寸下的精确值。

如图 4.13 所示，模拟体系仅有一对分别位于 $\mathbf{r}_1(0, 0, 0)$ 与 $\mathbf{r}_2(0, 0, r)$ 的单位异种点电荷。对比线性插值 PME 结果 $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与精确解 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ，可看到二者均保持了相互作用应有的对称性，即相互作用在 r 与 $L - r$ 处相等，并在盒子边界 $r = 0$ 与 $r = L$ 处趋于零。

然而二者之间存在着系统性差异。其一， $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 在 r 轴上呈现出等间隔的重合，且网格较密时 ($K = 32$) 的重合间隔短于网格较疏时 ($K = 16$)。其二，与连续空间中光滑的 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 不同， $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 表现出奇特的波浪式振荡，在 $20 \sim 80 \text{ Å}$ 区间振荡幅度较为规整，而在区间两端作用曲线陡峭处振荡幅度显著增大。尤为值得注意的是，当网格从 $K = 16$ 加密至 $K = 32$ 时振荡幅度反而增大，这说明原 PME 中伪像误差并不是随网格加密而单调下降。总之这两点都体现了离散电荷伪像是一种具有特定规律的误差。

我们首先解释等间距重合现象。其原因在于当点电荷精确位于网格点时，线性插值使其分配系数在该点为 1，其余为 0，这等同于未进行插值，从而避免了离散伪像。此时，PME 计算的倒空间能量与 Ewald 方法的精确解相等，故二者对应的成对相互作用出现重合。

具体到本体系，电荷 q_1 恒固定于网格点 $(0, 0, 0)$ 。电荷 q_2 的 z 坐标 r 满足 $r = m_3 \cdot (L/K)$ ($m_3 \in \mathbb{Z}$) 时，亦精确位于网格点上。此时两电荷均无离散电荷伪像，使得能量相等。这便形成了以网格间距 L/K 为周期的重合现象，因此 $K = 32$ 时的重合间隔 $L/32$ 自然小于 $K = 16$ 时的 $L/16$ 。

其二，关于 $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的规律振荡与振幅变化，其原因在于电荷 q_2 在网格上的离散化。具体而言， q_2 被线性插值分配至其相邻的 z 轴向网格点 a 和 $a+1$ 上，形成了两个分数电荷 $q_2^a = (1-f)q_2$ 和 $q_2^{a+1} = fq_2$ 。其中分数部分 f 由 q_2 的分数坐标决定，令 $u = r/(L/K)$ ，则 $f = u - \lfloor u \rfloor$ 。此时，体系的 PME 能量 $E_{\text{PM}}^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 由 q_1 与两个离散电荷 q_2^a 、 q_2^{a+1} 三者之间的相互作用构成：

$$\begin{aligned} E_{\text{PM}}^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & (-1) \times (1-f) \cdot e^2 \cdot u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{2a}) + (-1) \times f \cdot e^2 \cdot u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{2a+1}) \\ & + f(1-f) \cdot e^2 \cdot u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_{2a}, \mathbf{r}_{2a+1}) \end{aligned} \quad (4-4-14)$$

其中， $\mathbf{r}_{2a}(0, 0, aL/K)$ 与 $\mathbf{r}_{2a+1}(0, 0, (a+1)L/K)$ 分别为两网格点的坐标。由于这三个位置均为网格点，故：

$$u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{2a}) = u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{2a}), \quad u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{2a+1}) = u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{2a+1}), \quad u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_{2a}, \mathbf{r}_{2a+1}) = u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r}) \quad (4-4-15)$$

这里 $\Delta \mathbf{r}(0, 0, L/K)$ 是两离散电荷间的位移矢量。在 r 较大 ($20 \sim 80 \text{ \AA}$) 的区间， $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 随 r 变化平缓，有 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{2a}) \approx u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{2a+1})$ 。据此，能量表达式可近似为：

$$\begin{aligned} E_{\text{PM}}^K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx & (-1) \times 1 \cdot e^2 \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{2a}) \\ & + f(1-f) \cdot e^2 \cdot u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4-4-16)$$

此式中第一项与原点电荷的坐标无关，而第二项 $f(1-f) \cdot u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r})$ 则是关于分数坐标的二次函数，这便是在图 4.13 中观察到等间隔抛物线型振荡的直接原因。此外，由于 $u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r})$ 随网格间距 $\Delta \mathbf{r} = L/K$ 的减小而增大，因此当网格从 $K = 16$ 加密至 $K = 32$ 时，振荡幅度反而更大。

将消除离散电荷伪像误差后的成对相互作用定义为：

$$u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{q_1 q_2} \quad (4-4-17)$$

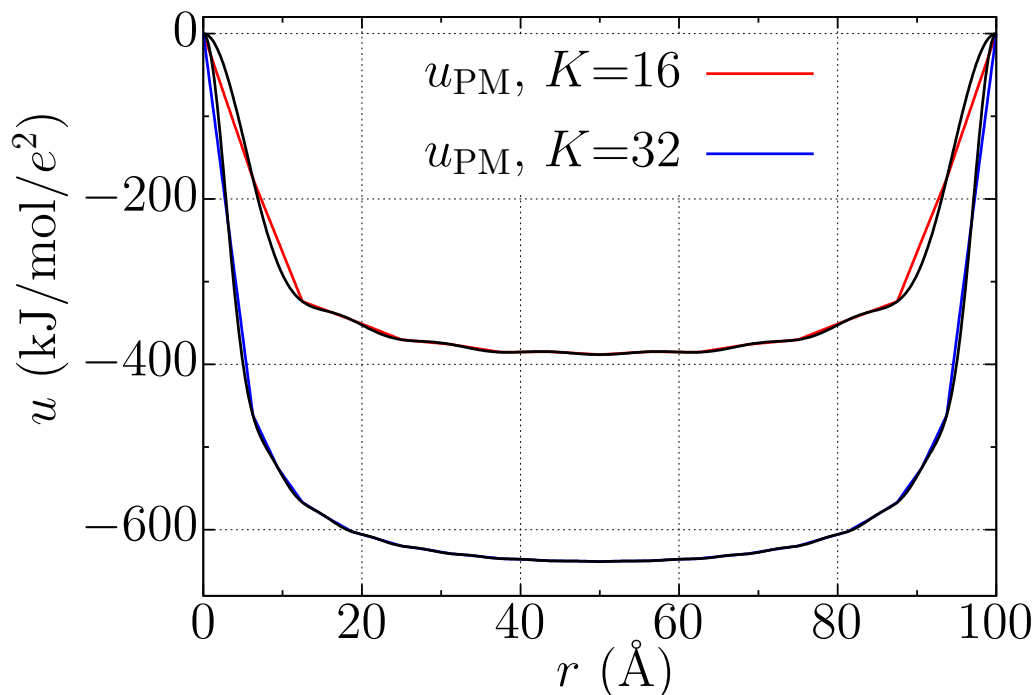


图 4.14 消除伪像误差的线性插值 PME 方法的成对相互作用

如图 4.14 所示, 消除伪像误差后, $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 函数曲线中的周期性抛物线振荡已完全消失, 且与精确解 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 高度吻合。二者仅在短程 $r < 20 \text{ \AA}$ 与近边界 $r > 80 \text{ \AA}$ 区域存在明显差异, 并且此差异不具备振荡特征。此外, $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 在首段区间 $[0, L/K]$ 内呈现出明显的线性特征, $K = 16$ 时尤为显著, 与光滑的精确解曲线不同, 导致了该区间内的偏差。

该线性特征可从理论上得到严格证明。当 $r \in [0, L/K]$ 时, 电荷 q_2 被离散至网格点 $(0, 0, 0)$ 与 $(0, 0, 1)$ 上, 对应的电荷量分别为 $(1 - rK/L)q_2$ 与 $(rK/L)q_2$ 。此时, 消除伪像后的能量表达式为:

$$\begin{aligned} E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}} &= (-1) \times \left(1 - r \frac{K}{L}\right) \cdot e^2 \cdot u_{\text{pair}}(0) \\ &= (-1) \times \left(r \frac{K}{L}\right) \cdot e^2 \cdot u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4-4-18)$$

其中 $\Delta \mathbf{r} = (0, 0, L/K)$ 。且 $u_{\text{pair}}(0) = 0$, 故上式简化为:

$$E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}} = (-1) \cdot \left(r \frac{K}{L}\right) \cdot e^2 \cdot u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r}) \quad (4-4-19)$$

由于 $u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r})$ 为常数, $E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}$ 是 r 的线性函数, 其斜率为 $-\frac{K}{L} \cdot u_{\text{pair}}(\Delta \mathbf{r})$ 。这从理论上解释了图中观察到的线性现象, 并说明网格更密 (K 更大) 时斜率绝对值更大, 与 $K = 32$ 时线性段斜率更大的观测结果一致。

高阶插值 SPME 中真正的电荷网格与伪像误差消除

前文构建的离散电荷伪像消除理论具有普适性，其核心在于识别并修正离散电荷伪像产生的非原有相互作用。然而，将该理论应用于高阶插值的 SPME 时，情况稍加复杂，关键在于精确界定产生伪像的“真实电荷网格”。所以我们设定插值阶数 $p = 4$ ，并在相同的双电荷体系中再次去消除伪像误差。

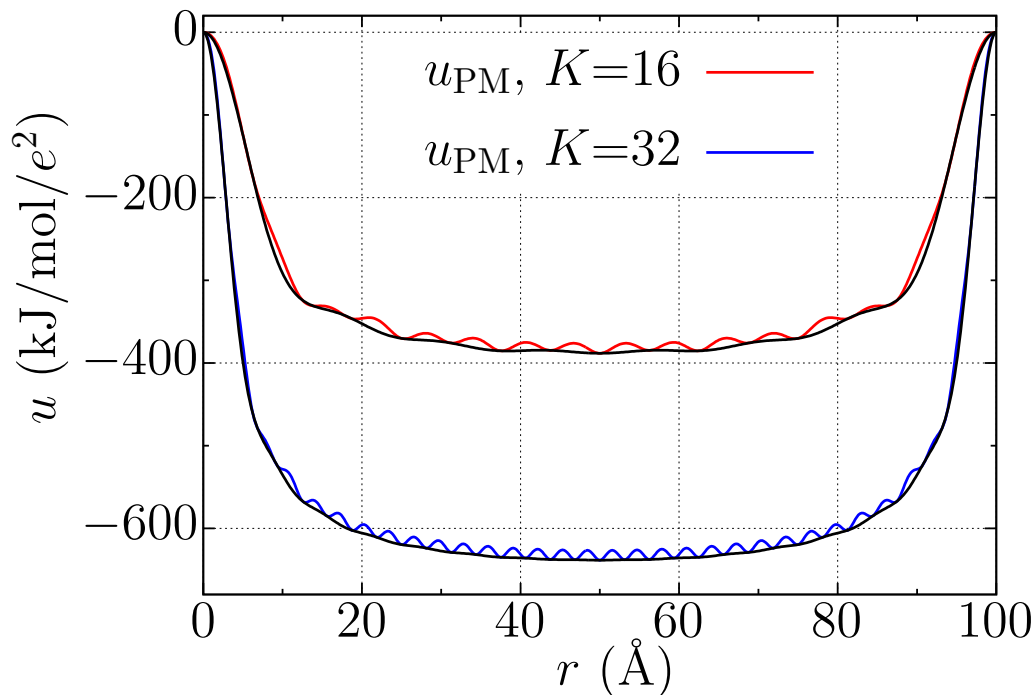


图 4.15 4 阶插值 SPME 方法的成对相互作用

如图 4.15 所示，在 4 阶插值的 SPME 方法中，成对相互作用 $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 依旧表现出与线性插值情形相似的振荡特征与等间隔重合现象。这说明我们在图 4.13 中的推论可以推广到 4 阶当中。与 $p = 2$ 相比，高阶插值的主要改进在于振荡幅度显著减小，但振荡周期保持不变。

依旧通过从 SPME 能量中减去由 non-neutral Ewald3D 方法计算的离散电荷伪像误差 $E_{\text{PM}}^{\text{artif}}$ 。与线性插值时操作上的不同是，在高阶插值的 SPME 中每个原始电荷被分配到 p^3 个网格点上。为实现精确修正，我们直接从 SPME 中输出每个原始电荷离散化后的电荷分布 $Q_i(m_1, m_2, m_3)$ ，并将其作为 non-neutral Ewald3D 的输入。

消除电荷 q_1 、 q_2 离散电荷伪像后的成对相互作用如图 4.16 所示。消除伪像误差后的 $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 函数曲线整体下移。且其振荡幅度虽未完全消失但显著减小。定量而言，在振荡周期 $(L/2 - L/K, L/2)$ 内，取 $r = L/2 - (L/K)/2$ 与 $r = L/2$ 两点函数值之差， $K = 16$ 时该差值由消除前的 $12.120 \text{ kJ/mol/e}^2$ 降至 $10.853 \text{ kJ/mol/e}^2$ 。

但是 4 阶 SPME 方法在消除离散电荷伪像误差后，其成对相互作用 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与精确解 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 存在者极大的偏离，且振荡未能彻底消除。在此我们分析其合理

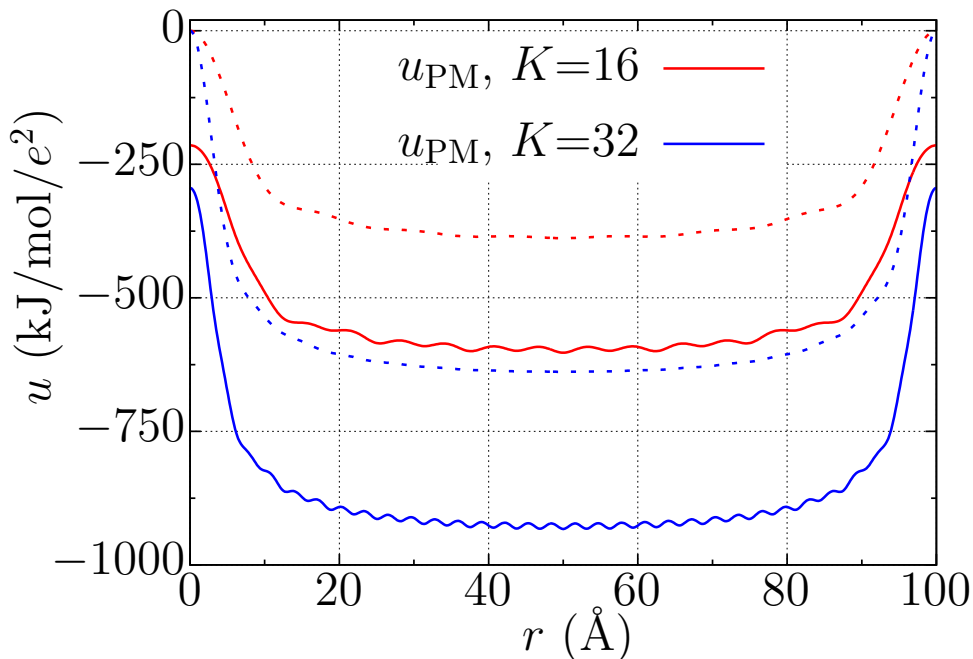


图 4.16 消除伪像误差的 4 阶插值 SPME 方法的成对相互作用

对应颜色的虚线为相同网格大小的精确曲线。

性。以图 4.15 中的 $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 为基准，减去每个原电荷其离散体系能量与 $q_1 q_2 = -e^2$ 的比值。首先，电荷 q_1 始终固定于网格点 $(0, 0, 0)$ ，其离散电荷间相互作用能 E_1^K 为一负常量。从原 $u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 中减去该项（即加上 $-E_1^K/e^2$ ），直接导致了函数曲线的整体下移。同理，电荷 q_2 的离散体系能量 E_2^K 为一随 r 变化的负值，消除该部分贡献后，振荡幅度随之减小。因此图 4.16 所呈现的整体下移与振荡减弱的变化在现有理论框架内是看似自洽的。

这似乎表明当前的离散电荷伪像分析与消除方法仅在线性插值中有效，而难以推广至高阶情形。然而回顾自 eq(4-4-1) 至 eq(4-4-11) 的理论推导过程，从未限定任何具体插值方法或阶数 p ，且线性插值下的数值结果已验证该理论的正确性。理论推导与数值结果之间出现明显矛盾。

为探究矛盾根源，我们将离散电荷伪像的分析具体地代入 SPME 的表达式 eq(4-2-30) 当中，其可变换为如下实空间形式：

$$E_{\text{SPME}}^K = \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \cdot \text{IFFT3D} \left[K_1 K_2 K_3 \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} B \right] (n_1 - m_1, n_2 - m_2, n_3 - m_3) \quad (4-4-20)$$

其中电荷网格 $Q(m_1, m_2, m_3) = q_1 W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) + q_2 W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})$ 。由此可得 SPME 方法中网格

点间的有效相互作用为:

$$\begin{aligned}
 u_{\text{SPME}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) &= \text{IFFT3D}[K_1 K_2 K_3 \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} B](m_1, m_2, m_3) \\
 &= \frac{1}{V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} B \cdot e^{i2\pi \left(\frac{m_1 n_1}{K_1} + \frac{m_2 n_2}{K_2} + \frac{m_3 n_3}{K_3} \right)} \quad (4-4-21)
 \end{aligned}$$

在之前的通用理论推导中 (自 eq(4-4-1) 至 eq(4-4-11)), 我们始终基于如下形式的相互作用:

$$u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) = \frac{1}{V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} e^{i2\pi \left(\frac{m_1 n_1}{K_1} + \frac{m_2 n_2}{K_2} + \frac{m_3 n_3}{K_3} \right)} \quad (4-4-22)$$

对比 eq(4-4-21) 与 eq(4-4-22) 可见二者并不一致, $u_{\text{SPME}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 中包含了 $B(n_1, n_2, n_3)$ 项。在离散电荷伪像误差的后续推导中, 我们使用的相互作用为 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$, 且最终误差的可计算表达式 eq(4-4-11) 中的 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 亦是此作用的成对形式。因此, SPME 方法中所使用的相互作用 $u_{\text{SPME}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 与误差消除理论所基于的相互作用 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ (及其成对形式) 之间根本不匹配。这才导致了我们在图 4.16 中基于原有理论对其误差消除的分析失去了基础。

将 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 替换为 $u_{\text{SPME}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 以重新推导 E^{artif} 虽然可行, 但却有两个问题, 其一, 将 E^{artif} 变换至可行计算形式时, 需为 u_{SPME} 重新构造其成对形式, 过程复杂; 其二, 也是根本性的, 原相互作用 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 与 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 在连续空间中即为 Ewald3D 的相互作用, 如果替换为 $u_{\text{SPME}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$, 则直接丧失了与 Ewald3D 方法作用上的统一, 使得伪像误差无法再通过 non-neutral Ewald3D 方法进行计算。因此, 根本解决办法是改造 SPME, 使其能量表达式 E_{SPME}^K 中的相互作用保持为 $u_{\text{non-pair}}$ 的形式。

$B(n_1, n_2, n_3)$ 是 SPME 方法中独有的量, 前述其被称为 Euler 指数样条。由于我们伪像误差的推导从未限定插值系数 $W_p(\mathbf{r}, \mathbf{m})$ 的具体形式, 所以可以将 $B(n_1, n_2, n_3)$ 并入到插值系数之中。

首先, 将 $B(n_1, n_2, n_3)$ 的表达式 eq(4-2-31) 分裂为共轭的两项:

$$\begin{aligned}
 B(n_1, n_2, n_3) &= [b_1(n_1)b_2(n_2)b_3(n_3)] \cdot [b_1(-n_1)b_2(-n_2)b_3(-n_3)] \\
 &= B'(n_1, n_2, n_3)B'(-n_1, -n_2, -n_3) \quad (4-4-23)
 \end{aligned}$$

代入 E_{SPME}^K 并整理:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{SPME}}^K &= \frac{1}{2} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{1}{V} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \cdot B'(n_1, n_2, n_3) \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \\
 &\quad \cdot B'(-n_1, -n_2, -n_3) \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \quad (4-4-24)
 \end{aligned}$$

将此式变换回实空间，得到与 PME 一般形式一致的能量表达式：

$$\begin{aligned}
 E_{\text{SPME}}^K = & \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} \text{IFFT3D}[K_1 K_2 K_3 \cdot B' \cdot \text{FFT3D}[Q]](m_1, m_2, m_3) \\
 & \cdot \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \text{IFFT3D}[K_1 K_2 K_3 \cdot B' \cdot \text{FFT3D}[Q]](n_1, n_2, n_3) \\
 & \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n}))
 \end{aligned} \tag{4-4-25}$$

其中，等效的电荷网格 Q_{SPME} 为：

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{SPME}}(m_1, m_2, m_3) = & \text{IFFT3D}[K_1 K_2 K_3 \cdot B' \cdot \text{FFT3D}[Q]](m_1, m_2, m_3) \\
 = & \text{IFFT3D}[K_1 K_2 K_3 \cdot B'] \star Q(m_1, m_2, m_3)
 \end{aligned} \tag{4-4-26}$$

此 $Q_{\text{SPME}}(m_1, m_2, m_3)$ 即为 SPME 方法在 $u_{\text{non-pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}})$ 相互作用下真正的电荷网格。与原始 SPME 文献的原形式 eq(4.7) 中仅由 B-splines 插值得到的电荷网格不同，此处的 Q_{SPME} 是原始电荷 Q 经由 B-splines 与 Euler 指数样条 B' 联合插值后的结果。至此，我们通过重新定义电荷网格，成功实现了 SPME 方法与一般性 PME 理论形式的统一。

前述能量重构不仅统一了数学形式，更对应了插值过程的不同物理图像。我们具体对比新旧两种电荷网格的差异。

表 4.5 一维情况下不同插值方法的插值系数（精度保留至小数点后第三位），格点坐标从 0 开始间隔 $100/32$ ，被离散点坐标为 x

| interpolation order | $x = 0$ | | $x = 0.1$ | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | B-splines | B + Euler | B-splines | B + Euler |
| $p = 2$ | 1 | 1 | 0.968 | 0.968 |
| | 0 | 0 | 0.032 | 0.032 |
| $p = 4$ | 0.167 | 1 | 0.151 | 0.007 |
| | 0.667 | 0 | 0.666 | -0.024 |
| | 0.167 | 0 | 0.183 | 0.998 |
| | 0 | 0 | 0 | 0.027 |
| $p = 6$ | 0.008 | 1 | 0.007 | 0.010 |
| | 0.217 | 0 | 0.204 | -0.028 |
| | 0.550 | 0 | 0.549 | 0.998 |
| | 0.217 | 0 | 0.230 | 0.030 |
| | 0.008 | 0 | 0.009 | -0.011 |
| | 0 | 0 | 0 | 0.005 |

如表 4.5 所示，分别使用基数 B-splines 与 Euler 指数样条联合的插值方法（B + Euler）与单独使用基数 B-splines 方法进行了一维插值。

首先，所有插值阶数下，两种方法的系数均满足归一化条件。当 $p = 2$ 时 Euler 指

数样条系数 $B(n_1, n_2, n_3) = 1$ ，二者均退化为线性插值，无差异。然而随着阶数升高，差异显著。当点电荷精确位于格点 ($x = 0$) 时，B-spline 将其权重分布于 p 个格点（且必有一格点系数为 0），而 B+Euler 插值则使其权重完全集中于所在格点（系数为 1），与线性插值行为一致。

比较可知，B+Euler 方法显然更为合理。其合理性在于当点电荷位于格点时，能保持离散图像与原图像一致，避免了 B-splines 固有的“过度平均化”问题。此行为与 1993 年 PME 所使用的 Lagrange 插值一致，符合“格点处不离散化”的最佳插值原则。Euler 指数样条的作用由此明晰，它有效抑制了 B-splines 的过度平均化倾向，使离散图像更贴近原物理图像。即便当点电荷偏离格点 ($x = 0.1$)，B+Euler 仍能保持高度局域性（系数达 0.998），而非广泛分散。

至此，我们不仅从数学上回答了 (4.2.3) 小节中关于 Euler 指数样条作用的疑问，更从物理上明确了基于“B+Euler”插值所定义的新电荷网格 Q_{SPME} 才是严格消除伪像误差的正确基础。

通过上述讨论，SPME 方法中任意电荷 q 的离散电荷需按下式进行变换，以得到其严格的数学表达：

$$qW'_p(\mathbf{r}, \mathbf{m}) = \text{IFFT3D}[K_1 K_2 K_3 \cdot B'] \star qW_p(\mathbf{r}, \mathbf{m}) \quad (4-4-27)$$

基于此真正的电荷网格，我们最终实现了对高阶 SPME 方法中离散电荷伪像误差的正确消除。

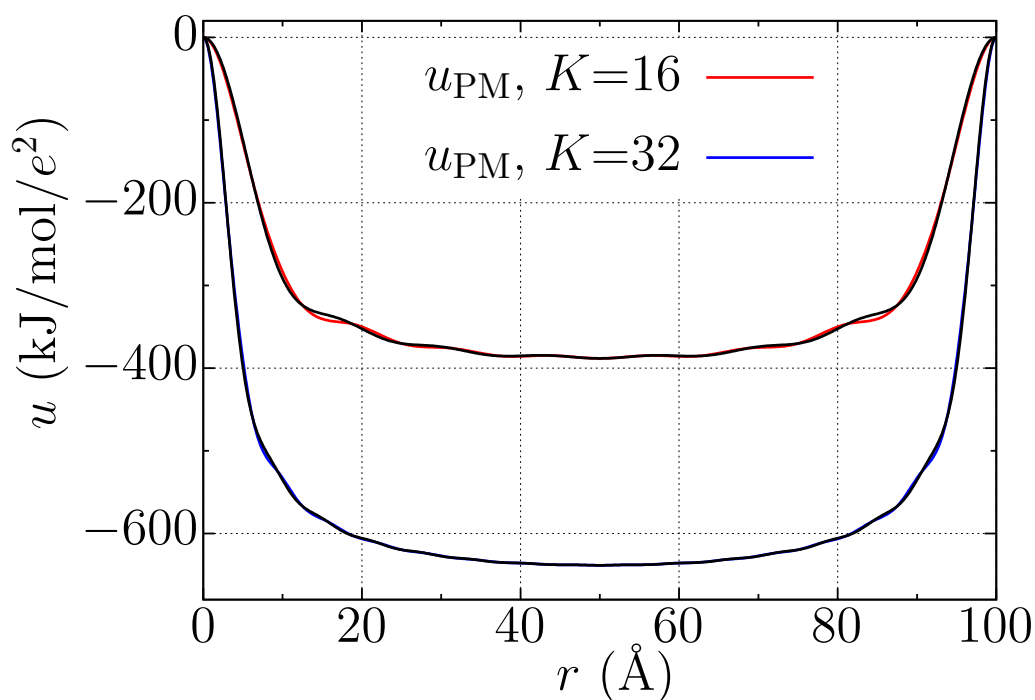


图 4.17 正确消除伪像误差的 4 阶插值 SPME 方法的成对相互作用

如图 4.17 所示, 4 阶 SPME 的成对相互作用 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的函数曲线中, 因 q_1 离散贡献引起的整体下移已不复存在, 同时由 q_2 离散电荷导致的等间隔振荡也被完全去除。与线性插值结果 (图 4.13) 相比, 高阶插值的优势得以显现, $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 在区间 $[0, L/K]$ 内呈现出光滑的曲线特征, 与精确解 $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 吻合更佳, 体现了高阶方法在保持函数光滑上的应有优势。

需要指出的是, 尽管在所示刻度下 $K = 32$ 的曲线已与精确解高度重合, 二者仍存在细微的系统差异。例如在 $r = 1 \text{ \AA}$ 处, $u_{\text{exact}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 仍比 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 高出 3.672 kJ/mol/e^2 。此残余误差揭示了在近程区域内, 基于网格的 PME 方法与连续 Ewald 解之间存在的固有差异。

至此, 我们已系统建立了离散电荷伪像的严格消除理论, 并从线性插值到高阶 SPME 验证了其普适性。

4.4.2 已有误差消除方法的分析与纠正

离散电荷伪像误差的研究由来已久。在 2009 年 D. S. Cerutti 就已经讨论过伪像误差对模拟的直接影响^[181], 作者通过数值计算展示了单个点电荷 q 在网格空间中的受力并不恒为 0, 而是随其坐标周期性振荡, 因此他将此力定义为“伪自力”。此振荡现象可以用傅里叶正弦级数很好地描述:

$$F_{\beta}^{\text{artif}} = \sum_{n=0}^{\infty} c_{\beta}^{(n)} q^2 \sin(n2\pi s_{\beta}) \quad (4-4-28)$$

其中 $\beta = x, y, z$, s_{β} 为约化坐标, 展开系数 $c_{\beta}^{(n)}$ 被认为与插值方法及实空间截断相关。作者通过数据拟合确定了前两项系数 $c_{\beta}^{(1)}$ 与 $c_{\beta}^{(2)}$, 并展示了伪自力的实际计算值大体分布在该拟合曲线上下 (见原文 Figure 3.)。

