arXiv:2305.05369v2 [math.NA] 5 Jan 2025

分子动力学模拟中 u 级数方法的误差估计

Jiuyang Liang*[1,2]、Zhenli Xu†[1, 3]和 Qi Zhou‡[1]

[1]上海交通大学数学科学学院，中国上海，200240[2]Flatiron 研究所计算数学中心，Simons 基金会，美国纽约，10010[3]MOE-LSC、CMA-上海和上海应用数学中心，上海交通大学，中国上海，200240

摘要

本文对分子动力学模拟中库仑相互作用的 u 级数方法进行了误差估计。我们表明，u 级数中的截断高斯函数数量 M 以及双边级数逼近中插值节点的基数 b 是影响算法精度的两个关键参数，并且能量和力的误差分别按 $\mathcal{O}(b^{-M})$ 和 $\mathcal{O}(b^{-3M})$ 收敛。我们得到了静电能和力中由数值求积及截断引起的误差界。此外，还给出了闭式公式，这些公式对于在给定精度要求下进行模拟的参数设置很有用。通过分析两个实际系统的误差，对所得结果进行了验证。

关键词： 分子动力学模拟，静电相互作用，高斯函数之和，收敛速率。

AMS主题分类. 41A25,82M37, 68W40,42A38

1 引言

分子动力学（MD）模拟是多体粒子系统中常用的数值工具之一，已应用于生物物理、化学物理和软物质等多个领域[1, 2, 3, 4]。通过求解每个粒子与所有其他粒子相互作用时所满足的牛顿方程，MD 能够对粒子构型取系综平均，从而捕捉系统的动力学和热力学量 [5]。采用相互作用力场的 MD 是一种简单模型，但其计算成本极高；对于具有中等规模系统的典型模拟，其计算需求远超普通个人计算机的能力。MD 的计算瓶颈在于静电相互作用的长程特性，以及其在并行计算中的可扩展性。常用方法基于库仑核的 Ewald 分解 $1/r$ [6]，从而可在傅里叶空间中处理长程分量，所用方法包括粒子网格 Ewald 等晶格求和方法 [7] 、粒子-粒子-粒子网格 Ewald 方法 [8], 或随机批次 Ewald 方法 [9]。晶格求和方法的复杂度为 $\mathcal{O}(N \log N$，这是快速傅里叶变换（FFT）加速的结果 [10], ；随机批次 Ewald 则利用离散傅里叶变换的小批量思想，将复杂度降至 $\mathcal{O}(N)$。其他可行方法包括树码算法 [11], 、快速多极子方法 [12], 、多重网格方法 [13], 以及基于麦克斯韦方程的 MD 方法 [14]。这些方法大多需要大量全局通信，导致其在大规模模拟中的并行可扩展性较低 [15], ，因此静电算法的开发仍是一个备受关注的领域。

*liangjiuyang@sjtu.edu.cn
†xuzl@sjtu.edu.cn
‡zhouqi1729@sjtu.edu.cn

u 级数方法 [16] 是一种近期开发的静电计算算法，已成功应用于 Anton 3——专为 MD 设计的最著名超级计算机之一 [17]。与 Ewald 分解相比，u 级数通过高斯函数之和（SOG）近似库仑势的远场，具有诸多优势。首先，SOG 分解能够在截断点保持任意阶光滑性，因此在相同成本下精度更高。其次，SOG 的可分离性有助于将 FFT 所需的顺序通信轮次减少一半。最后，该算法在通信延迟、通信带宽和计算成本之间实现了折衷，有利于高精度并行计算。u 级数算法已成功应用于许多热门问题的模拟，例如加速 COVID-19 研究[18, 19, 20]。近期也有报道称，u 级数已扩展为随机批次 SOG 方法 [21], ，该方法通过重要性抽样而非 FFT，在傅里叶空间中加速长程计算。

u-级数算法在实践中高效且准确，但有人指出 [16] ，近场截断导致的收敛速度尚未得到严格估计。这使得在给定分子动力学模拟容差的情况下，难以针对不同尺度的系统选择最优参数。本文弥补了这一空白，并对 u-级数分解的静电能和力给出了严格的误差估计。我们通过提出一种估计近场误差中各个傅里叶模态的方法，证明了该误差估计。我们证明，总能量的衰减率受 $\mathcal{O}(b^{-M})$ 控制，而力的衰减率受 $\mathcal{O}(b^{-3M})$控制，其中 b 是 SOG 分解的插值节点基数， M 是高斯函数的数量。增大 b会提高误差下界。此外，我们还得到了近似误差的闭式公式。我们的误差估计有望为实际分子动力学模拟中的参数设置提供判据。

本文其余部分安排如下。在第2节中，我们概述 u-级数分解，并给出 C^0-连续 u-级数近场误差估计的主要结果。第3节详细证明主要结果中的定理。在第4节中，我们将估计推广到 C^1-连续 u-级数，并讨论基于 u-级数的计算的条件收敛性。第5 节推导能量和力的截断误差闭式公式，以用于参数优化。第6 节利用理论结果对先验参数选择的性能进行数值验证。结论见第7节。

