

Проблема несоответствия вириального и термодинамического методов расчета давления однокомпонентной плазмы при использовании периодических граничных условий

А. С. Онегин^{1,2}, Г. С. Демьянов^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: demyanov.gs@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 30 июля 2023 г.

Аннотация. В данной работе мы рассматриваем два способа расчета давления однокомпонентной плазмы. Первый метод основан на дифференцировании свободной энергии по объему. Второй метод использует связь вириала системы с давлением, позволяя рассчитать вириальное давление. Эти методы дают одинаковый результат в случае, когда частицы в моделировании взаимодействуют по закону Кулона. Однако часто в моделировании плазмы используется потенциал Эвальда, который учитывает дальнедействующие эффекты в плазме. При учете этих эффектов наблюдаются значительные отличия между методами расчета давления. Более того, стремление к термодинамическому пределу вириального давления не наблюдается. Такое поведение связано с явной зависимостью потенциала Эвальда от размера расчетной ячейки, что не учитывается в вириальном давлении при вычислении градиента потенциала. <https://doi.org/10.33849/2023107>

1. ВВЕДЕНИЕ

Однокомпонентная плазма (ОКП) является хорошо изученной моделью плазмы, имеющей применение в астрофизике [1]. ОКП определяют как систему точечных ионов, погруженных в однородный нейтрализующий фон. ОКП является неплохим приближением двухкомпонентной плазмы, когда ионы можно считать классическими частицами, а электроны — полностью вырожденными. Термодинамика системы (ионов) зависит только от одного параметра неидеальности Γ . Было строго доказано [2, 3], что данная модель является устойчивой; помимо этого, обеспечивается существование термодинамического предела как в микроканоническом, так и в каноническом ансамблях [2]. Таким образом, эту систему можно исследовать численными методами с помощью моделирования Монте-Карло (МК), а также молекулярной динамики (МД) для получения термодинамических свойств в термодинамическом пределе.

Первое численное моделирование ОКП при наличии периодических граничных условий (ПГУ) было представлено в 1966 году Брашем, Сахлиным и Теллером [4]. При этом применялся метод суммирования Эвальда [5, 6], который с использованием ПГУ позволяет при моделировании учесть дальнедействующие эффекты в плазме. Этот метод представляет энергию ОКП, E , в виде суммы взаимодействий только между частицами в основной ячейке с некоторым эффективным анизотропным короткодействующим потенциалом Эвальда. Таким образом, энергия ОКП рассчитывается усреднением энергий для различных равновесных конфигураций в моделировании методами МК или МД.

Помимо энергии ОКП, требуется также знать ее уравнение состояния. Для этого необходимо рассчитать давление ОКП. Выражение для давления может быть найдено с помощью дифференцирования свободной энергии (или конфигурационного интеграла) по объему. Такое давление мы будем называть *термодинамическим давлением*. В результате взятия производной,

давление оказывается напрямую связано с потенциальной энергией системы (11).

Такая же связь была получена в классических работах (см. уравнение (16) в [4] или первую строчку уравнения (9) в [6]), исходя из других соображений. Для этого давление выводится через его связь с вириалом системы. Такую связь мы будем называть *вириальным методом расчета давления* или просто *вириальное давление*. Вириал определяется градиентом потенциала взаимодействия. Для кулоновского потенциала (т.е. без учета ПГУ) вириальное давление оказывается связано с полной потенциальной энергией так же, как и термодинамическое давление (11). В результате можно получить простое соотношение, которое связывает полное давление ОКП с ее потенциальной энергией.

Стоит упомянуть, что полученное в этих работах давление ведет себя нетривиальным образом в зависимости от параметра неидеальности. Уже при $\Gamma = 5$ давление ОКП становится отрицательным, несмотря на формально доказанную термодинамическую устойчивость этой системы. При дальнейшем увеличении параметра $\Gamma \geq 5$ давление ОКП также убывает. Более того, в этой области не выполняется условие термодинамической устойчивости системы, то есть производная $(\partial P/\partial V)_T$ является положительной величиной. Здесь P, V и T — давление, объем и температура ОКП, соответственно. Оказывается [7–9], что такое поведение термодинамики системы обусловлено несжимаемостью однородного фона в ОКП, так как в модели рассматривается только термодинамика ионов. Если включить в свободную энергию вклад от вырожденных электронов (например, рассматривая электроны как идеальный Ферми-газ), то полное давление системы ионы+электроны становится положительным, и условие термодинамической устойчивости выполняется.