然而, D. S. Cerutti 的工作本质上是对现象的拟合, 其价值在于首次为伪像误差提供了详尽的数值证据与一个可用的经验函数, 但并未从粒子网格方法的数学基础出发推导伪自力的解析形式。正因如此, 后续研究者在分析该误差时, 往往倾向于使自己的结果契合该经验函数。

在 2011 年, V. Ballenegger 试图解析分析离散电荷伪像误差^[182], 其继承他人的公式因此完整的推导过程由三篇文章呈现。

H. A. Stern、A. Neelov 和 V. Ballenegger 的完整推导过程整合

首先从第一篇文章 [H. A. Stern et al., 2008] 中的 eq(A5) 开始^[183]:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\nabla_{\mathbf{r}_1} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}_{\text{grid}}} q_1 W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}}) \sum_{\mathbf{r}'_{\text{grid}}} q_2 W(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_{\text{grid}}) \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{r}_{\text{grid}} - \mathbf{r}'_{\text{grid}})} \quad (4-4-29)$$

其中, $\hat{G}(\mathbf{k}_n) = 4\pi e^{-k_n^2/(4\alpha^2)}/k_n^2$ 。该式代表网格空间中两个离散电荷间的相互作用力。分别对变量 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 进行傅里叶变换:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = & -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}_{\text{grid}}} q_1 \left[\int \nabla_{\mathbf{r}_1} W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}}) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \right] \\ & \cdot \sum_{\mathbf{r}'_{\text{grid}}} q_2 \left[\int W(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{\text{grid}}) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2 \right] \cdot \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{r}_{\text{grid}} - \mathbf{r}'_{\text{grid}})} \end{aligned} \quad (4-4-30)$$

其中, 梯度项的傅里叶变换为:

$$\begin{aligned} \int \nabla_{\mathbf{r}_1} W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}}) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 &= \int \left[\frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{W}(\mathbf{k})(i\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}})} d\mathbf{k} \right] e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{W}(\mathbf{k})(i\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\text{grid}}} \left[\int e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \right] d\mathbf{k} \\ &= (i\mathbf{k}_1) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_{\text{grid}}} \hat{W}(\mathbf{k}_1) \end{aligned} \quad (4-4-31)$$

因此:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= -\frac{1}{V} (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{r}_{\text{grid}}} q_1 \hat{W}(\mathbf{k}_1) e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_{\text{grid}}} \sum_{\mathbf{r}'_{\text{grid}}} q_2 \hat{W}(\mathbf{k}_2) e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'_{\text{grid}}} \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{r}_{\text{grid}} - \mathbf{r}'_{\text{grid}})} \\ &= -\frac{1}{V} (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) q_1 \hat{W}(\mathbf{k}_1) q_2 \hat{W}(\mathbf{k}_2) \sum_{\mathbf{r}_{\text{grid}}} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{r}_{\text{grid}}} \sum_{\mathbf{r}'_{\text{grid}}} e^{-i(\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{r}'_{\text{grid}}} \end{aligned} \quad (4-4-32)$$

H. A. Stern 在此引入了等式:

$$\sum_{\mathbf{r}_{\text{grid}}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{r}_{\text{grid}}} = V \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_n + \mathbf{a}\mathbf{K}} \quad (4-4-33)$$

$\mathbf{a}(a_1, a_2, a_3)$ 各分量均为整数, $\mathbf{K} = (K_1, K_2, K_3)$ 为各维度上的网格点数。倒空间基矢定义为 $\mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}} = 2\pi(a_1 \frac{K_1}{L_x}, a_2 \frac{K_2}{L_y}, a_3 \frac{K_3}{L_z})$, 而第一布里渊区内的波矢为 $\mathbf{k}_n = 2\pi(\frac{n_1}{L_x}, \frac{n_2}{L_y}, \frac{n_3}{L_z})$ 。原文中右式下标为 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_{n+\mathbf{M}}$ 与此处定义一致, 因 \mathbf{M} 即为各维度网格数目的整数倍。式中 $\delta_{\mathbf{k}}$ 为克罗内克函数:

$$\delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 1 & \mathbf{k} = 0 \\ 0 & \mathbf{k} \neq 0 \end{cases} \quad (4-4-34)$$

注意 $\delta_{\mathbf{k}} = \delta_{-\mathbf{k}}$, 引入等式后即为原文中的 eq(A6):

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -V (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) q_1 \hat{W}(\mathbf{k}_1) q_2 \hat{W}(\mathbf{k}_2) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_n + \mathbf{a}\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_n + \mathbf{b}\mathbf{K}} \quad (4-4-35)$$

第二篇文章 [A. Neelov et al., 2010] 中直接引入了上式^{neelov2010}，并做以下变换：

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}} &= \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{G}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}) \\ &= \hat{G}(\mathbf{k}_1^G) \end{aligned} \quad (4-4-36)$$

此时 $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ 变为：

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -V(i\mathbf{k}_1) \hat{G}(\mathbf{k}_1^G) q_1 \hat{W}(\mathbf{k}_1) q_2 \hat{W}(\mathbf{k}_2) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}}} \quad (4-4-37)$$

然而，eq(4-4-36) 中第二行的等式变换在数学上是不成立的，该步骤对应于原文中式 (A13) 到 (A14) 的推导。A. Neelov 的意图是将波矢 \mathbf{k}_1 通过倒空间基矢 $\mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}$ 的整周期平移至第一布里渊区内，即满足 $\mathbf{k}_{-\mathbf{K}/2} \leq \mathbf{k}_1^G < \mathbf{k}_{\mathbf{K}/2}$ 。问题在于，即便 $\hat{G}(\mathbf{k})$ 是周期为 $\mathbf{k}_{\mathbf{K}}$ 的周期函数，其在所有倒空间平移点上的延拓和 $\sum_{\mathbf{a}} \hat{G}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}})$ 也绝不等于该函数在某一特定平移点 \mathbf{k}_1^G 的值。一个简单的反例，对于周期函数 $\sin(x)$ ，其延拓和 $\sum_a \sin(x + a \cdot 2\pi) \neq \sin(x)$ 。因此，这一简化处理缺乏数学依据。所以，我们仅将 eq(4-4-36) 第一行等式代入：

$$\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -V(i\mathbf{k}_1) q_1 \hat{W}(\mathbf{k}_1) q_2 \hat{W}(\mathbf{k}_2) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{G}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}}} \quad (4-4-38)$$

第三篇文章 [V. Ballenegger, 2011] 中作者首先依据泊松求和公式建立了 $\mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与 $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ 二者联系^[182]：

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)} \quad (4-4-39)$$

代入 $\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ ，并令 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ ， $q = q_1 = q_2$ ：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{parti-self}(\mathbf{r}) &= \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{G}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}) \hat{W}(\mathbf{k}_1) \hat{W}(\mathbf{k}_2) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}}} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} \\ &= -\frac{1}{V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_1} (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{G}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}) \hat{W}(\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \hat{W}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}}) e^{-i\mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}} \cdot \mathbf{r}} \\ &= -\frac{1}{V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_1} \mathbf{k}_1 \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{G}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{\mathbf{a}\mathbf{K}}) \hat{W}(\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \hat{W}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}}) \sin(\mathbf{k}_{\mathbf{b}\mathbf{K}} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4-4-40)$$

其中最后一个等号因 $\hat{G}(\mathbf{k}_1)$ 与 $\hat{W}(\mathbf{k}_1)$ 为偶函数而成立。该式已然符合 D. S. Cerutti 提出

的傅里叶正弦级数形式:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^{arti-self}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} c^{(\mathbf{b})} q^2 \sin(2\pi(b_1 s_1 + b_2 s_2 + b_3 s_3)) \\ c^{(\mathbf{b})} &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} \mathbf{k}_1 \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{G}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{W}(\mathbf{k}_1) \hat{W}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}})\end{aligned}\quad (4-4-41)$$

V. Ballenegger 将 \mathbf{k}_1 分解为第一布里渊区的波矢加任意周期 $\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}$, 系数变为

$$c^{(\mathbf{b})} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_n \in \text{BZ}} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} (\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \quad (4-4-42)$$

最后如原文中论证奇偶性, 将 \mathbf{k}_n 部分消除:

$$c^{(\mathbf{b})} = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_n \in \text{BZ}} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} (\mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{U}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{U}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \quad (4-4-43)$$

上式便与原文中的 eq(A.7) 一致的。而后由:

$$\sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} c^{(\mathbf{b})} \sin(\mathbf{k}_{\mathbf{bK}} \cdot \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} c^{(-\mathbf{b})} \sin(\mathbf{k}_{-\mathbf{bK}} \cdot \mathbf{r}) \quad (4-4-44)$$

可得 $c^{(\mathbf{b})} = -c^{(-\mathbf{b})}$, 注意有 $\mathbf{k}_{-\mathbf{bK}} = -\mathbf{k}_{\mathbf{bK}}$ 。进一步地:

$$\begin{aligned}c^{(\mathbf{b})} &= \frac{c^{(\mathbf{b})} - c^{(-\mathbf{b})}}{2} \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_n \in \text{BZ}} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \frac{1}{2} \left[\sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} (\mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\mathbf{a}' \in \mathbb{Z}^3} (\mathbf{k}_{\mathbf{a'K}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{a'K}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{a'K}} - \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \right]\end{aligned}\quad (4-4-45)$$

$\mathbf{a}, \mathbf{a}' \in \mathbb{Z}^3$, \mathbf{b} 也为整数倍向量, 因此令 $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$ 使其一一对应, 则上式变为:

$$c^{(\mathbf{b})} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_n \in \text{BZ}} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \mathbf{k}_{\mathbf{bK}} \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \hat{U}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \quad (4-4-46)$$

此式便与原文中的 eq(A.8) 以及正文中的 eq(9) 一致。这时伪自力的完整表达式为:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^{self}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \mathbf{k}_{\mathbf{bK}} \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \sin(\mathbf{k}_{\mathbf{bK}} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} (i\mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) e^{-i\mathbf{k}_{\mathbf{bK}} \cdot \mathbf{r}}\end{aligned}\quad (4-4-47)$$

由上式第二行以及关系式 $-\nabla E(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r})$ 得到原文中伪自能 E_{MS} 的表达式:

$$\mathbf{E}_{\text{MS}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3} \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}}) \sum_{\mathbf{b} \in \mathbb{Z}^3} \hat{W}(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_{\mathbf{aK}} + \mathbf{k}_{\mathbf{bK}}) e^{-i\mathbf{k}_{\mathbf{bK}} \cdot \mathbf{r}} \quad (4-4-48)$$

这便是 V. Ballenegger 得到的伪自能的最终表达式，对应其文中的 eq(11) + eq(12)（此处没应用 $e^{-i\mathbf{k}_{bK}\cdot\mathbf{r}}$ 关于 \mathbf{k}_{bK} 的奇偶性，并且原文中遗失了一个负号）。

错误与分析

最终的 E_{MS} 表达式 eq(4-4-48) 存在两方面问题：

第一，该表达式对体系的周期性做了重复处理。 $\hat{G}(\mathbf{k}_n)$ 本身就已经是电荷间的总相互作用 $\sum_{\mathbf{a}} \text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|)/|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|$ 的傅里叶变换了，完整地包含了体系的全部周期性。然而，表达式中又对电荷网格部分引入了整周期 \mathbf{k}_{aK} 的延拓求和 $\sum_{\mathbf{a} \in \mathbb{Z}^3}$ ，这样重复不对且无法具体计算（尤对整数 \mathbf{a} 求和无穷，而电荷网格又不是一个随 \mathbf{k}_{aK} 衰减的量，故 V. Ballenegger 在 coding 时候应该避开了此错误）。

第二，表达式中所保留的相位因子 $e^{-i\mathbf{k}_{bK}\cdot\mathbf{r}}$ 多余。 \mathbf{k}_{bK} 是整个倒空间的基矢，哪怕替换为波矢 \mathbf{k}_n 也不应当存在，其在电荷网格进行傅里叶变换时候已经使用消失。

重新审视整个推导过程。首先，H. A. Stern 用于描述双电荷体系的初始公式 eq(4-4-29) 在物理上就是不正确的。该表达式仅描述了电荷 q_1 与 q_2 通过网格介导的相互作用，却忽略了每个离散电荷 $q_1 W(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}})$ 、 $q_2 W(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{\text{grid}})$ 与自身的相互作用。尽管后续通过令 q_1 、 q_2 代表同一电荷来研究单电荷自相互作用，绕过了双电荷图像的物理错误，但这导致了单电荷自能表达式缺少必要的 1/2 系数。

其次，推导中引入的等式 eq(4-4-33) 存在明显错误。从量纲分析即可判断：等式左边为纯数，而右边具有体积 V 的量纲，两者不可能相等。他混淆了连续与离散傅里叶变换的数学形式。正确的变换关系应为：

$$\frac{1}{K_1 K_2 K_3} \sum_{\mathbf{r}_{\text{grid}}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}_{\text{grid}}} = \delta_{\mathbf{k}_n} \quad (4-4-49)$$

正是这个初始错误的等式，不合理地引入了后续所有的 \mathbf{k}_{aK} 周期延拓和，从而导致了整个推导方向的偏离。

应用上述正确表达式重新推导，原式 eq(4-4-32) 变为：

$$\hat{F}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = -\frac{1}{V} (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) q_1 \hat{W}(\mathbf{k}_1) q_2 \hat{W}(\mathbf{k}_2) (K_1 K_2 K_3)^2 \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_n} \quad (4-4-50)$$

V. Ballenegger 在 eq(4-4-39) 犯了同样错误，将 $\mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 正确展开：

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(K_1 K_2 K_3)^2} \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \hat{F}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)} \quad (4-4-51)$$

结合以上两式，并补全单电荷体系能量系数 1/2，伪自力为：

$$\mathbf{F}^{self}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} (i\mathbf{k}_1) \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \hat{W}(\mathbf{k}_1) \hat{W}(\mathbf{k}_2) \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_n} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} \quad (4-4-52)$$

因此伪自能为:

$$\begin{aligned} E_{\text{MS}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \hat{W}(\mathbf{k}_1) \hat{W}(\mathbf{k}_2) \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_n} \delta_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_n} e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{2V} q^2 \sum_{\mathbf{k}_n} \hat{G}(\mathbf{k}_n) \hat{W}(\mathbf{k}_n) \hat{W}(-\mathbf{k}_n) \end{aligned} \quad (4-4-53)$$

注意有 $q\hat{W}(\mathbf{k}_n) = \text{FFT3D}[qW](n_1, n_2, n_3)$, 使用 Q 来表示该电荷网格 qW , 并还原各符号本身含义, 上式即为:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{MS}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k_n^2} e^{-\frac{k_n^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \\ &\quad \cdot \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \end{aligned} \quad (4-4-54)$$

这实际上是经典 PME 方法所计算的单点电荷体系 (q, \mathbf{r}) 能量。

综上, V. Ballenegger 实际上是去做了一个高度迂回的推导, 来得到本应直接对应于经典 PME 方法计算的单个点电荷体系 (q, \mathbf{r}) 的能量 \mathbf{E}_{MS} 。其变换的目的似乎是为了去契合 D. S. Cerutti 数值观测的傅里叶级数形式, 但这样的迂回证明使得推导过程中引入了一些数学瑕疵, 尽管 V. Ballenegger 在文中声称 \mathbf{E}_{MS} 即为“网格计算的单个粒子自能”, 但数学瑕疵使得其表达式 eq(4-4-48) 与经典 PME 公式并不等价。

传统-成对形式 Ewald3D 方法比较

在纠正其错误、回归经典 PME 能量表达后的校正方法依旧有误。可以发现 eq(4-4-54) 与我们独立推导的离散电荷伪像误差 eq(4-4-11) 之间的区别在于使用传统 Ewald3D 还是 non-neutral Ewald3D (即成对形式) 去计算非电中性体系。其中, 经典 PME 计算单个点电荷体系等效于传统 Ewald3D 去计算该单个电荷对应的离散电荷伪像体系。因此, 对这两种伪像误差消除的比较, 就是在比较两种 Ewald 方法。

表 4.6 两种 Ewald3D 方法计算离散电荷体系的倒空间静电能

| system (q_a, q_b) | $K \times K \times K$ | $E^K(\text{kJ/mol})$ | |
|------------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|
| | | Ewald3D | non-neutral Ewald3D |
| $(+\frac{q_2}{2}, +\frac{q_2}{2})$ | $16 \times 16 \times 16$ | 149.168 | -43.8022 |
| | $32 \times 32 \times 32$ | 261.351 | -57.2095 |
| $(-\frac{q_2}{2}, -\frac{q_2}{2})$ | $16 \times 16 \times 16$ | 149.168 | -43.8022 |
| | $32 \times 32 \times 32$ | 261.351 | -57.2095 |
| $(+\frac{q_2}{2}, -\frac{q_2}{2})$ | $16 \times 16 \times 16$ | 43.8022 | 43.8022 |
| | $32 \times 32 \times 32$ | 57.2095 | 57.2095 |

参数: $L = 100 \text{ \AA}$ 立方盒子, $\alpha = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, $q_2 = |e|$, $\mathbf{r}_{ab}(0, 0, 100/K) \text{ \AA}$ 。

表4.6 的数据表明，二者在处理非电中性体系时能量结果不同，其差值正是由传统 Ewald3D 在非电中性时比之 non-neutral (eq(2-3-11)) 需引入的校正项：

$$-\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i^N q_i^2 \right) \quad (4-4-55)$$

尽管该项与电荷位置无关，不影响“伪像自力”，但其本身依赖于 Ewald 参数 α ，缺失此项导致倒空间和实空间加和后的总能量仍与 α 相关，使得不同体系、甚至同一体系在不同模拟设置下的能量结果无法进行有意义的比较，这会直接影响自由能等一众热力学性质的计算。

表 4.7 双电荷体系消除离散电荷伪像前后的倒空间静电能

| exact E^K | E_{PM}^K | $E_{\text{PM}}^K - \sum_{i=1}^2 E_{\text{MS}}(\mathbf{r}_i)$ | $E_{\text{PM}}^{\text{non-arti}}$ |
|--|-------------------|--|-----------------------------------|
| 694.0419 kJ/mol | 606.0277 kJ/mol | -504.2999 kJ/mol | 694.0267 kJ/mol |
| 参数同表 4.6, $q_1 = + e $, $\mathbf{r}_1(1\text{\AA}, 1\text{\AA}, 1\text{\AA})$, $q_2 = - e $, $\mathbf{r}_2(10\text{\AA}, 10\text{\AA}, 10\text{\AA})$, 4 阶插值 SPME, $32 \times 32 \times 32$ 网格 | | | |

表 4.7 的结果印证了这一点。传统 Ewald3D (或经典 PME) 消除的 $E_{\text{PM}}^K - \sum E_{\text{MS}}$ 因受 α 影响，导致误差消除后的能量严重失真，甚至劣于未消除前。所以，唯有基于 non-neutral Ewald3D 方法的消除 ($E_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}$)，才能得到与 α 无关、正确的能量结果。

4.4.3 基于非电中性 PME 的伪像误差消除

以上对伪像误差的消除仅关注于其严格性，而未关注计算效率。该方法借助 non-neutral Ewald3D 方法，这不仅在大型体系模拟中难以实现，而且还额外地依赖独立的 Ewald3D 方法。为使误差消除能够也在粒子网格方法进行，我们需将伪像误差本身也使用 PME 计算，这便是非电中性的 PME 方法。

离散电荷伪像误差 $E_{\text{PM}}^{\text{artif}}$ 的计算流程与粒子网格方法相同：第一步，将体系内所有点电荷单独插值为电荷网格 $q_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{m})$ ；第二步，计算每个单点电荷网格的倒空间能 E_i^K 并加和。在第一步电荷插值时，单点电荷的离散需与原体系采用完全相同的插值方法，故此步与 PME 完全相同。在第二步能量计算中，原多电荷体系通常为电中性，可直接使用经典 PME 方法，而单电荷网格体系为非电中性，需借助 non-neutral Ewald3D 程序，导致计算流程不一致。

可将 non-neutral Ewald3D 方法改造为粒子网格形式:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{PM}}^K &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} Q(n_1, n_2, n_3) \\
 &\quad \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q(m_1, m_2, m_3) \cdot [Q \star u_{\text{pair}}](m_1, m_2, m_3)
 \end{aligned} \tag{4-4-56}$$

应用离散傅里叶变换的两个等式关系:

$$\begin{aligned}
 E^K &= \frac{1}{2} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \\
 &\quad \cdot \text{FFT3D}\left[\frac{1}{K_1 K_2 K_3} u_{\text{pair}}\right](n_1, n_2, n_3)
 \end{aligned} \tag{4-4-57}$$

该式便是非电中性体系的粒子网格方法 (non-neutral Particle Mesh Ewald, non-neutral PME)

使用 non-neutral PME 方法有以下几个优点:

第一, 方法统一, 程序改动极小。non-neutral PME 方法对电荷网格的电中性无特定要求, 因此可直接将每一个单个电荷代入 eq(4-4-57) 计算, 从而实现单点电荷体系与原体系使用同一套插值方案、同一计算参数。将 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}))$ 代入后, 其能量表达式为:

$$\begin{aligned}
 E^K &= \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \\
 &\quad - \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i q_i \right)^2
 \end{aligned} \tag{4-4-58}$$

该表达式与传统 PME 方法相比, 仅在原有项的基础上减去一项“倒空间作用网格之和与总电荷平方的乘积”。在程序实现中, 仅需额外进行一步数组求和与一次减法运算, 代码修改极为简便。

第二, 可并入对 PME 截断误差的消除。将原倒空间相互作用网格 $4\pi e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}/k^2$ 替换为 (4.3.2) 小节构造的无截断误差对势网格 $\Theta(n_1, n_2, n_3)$:

$$\begin{aligned}
 E^K &= \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \Theta(n_1, n_2, n_3) \text{FFT3D}[Q](-n_1, -n_2, -n_3) \cdot \text{FFT3D}[Q](n_1, n_2, n_3) \\
 &\quad - \frac{1}{2V} \sum_{n_1=0}^{K_1-1} \sum_{n_2=0}^{K_2-1} \sum_{n_3=0}^{K_3-1} \Theta(n_1, n_2, n_3) \left(\sum_i q_i \right)^2
 \end{aligned} \tag{4-4-59}$$

此时就是无截断误差的 non-neutral PME 方法。

第三,在保证严格性的前提下,计算效率显著提升。伪像误差源于“真图像”(原单个点电荷体系)与“伪图像”(该点电荷经插值后的离散电荷体系)之间的差异。在能量计算上,三者严格等价: non-neutral Ewald3D 计算伪图像 = non-neutral PME 计算真图像 = non-neutral PME 计算伪图像。其中,第二个等式成立是因为 PME 中的插值方法对已精确位于网格点上的电荷(“伪图像”必然满足此条件)进行插值时系数为 1,等效不插值。non-neutral PME 方法将分开的离散插值 +non-neutral Ewald3D 合并到了一起。因此,该方法在严格保持伪像误差消除能力的同时,基于 FFT 实现了更高的伪像消除计算效率。

第四,可同步严格消除“伪像自力” $\mathbf{F}_i^{\text{artif}}$ 。必须通过 PME 程序计算原始单点电荷(“真图像”)来获得。这是因为 $\mathbf{F}_i^{\text{artif}}$ 源于 PME 从电荷分配到力插值加回的完整流程。无论是 non-neutral Ewald3D 还是 PME,在计算离散的“伪图像”时,都仅输出网格点间的相互作用力,没有将离散电荷的力整合回原单个点电荷的受力,故无法得到正确的 $\mathbf{F}_i^{\text{artif}}$ 。其次,为确保消除彻底,计算原体系 PME 受力 \mathbf{F}_i^K 与 $\mathbf{F}_i^{\text{artif}}$ 时须采用相同的 PME 求力方案(如“(i \mathbf{k})”、“解析微分”或“有限差分”)。因此,只有通过 non-neutral PME 直接计算原单个点电荷,才能严格消除力的离散电荷伪像:

$$\mathbf{F}_i^{\text{non-artif}} = \mathbf{F}_i^K - \mathbf{F}_i^{\text{artif}} \quad (4-4-60)$$

综上,在粒子网格方法框架下严格消除能量与力离散电荷伪像误差是合理且自洽的做法。

4.4.4 无截断-伪像误差的 PME 方法

哪怕是 will non-neutral PME 应用于实际分子模拟时消除伪像误差,依旧会面临高昂的计算成本。对于一 N 个带电粒子的体系,在采样过程中,计算原体系的倒空间能量 E_{PM}^K 需执行 N 次计算量为 p^3 的电荷插值以及两次计算量为 $N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}}$ 的 FFT 变换。然而每一步计算伪像误差 E_i^K 时,需对 N 个电荷逐一重复上述过程,这将导致总计算复杂度增加为 $\mathcal{O}(N \cdot N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}})$ 。

不过 E_i^K 是可以预先计算的。当体系和 PME 参数确定后, E_i^K 的值完全由每个电荷的电荷量 q_i 和坐标 \mathbf{r}_i 决定。其中,电荷量的影响是简单的标度关系,可通过预计算单位电荷能量 E_e^K ,再乘以 $(q_i/e)^2$ 得到。而 $E_e^K(\mathbf{r}_i)$ 与任意坐标 \mathbf{r}_i 的关系为:

$$E_e^K = \frac{1}{2}e^2 \cdot \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m}) W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{n}) \square \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) \quad (4-4-61)$$

根据 (4.2.1) 小节的插值细节:

$$W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m}) = W_{p,K}(\frac{x_i}{L}K, m_1)W_{p,K}(\frac{y_i}{L}K, m_2)W_{p,K}(\frac{z_i}{L}K, m_3) \quad (4-4-62)$$

$$W_{p,K}(\frac{x_i}{L}K, m_1) = C_{p,K}(\frac{x_i}{L}K - m_1 + zK), \quad z \in \mathbb{Z} \quad (4-4-63)$$

当点电荷在实空间中平移网格间距 (L/K) 的整数倍时, 其在电荷网格上的分配系数不变 (被分配的网格点变了):

$$W_p(\mathbf{r}_i + \mathbf{z}\frac{L}{K}, \mathbf{m}) = W_p(\mathbf{r}_i, \mathbf{m} - \mathbf{z}), \quad \mathbf{z} \in \mathbb{Z}^3 \quad (4-4-64)$$

所以 E_e^K 也具有与此完全相同的平移不变性。只需计算一个边长为 L/K 的小网格空间内任意位置的 E_e^K 值, 便可包含整个模拟盒子。盒子内任意位置 \mathbf{r}_i 的能量便可通过下式映射回该小网格空间内:

$$E_i^K(\mathbf{r}_i) = \frac{q_i^2}{e^2} E_e^K(\mathbf{r}_i - \mathbf{z}\frac{L}{K}) \quad (4-4-65)$$

其中 $\mathbf{z} = \lfloor \mathbf{r}_i / (L/K) \rfloor$, 用于将坐标归算至该小网格空间。

基于上述周期性, 我们便可构建高效的预计算方案。将这个小网格空间划分为 $H \times H \times H$ 的更小网格, 只计算有限个 $E_e^K(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}'))$ 的值, $\mathbf{m}' \in [0, H)^3$ 。模拟过程中, $E_e^K(\mathbf{r})$ 便可近似为:

$$E_e^K(\mathbf{r}) \approx E_e^K(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}')) \quad (4-4-66)$$

其中索引 \mathbf{m}' 是使得 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}')|$ 最小的值。当然这只是最粗糙的一种近似方法, 也可以改用多个更小网格点上的值拟合。该方案将采样过程中伪像误差消除的计算复杂度降至 $\mathcal{O}(N)$, 常数因子仅为 1。

综上, 通过预计算单位电荷能量表, 在采样时仅增加常数因子 1 的 $\mathcal{O}(N)$ 操作便可消除伪像误差。我们将此方法命名为无截断-离散电荷伪像误差 PME 方法 (Non-Truncation-Discrete Charge Artifact error Particle Mesh Ewald, non-artif PME)。

图 4.18 展示了纯粹的离散电荷伪像对 RDF 的影响。 $K = 32$ 时的伪像误差影响小于 $K = 16$, 这与网格加密后离散伪像误差减弱的理论预期相符。此前在图 4.13 中的相反趋势是因还未消除截断误差。

4.5 相互作用的拟合误差

在上一节中, 我们通过无离散电荷伪像的粒子网格能量定义了其对应的成对相互作用 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, 其具体形式由 eq(4-4-17) 给出:

$$u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{m}} W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m}) \sum_{\mathbf{n}} W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n}) \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})) \quad (4-5-1)$$

