Ewald 法

周期的境界条件におけるクーロンポテンシャルを効率よく計算する方法の一つとして Ewald 法がある。Ewald 法は粒子の電荷の総和が 0 の時、用いることができる。Ewald 法ではポテンシャルを相補誤差関数と誤差関数を用いて分解し、ポテンシャルの周期性を利用してフーリエ変換により計算を効率化している。クーロンポテンシャルは以下のように表される。

$$\phi_{\mathrm{coulomb}} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{a,b}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_a Z_b}{\left|\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}\right|}$$

$$\boldsymbol{n} = \{n_1, n_2, n_3\}$$

$\boldsymbol{n}$ は 3 つの整数からなるベクトルである。$\boldsymbol{hn}$ は実空間ベクトルにあたる。$\sum$を総和の記号として用いているが、ここでは $\boldsymbol{n}$ が $\boldsymbol{0}$ ベクトルのときは $a = b$ の場合を除くこととする。

これを以下のように分解する。

$$\phi_{\mathrm{coulomb}} = \phi_{\mathrm{real}} + \phi_{\mathrm{wave}} + \phi_{\mathrm{self}} + \phi_{\mathrm{corr}}$$

ここでϕ_{real}を実空間項、ϕ_{wave}を波数空間項、ϕ_{self}を自己エネルギー項、ϕ_{corr}を補正項と呼ぶこととする。これらの項はそれぞれ以下のように表される。

$$\phi_{\mathrm{real}} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{a,b}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_a Z_b}{\left|\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}\right|}\operatorname{erfc}\left(\kappa\left|\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}\right|\right)$$

$$\phi_{\mathrm{wave}} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{K}\neq\boldsymbol{0}}\frac{e^2}{V\varepsilon_0}\frac{1}{|\boldsymbol{K}|^2}\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{K}|^2}{4\kappa^2}\right)\left(\left[\sum_{a}^{N} Z_a\cos(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_a)\right]^2 + \left[\sum_{a}^{N} Z_a\sin(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_a)\right]^2\right)$$

$$\phi_{\mathrm{self}} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}}\sum_{a}^{N} Z_a^2$$

$$\phi_{\mathrm{corr}} = \frac{e^2}{6V\varepsilon_0}\left|\sum_{a}^{N} Z_a r_a\right|^2$$

ϕ_{real}は$\sum$を総和の記号として用い、$\boldsymbol{n}$ が $\boldsymbol{0}$ ベクトルのときは $a = b$ の場合を除く。erfc は相補誤差関数である。

ここで $\boldsymbol{K}$ は逆格子ベクトルである。逆格子ベクトル $\boldsymbol{K}$ と先に述べたユニットセルの形状テンソル $\boldsymbol{h}$ は以下の関係にある。

$$\boldsymbol{K} = 2\pi\,\boldsymbol{h}^{-1}\boldsymbol{\xi}$$

$$\boldsymbol{\xi} = \{\xi_1, \xi_2, \xi_3\}$$

$\boldsymbol{\xi}$ は 3 つの整数からなるベクトルである。κ は正の実数の定数である。またϕ_{wave} 中の $\boldsymbol{K}$ に関する総和は $\boldsymbol{K}$ が $\boldsymbol{0}$ ベクトルの場合を除く。

力の計算

ポテンシャルをそれぞれ位置で偏微分した量から力が得られる。

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{real}\,a} = -\frac{\partial \phi_{\mathrm{real}}}{\partial \boldsymbol{r}_a}$$

$$= \sum_{\boldsymbol{n}} \sum_{b}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_a Z_b (\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn})}{|\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|^3} \left[\mathrm{erfc}(\kappa |\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|) + \frac{2\kappa |\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\kappa^2 |\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|^2\right) \right]$$

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{wave}\,a} = -\frac{\partial \phi_{\mathrm{wave}}}{\partial \boldsymbol{r}_a}$$

$$= 2Z_a \sum_{\boldsymbol{K}\neq \boldsymbol{0}} \frac{e^2}{V_0 \varepsilon_0} \frac{\boldsymbol{K}}{|\boldsymbol{K}|^2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{K}|^2}{4\kappa^2} \right) \left[\sin(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_a) \sum_{b}^{N} Z_b \cos(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_b) - \cos(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_a) \sum_{b}^{N} Z_b \sin(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_b) \right]$$

$$f_{\mathrm{corr}\,a} = -\frac{\partial \phi_{\mathrm{corr}}}{\partial \boldsymbol{r}_a} = -\frac{e^2}{3V\varepsilon_0} Z_a \sum_{b}^{N} Z_b r_b$$