Такой подход критиковался в работе [10]. Авторы этой работы высказывают гипотезу, что, исходя из кинетической теории, давление ОКП должно быть положительным, несмотря на отсутствие сжимаемости фона.

Авторы предлагают рассматривать ОКП со “свободными граничными условиями, принимая во внимание все эффекты, обусловленные наличием этой границы”, и пользоваться вириальным определением давления. В результате была получена положительная убывающая с ростом Γ зависимость давления от параметра неидеальности. Однако, в работе не исследовалась зависимость от числа частиц (расчет проведен при $N = 256$), которая может приводить к значительному изменению давления (см. рисунок 1). С теоретической точки зрения, термодинамический предел давления, рассчитанный методом статьи [10], рассматривался в работе [11].

В упомянутом выше вириальном давлении в качестве потенциала взаимодействия рассматривается потенциал Кулона. Однако, часто в моделировании используется потенциал Эвальда. В отличие от кулоновского потенциала, для потенциала Эвальда вириал и вириальное давление не сводятся к потенциальной энергии. Тогда возникает следующий вопрос: возникнут ли отличия в вириальном давлении при использовании вириала в случае потенциала Эвальда, который фактически используется в моделировании?

Таким образом, данная работа посвящена исследованию влияния ПГУ, которые учтены в потенциале Эвальда, на вириал, а также на вириальное давление ОКП. В разделе 2 рассматривается потенциал Эвальда, а также усредненный по углам потенциал Эвальда для ОКП. В разделе 3 рассматриваются два метода определения давления: через производную свободной энергии и через вириал. Далее в разделе 4 описывается метод моделирования, используемый в данной работе. В разделе 5 обсуждаются полученные результаты и различия между методами расчета давления. Наконец, в разделе 6 мы приводим заключение данной работы.

2. ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Мы рассматриваем кубическую ячейку объемом $V = L^3$, в которой содержится N точечных частиц положительного заряда Ze , где $Z > 0$ — зарядовое число и $e > 0$ — заряд электрона. Каждая i -я частица находится в точке \mathbf{r}_i . В ячейке также присутствует однородный фоновый заряд отрицательного знака, с помощью которого достигается электронейтральность ячейки. Такая система называется далее однокомпонентной плазмой (ОКП).

Данная кубическая ячейка взаимодействует с термостатом температуры T . Для описания термодинамики в работе используется канонический NVT -ансамбль. Термодинамика ОКП зависит только от безразмерного параметра неидеальности $\Gamma = (Ze)^2/(k_B Ta)$. Здесь k_B обозначает постоянную Больцмана и $a = (3V/(4\pi N))^{1/3}$ — среднее межчастичное расстояние. В дальнейшем все длины записаны в единицах a , если не сказано иное.

Мы накладываем на ячейку периодические граничные условия (ПГУ) так, что каждая i -я частица имеет бесконечное число изображений в точках $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$, где $\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$ — вектор, компоненты которого состоят из целых чисел. Решение уравнения Пуассона при ПГУ с использованием техники суммирования Эвальда приводит к следующему уравнению для безразмерной потенциальной энергии [4], $U \equiv E/(k_B T)$:

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

где

$$v(\mathbf{r}) = v_1(r) + v_2(\mathbf{r}) \quad (2)$$

представляет собой потенциал Эвальда, который состоит из сферически-симметричной:

$$Lv_1(r) = \frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}r/L)}{r/L} - 1, \quad (3)$$

и анизотропной части:

$$Lv_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}} \left[\frac{\text{erfc}(\sqrt{\pi}|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}/L + \mathbf{n}|} + \frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/L) \right]. \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $n = |\mathbf{n}| = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$, $r = |\mathbf{r}|$. Суммирование $\sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{0}}$ означает, что слагаемое $\mathbf{n} = (0, 0, 0) \equiv \mathbf{0}$ исключено из суммирования. Постоянный вклад, ответственный за энергию взаимодействия частицы со своими изображениями, равен:

$$U_0 = \frac{N}{2} \lim_{r \rightarrow 0} \left[v(\mathbf{r}) - \frac{1}{r} \right] = -N^{2/3} \Gamma M_{sc}, \quad (5)$$

где $M_{sc} = 0.880059442$ — постоянная Маделунга простой кубической (ПК) решетки.