该表达式在物理图像上带来一个重要的转变, 相互作用的作用主体从离散化的网

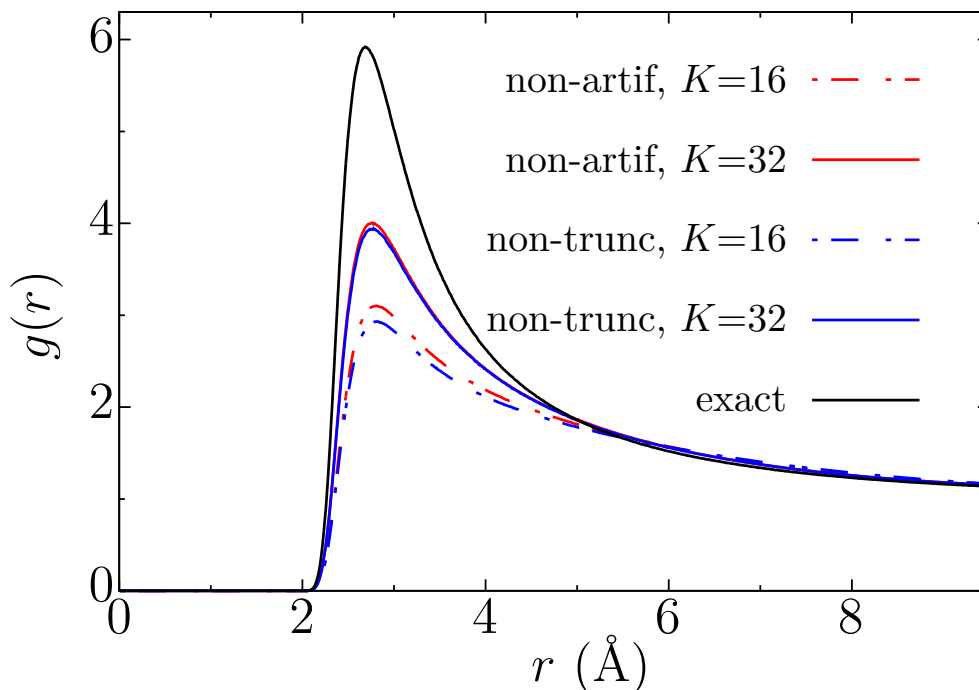


图 4.18 线性插值下无截断-伪像误差 PME 与无截断误差 PME 计算的 RDF

体系与参数同图 4.8, 更小网格设置 $K = 16$ 时 $H = 40$,
 $K = 32$ 时 $H = 20$, 更小网格间距均为 0.16525 \AA 。

格电荷 $qW_p(\mathbf{r}, \mathbf{m})$ 回归至处于真实位置的原电荷 q 。然而, 相互作用的形式却被重构了, 它以离散网格点上的精确相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m}) - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n}))$ 为样条基, 以插值权重 $W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m})W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n})$ 为拟合系数, 重新构建了一个连续的相互作用势。因此, 尽管相互作用的电荷与 Ewald3D 方法一致, 但其具体形式已然不同。

图 4.19 清晰地展示了这两种相互作用的差异。图中为 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与精确相互作用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 的差值。需要强调的是, 计算中所用的 non-artif PME 方法已完全消除了截断误差, 且 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 也已完全收敛。故图中最高达 $79.317 \text{ kJ/mol/e}^2$ 的显著差异, 其唯一来源便是利用 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 在离散网格点上值去拟合连续相互作用 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的这一过程。因此, 我们将此差异定义为相互作用的拟合误差。

在严格消除了截断误差与离散电荷伪像与截断误差后, 我们终于揭示并确认了粒子网格算法中一个更为本质的近似来源——相互作用拟合误差。此前, 该误差因与前述两者紧密耦合而难以辨识, 三者均随网格加密而减小, 且伪像与拟合误差更共同受插值方法与阶数影响。正是在对其它误差严格消除的基础上, 我们才可以将这一深藏于粒子网格内的固有系统误差清晰地分离出来。

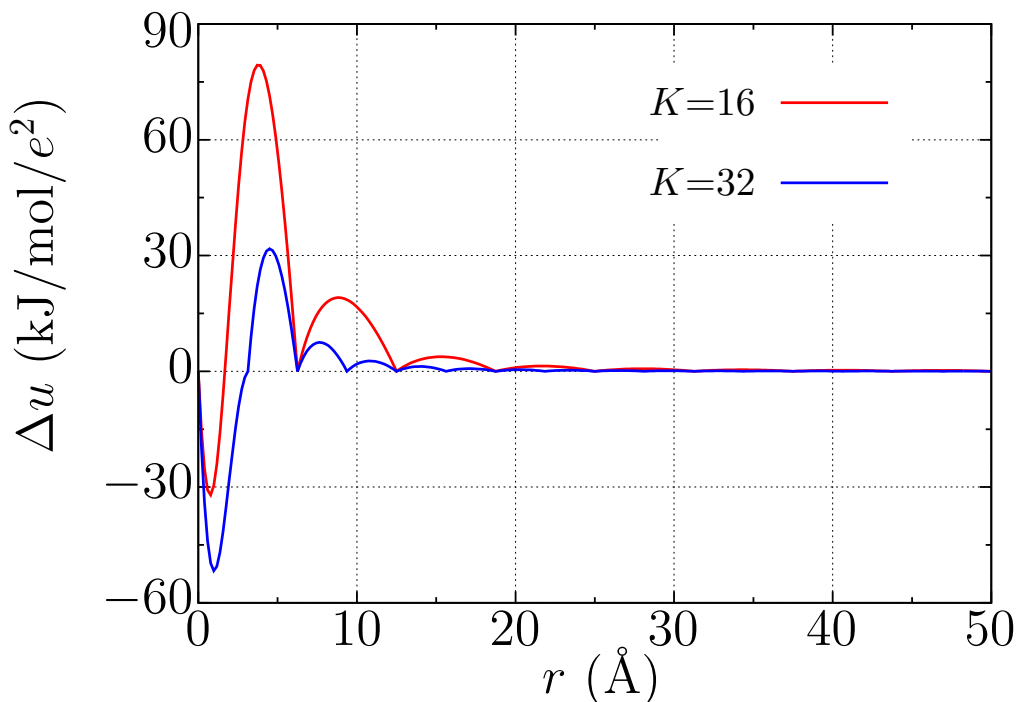


图 4.19 线性插值下无伪像误差 PME 相互作用与正确值之差

$\langle 001 \rangle$ 方向, 即 $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = (0, 0, r)$,
 $L_x = L_y = L_z = 100 \text{ \AA}$, 本节均如此。

4.5.1 系统拟合误差的消除

首先, 我们来研究相互作用拟合误差的特点与参数依赖关系。传统的二体相互作用按其对称性可分为两类: 第一类, 相互作用强度仅依赖距离 r_{12} ; 第二类, 作用强度依赖于整个位移矢量 \mathbf{r}_{12} (即 r_{12}, θ, φ), $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{12})$ 便属于第二类相互作用, 其值随方向变化显著, 这在 (3.2.3) 中一有过详细讨论。

然而 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 并不属于第二类相互作用, 这可以由其表达式 eq(4-5-1) 分析, 式中两个插值系数 $W_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{m})$ 与 $W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})$ 都仅是单个电荷坐标 \mathbf{r}_1 或 \mathbf{r}_2 的函数, 除此之外 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 中不再有含 \mathbf{r}_1 或 \mathbf{r}_2 的地方, 这说明 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 对 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 是分别且独立依赖的。我们将其定义为第三类相互作用。从位移矢量角度可将 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 转化为 r_{12}, θ, φ 和 \mathbf{r}_1 这六个自由度, 可以看出 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}$ 不仅依赖位移矢量方向 θ 与 φ , 更关键的是它还依赖其起点 \mathbf{r}_1 。

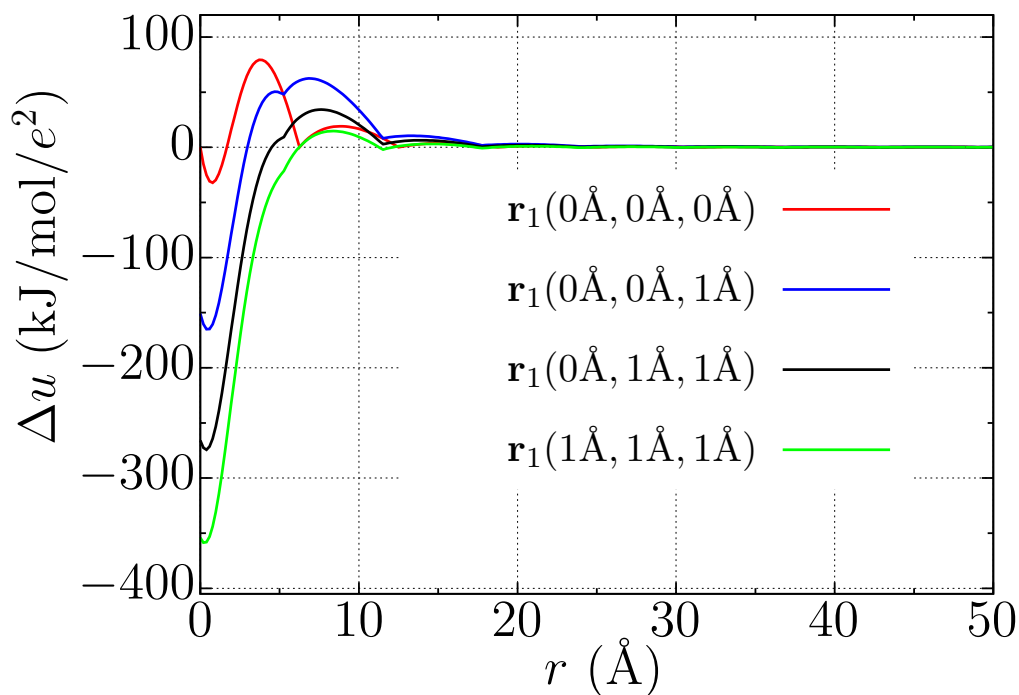


图 4.20 线性插值下相互作用的拟合误差随位移矢量起点的变化

位移矢量 \mathbf{r}_{12} 保持 $\langle 001 \rangle$ 方向不变，改变矢量起点 \mathbf{r}_1
 网格大小 $K_1 = K_2 = K_3 = 16$ 。

如图 4.20 所示，在固定位移矢量方向的条件下，仅平移其起点 \mathbf{r}_1 ， $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与精确值的差值在近距离处发生剧烈变化。这验证 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 对位移矢量起点 \mathbf{r}_1 的依赖关系并，体现了其影响极大。而在远距离 $r > 20 \text{ \AA}$ 处，拟合误差对起点 \mathbf{r}_1 的依赖迅速衰减并趋近于零。

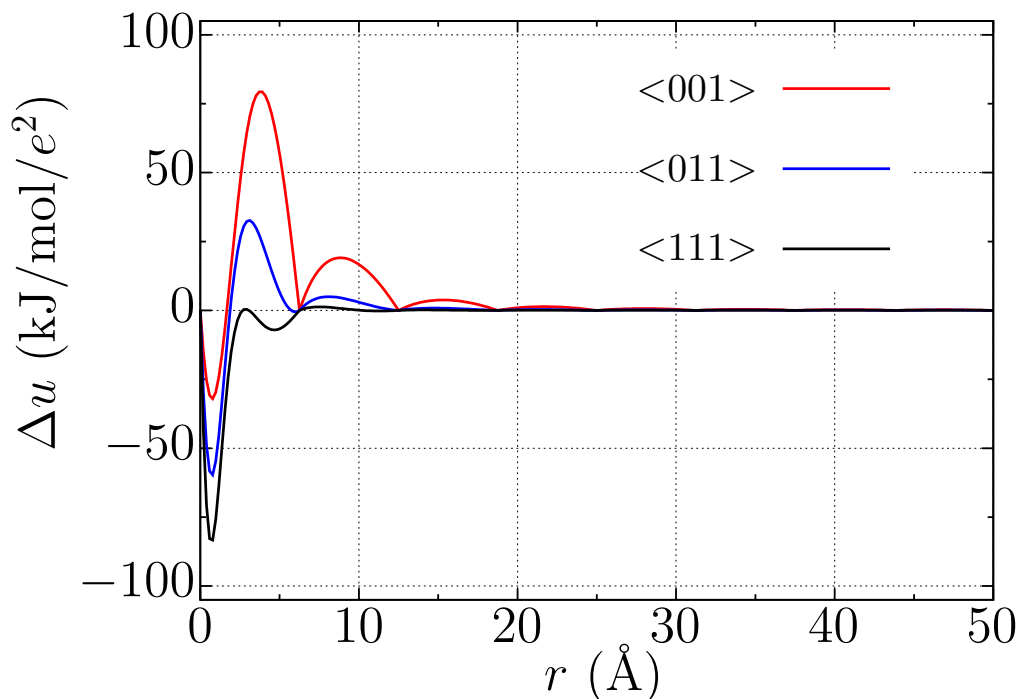


图 4.21 线性插值下相互作用的拟合误差随位移矢量方向的变化

位移矢量起点 \mathbf{r}_{12} 保持起点 $\mathbf{r}_1(0,0,0)$ 不变, 改变矢量方向,
网格大小 $K_1 = K_2 = K_3 = 16$ 。

并且 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与精确值 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 随方向的变化并不同步。如图 4.21 所示, 在固定位移矢量起点的条件下, 改变其方向 (θ, φ) , $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 与精确值的差值在近距离处发生剧烈变化。这表明相互作用的拟合误差本身就是一个各向异性的函数, 其对方向的依赖关系是独立且复杂的。而同样在远距离 $r > 20 \text{ \AA}$ 处, 拟合误差对方向 (θ, φ) 的依赖亦迅速衰减并趋近于零, 其值远小于 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 自身的各向异性。

所以拟合误差是六个变量 $(r_{12}, \theta, \varphi, \mathbf{r}_1)$ 的复杂函数, 其在近距离上显著远距离上趋于 0。但是过多的变量数目使得直接修正极为困难。因此必须甄别这些依赖关系的物理本质。对 r_{12} 的依赖自不必多言, 完全不可或缺。问题的关键在于其余五个变量 $(\theta, \varphi, \mathbf{r}_1)$ 的依赖是否合理, 这可分两种情况讨论:

第一, 对位移矢量起点 \mathbf{r}_1 的依赖完全是非物理的网格效应。其可以如此等效, 平移相互作用对 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 等价于平移整个坐标系原点, 会改变其与固定网格的相对位置, 从而改变插值权重 W_p , 最终导致相互作用强度改变。这违背了物理相互作用应具有平移不变性, 是一种由计算方法人为引入的、对坐标系选择的非物理依赖。

第二, 对位移矢量方向 (θ, φ) 的依赖包含非物理的网格效应。首先 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 自身的各向异性已经是由 PBC 引入的, 它使得本应旋转不变的相互作用呈现出对方向的依赖。而图 4.21 显示 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 随方向的变化与 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 并不同步, 这是因为当固定起点 \mathbf{r}_1 与间距 r_{12} 并旋转方向时, 第二个电荷 \mathbf{r}_2 在球面上的位置随之改变, 导致其相对于固定

网格的局部坐标发生变化，从而使其插值系数 $W_p(\mathbf{r}_2, \mathbf{n})$ 重新分配。最终直接导致插值系数变化，产生方向依赖性，构成了叠加在 PBC 效应之上的另一重非物理偏差。

综上，拟合误差的复杂性，源于周期性边界条件 (PBC) 与离散网格共同引入的非物理依赖。前者使理想相互作用呈现各向异性，后者则同时破坏平移不变性并引入额外的方向偏差。因此，一个自然的解决方式是平均掉变量 $(\mathbf{r}_1, \theta, \varphi)$ ，将拟合误差转化为一个仅与 r_{12} 相关函数。

平移旋转平均

在一个宏观均匀、各向同性的体相中，任何特定粒子对的相对取向与空间位置在统计上是等概率的，其有效相互作用本征地包含了平移与旋转平均。为使 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 符合这一物理图像的统计实质，并从根本上简化其与 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 之间复杂的多变量误差，我们引入平移旋转平均。

具体而言，通过 $u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 中的插值系数可知其是 \mathbf{r}_1 的周期性函数，周期为小网格各边长 $(L_x/K_1, L_y/K_2, L_z/K_3)$ ，故可将 \mathbf{r}_1 仅在一个小网格空间 Ω 内平均，此为平移平均。其次，保持 r_{12} 不变对 θ 和 φ 在球面均匀取值平均，此为旋转平均。由于 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_{12})$ 独立于 \mathbf{r}_1 ，故二者可同时平移旋转平均后作差：

$$\begin{aligned} \langle \Delta u \rangle_{sp} &= \langle u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}} - u_{\text{pair}} \rangle_{sp} \\ &= \frac{1}{2\pi^2\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r}_1 \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi [u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}} - u_{\text{pair}}](\mathbf{r}_1, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (4-5-2)$$

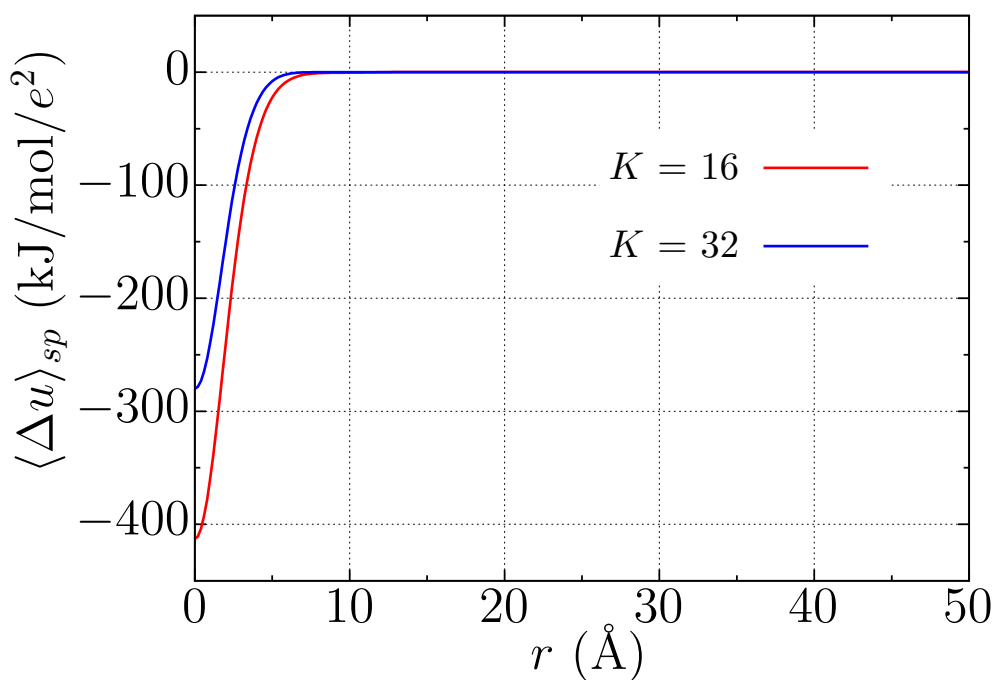


图 4.22 平移旋转平均后的线性插值无伪像误差 PME 的相互作用拟合误差

经平移旋转平均后的拟合误差的函数曲线发生根本改变。如图 4.22 所示，拟合误差 $\langle \Delta u \rangle_{sp}$ 的函数变为光滑曲线，极大值出现在 $r_{12} = 0$ 处， $K = 16$ 时为 $-412.891 \text{ kJ/mol/e}^2$ ， $K = 32$ 时减小为 $-280.079 \text{ kJ/mol/e}^2$ ，之后则快速减小，以 10 \AA 处为例， $K=16$ 时 $\langle \Delta u \rangle_{sp}$ 衰减至 $-0.377 \text{ kJ/mol/e}^2$ ， $K = 32$ 时更快地衰减为 0.020 kJ/mol/e^2 。

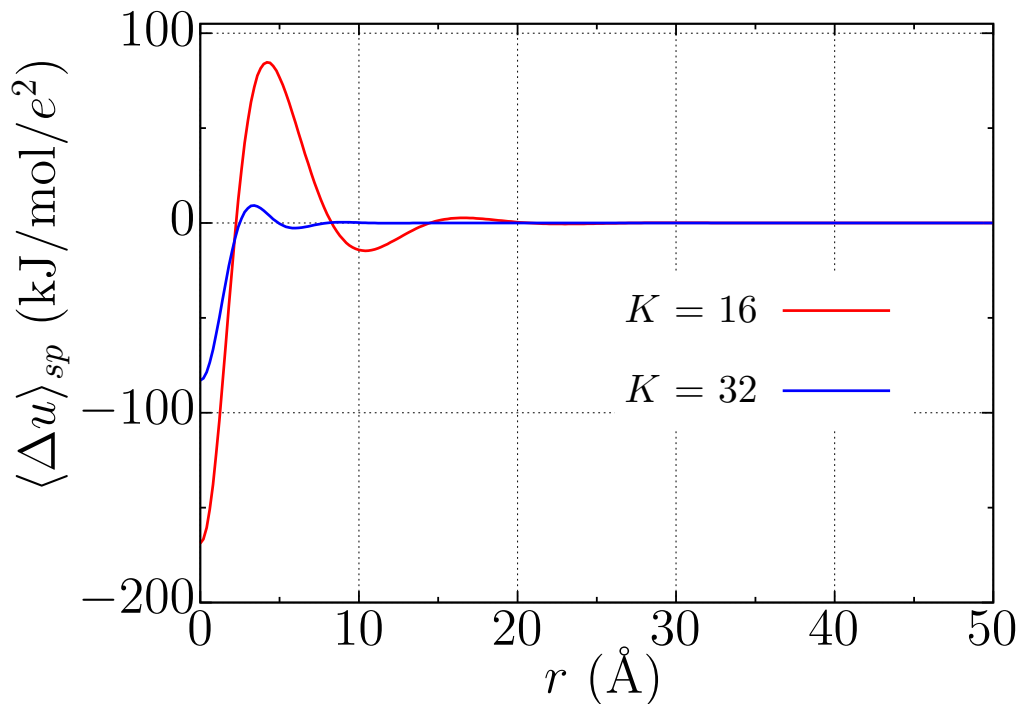


图 4.23 平移旋转平均后的 4 阶插值无伪像误差 SPME 的相互作用拟合误差

平均拟合误差亦显著受插值阶数 p 影响。如图 4.23 所示，与线性插值相比，当四阶插值时，平均拟合误差 $\langle \Delta u \rangle_{sp}$ 在近距离的幅值更小，但其衰减至零的速度明显更慢，例如在 10 \AA 处 $K = 32$ 的值仍为 0.201 kJ/mol/e^2 ，大于线性插值的误差。

上述现象符合数值拟合的基本规律。首先，平均拟合误差随网格密度 K 增大而减小，因为样条基分布更密集，提升了插值精度。其次，远距离处拟合误差必然趋近于 0，因当 $|\mathbf{r}|$ 较大时，无截断误差的 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 已近乎水平（图 4.4），拟合此线的误差自然趋于 0。

至于高阶插值下拟合误差衰减更慢，其根源在于阶数 p 越大，拟合任意 \mathbf{r} 处的相互作用值时，所使用的样条基在空间上的分布范围越广。当拟合大 r 处的值时，低阶插值因其局域性，所使用的样条基仍处于 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 曲线平缓的区域，故拟合效果极佳。然而，高阶插值会将 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ 函数梯度依然显著的近程区域的值作为样条基，引入近程陡峭区域的贡献。而高阶插值为了在全局上协调这两段函数曲线差异，其拟合过程不得不牺牲在平缓区域的局部精度。因此，误差衰减变慢并非偶然，而是高阶插值在拟合这种近程长程陡峭程度较大的曲线时所必然的结果。

至此，我们通过平移旋转平均，成功地将一个复杂、非物理的六变量拟合误差，转

化为了一个简单、光滑的球对称函数 $\langle \Delta u \rangle_{sp}(r)$ 。该函数在实空间中与短程作用势 $u^R(\mathbf{r})$ 性质相似，均随 r 变大快速衰减。

拟合误差的物理本质

我们首先探寻相互作用这一拟合误差的物理根源。在 Ewald3D 方法中，库仑势 $1/r$ 被完整地分裂为两项：

$$\frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} = \frac{1}{r} \quad (4-5-3)$$

对应的 PBC 下的成对静电相互作用为：

$$u_{\text{pair}}^R(\mathbf{r}) + u_{\text{pair}}^K(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{nL}|} - \frac{1}{|\mathbf{nL}|} \right) + \frac{2\pi}{3V} r^2 \quad (4-5-4)$$

然而，由于：

$$u_{\text{PM}}^{\text{non-artif}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \neq u_{\text{pair}}(\mathbf{r}) = u_{\text{pair}}^K(\mathbf{r}) \quad (4-5-5)$$

这导致 eq(4-5-4) 的严格关系被破坏。

因此，拟合误差在物理上反映了粒子网格算法不满足库仑势 $1/r$ 分裂的完整性。保证分裂的完整性是超越具体形式的第一要求，无论实空间与倒空间的相互作用采取何种形式，都必须如此。基于此原则，将具有短程势特征的平移旋转平均拟合误差 $\langle \Delta u \rangle(r)$ 与原短程相互作用合并，构建新的短程静电相互作用，便成为最直接的解决方案。

$\langle \Delta u \rangle$ 是 PBC 下电荷间总的静电相互作用作差来的，与 $u_{\text{pair}}^R(\mathbf{r})$ 是同一属性的，但根据它们在不到半个周期 ($L_x/2, L_y/2, L_z/2$) 就快速衰减至 0，可得出它们的周期延拓单元函数就是它们自身：

$$\langle \Delta u \rangle(r) = \langle \Delta u \rangle(r) + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \langle \Delta u \rangle(r + |\mathbf{nL}|) \quad (4-5-6)$$

因此，可以得到 PBC 下电荷间的直接短程相互作用势：

$$u_{\text{new}}^R(r) = \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \langle \Delta u \rangle(r) \quad (4-5-7)$$

这一合并并非单纯的数值技巧，而是为了在粒子网格算法下保证静电相互作用分裂的完整性。该方法是普适的，因为一般的相互作用力在远距离均趋于平缓，拟合误差主要集中在短程，故可在实空间中统一消除。

在 (4.2.3) 小节遗留的问题之二，即 PPPM 方法中采用 $1/r - u_{\text{PM}}^K$ 来定义实空间相互作用，而非理论上 S_2 分布单位电荷的电势场函数。这本是一个正确的方向，也是为了保证分裂的完整性。然而，PPPM 忽略了相互作用的拟合误差 $\langle \Delta u \rangle(r)$ 是随网格大小 $K_1 \times K_2 \times K_3$ 、模拟盒子大小与插值阶数 p 剧烈变化的。尽管 PPPM 中采用固定 p 的 TSC 插值，但网格与模拟盒子大小是不固定的，因此采用一个固定的实空间相互作用

eq(4-2-44) 是武断的。再后来，将粒子网格方法与 Ewald3D 结合的 PME、SPME 更是没能延续这个正确的方向，更不要提发现这个拟合误差了。

综上，我们揭示并消除了粒子网格方法中一个长期存在的相互作用拟合误差中的系统误差。该误差从 PPPM 到 PME，再到 SPME 一脉相承，始终未被察觉与正确消除。我们通过引入平移旋转平均，论述了其必然具有短程势的特征，从而重构了静电相互作用的完整分裂。这项工作对除静电相互作用外的粒子网格方法普适。

4.5.2 无系统误差的 PME 方法

基于前述对拟合误差的深刻理解与消除方案，我们构建了一种新的粒子网格方法。其核心在于将平移旋转平均得到的拟合误差势 $\langle \Delta u \rangle(r)$ 作为一个相互作用的修正项，加入到了无截断-离散电荷伪像误差 PME 的力场中。

该修正项的计算独立于具体模拟体系。一旦模拟盒子的尺寸 (L_x, L_y, L_z) 、Ewald 参数 α 与插值阶数 p 确定， $\langle \Delta u \rangle(r)$ 便随之唯一确定。此势函数可预先计算两个单元点电荷体系进行平移旋转平均得到，并以查表或解析拟合的形式存储，在模拟中直接合并入原有短程静电相互作用，不引入任何额外的计算复杂度。

