

УСТРАНЕНИЕ НЕСООТВЕТСТВИЯ МЕЖДУ ВИРИАЛЬНЫМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ В КУЛОНОВСКИХ СИСТЕМАХ.

*Онегин А.С.,^{*1,2} Демьянов Г.С.,^{1,2} Levashov П.Р.^{1,2}*

¹ОИВТ РАН, Москва, Россия, ²МФТИ, Долгопрудный, Россия

**onegin.as@phystech.edu*

В данной работе мы сравниваем два подхода к расчету давления кулоновских систем, а именно термодинамического и вириального давления. Расчет термодинамического давления основан на дифференцировании свободной энергии по объему, что связывает давление системы и положения частиц. Согласно другому распространенному методу, вириальное давление может быть рассчитано с использованием сил, действующих между частицами, или межчастичного вириала [1]. Это соотношение вытекает из теоремы вириала, которая связывает все силы, действующие на частицы, с усредненной по времени кинетической энергией системы [2].

Метод, основанный на дифференцировании свободной энергии, приводит к известному выражению $PV = Nk_B T + E/3$ для давления кулоновских систем P [3] для заданного объема V (E — потенциальная энергия, N — число частиц) в случае потенциалов Эвальда и Кулона. Для кулоновского потенциала вириальное и термодинамическое давление совпадают. Однако если вычислить давление с помощью потенциала Эвальда или его усредненной по направлениям модификации [4], то получается величина, не имеющая сходимости по числу частиц, N .

Мы показываем, что проблема несогласованности между этими двумя давлениями возникает из-за явной зависимости потенциальной энергии от объема системы (т.е. от длины расчетной ячейки) [5] в случае потенциала Эвальда. Мы показываем, что если потенциальная энергия является однородной функцией координат частиц и *длины расчетной ячейки* (что выполняется для потенциала Эвальда), то межчастичный вириал и, следовательно, вириальное давление выражаются через потенциальную энергию системы. В результате, известная вириальная теорема для однородных потенциалов [2] сохраняется и в случае использования техники суммирования Эвальда.

-
1. M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids (Oxford university press, 1987).
 2. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics: Volume 5, Vol. 5 (Elsevier, 2013)
 3. Brush, S. G. and Sahlin, H. L. and Teller, E. // The Journal of Chemical Physics 1966 V. 45. No. 6. P. 2102–2118.

4. Demyanov G. S. and Levashov P. R. 2022 // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical V. 55. No. 38. P. 385202.
5. Louwse, Manuel J. and Baerends, Evert Jan // Chemical Physics Letters 2006, V. 421. No. 1. P. 138–141.