Несмотря на то, что данный потенциал использовался в широком круге работ по моделированию ОКП [4, 6, 9, 12–15], он требует достаточно больших вычислительных мощностей. Это обстоятельство ограничивает возможное число частиц, которое удается включить в моделирование [16, 17]. Более того, потенциал Эвальда является анизотропным, в то время как плазма представляет собой разупорядоченную изотропную систему.

В 2003 году Е. Якуб и К. Ронки предложили усреднить потенциал Эвальда для двухкомпонентной плазмы (ДКП) по направлениям [18], получив усредненный по углам потенциал Эвальда (УУПЭ). В своей дальнейшей работе [19] эти авторы рассмотрели аналогичный подход для ОКП; однако УУПЭ в этом случае получен не был, а финальное выражение для энергии оказалось неверным.

В 2022 году авторы данной работы привели систематический вывод УУПЭ в случае ДКП и ОКП [20, 21]. Этот подход показал свою эффективность при расчете энергии ОКП в термодинамическом пределе, позволив увеличить размер системы до миллиона частиц [20].

Далее воспользуемся идеей Якуба и Ронки [18] и усредним этот потенциал по всем направлениям для того, чтобы получить энергию ОКП [20]:

$$U^{\text{AAEP}}(\Gamma) = -\frac{3}{20} N^{2/3} \Gamma (N + 5) + \frac{\Gamma}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{s,i}} v^a(r), \quad (6)$$

выраженную через УУПЭ, который сдвинут по энергии для обеспечения нулевого значения потенциала при $r = r_m$:

$$v^a(r) = \frac{1}{r} \times \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right) \left[\left(\frac{r}{r_m} \right)^2 - 3 \right] \right\}, r < r_m, \quad (7)$$

так что $v^a(r) = 0$ при $r \geq r_m$, где $r_m = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} L = N^{1/3}$. Суммирование по индексу j в формуле (6) производится по всем соседям иона i внутри сферы радиуса r_m ; полное количество ионов в этой сфере составляет $N_{s,i}$. Также при вычислении суммы в (6) используются ближайшие к иону i изображения ионов, находящихся в ячейке моделирования (соглашение о минимальном изображении [4, раздел III]).

На малых расстояниях УУПЭ ведет себя как потенциал Кулона. В точке $r = r_m$ потенциал и его производная обращаются в ноль. Процедура расчета с помощью УУПЭ аналогична той, что используется в традиционном моделировании с короткодействующими потенциалами некоторого радиуса действия, равного r_m в случае УУПЭ. Вывод УУПЭ, а также детали процедуры расчета потенциальной энергии с помощью УУПЭ, можно найти в работах [18, 20–22].

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ДАВЛЕНИЯ

3.1. Термодинамическое давление

В данном подразделе 3.1 все длины измеряются в обычных единицах.

Термодинамическое давление может быть получено дифференцированием свободной энергии $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln Q + k_B T \ln(\Lambda^{3N} N!)$ по объему:

$$\frac{P_F}{k_B T} = - \left(\frac{\partial F / (k_B T)}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T, \quad (8)$$

где Q — конфигурационный интеграл:

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp(-U), \quad (9)$$

Z — статистическая сумма и $\Lambda = \Lambda(T) = \sqrt{2\pi\hbar^2 / (mk_B T)}$ — тепловая длина волны де Бройля, m — масса иона и \hbar — приведенная постоянная Планка.