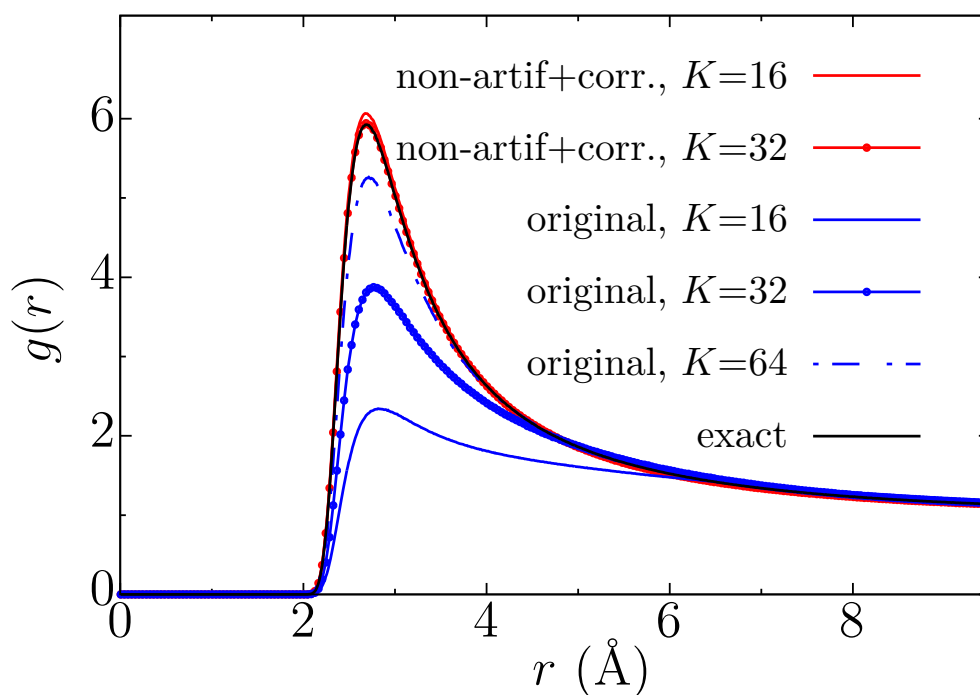


图 4.24 线性插值下无截断-伪像误差 PME 加校正相互作用拟合误差与原经典 PME 计算的 RDF
体系与参数同图 4.8

图 4.24 对比了校正拟合误差后的 non-artif PME 与原经典 PME 的 RDF，并入短程相互作用的 $\langle \Delta u \rangle_{sp}(r)$ 截断距离为 10 Å。原 PME 即使加密网格至 $K = 64$ ，其 RDF 第一峰高 (5.25) 仍显著低于精确结果 (5.92)。而校正后的方法在仅 $K = 16$ 时，其最大

偏差已远小于原 PME 在 $K = 64$ 时的偏差（第一峰高处仅高出 0.14，相对误差 2.38%），并在 $K = 32$ 时与精确结果完全重合。

上述结果表明，我们消除相互作用拟合误差的方法即保证经典相互作用的完整性是非常有效的，但是在网格极疏（ $K = 16$ ）下，RDF 结果与精确解之间仍存在可分辨的微小偏差。这一残余偏差的根源在于我们是平均地去消除拟合误差，其等价于在体系的精确静电哈密顿量 H_{exact} 上引入了一个特定的微扰项 H_1 。新方法的哈密顿量可表示为：

$$H_{\text{PM}} = H_{\text{exact}} + H_1 \quad (4-5-8)$$

其中， H_1 的具体形式为：

$$H_1 = \sum_{i < j} q_i q_j [\langle \Delta u \rangle_{sp}(r_{ij}) - \Delta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] \quad (4-5-9)$$

可以证明 H_1 本质上是一个噪声，其对于系综平均性质的影响不仅是微弱的，更重要的是不具备系统性偏差。

首先， H_1 具有严格的无偏性。由于精确哈密顿量 H_{exact} 对体系平移与旋转不变，且系综平均中本身就包含了平移旋转平均。因此，对于体系中任意一对位移矢量为 \mathbf{r}_{ij} 的电荷，一个具体构型的拟合误差 $\Delta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 在 H_{exact} 系综下的期望值，必然等于其平移旋转平均值 $\langle \Delta u \rangle_{sp}(r_{ij})$ 。这直接导致 H_1 的系综平均值为零：

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle_{H_{\text{exact}}} &= \sum_{i < j} q_i q_j [\langle \Delta u \rangle_{sp}(r_{ij}) - \langle \Delta u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \rangle_{H_{\text{exact}}}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4-5-10)$$

所以，我们对拟合误差的消除方法没有引入任何具有固定方向的力或系统性的能量偏移，它是噪声而非系统误差。

其次， H_1 对宏观统计性质的实际影响极其微弱。考虑一个物理量 A 的系综平均，其一阶偏差可表示为：

$$\langle A \rangle_{H_{\text{final}}} = \frac{\langle A e^{-\beta H_1} \rangle_{H_{\text{exact}}}}{\langle e^{-\beta H_1} \rangle_{H_{\text{exact}}}} \quad (4-5-11)$$

对其进行展开并利用 $\langle H_1 \rangle = 0$ 的性质，可得：

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{H_{\text{PM}}} &\approx \langle A \rangle_{H_{\text{exact}}} - \beta [\langle A H_1 \rangle_{H_{\text{exact}}} - \langle A \rangle_{H_{\text{exact}}} \langle H_1 \rangle_{H_{\text{exact}}}] \\ &\approx \langle A \rangle_{H_{\text{exact}}} - \beta \cdot \text{cov}(A, H_1) \end{aligned} \quad (4-5-12)$$

这说明偏差正比于 A 与 H_1 在精确系综下的协方差。而第一，在包含大量粒子电荷体现的实际模拟中，不同距离和取向的电荷对所产生的 H_1 涨落会相互抵消，使其净涨落远小于单电荷对的涨落，从而导致 $\text{cov}(A, H_1)$ 的值很小，这便是模拟体系的自我平均效应。在图 4.24 中， βH_1 平均低至为 0.11（ $1/\beta = 2.48 \text{ kJ/mol}$ ），其高阶项 $\mathcal{O}((\beta H_1)^2)$ 完

全可以忽略。第二，噪声随网格加密急速衰减。图 4.24 中网格加密至 $K = 32$ 时，拟合误差 Δu 本身及其涨落均急剧减小，使得 $H_1 \rightarrow 0$ ，残余偏差也随之消失。

所以这些理论分析证实，最新 PME 方法的哈密顿量 H_{PM} 仅在 H_{exact} 基础上引入了一个平均值为零的噪声 H_1 。此项扰动不具备任何系统性偏向，且其实际影响在真实模拟条件下极小。消除相互作用拟合误差的 non-artif PME 方法即可定义为无系统误差的粒子网格方法（Non-systematic error Particle Mesh Ewald, non-syst PME）。

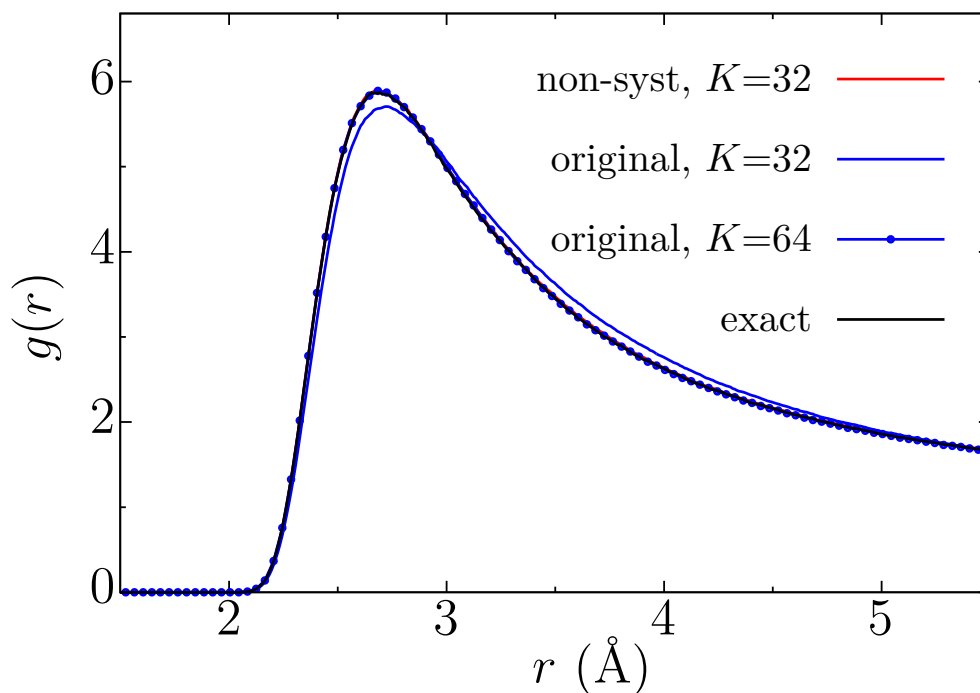


图 4.25 四阶插值的 non-syst SPME 与原经典 SPME 在 MD 下模拟的 RDF

如图所示，在 MD 模拟中无系统误差的 SPME 方法在 $K = 32$ 时 RDF 已经精确，经典 SPME 方法仍需加密至 $K = 64$ 方能达到相近精度。（选择 $K = 32$ 是因 $K = 16$ 对应的拟合误差旋转平移平均在 10\AA 截断处仍未完全衰减（图 4.23））。当选择其它求力方案或平滑处理 $K = 16$ 的误差作用势后，依旧可以如图 4.24 一样采用更低的插值阶数或更疏的网格。

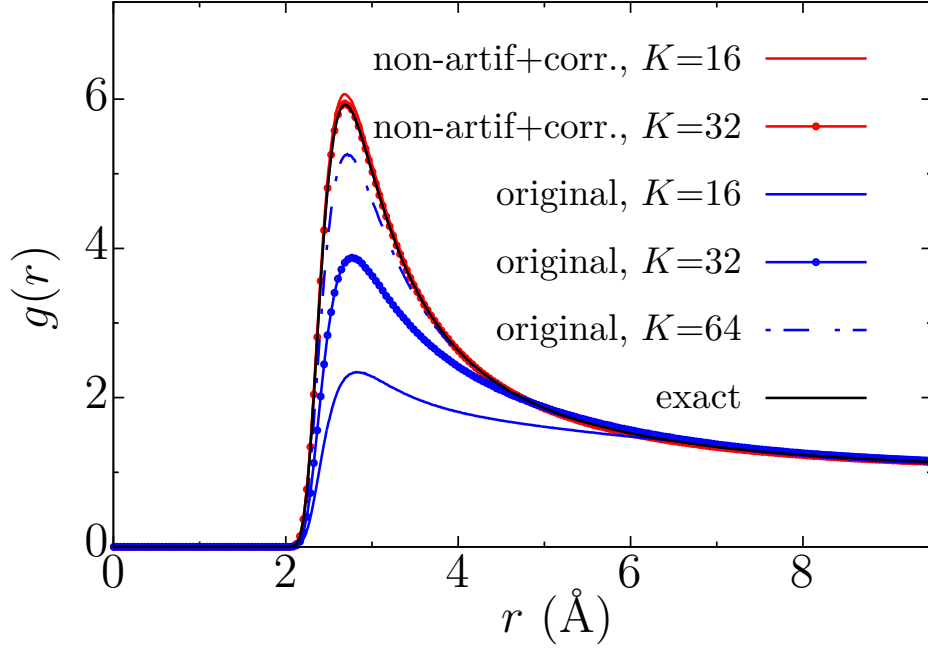


图 4.26 SPCE 水

4.5.3 残余无偏向噪声的消除研究

残余的相互作用的拟合误差为一噪声，本小节将论证其在粒子网格方法其可消除与否。

拟合误差是受拟合方法和目标函数形式双重影响的。在一维条件下，对线性函数 $f(x) = ax$ 使用使用线性拟合时：

$$\begin{aligned}
 f_{\text{fit}}(x) &= \sum_m W_2(x, x_m) f(x_m) \\
 &= \frac{x_m + \Delta x - x}{\Delta x} f(x_m) + \frac{x - x_m}{\Delta x} f(x_m + \Delta x) \\
 &= ax
 \end{aligned} \tag{4-5-13}$$

其中 $x_m \leq x < x_m + \Delta x$ 。将此检验拓展到 PME 中，假设空间是一维， $u_{\text{pair}}(x)$ 为线性函数，但其拟合公式 eq(4-5-1) 中系数为两个线性拟合系数的乘积，依旧可以证明其无拟合误差。

$$\begin{aligned}
 f_{\text{fit}}(x_2 - x_1) &= \sum_m W_2(x_1, m) \sum_n W_2(x_2, n) f(x_2 - x_1) \\
 &= a(x_2 - x_1)
 \end{aligned} \tag{4-5-14}$$

我们假设存在一种插值方案，可以消除当前拟合相互作用中的误差那么考虑一个最简单的线性相互作用：

$$u_{\text{pair}}(r) = -r + 50 \tag{4-5-15}$$

将其代入三维空间中的 PME 中。

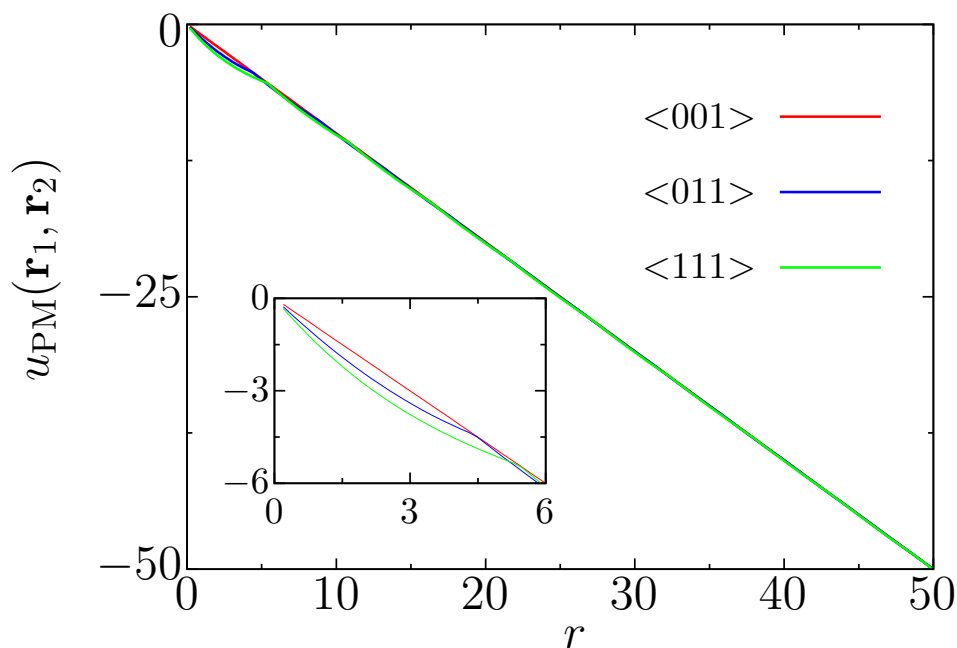


图 4.27 三维子网格空间中线性拟合一线性相互作用

图中 \mathbf{r}_1 精确处在网格点上不被插值，拟合公式再度简化：

$$u_{\text{PM}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{m}} W_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{m}) u_{\text{pair}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{m}|) \quad (4-5-16)$$

可以看到依旧存在拟合误差。其缘由是：

- 能正确拟合出线性势的条件是：网格点 $\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})$ 需要在 \mathbf{r}_{12} 矢量方向上的投影点，与 \mathbf{r}_{12} 此矢量点的距离，与权重 $W_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})$ 满足反比关系，远小近大。
- 而在粒子网格方法中，电荷 q_2 插值时仅依赖于自身位置，不会去考虑 \mathbf{r}_1 的位置，其插值系数 $W_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})$ 与，网格点 $\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})$ 距 \mathbf{r}_2 的长度成反比，满足此远小近大。
- 假使强制令 $W_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{m})$ 满足正确要求，那么 N 电荷体系中就要求 q_i 电荷的插值随产生相互作用的其它 $N-1$ 个电荷的相对方向，产生 $N-1$ 种插值方式。这在算法上又把复杂度提升到了 $\mathcal{O}(N^2)$ ，违背 PME 初衷。

至于形式上更加多变的 $u_{\text{pair}}(\mathbf{r})$ ，其结果与论证过程也是与线性相互作用一样的。因为插值拟合时候天然就缺少了那些非网格点上的值，如果要想没有拟合误差，那么唯一的可能就是我已经知道了拟合作用的函数曲线形态去针对性地构造插值方式。所以，对于任意函数曲线形态的相互作用，电荷在插值的时候必须精确地知道它自己与另一个跟它产生相互作用的电荷的相对位置，这样才能知道它自己处在作用曲线上的哪一段，才能针对性地改变插值形态（对于线性势曲线形态全局一样，只需要知道相对方向）。

所以这是一个原理上的矛盾。粒子网格方法将电荷独立分配至网格，而相互作用又是关乎电荷对的相对位置的量。若想为每一电荷对相互作用定制无误差的插值方案，则每个电荷必须为体系内其余 $N - 1$ 个电荷分别生成不同的插值形态，这将导致计算复杂度不可避免地提升为 $\mathcal{O}(N^2)$ ，这从而在根本上违背了 PME 方法的初衷。

综上，拟合误差的残余噪声其有可能随静电相互作用的分裂方式的优化而减小，但是现有粒子网格框架及其计算复杂度下其从原理上就不能完全消除，当前平均地消除其偏向性误差已经是方法上最普适的做法。

4.6 粒子网格方法的能量与动量守恒

在分子动力学中，能量与动量的同时守恒，是判断模拟体系能否作为一个物理真实的孤立体系、并进行正确的微正则系综 (N, V, E) 采样的基础。二者缺一，则模拟在物理上已失真。

本小节将论证，粒子网格方法中能量与动量守恒的矛盾可追溯为一方程。该方程的解在物理上是不自洽的，因此导致粒子网格方法无法实现能量与动量的同时守恒。

4.6.1 同时守恒的根本矛盾

SPME 中体系中电荷的受力总和不等于 0，会造成体系质心非物理漂移。所以，该方法强制了净残余力归 0。此时，体系的能量不守恒：

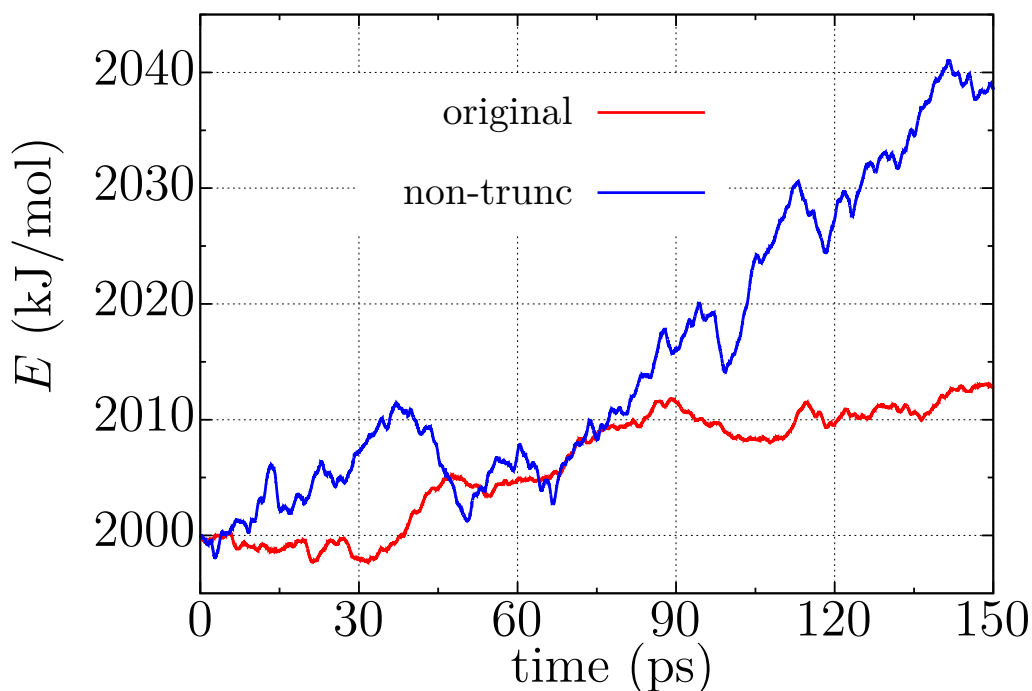


图 4.28 净力归 0 的原 SPME 与无截断误差 SPME 的能量变化

单条轨迹，时间步长 0.5 fs。模型依旧为 (4.3.3) 体系。16 × 16 × 16 网格，四阶插值。

而在保守体系中能量守恒的条件为：力是势能的解析负梯度：

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (4-6-1)$$

进而有：

$$\left[m\ddot{\mathbf{r}} + \nabla V(\mathbf{r}) \right] \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] = 0 \quad (4-6-2)$$

这是保守体系能量守恒的唯一条件，对分子模拟中的各类保守体系均适用（见附录（6.5））。SPME 求力的解析方案本身满足，但是强制净残余力为 0 破坏了此条件，故导致不守恒。

而不论势能怎么来的，只要力是势能的解析微分，那么能量就守恒：

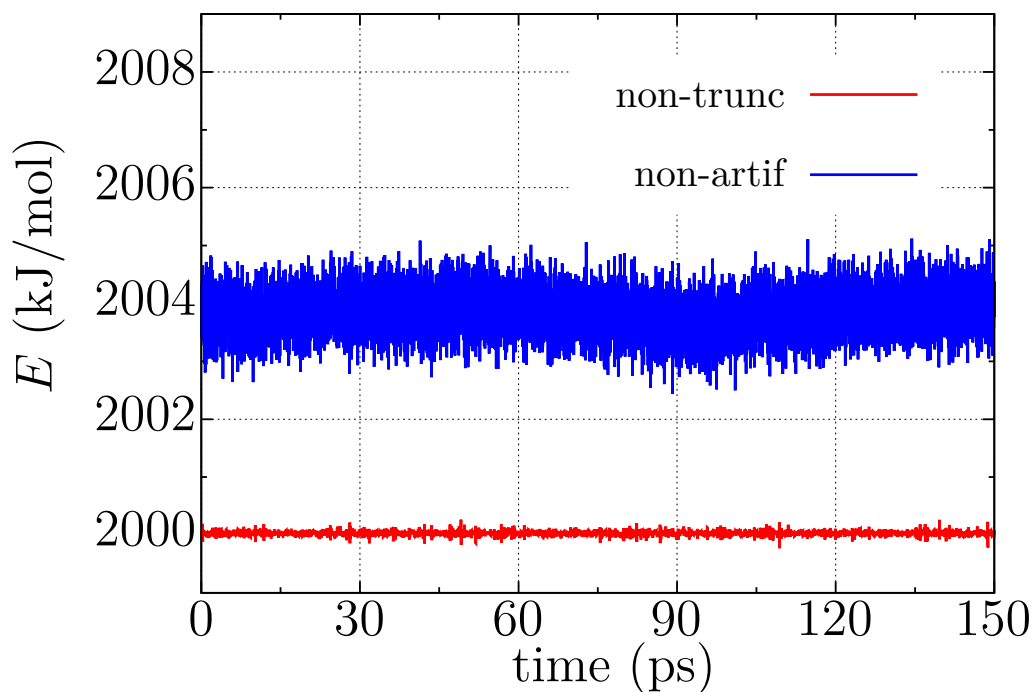


图 4.29 无净力限制的四阶插值的无截断 SPME 与无截断-伪像误差 SPME 的能量变化

单条轨迹同上。四阶插值，non-artif PME 中消除伪误差的更小网格为 $40 \times 40 \times 40$ ，其加密后能量噪声幅度会更小，且当前能量已经无漂移，证明了我们 $\mathcal{O}(N)$ 处理方法数值上的稳定性。

去除强制净残余力为 0 后，能量守恒，所以，粒子网格中解析微分是唯一能量守恒方案。

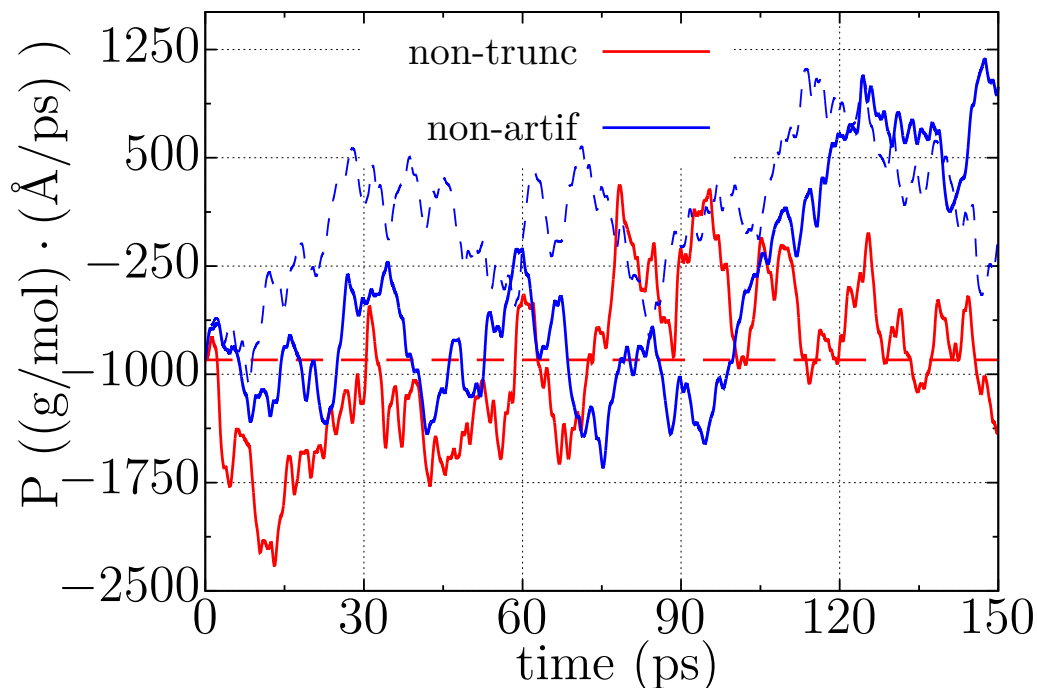


图 4.30 无净力限制的无截断 SPME 与无截断-伪像误差 SPME 的动量变化

单条轨迹同上，四阶插值。红色虚线对应 non-trunc SPME 强制力归 0。

蓝色虚线对应 non-artif SPME 严格消除伪像误差非使用小网格。

然而此时动量不守恒。动量守恒的唯一条件为粒子 i 对 j 的作用力与反作用力大小相等方向相反：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_{ji} &= m_j \ddot{\mathbf{r}}_j + m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \\ &= \frac{d}{dt} (m_j \dot{\mathbf{r}}_j + m_i \dot{\mathbf{r}}_i) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4-6-3)$$

伪像自力的存在会导致上述条件不满足，继而动量不守恒。然而，当我们严格消除伪像自力后，图中 non-artif SPME 中动量依旧不守恒，且与我们消除伪像误差的更小网格方法无关。我们来研究其原因。

我们的分析基于解析微分方案的两点事实；第一，两个恰好处在网格点上的点电荷的相互作用力满足作用力与反作用力大小相等，方向相反的关系；第二，严格消除伪像误差后相互作用力的强度随电荷量的大小是线性变化的。这二点并不显然，因此我们在下表展示：

上述事实证实，在严格消除伪像误差后，作用力与反作用力相互性破缺，并非源于网格上离散电荷间作用力的计算，而是蕴藏于将这些离散力组合、映射回真实粒子所受连续力的核心步骤中。为揭示这一点，我们进行如下一般性推导。

当电荷 q_1 精确位于网格点 $\mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})$ ，电荷 q_2 位于任意位置 \mathbf{r}_2 时，无伪像自能的总能

表 4.8 non-artif SPME 计算精确处于网格点上的两个点电荷的受力

| (q_1, q_2) | \mathbf{F}_1 (kJ/mol/Å) | | | \mathbf{F}_2 (kJ/mol/Å) | | |
|-------------------|---------------------------|----------|----------|---------------------------|-----------|-----------|
| | x | y | z | x | y | z |
| $(- e , + e)^a$ | 6.6992 | 6.6992 | 6.6992 | -6.6992 | -6.6992 | -6.6992 |
| $(- e , +2 e)^a$ | 13.3984 | 13.3984 | 13.3984 | -13.3984 | -13.3984 | -13.3984 |
| $(- e , + e)^b$ | 54.1015 | 54.1015 | 54.1015 | -51.2711 | -51.2711 | -51.2711 |
| $(- e , +2 e)^b$ | 108.2030 | 108.2030 | 108.2030 | -102.5422 | -102.5422 | -102.5422 |

参数: $K = 16$, $L = 100$ Å 立方盒子, $\alpha = 0.5\text{Å}^{-1}$ 。

^a 电荷均位于网格点: $q_1(0, 0, 0)$, $q_2(\frac{L}{K}, \frac{L}{K}, \frac{L}{K})$ 。

^b q_1 位于网格点 $(0, 0, 0)$, q_2 偏离网格点, 位于 $(\frac{L}{2K} + 1\text{Å}, \frac{L}{2K} + 1\text{Å}, \frac{L}{2K} + 1\text{Å})$ 。

