Ewald Force

zhaoyihao
zhaoyihao@protonmail.com

2022 年 2 月 12 日

实空间：

$$U^R = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}}\sum_{i}^{N}{\sum_{j}^{N}}' q_i q_j \frac{erfc(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}$$

所以对于 j 粒子：

$$U_j^R = q_j \sum_{\mathbf{n}}\sum_{i\neq j} q_i \frac{erfc(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_j^R =& -\nabla U_j^R = -q_j \sum_{\mathbf{n}}\sum_{i\neq j} q_i \frac{d\frac{erfc(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}}{d\mathbf{r}_j} \\
=& -q_j \sum_{\mathbf{n}}\sum_{i\ nej} q_i \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}}(-\alpha)e^{-\alpha^2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|^2}\frac{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}{d\mathbf{r}_j}|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}| - erfc(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)\frac{d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}{d\mathbf{r}_j}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|^2} \\
=& -q_j \sum_{\mathbf{n}}\sum_{i\neq j} q_i \frac{\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}e^{-\alpha^2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|^2}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}) + erfc(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)\frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}}{|\mathbf{r_i} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r_j} + \mathbf{n}|^2} \\
=& -q_j \sum_{\mathbf{n}}\sum_{i\neq j} q_i [\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}e^{-\alpha^2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|^2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|}erfc(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|)]\frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|^2}
\end{aligned} \tag{1}$$

其中：

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}{d\mathbf{r}_j} =&(\frac{\partial|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}{\partial x_j},\frac{\partial|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}{\partial y_j},\frac{\partial|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}{\partial z_j}) \\
=&(-\frac{x_i-x_j}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|},-\frac{y_i-y_j}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|},-\frac{z_i-z_j}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}) \\
=&-\frac{\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}
\end{aligned} \tag{2}
$$

k 空间：

$$
U^k=\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N\sum_j^N q_iq_je^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}
$$

对于 j 粒子：

$$
U_j^k=q_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_ie^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathbf{F}_j^k=&-\nabla U_j^k=-q_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_i\frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}}{d\mathbf{r}_j} \\
=&-q_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_i(-i\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \\
=&-q_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{1}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_i(-i\mathbf{k})\{\cos[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)]+i\sin[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)]\} \\
=&-q_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{\mathbf{k}}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_i\sin[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)] \\
&+iq_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{\mathbf{k}}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_i\cos[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)]
\end{aligned} \tag{3}
$$

当 $\mathbf{k}\in[-\mathbf{kmax},\mathbf{kmax}]$ 时，cos 是偶函数，此时虚部为 0，则:

$$
\mathbf{F}_j=-q_j\frac{2\pi}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq\mathbf{0}}\frac{\mathbf{k}}{k^2}e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}\sum_i^N q_i\sin[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)]
$$