Чтобы вычислить производную конфигурационного интеграла по объему в уравнении (8), мы масштабируем длину расчетной ячейки в α раз следующим образом:

$$L = \alpha L_0, V = \alpha^3 V_0, \mathbf{r}_{ij} = \alpha \mathbf{r}_{ij,0}, dV = 3V_0 \alpha^2 d\alpha, \quad (10)$$

где $V_0 = L_0^3$ — некоторый начальный объем. Таким образом, производная Q по объему заменяется на производную по параметру α :

$$\begin{aligned} \frac{P_F V}{N k_B T} &= \frac{V}{N} \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \\ &= \frac{V}{N} \frac{1}{3V_0 \alpha^2 Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)_T \Big|_{\alpha=1} = 1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}, \end{aligned} \quad (11)$$

где под символом $\langle (\dots) \rangle$ понимается среднее по NVT -ансамблю:

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{Q} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N (\dots) \exp(-U). \quad (12)$$

Формула (11) была получена в предположении, что потенциальная энергия системы с объемом V_0 в α раз больше, чем для системы с объемом $V = \alpha^3 V_0$:

$$\begin{aligned} U(\alpha \mathbf{r}_{1,0}, \dots, \alpha \mathbf{r}_{N,0}) \Big|_{V=\alpha^3 V_0} &= \\ &= \frac{1}{\alpha} U(\mathbf{r}_{1,0}, \dots, \mathbf{r}_{N,0}) \Big|_{V=V_0}. \end{aligned} \quad (13)$$

Это условие выполнено для потенциальной энергии ОКП, выраженной через потенциал Эвальда (1) и УУПЭ (6). Также, это условие выполнено для потенциальной энергии системы, частицы которой взаимодействуют с потенциалом однородной функции степени -1 (например, кулоновским потенциалом).

3.2. Виральное давление

Однако, существует также и другой способ расчета давления классической системы, который широко используется при моделировании методом классической молекулярной динамики. Для этого необходимо рассчитать вириал системы. Согласно [23] (см. раздел 2.4), для классической системы вириальное давление P_W (или величина $P_W V / (N k_B T)$) связано с вириалом системы, W , следующим образом:

$$\frac{P_W V}{N k_B T} = 1 + \frac{\langle W \rangle_\tau}{N}, \quad (14)$$

где под $\langle (\dots) \rangle_\tau$ понимается усреднение по времени. Вириал, W , определяется следующей формулой (см. формулу (2.59) в [23]):

$$W = \frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} = -\frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v(\mathbf{r}_{ij}), \quad (15)$$

где $v(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия и $\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} v(\mathbf{r}_{ij})$ означает силу, действующую на i -ю частицу со стороны j -ой частицы. Если потенциал взаимодействия является сферически симметричной функцией, то вириал принимает следующий вид:

$$W = -\frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i<j}^N w(r_{ij}), \quad w(r) = r \frac{dv(r)}{dr}. \quad (16)$$

ОКП является кулоновской системой. Это легко понять, если представить нейтрализующий фон в ОКП как континуум точечных зарядов; эти заряды взаимодействуют с однородным фоновым зарядом и ионами в терминах кулоновского потенциала. Тогда для расчета давления P_W можно использовать вириал для кулоновского потенциала, воспользовавшись выражением (16) для сферически-симметричного случая:

$$v = \frac{1}{r} \implies r v'_r = -\frac{1}{r}, \quad W = \frac{\Gamma}{3} \sum_{i<j}^N \frac{1}{r} = U/3. \quad (17)$$

Таким образом, формулы (11) и (14) дают одинаковый результат в случае обычного кулоновского потенциала.

Несмотря на это, при моделировании ОКП используется потенциал Эвальда (2) (или УУПЭ (7)). В связи с этим возникает вопрос: возникнут ли отличия между

результатами вычисления давлений по формулам (11) и (14) при использовании этих эффективных потенциалов?