为:

$$E = q_1 \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} q_2 W_{p,K_1} \left(\frac{x_2}{L_x} K_1, m_1 \right) W_{p,K_2} \left(\frac{y_2}{L_y} K_2, m_2 \right) \cdot W_{p,K_3} \left(\frac{z_2}{L_z} K_3, m_3 \right) \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) \quad (4-6-4)$$

q_1 受力分量:

$$\mathbf{F}_{1,x} = -q_1 \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} q_2 W_{p,K_1} \left(\frac{x_2}{L_x} K_1, m_1 \right) W_{p,K_2} \left(\frac{y_2}{L_y} K_2, m_2 \right) \cdot W_{p,K_3} \left(\frac{z_2}{L_z} K_3, m_3 \right) \frac{\partial u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_m)}{\partial x_1} \Big|_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})} \quad (4-6-5)$$

q_2 受力分量:

$$\mathbf{F}_{2,x} = -q_1 \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} q_2 \frac{\partial W_{p,K_1} \left(\frac{x_2}{L_x} K_1, m_1 \right)}{\partial x_2} W_{p,K_2} \left(\frac{y_2}{L_y} K_2, m_2 \right) \cdot W_{p,K_3} \left(\frac{z_2}{L_z} K_3, m_3 \right) \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) \quad (4-6-6)$$

动量守恒要求 $\mathbf{F}_{1,x} + \mathbf{F}_{2,x} = 0$, 则:

$$W_{p,K_1} \left(\frac{x_2}{L_x} K_1, m_1 \right) \cdot \frac{\partial u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_m)}{\partial x_1} \Big|_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{n})} + \frac{\partial W_{p,K_1} \left(\frac{x_2}{L_x} K_1, m_1 \right)}{\partial x_2} \cdot u_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{\text{grid}}(\mathbf{m})) = 0 \quad (4-6-7)$$

式中 u_{pair} 及其对 x_1 偏导均非 x_2 的函数, 都并入 $\lambda(m)$, 量纲为长度倒数。同时, 将

$W_{p,K_1}(x_2/L_x \cdot K_1, m_1)$ 简记为 $W(x, m)$ 。基于此，得到动量守恒要求：

$$\frac{\partial W(x, m)}{\partial x} = \lambda(m)W(x, m) \quad (4-6-8)$$

解析微分方案是唯一的能量守恒方案。在严格消除伪像误差后能量与动量能否同时守恒，便完全取决于该根本性方程是否存在物理自洽的解。

4.6.2 根本矛盾不可调和证明

根本性方程 $\frac{\partial W(x, m)}{\partial x} = \lambda(m)W(x, m)$ 的唯一解类为：

$$W(x, m) = Ce^{\lambda(m)x} \quad (4-6-9)$$

唯一解类不能作为插值函数，原因如下：

一、不满足归一化。唯一解类的归一化和：

$$S(x) = C \sum_m e^{\lambda(m)x} \quad (4-6-10)$$

是一组指数函数 $e^{\lambda(m)x}$ 的线性组合，其系数 C 为常数。该线性组合要能构成一个常数函数，唯一的可能是所有指数项本身的系数 $\lambda(m)$ 为零。则 $W(x, m) = C$ ，失去插值意义。

二、不满足局域性与对称性。有效的插值函数应在远离其插值中心时迅速衰减，并关于中心对称。然而，唯一解类是单调的，与中心对称完全相悖。同时，其衰减行为完全取决于 $\lambda(m)$ 的符号：当 $\lambda(m) > 0$ 时函数在 $x \rightarrow +\infty$ 发散；当 $\lambda(m) < 0$ 时函数在 $x \rightarrow -\infty$ 发散。因此，无论 $\lambda(m)$ 取何值，该函数都无法同时满足“远小近大”的局域性要求与对称性要求。

三、不满足周期性。PBC 下粒子网格方法中实际应用的插值函数通过 $W(u, m) = C(u - m + zK)$ 的形式 ($z \in \mathbb{Z}$) 被赋予周期性。唯一解类：

$$Ce^{\lambda(m)(x+L)} = Ce^{\lambda(m)L} \cdot e^{\lambda(m)x} \quad (4-6-11)$$

即便成对相互作用组成的 $\lambda(m)$ 本身满足网格的周期性，但 $e^{\lambda(m)L} \neq 1$ ，直接破坏了周期性条件，故唯一解类与 PBC 完全不相容。

综上，根本性方程的唯一解类 $Ce^{\lambda(m)x}$ 不物理自洽。粒子网格方法的能量与动量无法同时守恒，证毕。

以往能量动量守恒观点评述

粒子-网格方法中能量与动量的守恒性，是一个长期存在的理论问题。我们最终证明其不可调和的本质。下文将梳理相关研究对这一问题的主要观点，使理解本工作更透彻。

R. W. Hockney 和 J. W. Eastwood 在其《Computer Simulation Using Particles》一书中^[172]，指出了动量守恒与能量守恒对应这两条不同的路径：

- 第一，使用差分方案时，保证电荷插值系数等于力插值系数即可动量守恒（原书 5-2-4 和 5-3-3）。注意在此方案中二系数可不等，电荷插值得电荷网格需一套插值，电荷网格解泊松方程得到势场网格再差分得电场网格，任意位置原电荷受力用电场网格插值需另一套插值（即本文 eq(4-2-66)），尽管通常使用同一套系数，但是一个定下时另一套可以任意；
- 额外的，当二系数相等时，无伪像自力。但是此结论在解析微分方案中不成立（原书 eq(5-111) 的离散微分算子及其对称性在解析微分中不存在）；
- 第二，在原书 5-5 节也给出了一种能量守恒方案，本质上也是解析微分方案的一种形式。但是他是基于的欧拉-拉格朗日方程，场 $\phi_p(t)$ 不是电荷坐标的函数，而是独立的、随时间演化的量（因坐标演化加约束关系而被动演化），但它与电荷坐标存在约束条件 eq(5-153)。作者在 eq(5-154) 后称离散时间后能量不守恒。我们分析原因应为此不守恒不仅包含动力学算法截断导致的无漂移波动，还包含了由这种独立演化-约束关系被破坏而产生的系统性漂移。所以我们没有在此方案下分析动量守恒条件。

V. Ballenegger 在 SPME 的解析微分方案出现后理解更加深入：

- 首先，其在原文 [V. Ballenegger, 2011] 的 Introduction 末尾，将解析微分方案中动量不守恒归为了两点：作用力与反作用力不相等与伪像自力的存在。这是正确的。
- 继而，在第三章第一段将作用力的对称性明确为电荷插值的前向后向系数不同，即电荷插值系数与力插值系数，这更加正确。
- 然而，V. Ballenegger 的工作重点在于提出一种降低伪像误差的实用方案，并未在彻底消除伪像误差的理论前提下，进一步探究守恒性矛盾的根源。

所以，粒子网格方法能量与动量同时守恒的矛盾是一个在已知的模拟现象。且其原因已经被正确定位。我们贡献是在严格地消除了伪像误差基础上得到了一个约束插值函数的根本性方程，从而数理上证明了矛盾不可调和。

4.7 小结

本章系统梳理了粒子网格类方法（PPPM、PME 及 SPME）的所有误差并严格消除了所有系统误差，论证了粒子网格方法能量动量同时守恒的矛盾不可调和。具体而言，本章工作可归结为以下逐层递进的贡献：

截断误差的严格消除：我们构造了无截断误差的成对相互作用网格，直接替换原网格从而严格消除了截断误差，提出了 non-trunc PME。此方法在任意网格下无截断误差，相比于原 PME 仅在预计算阶段多两次 FFT3D，采样过程的代码、内存与计算复杂度零改动。

离散电荷伪像误差：我们利用基于成对形式的非电中性 Ewald3D 方法，在理论层面严格消除了离散电荷伪像误差。基于此，建立了非电中性 PME 方法，实现了粒子网格框架内的伪像误差严格消除，并可同步消除截断误差。最终，通过预计算单位电荷能量表，将计算量压缩至采样过程仅增加了常数因子 1 的 $\mathcal{O}(N)$ 操作，此完整方案称为 non-artif PME。

相互作用的拟合误差：我们揭示并消除了粒子网格方法中的相互作用拟合的系统误差。该误差破坏了静电相互作用的完整性，我们通过“平移旋转平均”将拟合误差中六个自由度里的非物理依赖去除后，将其并入原短程势从而保证了静电相互作用的完整性。此操作仅需预计算时修正短程静电相互作用，采样过程零改动。

继而我们论证了残余无偏向性噪声在原理上的不可消除性。在三维空间的插值中完全消除拟合误差，需要同一电荷根据其余 $N - 1$ 个电荷的相对方位进行独特插值，这将导致计算复杂度退为 $\mathcal{O}(N^2)$ ，违背 PME 初衷。故认定无偏向性噪声是 PME $\mathcal{O}(N \log N)$ 复杂度所应当付出的代价。

能量-动量同时守恒的根本矛盾不可调和：在严格消除伪像误差的基础上，我们在唯一保证能量守恒的解析微分方案下，探寻了动量守恒条件，得到了对插值函数的根本性约束方程。通过论证该方程的唯一解类物理不自洽，最终证明了粒子网格方法中能量与动量同时守恒的矛盾不可调和。

代码与性能：通过消除截断误差、离散电荷伪像误差与相互作用拟合误差，我们构建了无系统误差的 PME 方法。该方法以较小的代码改动，实现了计算效率的提升：对于一个 $(100 \text{ \AA})^3$ 的模拟体系，原本需 128^3 或 64^3 网格来确保的精度，现仅需 32^3 或 16^3 网格即可达成。理论上计算效率提升约 90 倍，实际单核单线程测试中因内存占比更小提升超 100 倍。

本章所有 PME 及其变体（non-trunc、non-neutral、non-artif 和 non-syst PME 等）的代码，从插值到 FFT 均独立实现。全部代码已存放于 GitHub 仓库。

综上，本工作是对粒子网格方法的一次系统性理论推进。

第五章 总结与展望

在 Ewald 求和之后^{Hall}，周期性体系静电相互作用的研究主要沿两个方向深入：其一，摆脱对倒空间求和的直接依赖，转而发展完全在实空间中表达和计算的相互作用形式；其二，在 Ewald 的物理思想之上追求更高的计算效率。然而，此二者均面临着固有局限：前者缺乏评判相互作用形式正确性的普适理论，后者则因为各类误差导致计算效率无法进一步提高。本论文正是针对这些问题进行了系统性研究。

对于第一个研究方向的现状，本论文建立了一个静电相互作用的“作用形式-物理性质”的统一框架。该框架表明相互作用的数学形式（如边界项、发散性、齐次性）主导着由静电相互作用所决定的那些宏观物理性质。本研究以 Ewald 类相互作用、角度平均 Ewald 及零多极矩类相互作用为示例，通过推导论证得到以下结论：

- 在介电响应中，无穷边界项的初等函数形式蕴含了周期性体系延拓至无穷大时的平铺规则（形状），该形状等价于宏观电介质的几何形状，决定了极化规律，从而为周期性体系重构了严格基于基础电极化理论的介电响应理论；
- 在电荷-电荷长程关联中，静电相互作用的周期延拓单元函数经傅里叶变换后在 $k \rightarrow 0$ 时的发散性决定了电荷-电荷长程关联行为是否正确。本研究还将这一经典极限理论拓展至了含电子自由度的体系；
- 在库仑体系位力定理中，相互作用函数的齐次性是获得正确状态方程的必要条件。此外，本研究还澄清并修正了非电中性体系中源于传统 Ewald 求和的压强校正项。

该统一框架的建立将静电相互作用的物理合理性判据从依赖于模拟结果的经验层面，提升至基于其数学形式的理论层面，为理解和应用现有相互作用奠定了理论基础，为发展新相互作用指明了方向。

对于第二个研究方向的效率瓶颈，本论文对应用最广泛的粒子网格类方法（PPPM、PME 及 SPME）进行了深入的理论研究，解决了制约其效率的误差问题。本研究系统地梳理并最终消除了其中的所有系统误差：

- 波矢求和截断误差：通过构造无截断误差的相互作用网格以替换原作用网格，从原理上严格消除了因倒空间求和范围有限所引入的截断误差，建立了 non-trunc PME 方法；
- 离散电荷伪像误差：基于成对形式的非电中性 PME 方法，在粒子网格框架内严格消除了因电荷分配至网格的伪像而产生的能量与力的误差，建立了 non-artif PME 方法；

- 相互作用的拟合误差：通过“平移旋转平均”将拟合误差转化为短程势，通过将其并入原短程相互作用保证了静电相互作用的完整分裂，从而消除了拟合过程中的系统误差。

通过上述工作最终得到了无系统误差的 PME 方法，将原本为确保精度所必需的稠密网格大幅放宽至稀疏网格，实现了近两个数量级的计算效率提升。此外，在严格消除伪像误差的基础上，本研究论证了在粒子网格框架内能量与动量同时守恒的矛盾不可调和；同时，论证了消除相互作用拟合中残余的无偏向性噪声与维持 $\mathcal{O}(N_{\text{grid}} \log N_{\text{grid}})$ 计算复杂度存在直接冲突。

基于上述的研究成果，本论文建立的“作用形式-物理性质”统一框架从数学上建立了微观静电相互作用与宏观物理性质之间的确定性联系。未来，此框架可作为普适的评判标准，用于判断各类静电相互作用的物理合理性。同时，本研究对粒子网格方法中系统误差的严格消除可以拓展至界面体系以发展 PME2D 方法。本文的这些理论研究，将共同推进静电相互作用模拟向更准、更快的目标发展。

附录

6.1 数学变换与推导

6.1.1 $1/r$ 傅里叶变换与无穷级数的联系

库仑势 $1/r$ 的三维傅里叶变换无法直接积分得到：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\frac{1}{r}\right] &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} \sin(kr) dr\end{aligned}\quad (6-1-1)$$

$\sin(kr)$ 的无穷区间积分值有限振荡不收敛。

物理工作者通常会借助于汤川势（Yukawa Potential） $\frac{e^{-\alpha r}}{r}$ ，先对其做傅里叶变换：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right] &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\alpha r}}{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r} \sin(kr) dr\end{aligned}\quad (6-1-2)$$

将 $\sin(kr)$ 表示为对 $\text{Im}[e^{ikr}]$ ，意为对 e^{ikr} 取虚部：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right] &= \frac{4\pi}{k} \text{Im}\left[\int_0^{\infty} dr e^{(ik-\alpha)r}\right] \\ &= \frac{4\pi}{k} \left(\text{Im}\left[\frac{e^{-\alpha r}[(\cos(kr) + i\sin(kr))(ik + \alpha)]}{(ik - \alpha)(ik + \alpha)}\right] \right) \Big|_0^{\infty} \\ &= \frac{4\pi}{k} \left(\frac{e^{-\alpha r}[k\cos(kr) + \alpha\sin(kr)]}{-k^2 - \alpha^2} \right) \Big|_0^{\infty}\end{aligned}\quad (6-1-3)$$

$e^{-\alpha r}$ 使得函数在 ∞ 处收敛，代数后：

$$\mathcal{F}\left[\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right] = \frac{4\pi}{k^2 + \alpha^2}\quad (6-1-4)$$

而后取极限：

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \mathcal{F}\left[\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right] = \mathcal{F}\left[\frac{1}{r}\right] = \frac{4\pi}{k^2}\quad (6-1-5)$$

积分值由 eq(6-1-1) 的振荡形式变为确定值 $\frac{4\pi}{k^2}$ ，使人无法理解其数学合理性。我们从另一推导来说明该变换：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\left[\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right] &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r} \sin(kr) dr \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \lim_{R \rightarrow \infty} [1 - \cos(kR)]\end{aligned}\quad (6-1-6)$$

随着 $R \rightarrow \infty$ ， $\cos(kR)$ 在 $[-1,1]$ 之间振荡，这与格兰迪级数（Grandi's series）的发散行

为非常相似:

$$S = 1 - 1 + 1 - 1 + 1 - 1 + \dots \quad (6-1-7)$$

级数和是在 0 与 1 二值间不断振荡, 人们对此的处理是将其“regularization”后认定级数之和为 $\frac{1}{2}$ 即对二值取平均, 我们的积分值同样在全域取平均后变为 $\frac{4\pi}{k^2}$, 与借助汤川势的一致。所以 $\frac{1}{r}$ 的傅里叶变换值不是一个确定值, $\frac{4\pi}{k^2}$ 只是其中的合乎物理界限的结果。

6.1.2 泊松求和公式

泊松求和公式 (Poisson summation formula) 形式为:

$$\sum_{\mathbf{n}=-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r} + \mathbf{nL}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}[f](\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6-1-8)$$

该式对任意维向量成立, 其中 $V = \prod_{d=1}^D L_d$ 。

从一维形态开始证明, 将任意函数的周期性延拓和表示为此函数与 δ 函数延拓和的卷积:

$$\begin{aligned} F(x) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(x + nL) \\ &= f(x) \star \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + nL) \end{aligned} \quad (6-1-9)$$

$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + nL)$ 是周期函数, 将其展开为傅里叶级数:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + nL) = \sum_m C_m e^{im \frac{2\pi}{L} x} \quad (6-1-10)$$

系数为:

$$\begin{aligned} C_m &= \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + nL) e^{-im \frac{2\pi}{L} x} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\frac{L}{2}-nL}^{\frac{L}{2}-nL} \delta(t) e^{-im \frac{2\pi}{L} (t-nL)} dt \end{aligned} \quad (6-1-11)$$

延拓和使积分域变为全实域:

$$C_m = \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) e^{-im \frac{2\pi}{L} t} dt \frac{1}{L} \quad (6-1-12)$$

因此:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + nL) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} e^{im\frac{2\pi}{L}x} \quad (6-1-13)$$

继而:

$$\begin{aligned} F(x) &= f(x) \star \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} e^{im\frac{2\pi}{L}x} \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} e^{im\frac{2\pi}{L}x} \int dx' f(x') e^{-im\frac{2\pi}{L}x'} \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}[f](m\frac{2\pi}{L}) e^{im\frac{2\pi}{L}x} \end{aligned} \quad (6-1-14)$$

令 $k = m\frac{2\pi}{L}$ 即为一维 Poisson summation formula。

多维情形下:

$$\sum_{\mathbf{n}=-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r} + \mathbf{nL}) = f(\mathbf{r}) \star \prod_{d=1}^D \sum_{n_d=-\infty}^{\infty} \delta(r_d + n_d L_d) \quad (6-1-15)$$

与先过程同理, 得到多维 Poisson summation formula, 其中 $\mathbf{k}(n_1\frac{2\pi}{L_1}, n_2\frac{2\pi}{L_2}, n_3\frac{2\pi}{L_3}, \dots)$ 。

特殊地, 令 $\mathbf{r} = 0$ 得到标准泊松求和公式 (The standard Poisson summation formula):

$$\sum_{\mathbf{n}=-\infty}^{\infty} f(\mathbf{nL}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}[f](\mathbf{k}) \quad (6-1-16)$$

6.1.3 $\text{erf}(\alpha r)/r$ 的二维傅里叶变换

记 $\mathcal{F}_{2D}[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}](\mathbf{k})$ 为对 $\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}$ 的二维傅里叶变换:

$$\mathcal{F}_{2D}[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \mathbf{h} = (h_1, h_2, 0) \quad (6-1-17)$$

其结果不能表示为初等函数形式, 故有多种特殊函数表示。

第一种：对其三维傅里叶变换 $\frac{4\pi}{h^2+u^2}e^{-\frac{h^2+u^2}{4\alpha^2}}$ 做 z 方向的逆变换：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4\pi}{h^2+u^2} e^{-\frac{h^2+u^2}{4\alpha^2}} e^{iuz} du \\ &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\pi}{h^2+u^2} e^{-\frac{h^2+u^2}{4\alpha^2}} e^{iuz} du\end{aligned}\quad (6-1-18)$$

此式为积分表达式。

第二种：直接积分：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{r} \int_0^{\alpha r} e^{-t^2} dt \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} \int_0^{\alpha} e^{-t^2 r^2} dt \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} dt e^{-t^2 z^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ih_x x - t^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ih_y y - t^2 y^2}\end{aligned}\quad (6-1-19)$$

此类积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ih_x x - t^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{t} e^{-\frac{h_x^2}{4t^2}}\quad (6-1-20)$$

则：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] &= 2\sqrt{\pi} \int_0^{\alpha} e^{-t^2 z^2} e^{-\frac{h^2}{4t^2}} \frac{1}{t^2} dt \\ &= 2\sqrt{\pi} \int_{1/\alpha}^{\infty} e^{-\left(\frac{h^2 u^2}{4} + \frac{z^2}{u^2}\right)} du, \quad u = \frac{1}{t} \\ &= \sqrt{\pi} \int_{1/\alpha}^{\infty} \left[e^{-\left(\frac{hu}{2} + \frac{z}{u}\right)^2 + hz} + e^{-\left(\frac{hu}{2} - \frac{z}{u}\right)^2 - hz} \right] du\end{aligned}\quad (6-1-21)$$

分别令：

$$A = \frac{hu}{2} + \frac{z}{u}, \quad B = \frac{hu}{2} - \frac{z}{u}, \quad du = \frac{1}{h}(dA + dB)\quad (6-1-22)$$

原式变为：

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] &= \frac{\sqrt{\pi}}{h} \left[\int_{\frac{2\alpha}{2\alpha} + z\alpha}^{\infty} \frac{h}{2\alpha} e^{-A^2} e^{hz} dA + \int_{\frac{2\alpha}{2\alpha} - z\alpha}^{\infty} \frac{h}{2\alpha} e^{-B^2} e^{-hz} dB \right] \\ &\quad + \frac{\sqrt{\pi}}{h} \left[\int_{\frac{2\alpha}{2\alpha} + z\alpha}^{\infty} \frac{h}{2\alpha} e^{-A^2} e^{hz} dB + \int_{\frac{2\alpha}{2\alpha} - z\alpha}^{\infty} \frac{h}{2\alpha} e^{-B^2} e^{-hz} dA \right] \\ &= I_1 + I_2\end{aligned}\quad (6-1-23)$$

其中:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\sqrt{\pi}}{h} \left[e^{hz} \int_{\frac{h}{2\alpha} + z\alpha}^{\infty} \frac{h}{2\alpha} e^{-A^2} dA + e^{-hz} \int_{\frac{h}{2\alpha} - z\alpha}^{\infty} \frac{h}{2\alpha} e^{-B^2} dB \right] \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{h} \left[e^{hz} \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha} + z\alpha\right) + e^{-hz} \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha} - z\alpha\right) \right] \end{aligned} \quad (6-1-24)$$

另:

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{\sqrt{\pi}}{h} \left[\int_{1/\alpha}^{\infty} e^{-\left(\frac{h^2 u^2}{4} + \frac{z^2}{u^2}\right)} \left(\frac{h}{2} - \frac{z}{u^2}\right) du \right. \\ &\quad \left. + \int_{1/\alpha}^{\infty} e^{-\left(\frac{h^2 u^2}{4} + \frac{z^2}{u^2}\right)} \left(\frac{h}{2} + \frac{z}{u^2}\right) du \right] \\ &= \sqrt{\pi} \left[\int_{1/\alpha}^{\infty} e^{-\left(\frac{h^2 u^2}{4} + \frac{z^2}{u^2}\right)} du \right] \end{aligned} \quad (6-1-25)$$

故:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2D}\left[\frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r}\right] &= I_1 + I_2 = 2I_2 \\ &= 2I_1 \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}}{h} \left[e^{hz} \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha} + z\alpha\right) + e^{-hz} \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha} - z\alpha\right) \right] \end{aligned} \quad (6-1-26)$$

此式为含 $\operatorname{erfc}(x)$ 表达式。

6.1.4 傅里叶变换中的两个恒等关系式

恒等关系式一:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}[A](\mathbf{k}) \mathcal{F}[B](-\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (6-1-27)$$

$\mathcal{F}[B](-\mathbf{k})$ 是 $\mathcal{F}[B](\mathbf{k})$ 是其复共轭, 该式对任意维度 \mathbf{r} 成立。

从一维形态开始证明, $\hat{A}(k_1) = \mathcal{F}[A](k_1)$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} A(x) B(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}^{-1}[\hat{A}(k_1)] \mathcal{F}^{-1}[\hat{B}(k_2)] dx \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \hat{A}(k_1) \int_{-\infty}^{\infty} dk_2 \hat{B}(k_2) \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(k_1 + k_2)x} \end{aligned} \quad (6-1-28)$$

令 $k_2 = -k_3$, 则:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(x)B(x)dx = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \hat{A}(k_1) \int_{-\infty}^{\infty} dk_3 \hat{B}(-k_3) \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ik_1x} e^{-ik_3x} \quad (6-1-29)$$

注意有:

$$\mathcal{F}^{-1}[\delta(k - k_1)] = \frac{1}{2\pi} e^{ik_1x} \longleftrightarrow 2\pi\delta(k - k_1) = \mathcal{F}[e^{ikx}] \quad (6-1-30)$$

因此:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} A(x)B(x) dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_1 \hat{A}(k_1) \int_{-\infty}^{\infty} dk_3 \hat{B}(-k_3) \delta(k_3 - k_1) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{A}(k_1) \hat{B}(-k_1) dk_1 \end{aligned} \quad (6-1-31)$$

得证, 三维形态同理。

恒等关系二:

$$\mathcal{F}[A(\mathbf{r}) \star B(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[A](\mathbf{k}) \cdot \mathcal{F}[B](\mathbf{k}) \quad (6-1-32)$$

即卷积定理, 两个函数卷积的傅里叶变换等于它们傅里叶变换的乘积。

从一维形态开始证明:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[A(\mathbf{r}) \star B(\mathbf{r})] &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \int_{-\infty}^{\infty} A(x')B(x - x') dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' A(x') \int_{-\infty}^{\infty} B(x - x') e^{-ikx} dx \end{aligned} \quad (6-1-33)$$

令 $t = x - x'$, 则:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[A(\mathbf{r}) \star B(\mathbf{r})] &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' A(x') \int_{-\infty}^{\infty} B(t) e^{-ik(t+x')} dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' A(x') e^{-ikx'} \int_{-\infty}^{\infty} B(t) e^{-ikt} dt \\ &= \mathcal{F}[A(\mathbf{r})] \cdot \mathcal{F}[B(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (6-1-34)$$

得证, 三维形态同理。

6.1.5 $\exp[-k^2/(4\alpha^2)] \cdot k^{2(m-1)}$ 傅里叶逆变换的合流超几何函数表示

$f(\mathbf{k}) = e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m-1)}$ 傅里叶逆变换的积分形式为:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{q}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m-1)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m-1)} \sin(kq) dk\end{aligned}\quad (6-1-35)$$

对 \sin 函数泰勒展开:

$$\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{(-1)^\eta}{(2\eta+1)!} q^{2\eta} \int_0^{\infty} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} k^{2(m+\eta)} dq \quad (6-1-36)$$

令 $u = k^2$, 则:

$$\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi^2} \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{(-1)^\eta}{(2\eta+1)!} q^{2\eta} \int_0^{\infty} e^{-\frac{u}{4\alpha^2}} u^{m+\eta-\frac{1}{2}} du \quad (6-1-37)$$

其中积分式可以用 Gamma 函数表示:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{u}{4\alpha^2}} u^{m+\eta-\frac{1}{2}} du = \frac{\Gamma(m+\eta+\frac{1}{2})}{(\frac{1}{4\alpha^2})^{m+\eta+\frac{1}{2}}} \quad (6-1-38)$$

因此:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{q}) &= \frac{1}{4\pi^2} \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{(-1)^\eta}{(2\eta+1)!} q^{2\eta} \Gamma(m+\eta+\frac{1}{2}) (2\alpha)^{m+\eta+\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} (2\alpha)^{2m+1} \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{2^{2\eta}}{(2\eta+1)!} \Gamma(m+\eta+\frac{1}{2}) (-\alpha^2 q^2)^\eta\end{aligned}\quad (6-1-39)$$

合流超几何函数可以展开为 Γ 函数的级数形式:

$${}_1F_1(m+\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\alpha^2 q^2) = \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m+\eta+\frac{1}{2})}{\Gamma(m+\frac{1}{2})} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2}+\eta)} \frac{(-\alpha^2 q^2)^\eta}{\eta!} \quad (6-1-40)$$

其中:

$$\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad \Gamma(\frac{3}{2}+\eta) = \frac{(2\eta+1)!}{2^{2\eta}\eta!} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (6-1-41)$$

因此有:

$$\Gamma(m+\frac{1}{2}) {}_1F_1(m+\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\alpha^2 q^2) = \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{2^{2\eta}}{(2\eta+1)!} \Gamma(m+\eta+\frac{1}{2}) (-\alpha^2 q^2)^\eta \quad (6-1-42)$$

代回原式:

$$\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi^2} (2\alpha)^{2m+1} \Gamma(m + \frac{1}{2}) {}_1F_1(m + \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -\alpha^2 q^2) \quad (6-1-43)$$