応力項の計算

応力項の計算を以下に示す。

$$\sigma^{\phi}{}_{ij} = \left\langle -\frac{2}{V} h_{ik} \frac{\partial \phi}{\partial G_{km}} h^t_{mj} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{V} \left[\sigma_{\mathrm{real}\,ij} + \sigma_{\mathrm{wave}\,ij} + \sigma_{\mathrm{corr}\,ij} \right] \right\rangle$$

$$\sigma_{\mathrm{real}\,ij} = -2h_{ik} \frac{\partial \phi_{\mathrm{real}}}{\partial G_{km}} h^t_{mj} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{n}} \sum_{a,b}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_a Z_b [\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}]_i [\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}]_j}{|\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|^3}$$

$$\times \left(\mathrm{erfc}[\kappa |\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|] + \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} |\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}| \exp\left[-\kappa^2 |\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{hn}|^2 \right] \right)$$

$$\sigma_{\mathrm{wave}\,ij} = -2h_{ik} \frac{\partial \phi_{\mathrm{wave}}}{\partial G_{km}} h^t_{mj} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{K}\neq \boldsymbol{0}} \frac{e^2}{V\varepsilon_0} \frac{1}{|\boldsymbol{K}|^2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{K}|^2}{4\kappa^2} \right) \left(\left[\sum_{a}^{N} Z_a \cos(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_a) \right]^2 + \left[\sum_{a}^{N} Z_a \sin(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_a) \right]^2 \right)$$

$$\times \left(2\left[\frac{1}{|\boldsymbol{K}|^2} + \frac{1}{4\kappa^2} \right] K_i K_j - \delta_{ij} \right)$$

$$\sigma_{\mathrm{corr}\,ij} = -2h_{ik} \frac{\partial \phi_{\mathrm{corr}}}{\partial G_{km}} h^t_{mj} = \frac{e^2}{6V^2\varepsilon_0} \left| \sum_{a}^{N} Z_a \boldsymbol{r}_a \right|^2 + \frac{e^2}{3V\varepsilon_0} \left[\sum_{a}^{N} Z_a r_{ai} \right] \left[\sum_{a}^{N} Z_a r_{aj} \right]$$

なお上の計算に以下の関係を用いた。

$|\boldsymbol{K}|$の計量テンソルによる偏微分は以下のように得られる。

$$|\boldsymbol{K}|^2 = (2\pi)^2 \boldsymbol{\xi}^t \boldsymbol{h}^{-t} \boldsymbol{h}^{-1} \boldsymbol{\xi} = (2\pi)^2 \boldsymbol{\xi}^t \boldsymbol{G}^{-t} \boldsymbol{\xi}$$

$$\frac{\partial |\boldsymbol{K}|}{\partial G_{km}} = -\frac{(2\pi)^2 \xi_l G^{-t}_{lk} G^{-t}_{mn} \xi_n}{2|\boldsymbol{K}|}$$

体積 V の計量テンソルによる偏微分は以下のように得られる。

$$V = |\boldsymbol{h}|,\ V = |\boldsymbol{h}^t|,\ V^2 = |\boldsymbol{h}^t \boldsymbol{h}|$$

$$G = \boldsymbol{h}^t \boldsymbol{h} = \{\boldsymbol{g}_1, \boldsymbol{g}_2, \boldsymbol{g}_3\}$$

$$|\boldsymbol{G}| = \boldsymbol{g}_1 \cdot (\boldsymbol{g}_2 \times \boldsymbol{g}_3) = \boldsymbol{g}_2 \cdot (\boldsymbol{g}_3 \times \boldsymbol{g}_1) = \boldsymbol{g}_3 \cdot (\boldsymbol{g}_1 \times \boldsymbol{g}_2)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{G}} = \frac{1}{2V}\{\boldsymbol{g}_2 \times \boldsymbol{g}_3, \boldsymbol{g}_3 \times \boldsymbol{g}_1, \boldsymbol{g}_1 \times \boldsymbol{g}_2\} = \frac{|\boldsymbol{G}|}{2V}\boldsymbol{G}^{-t} = \frac{V}{2}\boldsymbol{G}^{-t}$$