Для расчета величины P_W найдем выражение для вириала в случае потенциала Эвальда:

$$W = -\frac{\Gamma}{3} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \mathbf{r}_{ij} \nabla_{\mathbf{r}_{ij}} (v_1(r_{ij}) + v_2(\mathbf{r}_{ij})) = \frac{\Gamma}{3L} \sum_i^N \sum_{i<j}^N \left\{ 2e^{-\pi \frac{r_{ij}^2}{L^2}} + \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\pi} r_{ij}/L)}{r_{ij}/L} + \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[\frac{e^{-\pi n^2}}{\pi n^2} \sin\left(\frac{2\pi \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{n}}{L}\right) \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij} + \left(2e^{-\pi |\mathbf{r}_{ij}/L + \mathbf{n}|^2} \left| \frac{\mathbf{r}_{ij}}{L} + \mathbf{n} \right| + \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi} \left| \frac{\mathbf{r}_{ij}}{L} + \mathbf{n} \right|)\right) \frac{r_{ij}^2/L^2 + \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij}/L}{|\mathbf{r}_{ij}/L + \mathbf{n}|^3} \right] \right\}, \quad (18)$$

а также в случае УУПЭ:

$$W = \frac{\Gamma}{3} \sum_{i<j} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{r_{ij}^2}{r_m^3} \right). \quad (19)$$

Рассчитывая вириалы в случае потенциала Эвальда и УУПЭ с помощью уравнений (18) и (19), соответственно, и подставляя результат в уравнение (14), мы получаем давление P_W для ОКП.

4. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МОНТЕ-КАРЛО

Описание процедуры моделирования методом МК можно найти в [4, Раздел IV] или [24, Глава 5]. Здесь мы кратко опишем алгоритм, который был использован в данной работе.

Для начала генерируется ионная конфигурация из N частиц в кубической суперячейке со случайными положениями и вычисляется ее потенциальная энергия U_{init} в соответствии с уравнением (1) или (6), в зависимости от выбранного потенциала взаимодействия. Затем случайным образом выбирается некоторый ион с номером i в позиции \mathbf{r}_i и вычисляется потенциал $u(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1, j \neq i}^N v(\mathbf{r}_{ij})$ в точке \mathbf{r}_i , созданный другими частицами.

Далее, выбранная частица случайно смещается. Пробное перемещение производится путем добавления к начальному положению случайной величины (для каждой компоненты x , y и z используется своя случайная величина), которая изменяется случайным образом от $-\Delta$ до $+\Delta$. При перемещении также учитываются ПГУ. Таким образом, получается новое положение иона \mathbf{r}'_i и снова вычисляется потенциальная энергия $u(\mathbf{r}'_i)$, но уже для положения \mathbf{r}'_i . Суммарное изменение безразмерной потенциальной энергии начальной и пробной ионных конфигураций равно $\Delta U = [u(\mathbf{r}'_i) - u(\mathbf{r}_i)] \Gamma$.

Согласно алгоритму Метрополиса *et al.* [25], пробная конфигурация принимается, если $\Delta U < 0$. Если $\Delta U > 0$, то вычисляется случайное число $p \in (0, 1)$; если $p < \exp(-\Delta U)$, то конфигурация принимается. В противном случае перемещение отклоняется, и ΔU устанавливается равным нулю: $\Delta U = 0$. Таким образом, получается новая ионная конфигурация с энергией $U_{\text{init}} + \Delta U$. Далее снова случайным образом выбирается какой-либо ион, и вся процедура повторяется. В резуль-

тате, мы получаем последовательности $U(m)$ и $W(m)$, где m обозначает номер ионной конфигурации (или номер пробной конфигурации).

Таблица 1. Давление ОКП для $N = 100$ частиц в ячейке.

100 частиц, $PV/(Nk_B T)$					
Потенциал Эвальда			УУПЭ		
Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$	Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$
0.1	0.99002(22)	1.1199(22)	0.1	0.99001(10)	1.31544(12)
1	0.8077(12)	2.2045(93)	1	0.80783(36)	4.04512(38)
5	-0.2536(50)	6.992(30)	5	-0.2542(14)	15.9100(16)
10	-1.669(11)	13.052(10)	10	-1.6696(44)	30.6547(58)
100	-27.872(17)	121.47(88)	100	-28.153(26)	294.755(88)

Таблица 2. Давление ОКП для $N = 1000$ частиц в ячейке.