应用 Kummer 第一变换:

$${}_1F_1(a; b; c) = e^c {}_1F_1(b - a; b; -c) \quad (6-1-44)$$

进而得到正文中的表达式:

$$\mathcal{F}^{-1}[f](\mathbf{q}) = \frac{1}{4\pi^2} (2\alpha)^{2m+1} \Gamma(m + \frac{1}{2}) e^{-\alpha^2 q^2} {}_1F_1(1 - m; \frac{3}{2}; \alpha^2 q^2) \quad (6-1-45)$$

此过程无任何近似。

6.1.6 一些泰勒展开式

高斯补误差函数 $\operatorname{erfc}(x)$:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{x^{2m+1}}{m!(2m+1)} \quad (6-1-46)$$

6.2 离散傅里叶变换

对于一个周期为 T 的函数 $f(x)$ ，其连续傅里叶变换可以表示为：

$$\int_0^T f(x)e^{-ikx} dx \quad (6-2-1)$$

通常计算机或实验测量中只能得到函数 $f(x)$ 离散的值 f_n ，这些离散的点 $\{x_n\}$ 在一个周期内是分布均匀的共计 N 个，相邻点的间距 $\Delta x = \frac{T}{N}$ ，此时上式转变为求和形式：

$$\int_0^T f(x)e^{-ikx} dx \approx \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-ikx_n} \Delta x \quad (6-2-2)$$

每点坐标 x_n 可以表示为 $x_0 + n\Delta x$ ：

$$\begin{aligned} \int_0^T f(x)e^{-ikx} dx &\approx \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-ik(x_0 + n\Delta x)} \Delta x \\ &= \Delta x e^{-ikx_0} \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-ikn\frac{T}{N}} \end{aligned} \quad (6-2-3)$$

周期性函数 $f(x) = f(x + T)$ 在傅里叶空间中的频率是离散的：

$$k = m \frac{2\pi}{T}, \quad m = 0, \dots, N-1 \quad (6-2-4)$$

因此：

$$\int_0^T f(x)e^{-ikx} dx \approx \Delta x e^{-im\frac{2\pi}{T}x_0} \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{-i2\pi\frac{mn}{N}} \quad (6-2-5)$$

相位因子 $e^{-im\frac{2\pi}{T}x_0}$ 并不影响函数傅里叶变换的模的平方，并且 Δx 是一个放缩因子不影响不同频率间的相对强度，因此在离散数学中省略两项，定义的离散傅里叶变换（Discrete Fourier Transform, DFT）为：

$$\text{DFT}[f](m) = \sum_{n=0}^{N-1} f[n] e^{-i2\pi\frac{mn}{N}} \quad (6-2-6)$$

对应的逆离散傅里叶变换（Inverse Discrete Fourier Transform, IDFT）为：

$$\text{IDFT}[F](n) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} F[m] e^{i2\pi\frac{nm}{N}} \quad (6-2-7)$$

可以证明数列经离散傅里叶变换后再逆离散傅里叶变换，其值不变：

$$\begin{aligned} f[n] &= \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} F[m] e^{i2\pi \frac{mn}{N}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n'=0}^{N-1} f[n'] e^{-i2\pi \frac{mn'}{N}} e^{i2\pi \frac{mn}{N}} \end{aligned} \quad (6-2-8)$$

其中：

$$\sum_{m=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{mn'}{N}} e^{i2\pi \frac{mn}{N}} = \begin{cases} N & n' = n \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (6-2-9)$$

因此：

$$f[n] = \sum_{n'=0}^{N-1} f[n'] \delta_{nn'} = f[n] \quad (6-2-10)$$

6.2.1 两个恒等关系式

恒等关系式一：

$$\sum_{n=0}^{N-1} a[n] b[n] = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} A[m] B[-m] \quad (6-2-11)$$

$A[m]$ 是 $a[n]$ 的离散傅里叶变换， $B[-m]$ 是 $b[n]$ 的离散傅里叶变换的复共轭。证明如下：

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} A[m] B[-m] &= \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} a[n] e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} \sum_{n'=0}^{N-1} b[n'] e^{i2\pi \frac{mn'}{N}} \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} a[n] \sum_{n'=0}^{N-1} b[n'] \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} e^{i2\pi \frac{mn'}{N}} \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} a[n] \sum_{n'=0}^{N-1} b[n'] \delta_{nn'} \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} a[n] b[n] \end{aligned} \quad (6-2-12)$$

恒等关系式二：

$$\sum_{n=0}^{N-1} (a \star b)[n] e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} = A[m] B[m] \quad (6-2-13)$$

即离散形式的卷积定理，证明如下：

$$\begin{aligned}
 \sum_{m=0}^{N-1} (a \star b)[n] e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} &= \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} a[k] b[n-k] e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} \\
 &= \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} a[k] b[n-k] e^{-i2\pi \frac{mk}{N}} e^{-i2\pi \frac{m(n-k)}{N}} \\
 &= A[m] B[m]
 \end{aligned} \tag{6-2-14}$$

6.2.2 快速傅里叶变换与 Cooley-Tukey 算法

快速傅里叶变换（Fast Fourier Transform, FFT）是离散傅里叶变换的快速计算方法，它的出现源于单位根 $e^{i2\pi \frac{mn}{N}}$ 一些特殊性质，即：

$$-e^{-i2\pi \frac{mn + N/2}{N}} = e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} \tag{6-2-15}$$

$$e^{-i2\pi \frac{mn/2}{N/2}} = e^{-i2\pi \frac{mn}{N}} \tag{6-2-16}$$

将单位根简写 $W_N^{mn} = e^{i2\pi \frac{mn}{N}}$ ，大小为 N 的序列 $\{a[n]\}$ 的离散傅里叶变换 $\{A[m]\}$ 可以表示为：

$$\begin{aligned}
 A[m] &= \sum_{n=0}^{N-1} a[n] W_N^{mn} \\
 &= \sum_{n, \text{even}} a[n] W_N^{mn} + \sum_{n, \text{odd}} a[n] W_N^{mn}
 \end{aligned} \tag{6-2-17}$$

偶数项和与奇数项经过索引值替换后：

$$\begin{aligned}
 A[m] &= \sum_{t=0}^{N/2-1} a[2t] W_N^{2tm} + \sum_{t=0}^{N/2-1} a[2t+1] W_N^{(2t+1)m} \\
 &= \sum_{t=0}^{N/2-1} a[2t] W_N^{2tm} + W_N^m \sum_{t=0}^{N/2-1} a[2t+1] W_N^{2tm} \\
 &= \sum_{t=0}^{N/2-1} a[2t] W_{N/2}^{tm} + W_N^m \sum_{t=0}^{N/2-1} a[2t+1] W_{N/2}^{tm}
 \end{aligned} \tag{6-2-18}$$

此时 $\{A\}$ 变成了，两个序列大小为 $\frac{N}{2}$ 序列的 $\{b_0\} = \{a[2t]\}$ 和 $\{b_1\} = \{a[2t+1]\}$ 的周期为 $\frac{N}{2}$ 的离散傅里叶变换 $\{B_0\}$ 与 $\{B_1\}$ 的组合：

$$A[m] = B_0[m] + W_N^m B_1[m] \quad (6-2-19)$$

而 $B_0[m]$ 与 $B_1[m]$ 又可以再次二分为偶数项与奇数项的和，如此不断地“分而治之”便

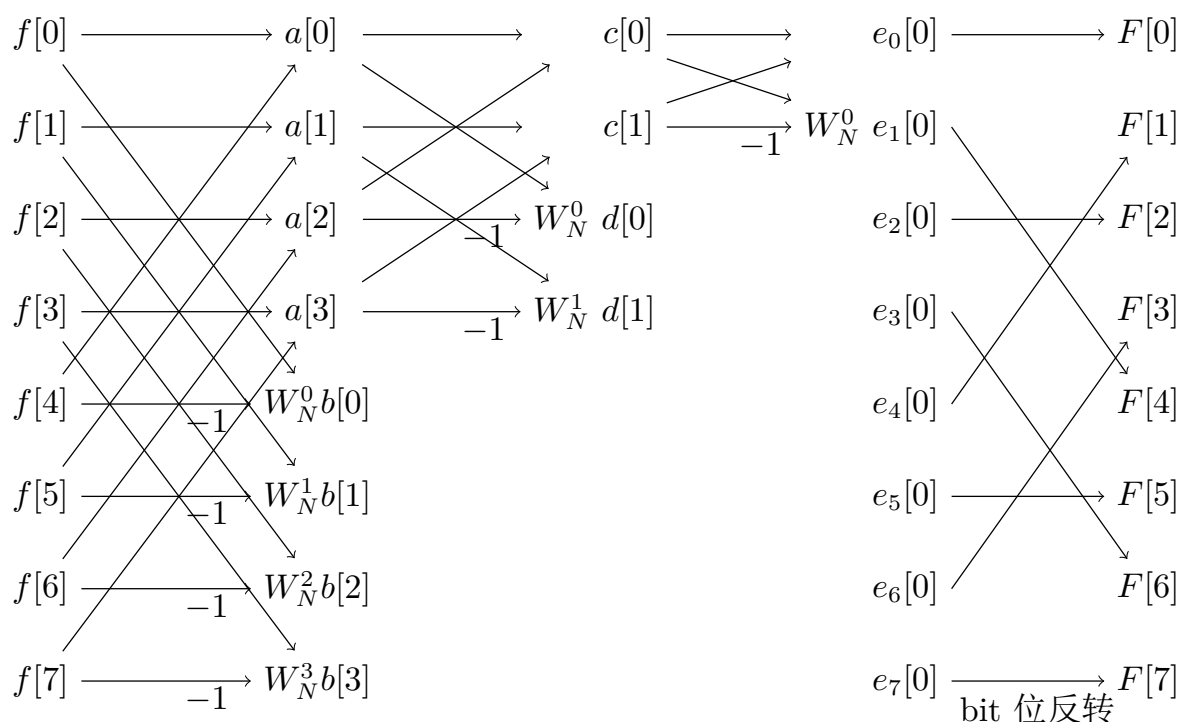


图 6.1 Cooley-Tukey 算法结构图。

形成了库利-图基（Cooley-Tukey）FFT 方法的基本思想^[184]，Cooley-Tukey FFT 是数值计算领域最常用的 FFT 结构^[185-187]。

图 6.1 所示的是大小为 8 的序列 $\{f\}$ 的 Cooley-Tukey FFT 计算结构，结构共分为了 $\log_2 8 + 1 = 4$ 层。第一层中将序列二分为两个部分，上半部分中 $a[n] = f[n] + f[n + N/2]$ ，下半部分中标识“-1”和“ W_N^n ”表示 $b[n] = W_N^n(f[n - N/2] - f[n])$ 。第二层中将序列 $\{a\}$ 和 $\{b\}$ 分别再次二分（ $\{b\}$ 的二分与 $\{a\}$ 同理，图中略去），第三层同理。最后得到的序列 $\{e_n\}$ 与原序列的 DFT 后的序列 $\{F\}$ 存在一一对应的关系，例如：

$$\begin{aligned} e_1[0] &= \left(f[0] + f[4] + f[2] + f[6] \right) - W_N^0 \left(f[1] + f[5] + f[3] + f[7] \right) \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} f[n] e^{-j2\pi \frac{4n}{N}} \\ &= F[4] \end{aligned} \quad (6-2-20)$$

所以经过前三层计算后的序列排序并非与常规序列顺序一致，它们的一一对应关系是通过 bit 位反转而来的，将 $\{e_n\}$ 的位置 n 转换为二进制表示后将其反转再返回到十进制，如 1 二进制表示为 001，反转为 100，对应十进制 4，所以 $e_1[0]$ 与 $F[4]$ 对应。

Cooley-Tukey FFT 结构中共有 $\log_2 8$ 层加减乘除运算，且每层的计算次数为 8，拓展到大小为 N 的序列中，计算次数为 $N \log_2 N$ ，故 FFT 算法将离散傅里叶变换的计算复杂度由 $\mathcal{O}(N^2)$ 降低为了 $\mathcal{O}(N \log N)$ 。

在实际计算中 FFT 一般与此结构存在些出入，例如 NVIDIA 的 cuFFT 库中并不是 Radix-2^[188]，即第一层结构只加和两个原序列值与单位根的乘积，而同时加和四个原序列值与单位根的乘积，称 Radix-4。这样减少了计算结构层数与读写次数，使其计算更快，但假使序列大小非 4 的整数幂时，会混合一部分 Radix-2。

6.3 泊松方程及其傅里叶变换

通过任意封闭曲面的电通量等于该曲面包围体积内的电荷总量除以介电常量:

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{\varepsilon_0 \epsilon} \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6-3-1)$$

通过高斯公式:

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{E} d\mathbf{r} \quad (6-3-2)$$

电场是电势场的梯度:

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi(\mathbf{r}) \quad (6-3-3)$$

故:

$$\begin{aligned} \int_V \nabla \cdot [-\nabla \phi(\mathbf{r})] d\mathbf{r} &= \frac{1}{\varepsilon_0 \epsilon} \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0 \epsilon} \end{aligned} \quad (6-3-4)$$

电势场 $\phi(\mathbf{r})$ 由“源” $\rho(\mathbf{r})$ 产生, 此为泊松方程 (Poisson's equation)。

有:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) &= \mathcal{F}^{-1}[\hat{\phi}(\mathbf{k})] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\phi}(\mathbf{k}) \nabla^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\phi}(\mathbf{k}) (-k^2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (6-3-5)$$

其中:

$$\begin{aligned} \nabla^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial r_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_z^2} \right) e^{ik_x r_x + ik_y r_y + ik_z r_z} \\ &= (ik_x)^2 e^{ik_x r_x + ik_y r_y + ik_z r_z} + (ik_y)^2 e^{ik_x r_x + ik_y r_y + ik_z r_z} + (ik_z)^2 e^{ik_x r_x + ik_y r_y + ik_z r_z} \\ &= -k^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (6-3-6)$$

故:

$$\mathcal{F}[\nabla^2 \phi(\mathbf{r})] = -k^2 \hat{\phi}(\mathbf{k}) \quad \mathcal{F}\left[-\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0 \epsilon}\right] = -\frac{\hat{\rho}(\mathbf{k})}{\varepsilon_0 \epsilon} \quad (6-3-7)$$

得到 Poisson's equation 的傅里叶变换:

$$k^2 \hat{\phi}(\mathbf{k}) = \frac{\hat{\rho}(\mathbf{k})}{\varepsilon_0 \epsilon} \quad (6-3-8)$$

6.4 德拜-休克尔理论与离子势

德拜-休克尔理论 (Debye-Hückel theory, DH) 是将溶液中离散的离子视为连续的电介质, 在高温稀溶液限制下得到中心离子产生的静电势与周围电介质响应的极化电势的叠加, 称叠加电势为该中心离子的德拜-休克尔离子势。

假定目标离子为 i 离子, DH 离子势为 $\Phi_i(\mathbf{r})$, 周围的电荷密度为 ρ_i , 体系背景的相对介电常数为 ϵ , 则由 Poisson 方程 (采用国际单位制以便检验量纲):

$$\nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_i \quad (6-4-1)$$

第 j 类离子受到 i 离子的静电相互作用, 假定其数密度分布遵从 Boltzmann 分布, 且其体相数密度为 n_j , 则以 i 粒子为中心的 j 类离子的数密度为:

$$n'_j(\mathbf{r}) = n_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}} = n_j e^{-\frac{z_j e \Phi_i(\mathbf{r})}{k_B T}} \quad (6-4-2)$$

这里需要注意的是, 在指数上的能量只包括静电相互作用而不包含体积排斥作用等, 因此 eq(6-4-2) 仅是真实数密度分布在稀溶液下的近似表达。

i 离子周围总的电荷分布密度为:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_j z_j e n_j e^{-\frac{z_j e \Phi_i(\mathbf{r})}{k_B T}} \quad (6-4-3)$$

在高温下 $k_B T \gg z_j e \Phi_i(\mathbf{r})$ 时, 可对其展开舍弃高阶项:

$$\begin{aligned} \rho_i &= \sum_j z_j e n_j e^{-\frac{z_j e \Phi_i(\mathbf{r})}{k_B T}} \\ &= \sum_j z_j e n_j - \sum_j \frac{z_j^2 e^2}{k_B T} n_j \Phi_i(\mathbf{r}) \\ &= - \sum_j \frac{z_j^2 e^2 n_j}{k_B T} \Phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6-4-4)$$

代入 Poisson 方程:

$$\nabla^2 \Phi_i(\mathbf{r}) = \kappa_{\text{DH}}^2 \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (6-4-5)$$

其中定义德拜波数 (Debye Wave Number):

$$\kappa_{\text{DH}}^2 = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_j \frac{z_j^2 e^2 n_j}{k_B T} \quad (6-4-6)$$

体相离子周围的介电环境是各向同性, 因此拉普拉斯算子角度部分为 0, $\nabla \Phi_i(r)$ 展

开为:

$$\begin{aligned}\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \frac{\partial \Phi_i}{\partial r}] &= \frac{1}{r^2} [2r \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial r^2}] \\ &= \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Phi_i}{\partial r}\end{aligned}\quad (6-4-7)$$

则 eq(6-4-5) :

$$\Phi_i''(r) + \frac{2}{r} \Phi_i'(r) - \kappa_{\text{DH}}^2 \Phi(r) = 0 \quad (6-4-8)$$

此方程在 $r_0 = 0$ 有一阶奇点, 由二阶线性齐次微分方程正则奇点处的形式解, 有:

$$\Phi_{i1} = r^\rho \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k, \quad c_0 \neq 0 \quad (6-4-9)$$

$$\Phi_{i2} = g \Phi_{i1} \ln(r) + r^\rho \sum_{k=0}^{\infty} d_k r^k, \quad g \text{ 或 } d_0 \neq 0 \quad (6-4-10)$$

将形式解一代入:

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k (k + \rho)(k + \rho - 1) r^{k+\rho-2} + \frac{2}{r} \sum_{k=0}^{\infty} c_k (k + \rho) r^{k+\rho-1} - \kappa_{\text{DH}}^2 \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^{k+\rho} = 0 \quad (6-4-11)$$

整理:

$$\begin{aligned}\sum_{k=0}^{\infty} c_k r^{k+\rho-2} (k + \rho)(k + \rho + 1) - \kappa_{\text{DH}}^2 \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^{k+\rho} &= 0 \\ \sum_{k=0}^{\infty} c_{k+2} r^{k+\rho} (k + \rho + 2)(k + \rho + 3) - \kappa_{\text{DH}}^2 \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^{k+\rho} &= 0\end{aligned}\quad (6-4-12)$$

由同阶项系数和为 0 得到递推关系式:

$$c_{k+2} = \frac{\kappa_{\text{DH}}^2}{(k + \rho + 3)(k + \rho + 2)} c_k \quad (6-4-13)$$

得到指标方程:

$$\rho(\rho - 1) = 0 \quad (6-4-14)$$

两个解为:

$$\rho_1 = -1, \quad \rho_2 = 0 \quad (6-4-15)$$

将 $\rho_1 = -1$ 代入递推关系式中:

$$c_{k+2} = \frac{\kappa_{\text{DH}}^2}{(k + 2)(k + 1)} c_k \quad (6-4-16)$$

分别得偶数阶递推关系：

$$\begin{aligned}
 c_{k+2} &= \frac{\kappa_{DH}^2}{(2k+2)(2k+1)} c_{2k} \\
 &= \frac{\kappa_{DH}^2}{(2k+2)(2k+1)} \frac{\kappa_{DH}^2}{2k(2k-1)} c_{2k-2} \\
 &= \frac{\kappa_{DH}^{2(k+1)}}{(2k+2)!} c_0
 \end{aligned} \tag{6-4-17}$$

奇数阶：

$$\begin{aligned}
 c_{2k+1} &= \frac{\kappa_{DH}^2}{(2k+1)2k} c_{2k-1} \\
 &= \frac{\kappa_{DH}^2}{(2k+1)2k} \frac{\kappa_{DH}^2}{(2k-1)(2k-2)} c_{2k-3} \\
 &= \frac{\kappa_{DH}^{2k}}{(2k+1)!} c_1
 \end{aligned} \tag{6-4-18}$$

所以：

$$\begin{aligned}
 \Phi_i &= \frac{1}{r} \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k \\
 &= \frac{1}{r} \left(\sum_{k=0}^{\infty} c_{2k} r^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} c_{2k+1} r^{2k+1} \right) \\
 &= \frac{1}{r} \left(\sum_{k=0}^{\infty} c_0 \frac{\kappa_{DH}^{2k}}{(2k)!} r^{2k} + \sum_{k=0}^{\infty} c_1 \frac{\kappa_{DH}^{2k}}{(2k+1)!} r^{2k+1} \right) \\
 &= \frac{1}{r} \left(c_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\kappa_{DH} r)^{2k}}{(2k)!} + \frac{c_1}{\kappa_{DH}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\kappa_{DH} r)^{2k+1}}{(2k+1)!} \right) \\
 &= \frac{1}{r} \left[A \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\kappa_{DH} r)^{2k}}{(2k)!} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\kappa_{DH} r)^{2k+1}}{(2k+1)!} \right) + B \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\kappa_{DH} r)^{2k}}{(2k)!} - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\kappa_{DH} r)^{2k+1}}{(2k+1)!} \right) \right] \\
 &= \frac{A e^{\kappa_{DH} r}}{r} + \frac{B e^{-\kappa_{DH} r}}{r}
 \end{aligned} \tag{6-4-19}$$

其中：

$$A = \frac{c_0 + c_1/\kappa_{DH}}{2} \quad B = \frac{c_0 - c_1/\kappa_{DH}}{2} \tag{6-4-20}$$

由边界条件 $\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_i(r) = 0$ 得 $A = 0$ ，因此：

$$\Phi_i(r) = \frac{B e^{-\kappa_{DH} r}}{r} \tag{6-4-21}$$

系数 B 通过溶液整体电中性条件确定， i 离子空间排斥半径 a 之外的净余电荷等于其本身负值：

$$\int_a^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho_i = -z_i e \tag{6-4-22}$$

将 (6-4-4) 代入方程中：

$$\begin{aligned} \int_a^\infty dr 4\pi r^2 \left(- \sum_j \frac{z_j^2 e^2 n_j}{k_b T} \Phi_i \right) &= - z_i e \\ \int_a^\infty dr 4\pi r^2 \sum_j \frac{z_j^2 e^2 n_j}{k_B T} B \frac{e^{-\kappa_{DH} r}}{r} &= z_i e \\ B &= \frac{z_i e}{\epsilon} \frac{e^{\kappa_{DH} a}}{1 + \kappa_{DH} a} \end{aligned} \quad (6-4-23)$$

得到德拜-休克尔离子势：

$$\Phi(r) = \frac{z_i e}{\epsilon} \frac{e^{\kappa_{DH} a}}{1 + \kappa_{DH} a} \frac{e^{-\kappa_{DH} r}}{r} \quad (6-4-24)$$

当不考虑中心离子的空间排斥效应， $a \rightarrow 0$ 得到理想条件下的德拜-休克尔离子势：

$$\Phi(r) = \frac{z_i e}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa_{DH} r}}{r} \quad (6-4-25)$$

6.5 保守体系能量守恒的讨论与研究

一个保守体系是指，其中所有的力 \mathbf{F} 都来源于相互作用势 $V(\mathbf{r})$ 的梯度，同时不存在像摩擦力这样的非保守力，可证明这样的体系必然能量守恒：

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (6-5-1)$$

由 $\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ ，则：

$$\left[m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla V(\mathbf{r}) \right] \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} m v^2 + V(\mathbf{r}) \right] = 0 \quad (6-5-2)$$

总能量不随时间而改变，这是一个简洁清晰的论证。

然而在实际模拟当中，作用势函数有着各种奇特形式以及其它因素干扰，使得人们以为在数值模拟当中 eq(6-5-1) 不在是能量守恒的充分条件，在本节我们便要以两种常见情况来说明，在分子模拟中这依旧是成立的。

6.5.1 截断势函数的能量守恒方法——变步长动力学

分子模拟中需要对相互作用势进行截断处理，在截断之后又会对其在截断处 r_c 附近进行平滑处理，使该体系能够进行能量守恒的微正则系综 (N, V, E) 采样，并认为原截断的相互作用势：

$$u_c(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (6-5-3)$$

无法进行 (N, V, E) 采样，在实际模拟中似乎也确实如此。这是因为在模拟时使用的相互作用力：

$$\mathbf{F}_c = \begin{cases} -\nabla u(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (6-5-4)$$

并非是 $u_c(r)$ 的负梯度。

以阶跃函数重新表示 $u_c(r)$ ：

$$u_c(r) = u(r)H(r_c - r) \quad (6-5-5)$$

该形式与 eq(6.5.1) 完全等价，其负梯度为：

$$\begin{aligned} \nabla u_c(r) &= -\nabla [u(r)H(r_c - r)] \\ &= [-\nabla u(r)]H(r_c - r) - u(r)\nabla H(r_c - r) \\ &= \mathbf{F}_c - u(r)\delta(r_c - r) \end{aligned} \quad (6-5-6)$$

相比 eq(6-5-4) 多出一含 δ 函数项，该项具有力的量纲。一般来说 $\delta(r_c - r)$ 函数代表了在 $r = r_c$ 处有一冲击效应，在动力学中它的含义可以通过图像来解释。

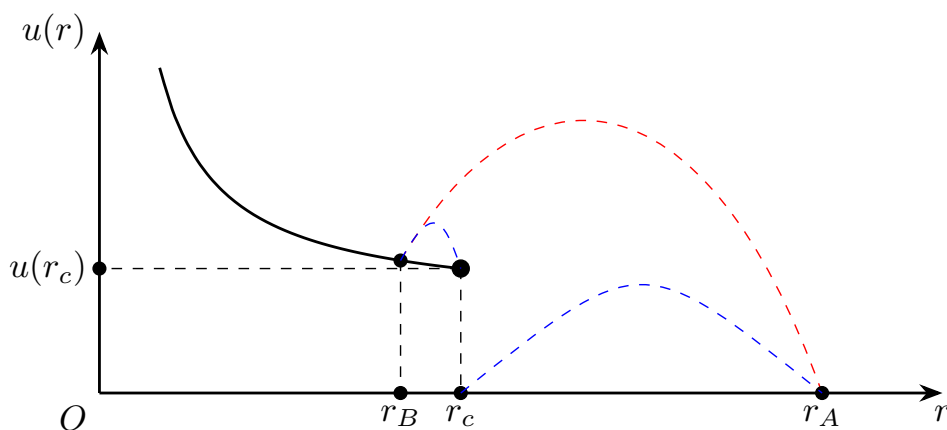


图 6.2 标准 Ewald 相互作用的强度随距离变化

如图 6.2 所示, 粒子在势场上运动时, 在处 r_c 会经过势能断崖 $u(r_c)$, 当从势场作用范围脱离经历“下崖”(图中左至右)时, 粒子的势能瞬间改变, 这对应了 $u(r)\delta(r_c - r)$ 冲击, 势能改变量被动能继承, 所以当粒子运动至 r_c 处时理应:

$$\frac{1}{2}mv_{\text{new}}^2 = \frac{1}{2}mv_{\text{old}}^2 \pm u(r_c) \quad (6-5-7)$$

\pm 分别对应“下崖”与“上崖”, 所以粒子在经过 r_c 处时应特殊考虑。

其次是考虑到动力学过程中的步长离散, 粒子在经过 r_c 处时也应当特殊考虑, 假设 t 时刻由 r_B 经单步时长 Δ 运动至 r_A 时, 质量约化为 1 时 Velocity Verlet 算法中速度变化:

$$\mathbf{v}(t + \Delta) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}_B + \mathbf{F}_A}{2} \quad (6-5-8)$$

与梯形积分的做法一样, 视粒子 $r_B \rightarrow r_A$ 段内横受 \mathbf{F}_B 与 \mathbf{F}_A 二者的平均, 当作用势为线性函数时这理应时无任何误差的。然而正如图中特意设置的红虚线那般, 粒子仅在 $r_B \rightarrow r_c$ 的短暂距离内受力, 在 $r_c \rightarrow r_A$ 处无加速度, 这会对粒子的动能造成伪提升, 破坏了总能量的守恒, 称此为“过崖”现象。

正确做法应应当以过 r_c 处的时刻分割该步演化, 假设粒子由 r_B 运动至 r_c 的时间步长为 τ , 则此段的加速度应为:

$$\frac{1}{2}[\mathbf{F}_B + \mathbf{F}(t + \tau)], \quad \mathbf{F}(t + \tau) = -\nabla u(r)|_{r=r_c} \quad (6-5-9)$$

进入到 $r_c \rightarrow r_A$ 段后:

$$\frac{1}{2}[\mathbf{F}(t + \tau) + \mathbf{F}_A], \quad \mathbf{F}(t + \tau) = 0 \quad (6-5-10)$$

注意粒子演化到 r_c 后的受力有以上两种状态, 其取决于粒子在该点是参与到 $r > r_c$ 还是 $r < r_c$ 的平均当中, $r_A \rightarrow r_B$ 的演化也是同理。

