

Дополнительный вклад в вириальное давление при рассмотрении кулоновских систем с зависимым от объема потенциалом

А.С. Онегин
ОИВТ РАН

Наша работа направлена на сопоставление двух подходов к вычислению давления в классических кулоновских системах: термодинамического и вириального. Первый метод основывается на дифференцировании свободной энергии по объему. Второй подход основан на вычислении вириального давления через межчастичный вириал системы, который выражается через силы межчастичного взаимодействия [1].

В случае кулоновского потенциала вириальное и термодинамическое давления совпадают и приводят к выражению $PV = NkT + U/3$ для давления при заданном объеме V и температуре T , где U обозначает потенциальную энергию, а N — количество частиц. Это выражение известно более 100 лет и использовалось в пионерской работе по расчету свойств однокомпонентной плазмы [2]. Данное соотношение основано на однородности кулоновского потенциала.

Однако из-за дальнедействующего характера кулоновского потенциала, в моделировании зачастую используется метод суммирования Эвальда [2, 3] для вычисления термодинамических свойств. Если в межчастичный вириал подставить силы, рассчитанные с помощью потенциала Эвальда, вириальное давление отличается от термодинамического на несколько порядков и не имеет сходимости по числу частиц [4, 5]. Оказывается, что для зависящих от объема потенциалов существует дополнительный вклад в вириальное давление [6, 7], возникающий вследствие явной зависимости потенциальной энергии от объема.

В нашей работе мы показываем [8], что из-за однородности потенциала Эвальда по координатам частиц и длине расчетной ячейки, скорректированное вириальное давление совпадает с термодинамическим давлением для кулоновских систем. Также мы показываем несоответствие вириального и термодинамического давления в модели Томаса-Ферми, где самосогласованный потенциал также зависит от объема [9].

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 1987).
- [2] S. G. Brush, H. L. Sahlin, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 1966 V. 45. No. 6. P. 2102–2118.
- [3] Demyanov G. S., Levashov P. R. 2022, *J. Phys. A Math. Theor.* V. 55. No. 38. P. 385202.
- [4] A. S. Onegin, G. S. Demyanov, P. R. Levashov, *Vestnik OIVT* 9 (1) (2023) 40–45
- [5] Demyanov, G. S. and Onegin, A. S. and Levashov, P. R., *Contributions to Plasma Physics*, (2024)
- [6] M. J. Louwerse, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* 2006, V. 421. No. 1. P. 138–141.
- [7] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics: Volume 5*, Vol. 5 (Elsevier, 2013)
- [8] A. S. Onegin, G. S. Demyanov, P. R. Levashov, arXiv preprint 2309.05427
- [9] H. L. Thomas, *Proceedings of the Royal Society of London* (1927), V. 114. No. 768. P. 561–576.