1000 частиц, $PV/(Nk_B T)$					
Потенциал Эвальда			УУПЭ		
Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$	Γ	$1 + \frac{\langle U \rangle}{3N}$	$1 + \frac{\langle W \rangle}{N}$
0.1	0.99129(23)	1.6189(87)	0.1	0.991252(79)	2.491725(90)
1	0.8094(18)	7.172(22)	1	0.80944(54)	15.81004(57)
5	-0.2536(47)	31.828(99)	5	-0.2527(18)	74.7478(18)
10	-1.6649(33)	62.89(14)	10	-1.6680(58)	148.3327(61)
100	-26.684(14)	620.5(20)	100	-27.281(19)	1472.728(15)

Что касается параметра Δ , то в процессе моделирования мы подстраиваем его таким образом, чтобы процент принятия был около 50%. В [24, раздел 5.1.2, стр. 192] отмечается, что такой алгоритм повышает эффективность моделирования.

Поскольку моделирование начинается со случайно распределенного положения ионов, которое не является равновесной ионной конфигурацией для заданных Γ и N , нам необходимо отбросить начальный участок моделирования. После достижения равновесия мы выполняем $m_{\text{tot}} = 10^6$ шагов для $N = 10^2, 10^3$ при $\Gamma = 0.1, 1, 5, 10, 100$.

Для вычисления среднего значения энергии и ее статистической погрешности, а также давления и вириала, мы используем блочную технику усреднения, описанную в [26, глава 11.4]. Весь равновесный участок разбивается на несколько блоков n_b . Каждый такой блок содержит $m_{\text{tot}}/n_b = 2 \times 10^5$ значений энергии. Вычисляя среднее значение энергии для каждого блока, мы получаем n_b значений энергии $\bar{U}(l)$. Среднее (термоди-

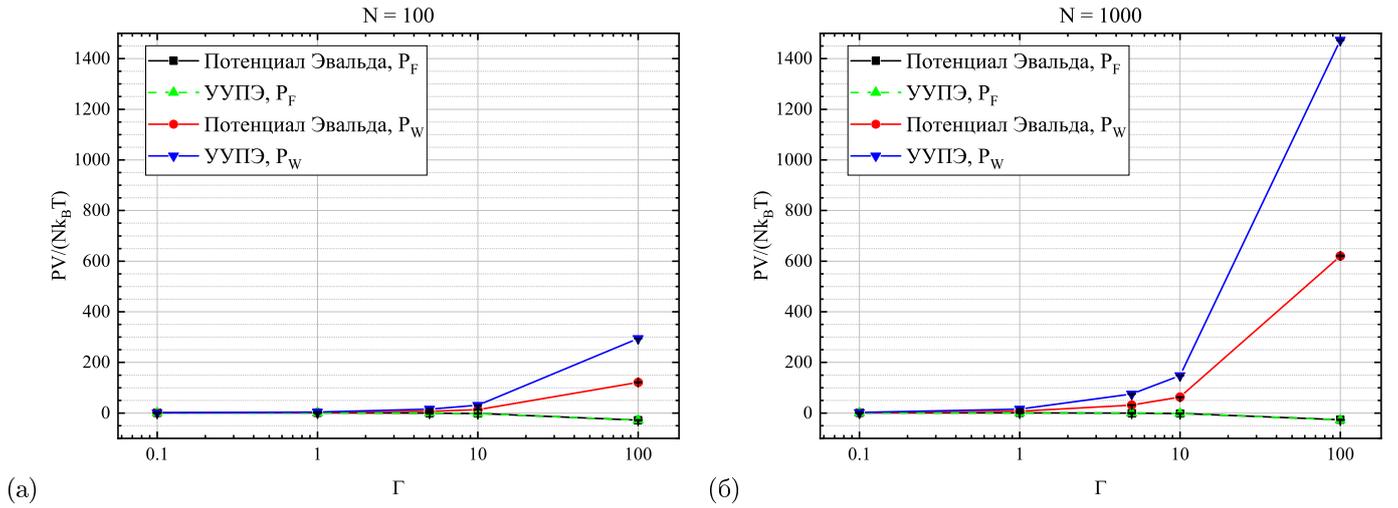


Рисунок 1. Величины $P_F V/(Nk_B T)$ и $P_W V/(Nk_B T)$ для ОКП, рассчитанные с помощью выражений (11) и (14), соответственно, для а) 100 частиц и б) 1000 частиц. При расчетах использовался потенциал Эвальда, а также УУПЭ.