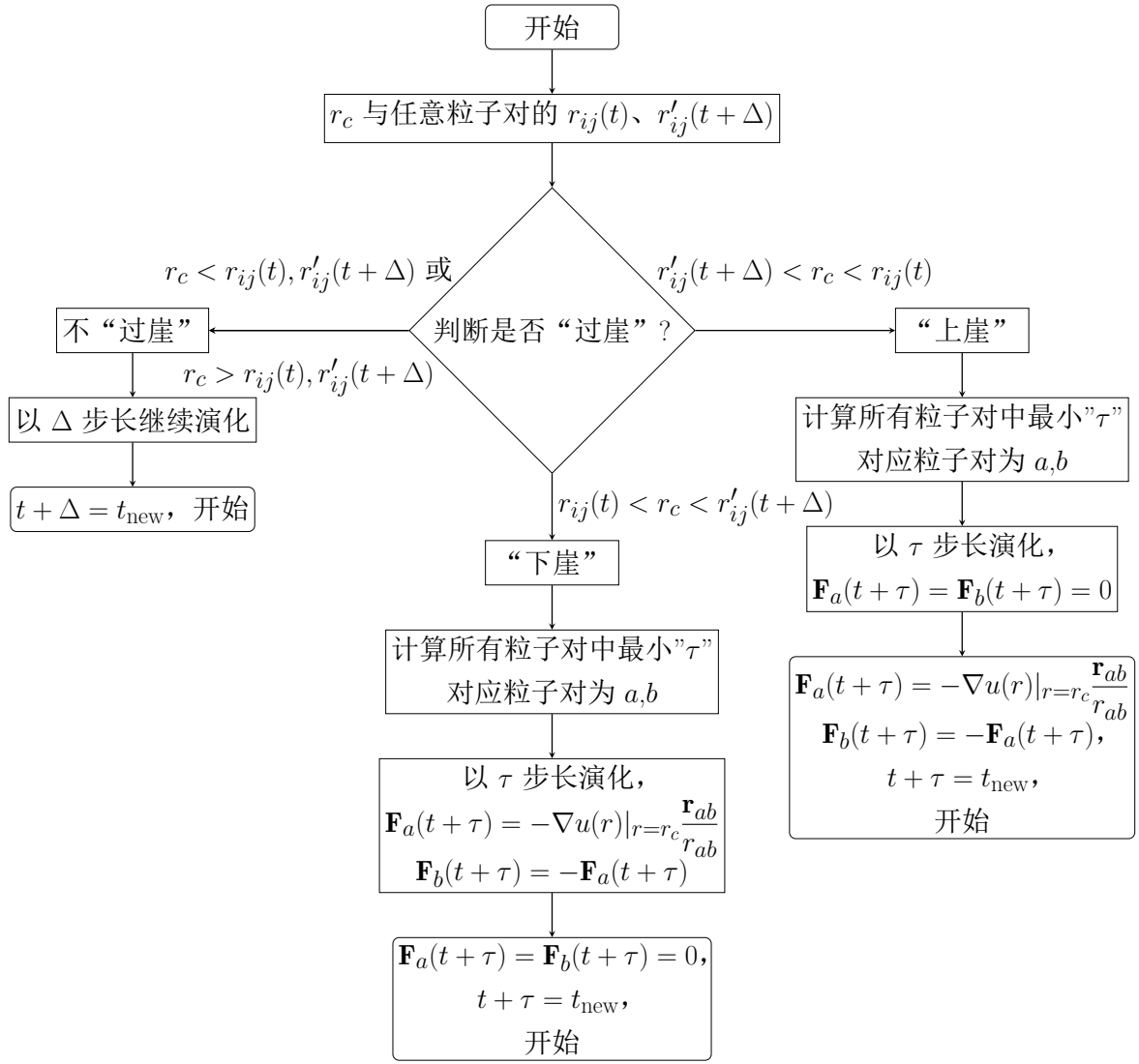


图 6.3 变步长动力学演化流程图

注: $r'_{ij}(t + \Delta)$ 是按原固定步长 Δ 假想演化后的距离

其中需精确计算时间步长 τ , 在 Velocity Verlet 中:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta + \frac{1}{2}\mathbf{F}_i\Delta^2 \quad (6-5-11)$$

由 $r_{ij} = r_c|_{\Delta=\tau}$, 得到一元四次方程:

$$a\tau^4 + b\tau^3 + c\tau^2 + d\tau + e = 0 \quad (6-5-12)$$

求根公式^可算的其最小的正实根 τ 。其中:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{4}F_{ij}^2, & b &= \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}, & c &= \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{v}_{ij}^2 \\ d &= 2\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}, & e &= r_{ij}^2 - r_c^2 \end{aligned} \quad (6-5-13)$$

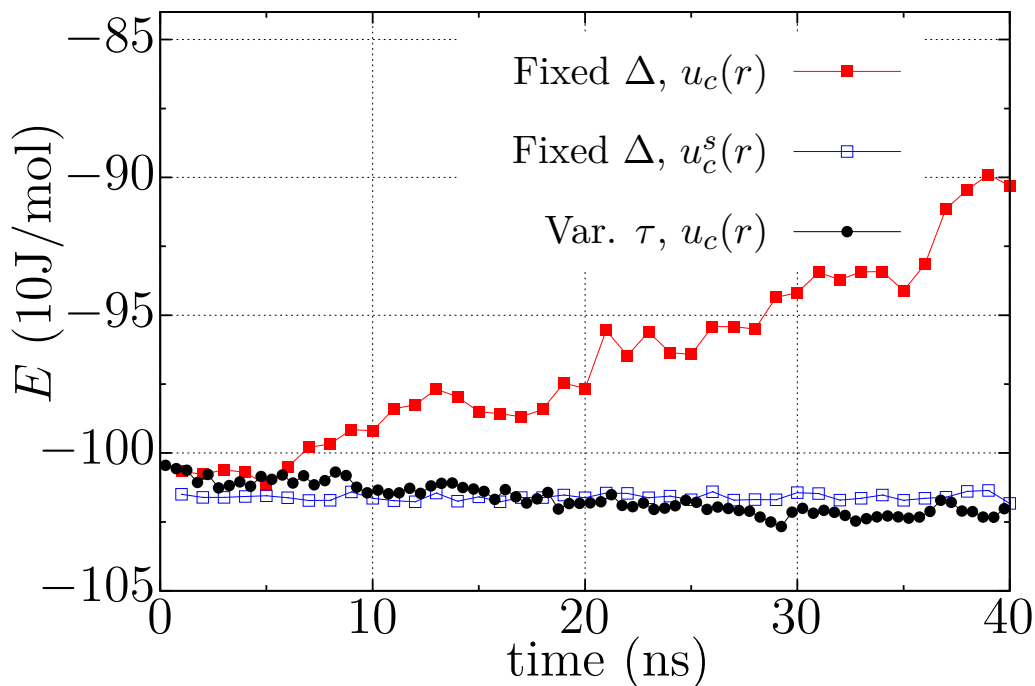


图 6.4 模型体系的总能量随时间变化曲线

注：二维体系，36 个粒子，单条轨迹从同一初始构型与速度出发。其中平滑处理 $u_c(r)$ 后改变了势能面，故对其能量进行了整体下移。

如图 6.4 所示，一模型体系中粒子间只存在 Lennard-Jones 势：

$$u(r) = \varepsilon[r^{-12} - r^{-6}] \quad (6-5-14)$$

$\varepsilon = 400 \text{ J/mol}$ ，作用势于 $r_c = 1.3 \text{ \AA}$ 处截断， $\Delta = 5 \text{ fs}$ 。“Fixed $\Delta, u_c(r)$ ”为固定步长且不对 $u_c(r)$ 做处理，“Fixed $\Delta, u_c^s(r)$ ”也为固定步长并对 $u_c(r)$ 平滑处理，“Var. $\tau, u_c(r)$ ”为变步长算法且不对 $u_c(r)$ 做处理。可以看到“Fixed $\Delta, u_c(r)$ ”能量不守恒持续升高，经过作用势平滑处理或使用变步长算法后能量守恒（起伏是由梯形积分近似导致的），其中 τ 的平均值是 4.9995 fs ，并不会使它们梯形积分近似误差相差很多。

变积分算法并不是一种实用的算法，其计算量极高，且它需要粒子具有很低的速度，高速度会放大计算机求解的 τ 值的数值不确定性，影响到粒子演化到 r_c 的精度。解决“过崖”现象后该算法证明了我们所声明的，只要力严格是势能的负梯度，那么体系能量就是守恒的。

6.5.2 含电子自由度神经网络势的能量非守恒问题

现有的神经网络或机器学习分子动力学模拟通常同时包含电子自由度 $\{\mathbf{e}\}$ ，在此类引入电子自由度的情形下，极易出现计算力时未能严格保证其为势能负梯度的错误。我们通过以下推导说明。

原子核 c 坐标为 $\{\mathbf{r}\}$ ，体系总势能由核-核、核-电子与电子-电子三部分组成：

$$U = U_{c-c}(\{\mathbf{r}\}) + U_{c-e}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{e}\}) + U_{e-e}(\{\mathbf{e}\}) \quad (6-5-15)$$

一般会通过下式求原子核的受力：

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i}[U_{c-c} + U_{c-e}] \quad (6-5-16)$$

然而电子位置是核的函数：

$$\mathbf{e} = \mathbf{e}(\{\mathbf{r}\}) \quad (6-5-17)$$

因此严格的势能负梯度为：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i = & -\nabla_{\mathbf{r}_i}[U_{c-c} + U_{c-e}] \\ & -(\nabla_{\mathbf{r}_i}\mathbf{e}_a)^T \sum_a \nabla_{\mathbf{e}_a}[U_{c-c} + U_{c-e}] \end{aligned} \quad (6-5-18)$$

比之一般做法多出一项，该项中含电子的受力：

$$\mathbf{F}_{\mathbf{e}_a} = -\nabla_{\mathbf{e}_a}[U_{c-c} + U_{c-e}] \quad (6-5-19)$$

仅当绝热近似时，电子弛豫到势能极小值点 ($\mathbf{F}_{\mathbf{e}_a} = 0$)，eq(6-5-16) 方才与 eq(6-5-18) 等价。

现有的神经网络动力学方法如 SCFNN 中便存在上述问题，其步骤为：

- 电子（文中为 MLWFCs，坐标为 \mathbf{r}_w ）经利用线性响应理论训练的 Module1 网络后，得到预测的平衡位置 \mathbf{r}_w^0 ；
- 后仅向 Module2 网络中输入原子核位置的电场 $E(\mathbf{R})$ （因电子与核紧邻，用 $E(\mathbf{r}_w^0)$ 近似），以及原子核的位置 \mathbf{R} ，输出原子核的受力。

SCFNN 无法进行 (N, V, E) 模拟，原因就在于 Model1 得到的平衡位置粗糙，并不是精确的电子受力为 0 的位置，而 Module2 中未输入电子坐标信息，故更无可能将势能经由 \mathbf{r}_w^0 再对 \mathbf{R} 求梯度。

6.6 倒空间中 \mathbf{k} 非球形截断以及非对称截断对相互作用的影响

在一般的 Ewald3D 方法的程序当中对于倒格矢 $\mathbf{k}(n_1 \frac{2\pi}{L_x}, n_2 \frac{2\pi}{L_y}, n_3 \frac{2\pi}{L_z})$ 中每一分量的求和范围都是对称的, 如 $n_1 \in [-K_1/2, K_1/2]$, 以 $n_1 = 0$ 为中心左右对称。在 PME 方法中

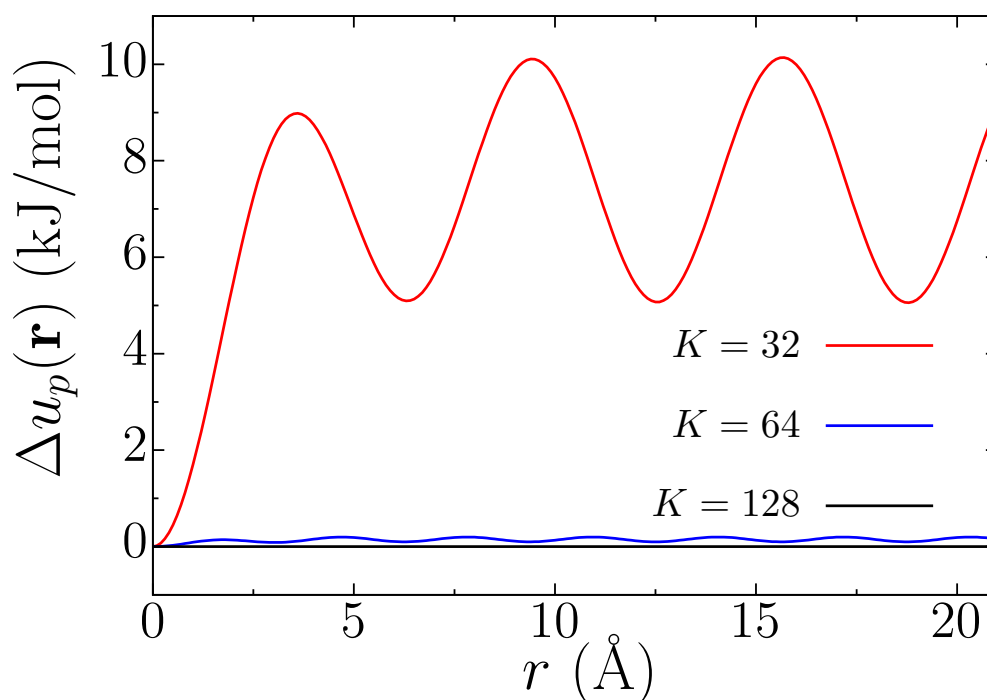


图 6.5 成对相互作用 $u_p(\mathbf{r})$ 在倒格矢 \mathbf{k} 求和范围为 $[-K/2, K/2]$ 时相对 $[-K/2, K/2]$ 的差异

6.7 无系统误差的 PME2D 研究进展

同样将周期性放到 pair potential 上:

$$\begin{aligned}\rho_q(\mathbf{r}) &= \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ \varphi^p(\mathbf{r}) &= \sum_{(a_1, a_2, 0)} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|}\end{aligned}$$

potential field:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \rho^q(\mathbf{r}) \star \varphi^p(\mathbf{r}) \\ &= \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[\rho^q(\mathbf{r})]\mathcal{F}[\varphi^p(\mathbf{r})]]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\varphi^p(\mathbf{r})] &= \mathcal{F}\left[\sum_{\mathbf{a}} \frac{\text{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|}\right] \\ &= \mathcal{F}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \star \sum_{(a_1, a_2, 0)} \delta(|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|)\right] \\ &= \mathcal{F}\left[\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}\right] \mathcal{F}\left[\sum_{(a_1, a_2, 0)} \delta(|\mathbf{r} + \mathbf{aL}|)\right] \\ &= \frac{4\pi}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \frac{(2\pi)^2}{L_x L_y} \sum_{\mathbf{a}} \delta(k_1 - 2\pi \frac{a_1}{L_x}) \delta(k_2 - 2\pi \frac{a_2}{L_y})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\rho^q(\mathbf{r})] &= \mathcal{F}\left[\sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\right] \\ &= \sum_i q_i e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}& \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[\rho^q(\mathbf{r})]\mathcal{F}[\varphi^p(\mathbf{r})]] \\ &= \sum_{a_1, a_2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_3 \frac{4\pi}{L_x L_y} \frac{1}{(a_1 \frac{2\pi}{L_x})^2 + (a_2 \frac{2\pi}{L_y})^2 + k_3^2} e^{-\frac{(a_1 \frac{2\pi}{L_x})^2 + (a_2 \frac{2\pi}{L_y})^2 + k_3^2}{4\alpha^2}} \\ & \quad \sum_i q_i e^{i(a_1 \frac{2\pi}{L_x}, a_2 \frac{2\pi}{L_y}, k_3)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}\end{aligned}$$

这里代表着周期性体系的倒格矢的分量 k_1, k_2 是离散的, 但 k_3 是连续的, 我们用 (h_1, h_2) 代表 $(a_1 \frac{2\pi}{L_x}, a_2 \frac{2\pi}{L_y})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L_x L_y} \sum_h 2 \int_{-\infty}^{\infty} dk_3 \frac{1}{h^2 + k_3^2} e^{-\frac{h^2 + k_3^2}{4\alpha^2}} \sum_i q_i e^{i(h_1, h_2, k_3)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)} \quad (6-7-1)$$

electrostatic energy:

$$\begin{aligned} E_{rec} &= \frac{1}{2} \int \rho^q(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \int \sum_j q_j \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_j q_j \sum_i q_i \sum_{\mathbf{h}} e^{i(h_1 x_{ij} + h_2 y_{ij})} 2 \int_{-\infty}^{\infty} dk_3 \frac{1}{h^2 + k_3^2} e^{-\frac{h^2 + k_3^2}{4\alpha^2}} e^{ik_3 z_{ij}} \end{aligned}$$

存在 $e^{ik_3 z_{ij}}$ 使得现在的公式形式上是最适合改成 PME 的, 且此时将积分离散化后就是 PME3D。但是注意被积函数的形式, 当 $\mathbf{h} = 0$ 时:

$$E^{IB} = \frac{1}{L_x L_y} \sum_j q_j \sum_i q_i \int_{-\infty}^{\infty} dk_3 \frac{1}{k_3^2} e^{-\frac{k_3^2}{4\alpha^2}} e^{ik_3 z_{ij}} \quad (6-7-2)$$

被积函数是随 k_3 快速衰减的, 因此积分结果主要是由小 k_3 部分贡献的, 所以在数值积分时这一项要尽可能地密。这在 PME3D 中 $dk_3 = \frac{2\pi}{L_z}$ 即要求 L_z 尽可能地大, 这便对应了在界面体系中真空层要加的足够大。而在 $\mathbf{h} \neq 0$ 时, 这时随 k_3 的变化就相对平缓。因此在 PME 中将 $\mathbf{h} = 0$ 项即 E^{IB} 项单独使用更加密的网格计算是必要的:

$$E^{IB} = \frac{1}{L_x L_y} \sum_{m_3} \Delta k_3 \frac{1}{(m_3 \Delta k_3)^2} e^{-\frac{(m_3 \Delta k_3)^2}{4\alpha^2}} \left(\sum_i q_i e^{im_3 \Delta k_3 z_i} \right) \left(\sum_i q_i e^{-im_3 \Delta k_3 z_i} \right) \quad (6-7-3)$$

选择 $k_3 = 2\pi/L_z$ (这里 k_3 要取得很密, 因此这个 L_z 可以与后边不统一并大很多), 再将电荷也离散化后:

$$\begin{aligned} E^{IB} &= \frac{1}{L_x L_y} \sum_{m_3} \frac{2\pi}{L_z} \frac{1}{(m_3 \frac{2\pi}{L_z})^2} e^{-\frac{(m_3 \frac{2\pi}{L_z})^2}{4\alpha^2}} B(m_3) \text{FFT1D}[Q](m_3) \text{FFT1D}[Q](-m_3) \\ &= \frac{2\pi}{L_x L_y L_z} \sum_{m_3} \text{FFT1D} \left\{ \frac{1}{(m_3 \frac{2\pi}{L_z})^2} e^{-\frac{(m_3 \frac{2\pi}{L_z})^2}{4\alpha^2}} B(m_3) \text{FFT1D}[Q](-m_3) \right\} \\ &\quad \text{FFT1D}[Q](m_3) \end{aligned}$$

其中 $m_3 = 0$ 需要单独计算。

积分形式也可以推导为以下形式：

$$\begin{aligned} E_{rec} &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{\mathbf{h}} e^{i(h_1 x_{ij} + h_2 y_{ij})} \frac{\pi}{h} \left[e^{-h z_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha} - \alpha z_{ij}\right) + e^{h z_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{2\alpha} + \alpha z_{ij}\right) \right] \\ &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{\mathbf{h}} e^{i(h_1 x_{ij} + h_2 y_{ij})} f(h_1, h_2, z_{ij}) \end{aligned}$$

在这里如果我们将 f 函数改为其 Fourier 变换的逆变换的话，就返回到上式了。因此 PMC-IZ 的处理从离散化的公式出发更加清晰：

$$\begin{aligned} E_{rec} &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{i,j} q_i q_j \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta(z - z_{ij}) \sum_{\mathbf{h}} e^{i(h_1 x_{ij} + h_2 y_{ij})} f(h_1, h_2, z) dz \\ &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{\mathbf{h}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \delta(z - z_{ij}) \frac{1}{K_3} \sum_{m_3} \sum_z f(h_1, h_2, z) e^{-im_3 \Delta k_3 z} e^{im_3 \Delta k_3 z} e^{i(h_1 x_{ij} + h_2 y_{ij})} \\ &= \frac{1}{2L_x L_y} \frac{1}{K_3} \sum_{m_3} \left[\sum_z f(h_1, h_2, z) e^{-im_3 \Delta k_3 z} \right] e^{-im_3 \Delta k_3 z_{ij}} \sum_{\mathbf{h}} e^{i(h_1 x_{ij} + h_2 y_{ij})} \end{aligned}$$

选择 $\Delta k_3 = 2\pi/L_z$ ，整理：

$$\begin{aligned} E_{rec} &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{m_1, m_2, m_3} \left[\frac{1}{K_3} \sum_z f\left(m_1 \frac{2\pi}{L_x}, m_2 \frac{2\pi}{L_y}, z\right) e^{-im_3 \frac{2\pi}{L_z} z} \right] e^{i\left(m_1 \frac{2\pi}{L_x} x_{ij} + m_2 \frac{2\pi}{L_y} y_{ij} + m_3 \frac{2\pi}{L_z} z_{ij}\right)} \\ &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{m_1, m_2, m_3} \left[\frac{1}{K_3} \sum_z f\left(m_1 \frac{2\pi}{L_x}, m_2 \frac{2\pi}{L_y}, z\right) e^{-im_3 \frac{2\pi}{L_z} z} \right] \left[\sum_i q_i e^{i\left(m_1 \frac{2\pi}{L_x} x_i + m_2 \frac{2\pi}{L_y} y_i + m_3 \frac{2\pi}{L_z} z_i\right)} \right] \\ &\quad \left[\sum_i q_i e^{-i\left(m_1 \frac{2\pi}{L_x} x_i + m_2 \frac{2\pi}{L_y} y_i + m_3 \frac{2\pi}{L_z} z_i\right)} \right] \end{aligned}$$

将电荷离散到网格上后，格点用 (n_1, n_2, n_3) 来表示：

$$\begin{aligned} E_{rec} &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{m_1, m_2, m_3} \left[\frac{1}{K_3} \sum_{n_3} \hat{C}(m_1, m_2, n_3) e^{-i2\pi \frac{m_3 n_3}{K_3}} \right] \text{FFT3D}[Q](m_1, m_2, m_3) \\ &\quad \text{FFT3D}[Q](-m_1, -m_2, -m_3) \\ &= \frac{1}{2L_x L_y} \sum_{n_1, n_2, n_3} Q(n_1, n_2, n_3) \\ &\quad \text{FFT3D} \left\{ \left[\frac{1}{K_3} \sum_{n_3} \hat{C}(m_1, m_2, n_3) e^{-i2\pi \frac{m_3 n_3}{K_3}} \right] \text{FFT3D}[Q](-m_1, -m_2, -m_3) \right\} \end{aligned}$$

关于 L_z 的选择，首先最基本的要求是所有电荷都要包含在长度 L_z 之内，因此 $L_z > |z_{ij}^{max}|$ 。其次是关于将 $f(z_{ij})$ 写为 f_z 与 Dirac 函数乘积后积分的形式时：

$$f(z_{ij}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(z) \delta(z - z_{ij}) dz \quad (6-7-4)$$

而后又将其写为其 Fourier 变换的逆变换，尽管这一步是通过离散 Fourier 变换完成的，但是

$$\sum_{m_3=-K_3/2+1}^{K_3/2} \left[\sum_{n_3=-K_3/2+1}^{K_3/2} \hat{c}(n_3) e^{-i2\pi \frac{n_3 m_3}{K_3}} \right] e^{-i2\pi \frac{n_3 m_3}{K_3}} \\ \longleftrightarrow f'(z) = \int dk_3 e^{ik_3 z} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dz e^{-ik_3 z} f(z)$$

尽管 z_{ij} 最后是通过 Dirac 函数进入的函数 $f(z)$ 中，但是 $f(z)$ 在做有限区间的 Fourier 变换时，其范围必须包含 z_{ij} 的最大值与最小值（即 $\pm z_{ij}^{max}$ ）。不然如果在一开始 Fourier 变换时只截取到 $(-l, l)$ ， $l < z_{ij}$ 那么在一开始就没有 (l, ∞) 区段的函数 $f(z)$ 的信息，那么经过变换后的函数 $f'(z)$ 也不可能含有 (l, ∞) 区段的信息。所以在一开始 $L_z/2 > |z_{ij}^{max}|$ ， $L_z > 2|z_{ij}^{max}|$ 这样在经过变换后的代入 z_{ij}^{max} 时 $f'(z_{ij}^{max}) = f(z_{ij}^{max})$

只对一个函数 $f(z)$ 有限区间 $(-l, l)$ 做 Fourier 变换后，逆变换回来后必然不能包含原函数的所有区段的信息，但是却能够包含原函数的有限区段的内信息，可以从离散的 Fourier 变换说明这一点。如一个 $2K$ 点序列 $\{z[-K+1], z[-K+2], \dots, z[K-1], z[K]\}$ ：

$$\begin{aligned} z'[n_i] &= \frac{1}{K} \sum_{m=-K/2+1}^{K/2} \hat{z}[m] e^{i2\pi \frac{mn_i}{K}} \\ &= \frac{1}{K} \sum_{m=-K/2+1}^{K/2} \sum_{n=-K/2+1}^{K/2} z[n] e^{-i2\pi \frac{mn}{K}} e^{i2\pi \frac{mn_i}{K}} \\ &= \frac{1}{K} \sum_{m=-K/2+1}^{K/2} z[n_i] e^{-i2\pi \frac{mn_i}{K}} e^{i2\pi \frac{mn_i}{K}} \\ &= z[n_i] \end{aligned}$$

所以假设我需要计算 $z[3K/4]$ ，那么重复 PME 的步骤：

$$z[3K/4] = \int \delta(i - 3K/4) z[i] di \quad (6-7-5)$$

而后对 $z[i]$ 只做 $(K/2 - 1, K/2)$ 区间的离散傅里叶变换后的逆变换后只能得到序列 $\{z[-K/2+1], z[-K/2+2], \dots, z[K/2]\}$ ，无法得到 $z[3K/4]$ 。

6.8 偶极-偶极相互作用 r^{-3} 衰减的推导

两个偶极子:

- 偶极子 a 位于坐标原点, 正电荷中心 $+q$ 位于 $\mathbf{d}_a/2$, 负电荷中心 $-q$ 位于 $-\mathbf{d}_a/2$;
- 偶极子 b 位于 \mathbf{R} 处, 正电荷中心 $+q$ 位于 $\mathbf{R} + \mathbf{d}_b/2$, 负电荷中心 $-q$ 位于 $\mathbf{R} - \mathbf{d}_b/2$ 。

四电荷中心依次编号 1, 2, 3, 4。 $R \gg d_a, d_b$ 。

偶极-偶极相互作用为:

$$U_{ab} = q^2 \left(\frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} \right) \quad (6-8-1)$$

其中:

$$\begin{aligned} r_{13} &= \left| \mathbf{R} + \frac{\mathbf{d}_b - \mathbf{d}_a}{2} \right|, & r_{14} &= \left| \mathbf{R} + \frac{-\mathbf{d}_b - \mathbf{d}_a}{2} \right| \\ r_{23} &= \left| \mathbf{R} + \frac{\mathbf{d}_b + \mathbf{d}_a}{2} \right|, & r_{24} &= \left| \mathbf{R} + \frac{-\mathbf{d}_b + \mathbf{d}_a}{2} \right| \end{aligned}$$

泰勒展开:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{d}|} = \frac{1}{R} - \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{R}}{R^3} + \mathcal{O}(R^{-3}) \quad (6-8-2)$$

$\mathcal{O}(R^{-3})$ 含 R 的 -3 幂次以及更低幂次。 \mathbf{d} 指代 r_{13} 、 r_{14} 、 r_{23} 与 r_{24} 中的小量。

分别对 r_{13} 、 r_{14} 、 r_{23} 与 r_{24} 展开后加和。一阶项:

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R} - \frac{1}{R} + \frac{1}{R} = 0 \quad (6-8-3)$$

二阶项:

$$-\frac{\mathbf{R}}{R^3} \cdot \left(\frac{\mathbf{d}_b - \mathbf{d}_a}{2} - \frac{-\mathbf{d}_b - \mathbf{d}_a}{2} - \frac{\mathbf{d}_b + \mathbf{d}_a}{2} + \frac{-\mathbf{d}_b + \mathbf{d}_a}{2} \right) = 0 \quad (6-8-4)$$

因此:

$$U_{ab} = q^2 \mathcal{O}(R^{-3}) \quad (6-8-5)$$

得证。

参考文献

- [1] Landau L, Lifshitz E. Statistical Physics, Part 1: Volume 5[M]. Third. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1980.
- [2] McQuarrie D A. Statistical Mechanics[M]. Sausalito, California: University Science Books, 2000.
- [3] Pathria R, Beale P D. Statistical Mechanics[M]. Third. Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2011.
- [4] Huang K. Statistical Mechanics[M]. Second. New York: John Wiley, 1987.
- [5] Jaynes E T. Information Theory and Statistical Mechanics[J]. Physical Review, 1957, 106: 620-630.
- [6] Jaynes E T. Information Theory and Statistical Mechanics. II[J]. Physical Review, 1957, 108: 171-190.
- [7] 陈敏伯. 统计力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [8] Lima J A S, Plastino A R. On the Classical Energy Equipartition Theorem[J]. Brazilian Journal of Physics, 2000, 30(1): 176-180.
- [9] Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme[J]. Annalen der Physik, 1907, 327(1): 180-190.
- [10] Tuckerman M E. Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation[M]. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [11] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids[M]. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [12] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids[M]. Second. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- [13] Alder B J, Wainwright T E. Phase Transition for a Hard Sphere System[J]. The Journal of Chemical Physics, 1957, 27(5): 1208-1209.
- [14] Pauling L, Wilson E B. Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1935.
- [15] Landau L D, Lifshitz E M. Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory[M]. Pergamon, 2013.