намическое) значение энергии вычисляется как среднее из этих значений:

$$\frac{\langle U \rangle}{N} = \frac{1}{n_b} \sum_{l=1}^{n_b} \frac{\bar{U}(l)}{N} = \frac{1}{m_{\text{tot}}} \sum_{m=1}^{m_{\text{tot}}} \frac{U(m)}{N}. \quad (20)$$

Для давления и вириала усреднение производится аналогично формуле (20). Статистическая погрешность энергии (а также давления и вириала) оценивается как корень из дисперсии этих средних значений:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_b - 1} \sum_{l=1}^{n_b} \left(\frac{\bar{U}(l)}{N} - \frac{\langle U \rangle}{N} \right)^2}. \quad (21)$$

5. РЕЗУЛЬТАТЫ

Таблицы 1 и 2 содержат результаты расчетов величины $PV/(Nk_B T)$ для числа частиц $N = 10^2$ и $N = 10^3$, соответственно. При этом, во втором и третьем столбцах таблиц 1 и 2 указаны результаты расчета с потенциалом Эвальда (1), а в пятом и шестом столбцах — с УУПЭ (6). Для каждого потенциала давление было рассчитано с помощью выражения (11) (т.е. рассчитана величина $P_F V/(Nk_B T)$) и выражения (14) (т.е. рассчитана величина $P_W V/(Nk_B T)$). Усреднение по времени заменяется на усреднение по ансамблю при использовании формулы (14). Также эти результаты представлены на рисунке 1.

Значения $P_F V/(Nk_B T)$, рассчитанные с помощью потенциала Эвальда (1) и УУПЭ (6), достаточно близки. При увеличении числа частиц N в 10 раз, т.е. с 10^2 до 10^3 , значение давления P_F изменяется незначительно. Для $N = 10^3$ результаты, рассчитанные с разными потенциалами, также близки. По мере того, как Γ возрастает, давление уменьшается, и при $\Gamma \sim 5$ оно становится отрицательным.

Полученные значения P_F согласуются с работой Браша, Сахлина и Теллера [4, Таблица II]. Таким образом, потенциал Эвальда и УУПЭ дают близкие результаты при расчете давления ОКП с помощью формулы

(11), которые меняются незначительно при увеличении числа частиц, N .

Рассмотрим результаты, полученные с помощью вириалов (14) и (18), $P_W V/(Nk_B T)$ для потенциалов Эвальда и УУПЭ. Для $N = 10^2$ и $N = 10^3$ было получено положительное, быстро возрастающее давление в зависимости от Γ . Эти зависимости также значительно отличаются от результатов, полученных дифференцированием свободной энергии, P_F . Заметим, что десятикратное увеличение N приводит к многократному увеличению давления P_W для всех Γ .

Таким образом, результаты, которые дают формулы (11) и (6), сильно отличаются. Мы предполагаем, что причиной этому служит следующий факт.

При использовании ПГУ, потенциальная энергия явно зависит не только от координат всех частиц в системе, но также и от размера ячейки, L . При вычислении производной конфигурационного интеграла по объему в выражении (11), производится вариация энергии не только по координатам всех частиц, $(\partial U/\partial \mathbf{r}_i)_T$, но также и по размеру расчетной ячейки, $(\partial U/\partial L)_{T, \mathbf{r}_i}$, при фиксированных положениях частиц [27]. В то же время, при вычислении вириала по формулам (18) и (19) учитывается только вариация потенциальной энергии при варьировании координат частиц; вариация потенциальной энергии при варьировании объема ячейки, от которого энергия зависит явно, не учитывается.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было рассчитано давление для ОКП в широком диапазоне параметра неидеальности двумя способами. В первом случае, выражение для (термодинамического) давления было получено с помощью дифференцирования свободной энергии ОКП, что приводит к простой связи давления и потенциальной энергии. Во втором случае было использовано вириальное давление, которое связывает давление и вириал системы. Для этого были получены выражения для вириала для потенциала Эвальда и усредненного по углам потенциала Эвальда.