- [16] Puri R R. Non-relativistic Quantum Mechanics[M]. Cambridge University Press, 2017.
- [17] Born M, Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln[J]. Annalen der Physik, 1927, 389(20): 457-484.
- [18] Hartree D R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, 24(1): 89-110.
- [19] Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems[J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 61(1): 126-148.
- [20] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [21] Kohn W, Sham L J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [22] Szabo A, Ostlund N S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory[M]. Dover Publications, 1996.
- [23] Møller C, Plesset M S. Note on an Approximation Treatment for Many-electron Systems [J]. Physical Review, 1934, 46(7): 618-622.
- [24] Coester F, Kümmel H. Short-range Correlations in Nuclear Wave Functions[J]. Nuclear Physics, 1960, 17: 477-485.
- [25] Čížek J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-type Expansion Using Quantum-field Theoretical Methods[J]. The Journal of Chemical Physics, 1966, 45(11): 4256-4266.
- [26] Krauss M. Potential Energy Surfaces[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1970, 21: 39-46.
- [27] Monticelli L, Tieleman D P. Force Fields for Classical Molecular Dynamics[M]. Monticelli L, Salonen E. Biomolecular Simulations: Methods and Protocols. Totowa, NJ: Humana Press, 2013: 197-213.
- [28] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(19): 5179-5197.

- [29] Weiner P K, Kollman P A. AMBER: Assisted Model Building with Energy Refinement. A General Program for Modeling Molecules and Their Interactions[J]. Journal of Computational Chemistry, 1981, 2(3): 287-303.
- [30] Tersoff J. New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems [J]. Physical Review B, 1988, 37(12): 6991-7000.
- [31] Sanyal S P, Mishra V. A Three-Body Interaction Potential for Molecular Solids[J]. Il Nuovo Cimento D, 1985, 5(3): 267-278.
- [32] Toukan K, Rahman A. Molecular-dynamics Study of Atomic Motions in Water[J]. Phys. Rev. B, 1985, 31: 2643-2648.
- [33] Griffiths D J. Introduction to Electrodynamics[M]. Fourth. Cambridge: Cambridge University Press, 2017.
- [34] 周衍柏. 理论力学教程[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [35] Mackerell Jr. A D. Empirical Force Fields for Biological Macromolecules: Overview and Issues[J]. Journal of Computational Chemistry, 2004, 25(13): 1584-1604.
- [36] Petrov D, Zagrovic B. Are Current Atomistic Force Fields Accurate Enough to Study Proteins in Crowded Environments?[J]. PLoS Comput Biol, 2014, 10(5): e1003638.
- [37] Van Gunsteren W F, Oostenbrink C. Methods for Classical-Mechanical Molecular Simulation in Chemistry: Achievements, Limitations, Perspectives[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2024, 64(16): 6281-6304.
- [38] Unke O T, Chmiela S, Sauceda H E, et al. Machine Learning Force Fields[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(16): 10142-10186.
- [39] Wen T, Zhang L, Wang H, et al. Deep Potentials for Materials Science[J]. Materials Futures, 2022, 1(2): 022601.
- [40] Zhang L, Han J, Wang H, et al. Deep Potential Molecular Dynamics: A Scalable Model with the Accuracy of Quantum Mechanics[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(14): 143001.
- [41] Metropolis N, Ulam S. The Monte Carlo Method[J]. Journal of the American Statistical Association, 1949, 44(247): 335-341.
- [42] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, et al. Equation of State Calculations

- p by Fast Computing Machines[J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [43] Klein M J. Principle of Detailed Balance[J]. Physical Review, 1955, 97(6): 1446-1447.
- [44] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, et al. A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters[J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 76(1): 637-649.
- [45] Hairer E, Lubich C, Wanner G. Geometric Numerical Integration: Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations: vol. 31[M]. Second. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [46] Pan W, Li Z, Zhang Y, et al. The New Hardware Development Trend and the Challenges in Data Management and Analysis[J]. Data Science and Engineering, 2018, 3(3): 263-276.
- [47] Karim S, Wünsche J, Kuhn M, et al. NVM in Data Storage: A Post-Optane Future[J]. ACM Trans. Storage, 2025, 21(3).
- [48] Bowers K J, Chow D E, Xu H, et al. Scalable Algorithms for Molecular Dynamics Simulations on Commodity Clusters[C]. SC '06: Proceedings of the 2006 ACM/IEEE Conference on Supercomputing. 2006: 43.
- [49] Gupta C, Sarkar D, Tieleman D P, et al. The Ugly, Bad, and Good Stories of Large-scale Biomolecular Simulations[J]. Current Opinion in Structural Biology, 2022, 73: 102338.
- [50] Somorjai G A, Li Y. Impact of Surface Chemistry[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011, 108(3): 917-924.
- [51] Born M, von Kármán T. Über Schwingungen in Raumgittern[J]. Physikalische Zeitschrift, 1912, 13: 297-309.
- [52] Nijboer B R A, De Wette F W. On the Calculation of Lattice Sums[J]. Physica, 1957, 23(1): 309-321.
- [53] Redlack A, Grindlay J. The Coulomb Potential in a Finite Slab: Orthorhombic Symmetry[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1975, 36(9): 953-965.
- [54] Schultz P A. Local Electrostatic Moments and Periodic Boundary Conditions[J]. Physical Review B, 1999, 60(3): 1551-1554.

- [55] Martin R M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [56] Andreussi O, Marzari N. Electrostatics of Solvated Systems in Periodic Boundary Conditions[J]. Physical Review B, 2014, 90(24): 245101.
- [57] Kratzer P, Neugebauer J. The Basics of Electronic Structure Theory for Periodic Systems[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 106.
- [58] Song Y L, Huang F, Chen Z Y, et al. Self-Organization and Oscillation of Negatively Charged Dust Particles in a 2-Dimensional Dusty Plasma[J]. Physics Letters A, 2016, 380(7): 886-895.
- [59] Hutskalov I, Linden A, Čorić I. Directional Ionic Bonds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(15): 8291-8298.
- [60] Qiu B, Shao Q, Shi J, et al. Application of Biochar for the Adsorption of Organic Pollutants from Wastewater: Modification Strategies, Mechanisms and Challenges[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121925.
- [61] Nakamura H. Roles of Electrostatic Interaction in Proteins[J]. Quarterly Reviews of Biophysics, 1996, 29(1): 1-90.
- [62] Zhou H X, Pang X. Electrostatic Interactions in Protein Structure, Folding, Binding, and Condensation[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(4): 1691-1741.
- [63] Ladd A J C. Long-Range Dipolar Interactions in Computer Simulations of Polar Liquids [J]. Molecular Physics, 1978, 36(2): 463-474.
- [64] Schreiber H, Steinhauser O. Cutoff Size Does Strongly Influence Molecular Dynamics Results on Solvated Polypeptides[J]. Biochemistry, 1992, 31(25): 5856-5860.
- [65] Bader J S, Chandler D. Computer Simulation Study of the Mean Forces Between Ferrous and Ferric Ions in Water[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(15): 6423-6427.
- [66] York D M, Wlodawer A, Pedersen L G, et al. Atomic-Level Accuracy in Simulations of Large Protein Crystals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1994, 91(18): 8715-8718.
- [67] Barker J A, Watts R O. Monte Carlo Studies of the Dielectric Properties of Water-Like Models[J]. Molecular Physics, 1973, 26(3): 789-792.

- [68] Ewald P P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale[J]. Annalen der Physik, 1921, 369(3): 253-287.
- [69] Toukmaji A Y, Board J A. Ewald Summation Techniques in Perspective: A Survey[J]. Computer Physics Communications, 1996, 95(2): 73-92.
- [70] Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables[M]. Dover Publications, 1965.
- [71] Heyes D M. Electrostatic Potentials and Fields in Infinite Point Charge Lattices[J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, 74(3): 1924-1929.
- [72] Kittel C. Introduction to Solid State Physics[M]. Eighth. Hoboken, N.J.: Wiley, 2004.
- [73] De Leeuw S W, Perram J W, Smith E R. Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. I. Lattice Sums and Dielectric Constants[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1980, 373(1752): 27-56.
- [74] De Leeuw S W, Perram J W, Smith E R. Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. III. Further Theory and Applications[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1983, 388(1794): 177-193.
- [75] Ballenegger V. Communication: On the Origin of the Surface Term in the Ewald Formula[J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(16): 161102.
- [76] Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules[J]. Physical Review, 1967, 159(1): 98-103.
- [77] Parry D E. The Electrostatic Potential in the Surface Region of an Ionic Crystal[J]. Surface Science, 1975, 49(2): 433-440.
- [78] Rhee Y J, Halley J W, Hautman J, et al. Ewald Methods in Molecular Dynamics for Systems of Finite Extent in One of Three Dimensions[J]. Physical Review B, 1989, 40(1): 36-42.
- [79] Wolf D, Kebinski P, Phillpot S R, et al. Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 110(17): 8254-8282.

- [80] Fennell C J, Gezelter J D. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(23): 234104.
- [81] McCann B W, Acevedo O. Pairwise Alternatives to Ewald Summation for Calculating Long-range Electrostatics in Ionic Liquids[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(2): 944-950.
- [82] Hu Z. Infinite Boundary Terms of Ewald Sums and Pairwise Interactions for Electrostatics in Bulk and at Interfaces[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014, 10(12): 5254-5264.
- [83] Yi S, Pan C, Hu Z. Note: A Pairwise Form of the Ewald Sum for Non-Neutral Systems [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(12): 126101.
- [84] Bian H, Wen X, Li J, et al. Ion Clustering in Aqueous Solutions Probed with Vibrational Energy Transfer[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(12): 4737-4742.
- [85] Schröder C. Proteins in Ionic Liquids: Current Status of Experiments and Simulations [J]. *Top Curr Chem (Cham)*, 2017, 375(2): 25.
- [86] Tavernier N, Bendazzoli G L, Brumas V, et al. Clifford Boundary Conditions: A Simple Direct-sum Evaluation of Madelung Constants[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(17): 7090-7095.
- [87] Honeycutt J D, Andersen H C. The Effect of Periodic Boundary Conditions on Homogeneous Nucleation Observed in Computer Simulations[J]. *Chemical Physics Letters*, 1984, 108(6): 535-538.
- [88] Hünenberger P H, McCammon J A. Ewald Artifacts in Computer Simulations of Ionic Solvation and Ion-ion Interaction: A Continuum Electrostatics Study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(4): 1856-1872.
- [89] Dabo I, Kozinsky B, Singh-Miller N E, et al. Electrostatics in Periodic Boundary Conditions and Real-space Corrections[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77(11): 115139.
- [90] Kolafa J, Perram J W. Cutoff Errors in the Ewald Summation Formulae for Point Charge Systems[J]. *Molecular Simulation*, 1992, 9(5): 351-368.
- [91] Procacci P, Marchi M. Taming the Ewald Sum in Molecular Dynamics Simulations

- p of Solvated Proteins via a Multiple Time Step Algorithm[J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 104(8): 3003-3012.
- [92] Fukuda I, Nakamura H. Non-Ewald Methods: Theory and Applications to Molecular Systems[J]. Biophysical Reviews, 2012, 4(3): 161-170.
- [93] Mashimo T, Fukunishi Y, Kamiya N, et al. Molecular Dynamics Simulations Accelerated by GPU for Biological Macromolecules with a Non-Ewald Scheme for Electrostatic Interactions[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2013, 9(12): 5599-5609.
- [94] Greengard L, Rokhlin V. A Fast Algorithm for Particle Simulations[J]. Journal of Computational Physics, 1987, 73(2): 325-348.
- [95] Smith P E, Pettitt B M. Efficient Ewald Electrostatic Calculations for Large Systems[J]. Computer Physics Communications, 1995, 91(1): 339-344.
- [96] Liang J, Tan P, Zhao Y, et al. Superscalability of the Random Batch Ewald Method[J]. The Journal of Chemical Physics, 2022, 156(1): 014114.
- [97] Eastwood J W, Hockney R W, Lawrence D N. P3M3DP—The Three-dimensional Periodic Particle-particle/ Particle-mesh Program[J]. Computer Physics Communications, 1980, 19(2): 215-261.
- [98] Darden T, York D, Pedersen L. Particle Mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993, 98(12): 10089-10092.
- [99] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A Smooth Particle Mesh Ewald Method[J]. The Journal of Chemical Physics, 1995, 103(19): 8577-8593.
- [100] Deserno M, Holm C. How to Mesh Up Ewald Sums. I. A Theoretical and Numerical Comparison of Various Particle Mesh Routines[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 109(18): 7678-7693.
- [101] Wang H, Gao X, Fang J. Multiple Staggered Mesh Ewald: Boosting the Accuracy of the Smooth Particle Mesh Ewald Method[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2016, 12(11): 5596-5608.
- [102] Shaw D E, Adams P J, Azaria A, et al. Anton 3: Twenty Microseconds of Molecular Dynamics Simulation Before Lunch[C]. SC21: International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis. 2021: 1-11.

- [103] Makov G, Payne M C. Periodic Boundary Conditions in Ab Initio Calculations[J]. *Physical Review B*, 1995, 51(7): 4014-4022.
- [104] Zwillinger D, Jeffrey A. Table of Integrals, Series, and Products[M]. Academic Press, 2000.
- [105] Knopp K. Infinite Sequences and Series[M]. Dover Publications, 1956.
- [106] Jackson J D. Classical Electrodynamics[M]. Wiley, 2021.
- [107] Berry M V. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1984, 392(1802): 45-57.
- [108] Simon B. Holonomy, the Quantum Adiabatic Theorem, and Berry's Phase[J]. *Physical Review Letters*, 1983, 51(24): 2167-2170.
- [109] Stenqvist B, Lund M. Replicate or Alternate? Isotropic Boundary Conditions and Implications for Ewald Summation[J]. *Europhysics Letters*, 2018, 123(1): 10003.
- [110] Yakub E, Ronchi C. An Efficient Method for Computation of Long-ranged Coulomb Forces in Computer Simulation of Ionic Fluids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(22): 11556-11560.
- [111] Guo P, Sknepnek R, Olvera de la Cruz M. Electrostatic-driven Ridge Formation on Nanoparticles Coated with Charged End-group Ligands[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6484-6490.
- [112] Dornheim T, Groth S, Bonitz M. The Uniform Electron Gas at Warm Dense Matter Conditions[J]. *Physics Reports*, 2018, 744: 1-86.
- [113] Demyanov G S, Levashov P R. One-component Plasma of a Million Particles via Angular-averaged Ewald Potential: A Monte Carlo Study[J]. *Physical Review E*, 2022, 106(1): 015204.
- [114] Morresi T, Garberoglio G, Xiong H, et al. Study of the Uniform Electron Gas Through Parametrized Partition Functions[J]. *Physical Review B*, 2025, 112(15): 155131.
- [115] Demyanov G S, Levashov P R. Systematic Derivation of Angular-averaged Ewald Potential[J]. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 2022, 55(38): 385202.
- [116] Wolf D. Reconstruction of NaCl Surfaces from a Dipolar Solution to the Madelung Problem[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(22): 3315-3318.

- [117] Fukuda I. Zero-multipole Summation Method for Efficiently Estimating Electrostatic Interactions in Molecular System[J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(17): 174107.
- [118] Gale J D, Rohl A L. The General Utility Lattice Program (GULP)[J]. Molecular Simulation, 2003, 29(5): 291-341.
- [119] Hobday C L, Woodall C H, Lennox M J, et al. Understanding the Adsorption Process in ZIF-8 Using High Pressure Crystallography and Computational Modelling[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1429.
- [120] Ikebe J, Kono H. Feasibility of Combining Biomolecular Conformational Sampling Techniques for Molecular Dynamics Simulation[J]. Journal of Computational Chemistry, 2025, 46(20): e70192.
- [121] Scaife B K P. Principles of Dielectrics[M]. Oxford University Press, 1998.
- [122] Drude P. Zur Elektronentheorie der Metalle[J]. Annalen der Physik, 1900, 306(3): 566-613.
- [123] Dixon M, Sangster M J L. The Structure of Molten NaCl from a Simulation Model Which Allows for the Polarization of Both Ions[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976, 9(1): L5.
- [124] De Leeuw S W, Perram J W, Smith E R. Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. II. Equivalence of Boundary Conditions[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1980, 373(1752): 57-66.
- [125] Neumann M. Dipole Moment Fluctuation Formulas in Computer Simulations of Polar Systems[J]. Molecular Physics, 1983, 50(4): 841-858.
- [126] Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications[M]. Academic Press, 2001.
- [127] Pollock E L, Alder B J, Patey G N. Static Dielectric Properties of Polarizable Stockmayer Fluids[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1981, 108(1): 14-26.
- [128] Kirkwood J G. On the Theory of Dielectric Polarization[J]. The Journal of Chemical Physics, 1936, 4(9): 592-601.

- [129] Wertheim M S. Theory of Polar Fluids[J]. *Molecular Physics*, 1978, 36(4): 1217-1240.
- [130] Zhang C, Hutter J, Sprik M. Computing the Kirkwood g-Factor by Combining Constant Maxwell Electric Field and Electric Displacement Simulations: Application to the Dielectric Constant of Liquid Water[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(14): 2696-2701.
- [131] Zhang C, Sprik M. Computing the Dielectric Constant of Liquid Water at Constant Dielectric Displacement[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(14): 144201.
- [132] Cummings P T, Monson P A. Solution of the Ornstein-Zernike Equation in the Vicinity of the Critical Point of a Simple Fluid[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(9): 4303-4311.
- [133] Ten-no S, Iwata S. On the Connection Between the Reference Interaction Site Model Integral Equation Theory and the Partial Wave Expansion of the Molecular Ornstein-Zernike Equation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(11): 4865-4868.
- [134] Debye P, Hückel E. Zur Theorie der Elektrolyte[J]. *Physikalische Zeitschrift*, 1923, 9: 185-206.
- [135] Blum L, Høye J S. Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes. 2. Thermodynamic Properties and the Pair Correlation Function[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(13): 1311-1316.
- [136] Hansen J P, McDonald I R. *Theory of Simple Liquids*[M]. Fourth. Oxford: Academic Press, 2013.
- [137] Stillinger J, Frank H., Lovett R. Ion-pair Theory of Concentrated Electrolytes. I. Basic Concepts[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(9): 3858-3868.
- [138] Stillinger J, Frank H., Lovett R. General Restriction on the Distribution of Ions in Electrolytes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(5): 1991-1994.
- [139] Kirkwood J G. The Dielectric Polarization of Polar Liquids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1939, 7(10): 911-919.
- [140] Mathias G, Tavan P. Angular Resolution and Range of Dipole-dipole Correlations in Water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(9): 4393-4403.
- [141] Hu Z. The Symmetry-preserving Mean Field Condition for Electrostatic Correlations in Bulk[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(3): 034111.

- [142] Robinson R A, Stokes R H. Electrolyte Solutions[M]. Second Revised. Dover Publications, 2002.
- [143] Baus M, Hansen J P. Statistical Mechanics of Simple Coulomb Systems[J]. Physics Reports, 1980, 59: 1-94.
- [144] LAMMPS Development Team. LAMMPS Documentation: Pressure Computation[Z]. https://docs.lammps.org/compute_pressure.html. Accessed: 2024-10-31. 2024.
- [145] Onegin A S, Demyanov G S, Levashov P R. Pressure of Coulomb Systems with Volume-dependent Long-range Potentials[J]. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2024, 57(20): 205002.
- [146] Li L, Liang J, Xu Z. Comment on ‘Pressure of Coulomb Systems with Volume-dependent Long-range Potentials’[J]. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2025, 58(8): 088001.
- [147] Demyanov G S, Onegin A S, Levashov P R. Reply to Comment on ‘Pressure of Coulomb Systems with Volume-dependent Long-range Potentials’[J]. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2025, 58(8): 088002.
- [148] Brush S G, Sahlin H L, Teller E. Monte Carlo Study of a One-component Plasma. I[J]. The Journal of Chemical Physics, 1966, 45(6): 2102-2118.
- [149] Fraser L M, Foulkes W M C, Rajagopal G, et al. Finite-size Effects and Coulomb Interactions in Quantum Monte Carlo Calculations for Homogeneous Systems with Periodic Boundary Conditions[J]. Physical Review B, 1996, 53(4): 1814-1832.
- [150] Lieb E H, Narnhofer H. The Thermodynamic Limit for Jellium[J]. Journal of Statistical Physics, 1975, 12(4): 291-310.
- [151] Collier G, Vellore N A, Latour R A, et al. Development of Molecular Simulation Methods to Accurately Represent Protein-surface Interactions: Method Assessment for the Calculation of Electrostatic Effects[J]. Biointerphases, 2009, 4(4): 57-64.
- [152] Lin Y L, Aleksandrov A, Simonson T, et al. An Overview of Electrostatic Free Energy Computations for Solutions and Proteins[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2014, 10(7): 2690-2709.
- [153] Cisneros G A, Karttunen M, Ren P, et al. Classical Electrostatics for Biomolecular Simulations[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(1): 779-814.

- [154] Jing Z, Liu C, Cheng S Y, et al. Polarizable Force Fields for Biomolecular Simulations: Recent Advances and Applications[J]. *Annual Review of Biophysics*, 2019, 48: 371-394.
- [155] George A, Mondal S, Purnaprajna M, et al. Review of Electrostatic Force Calculation Methods and Their Acceleration in Molecular Dynamics Packages Using Graphics Processors[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(37): 32877-32896.
- [156] Schulz R, Lindner B, Petridis L, et al. Scaling of Multimillion-atom Biological Molecular Dynamics Simulation on a Petascale Supercomputer[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, 5(10): 2798-2808.
- [157] Jung J, Kobayashi C, Kasahara K, et al. New Parallel Computing Algorithm of Molecular Dynamics for Extremely Huge Scale Biological Systems[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2021, 42(4): 231-241.
- [158] Chollet I, Lagardère L, Piquemal J P. ANKH: A Generalized $O(N)$ Interpolated Ewald Strategy for Molecular Dynamics Simulations[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2023, 19(10): 2887-2905.
- [159] Evans M W, Harlow F H, Bromberg E. The Particle-in-cell Method for Hydrodynamic Calculations[R/OL]. Los Alamos Scientific Laboratory. 1957. <https://www.osti.gov/biblio/4326770>.
- [160] Harlow F H. The Particle-in-cell Method for Numerical Solution of Problems in Fluid Dynamics[R]. Los Alamos Scientific Laboratory, 1962.
- [161] Hockney R W, Goel S P, Eastwood J W. A 10000 Particle Molecular Dynamics Model with Long Range Forces[J]. *Chemical Physics Letters*, 1973, 21(3): 589-591.
- [162] Hockney R W, Goel S P, Eastwood J W. Quiet High-resolution Computer Models of a Plasma[J]. *Journal of Computational Physics*, 1974, 14(2): 148-158.
- [163] Wang H, Fang J, Gao X. The Optimal Particle-mesh Interpolation Basis[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(12): 124107.
- [164] Predescu C, Bergdorf M, Shaw D E. Midtown Splines: An Optimal Charge Assignment for Electrostatics Calculations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(22): 224117.
- [165] Henrici P. Essentials of Numerical Analysis with Pocket Calculator Demonstrations [M]. New York: Wiley, 1982: 409.

- [166] Schoenberg I J. Cardinal Spline Interpolation[M]. Society for Industrial, 1973.
- [167] Wang H, Zhang P, Schütte C. On the Numerical Accuracy of Ewald, Smooth Particle Mesh Ewald, and Staggered Mesh Ewald Methods for Correlated Molecular Systems [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2012, 8(9): 3243-3256.
- [168] Linse B, Linse P. Tuning the Smooth Particle Mesh Ewald Sum: Application on Ionic Solutions and Dipolar Fluids[J]. The Journal of Chemical Physics, 2014, 141(18): 184114.
- [169] Wang J, Deng Y, Roux B. Absolute Binding Free Energy Calculations Using Molecular Dynamics Simulations with Restraining Potentials[J]. Biophysical Journal, 2006, 91(8): 2798-2814.
- [170] Faver J C, Yang W, Merz, Jr. K M. The Effects of Computational Modeling Errors on the Estimation of Statistical Mechanical Variables[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2012, 8(10): 3769-3776.
- [171] Chmiela S, Tkatchenko A, Sauceda H E, et al. Machine Learning of Accurate Energy-conserving Molecular Force Fields[J]. Science Advances, 2017, 3(5): e1603015.
- [172] Hockney R W, Eastwood J W. Computer Simulation Using Particles[M]. First. Boca Raton: CRC Press, 1988: 540.
- [173] Luty B A, Davis M E, Tironi I G, et al. A Comparison of Particle-Particle, Particle-Mesh and Ewald Methods for Calculating Electrostatic Interactions in Periodic Molecular Systems[J]. Molecular Simulation, 1994, 14(1): 11-20.
- [174] Norberg J, Nilsson L. On the Truncation of Long-range Electrostatic Interactions in DNA[J]. Biophysical Journal, 2000, 79(3): 1537-1553.
- [175] Wang H, Dommert F, Holm C. Optimizing Working Parameters of the Smooth Particle Mesh Ewald Algorithm in Terms of Accuracy and Efficiency[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(3): 034117.
- [176] Predescu C, Lerer A K, Lippert R A, et al. The U-series: A Separable Decomposition for Electrostatics Computation with Improved Accuracy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(8): 084113.
- [177] Simmonett A C, Brooks B R. A Compression Strategy for Particle Mesh Ewald Theory [J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 154(5): 054112.

- [178] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. 95th. CRC Press, 2014.
- [179] Fuentes-Azcatl R, Barbosa M C. Sodium Chloride, NaCl/ ϵ : New Force Field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(9): 2460-2470.
- [180] Yagasaki T, Matsumoto M, Tanaka H. Lennard-Jones Parameters Determined to Reproduce the Solubility of NaCl and KCl in SPC/E, TIP3P, and TIP4P/2005 Water[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2020, 16(4): 2460-2473.
- [181] Cerutti D S, Duke R E, Darden T A, et al. Staggered Mesh Ewald: An Extension of the Smooth Particle-Mesh Ewald Method Adding Great Versatility[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, 5(9): 2322-2338.
- [182] Ballenegger V, Cerdà J J, Holm C. Removal of Spurious Self-interactions in Particle-mesh Methods[J]. Computer Physics Communications, 2011, 182(9): 1919-1923.
- [183] Stern H A, Calkins K G. On Mesh-based Ewald Methods: Optimal Parameters for Two Differentiation Schemes[J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 128(21): 214106.
- [184] Cooley J W, Tukey J W. An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series[J]. Mathematics of Computation, 1965, 19(90): 297-301.
- [185] Duhamel P, Vetterli M. Fast Fourier Transforms: A Tutorial Review and a State of the Art[J]. Signal Processing, 1990, 19(4): 259-299.
- [186] Frigo M, Johnson S G. The Design and Implementation of FFTW3[J]. Proceedings of the IEEE, 2005, 93(2): 216-231.
- [187] Kumar G G, Sahoo S K, Meher P K. 50 Years of FFT Algorithms and Applications[J]. Circuits, Systems, and Signal Processing, 2019, 38(12): 5665-5698.
- [188] NVIDIA Corporation. CUDA Fast Fourier Transform Library (cuFFT)[A/OL]. 13.0. 2025. <https://docs.nvidia.com/cuda/cufft/>.

致谢