Расчет термодинамических величин производится с помощью моделирования методом Монте-Карло. В результате наблюдаются значительные отличия между вириальным и термодинамическим давлениями. Термодинамическое давление ОКП оказывается отрицательным и уменьшается с ростом неидеальности, в то время как вириальное давление принимает положительные значения и увеличивается с ростом параметра неидеальности. Термодинамическое давление очень слабо меняется с увеличением числа частиц в 10 раз, при этом вириальное давление возрастает на порядок. Такой резкий рост, по-видимому, свидетельствует об отсутствии термодинамического предела вириального давления ОКП при вычислении вириала с помощью потенциала Эвальда по формуле (18) и усредненного по углам потенциала Эвальда по формуле (19).

Мы предполагаем, что такое несоответствие связано с явной зависимостью потенциала Эвальда не только от координат частиц, но также и от объема расчетной ячейки. Эта зависимость учитывается в термодинамическом давлении, но не учитывается в вириальном давлении. Мы предполагаем, что дополнительный вклад, связанный с вариацией потенциальной энергии при вариации объема ячейки и фиксированных координатах, приведет к совпадению вириального и термодинамического давлений. В нашей следующей работе мы планируем вычислить этот вклад и показать соответствие между двумя способами вычисления давления с учетом явной зависимости потенциала взаимодействия от объема ячейки для кулоновской системы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 23-1-5-119-1). Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и Центру коллективного пользования «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН за предоставленное вычислительное время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chabrier G and Potekhin A Y 1998 *Physical Review E* **58** 4941–4949
2. Lieb E H and Narnhofer H 1975 *Journal of Statistical Physics* **12** 291–310
3. Baus M and Hansen J P 1980 *Physics Reports* **59** 1–94
4. Brush S G, Sahlín H L and Teller E 1966 *The Journal of Chemical Physics* **45** 2102–2118
5. Nijboer B and De Wette F 1957 *Physica* **23** 309–321
6. Hansen J P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 3096–3109
7. Stishov S M 1998 *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **67** 90–94
8. Иосилевский И Л 1985 *ТБТ* **23** 1041–1049
9. Pollock E L and Hansen J P 1973 *Phys. Rev. A* **8** 3110–3122
10. Navet M, Jamin E and Feix M 1980 *Journal de Physique Lettres* **41** 69–73
11. Choquard P, Favre P and Gruber C 1980 *Journal of Statistical Physics* **23** 405–442
12. Slattery W L, Doolen G D and DeWitt H E 1980 *Phys. Rev. A* **21** 2087–2095
13. Baus M and Hansen J P 1980 *Physics Reports* **59** 1–94
14. Filinov V S, Larkin A S and Levashov P R 2020 *Phys. Rev. E* **102** 033203
15. Dornheim T, Groth S and Bonitz M 2018 *Physics Reports* **744** 1–86
16. Caillol J M 1999 *The Journal of Chemical Physics* **111** 6538–6547
17. Caillol J M and Gilles D 2010 *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **43** 105501
18. Yakub E and Ronchi C 2003 *The Journal of Chemical Physics* **119** 11556–11560
19. Yakub E and Ronchi C 2005 *Journal of Low Temperature Physics* **139** 633–643
20. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Phys. Rev. E* **106** 015204
21. Demyanov G S and Levashov P R 2022 *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **55** 385202
22. Jha P K, Sknepnek R, Guerrero-García G I and Olvera de la Cruz M 2010 *Journal of Chemical Theory and Computation* **6** 3058–3065
23. Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer simulation of liquids* (Oxford university press)
24. Sados R J 1999 *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Oriented* (USA: Elsevier Science Inc.)
25. Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H and Teller E 1953 *The Journal of Chemical Physics* **21** 1087–1092
26. Gould H and Tobochnik J 1996 *An introduction to computer simulation methods: applications to physical systems* 2nd ed (Reading, Mass.: Addison-Wesley)
27. Louwerse M J and Baerends E J 2006 *Chemical Physics Letters* **421** 138–141