2 u-级数分解的误差估计

2.1 库仑核的 u-级数分解

考虑一个由 N 个粒子组成的带电系统，这些粒子位于边长为 L 的立方区域 Ω 内。这些粒子的位置和电荷分别为 $\{\boldsymbol{r}_i, q_i\}$, $i = 1$、2、$\cdots$、N。假设该区域采用三维周期性边界条件，即沿三个方向复制 Ω 及其中的粒子，以模拟体相环境。假设该系统满足电荷中性条件 $\sum_{i=1}^{N} q_i = 0$。那么，第 i 个粒子处的静电势表示为

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^{N} \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}{}' \frac{q_j}{|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{n}L|}, \tag{2.1}$$

其中，求和上的撇号表示忽略 $i = j$ 和 $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{0}$的情况。该系统的总能量为

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \Phi_i, \tag{2.2}$$

其中，引入系数 $1/2$ 是为了避免重复计算相互作用。此外，对位置矢量 $\boldsymbol{r}_i$ 求负导数，即可得到作用在第 i个粒子上的相应相互作用力。

级数（2.1）的计算是分子动力学模拟中最主要的瓶颈之一。该级数条件收敛 [5] ，因为库仑核 $1/r$ 具有长程特性，并且具有一个

直接截断方案的准确性较低。此外， $1/r$ 核在原点处存在奇异性，使得难以应用傅里叶变换等解析方法进行快速计算。经典 Ewald 分裂 [6]通过将库仑核分解为两部分解决了这一问题：一部分是衰减迅速但具有奇异性的近场部分，另一部分是具有长程特性的平滑远场部分，即，

$$\frac{1}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r}, \tag{2.3}$$

其中，erf(·) 是误差函数，erfc(·) 是其互补误差函数，而 α 是一个正参数。对于近场部分，引入截断半径 r_c ，并可忽略距离超过该半径的所有粒子对的影响。对于远场部分，其函数平滑、变化缓慢，并且在傅里叶空间（或 k 空间）中迅速衰减。因此，可以采用快速傅里叶变换和采样方法等高效技术处理这一部分。

然而，u 级数近似是从一种特殊的 SOG 分解 [22, 23] 推导而来的。为描述该算法，我们遵循 Predescu 等人 *et al.* [16] 的工作，从积分恒等式出发

$$\frac{1}{r^{2\beta}} = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-e^t r^2 + \beta t} dt, \tag{2.4}$$

其中 $\Gamma(\cdot)$ 表示伽马函数。对于库仑核，有 $\beta = 1/2$。使用梯形法则对式（2.4）进行离散化，采用间距均匀的节点 $x_\ell = t_0 + \ell h$，其中 $t_0 = -\log 2\sigma^2$和 $h = 2\log b$，得到库仑核的双边级数近似 [24, 25]，表达如下：

$$\frac{1}{r} \approx \frac{2\log b}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \frac{1}{b^\ell} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{b^\ell \sigma}\right)^2\right]. \tag{2.5}$$

显然，这是一个高斯函数级数。这里， $b > 1$ 是插值节点的基数，而 σ 决定了每个高斯函数的带宽。在 $b \to 1$ 极限下，可得到该近似的渐近误差界

$$\left| 1 - \frac{2r\log b}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \frac{1}{b^\ell} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{b^\ell\sigma}\right)^2\right] \right| \lesssim 2\sqrt{2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{2\log b}\right) \tag{2.6}$$

对所有 $r > 0$均成立。

所谓的 u-级数 [16] 源于式 (2.6给出的一致误差界。它对双边级数近似作了修改，将库仑核分解为 $1/r = \mathcal{F}_b^\sigma(r) + \mathcal{N}_b^\sigma(r)$，其中远场部分包含 $\ell \geq 0$ 的长程分量，而忽略了 $\ell > M$ 项，表示为

$$\mathcal{F}_b^\sigma(r) = \sum_{\ell=0}^{M} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2} \tag{2.7}$$

系数为 $w_\ell = (\pi/2)^{-1/2} b^{-\ell} \sigma^{-1} \log b$，且 $s_\ell = \sqrt{2} b^\ell \sigma$. 对于近场相互作用，引入半径截断为 $r = r_c$ 的远场部分的补部分，即

$$\mathcal{N}_b^\sigma(r) = \begin{cases} 1/r - \mathcal{F}_b^\sigma(r), & \text{if } r < r_c \\ 0, & \text{if } r \geq r_c. \end{cases} \tag{2.8}$$

为了保持近场相互作用 $\mathcal{N}_b^\sigma(r)$的连续性，截断半径 r_c 应设为 C^0-连续方程的最小根

$$r\mathcal{F}_b^\sigma(r) - 1 = 0. \tag{2.9}$$

通过精细调节远端部分的参数 w_ℓ 和 s_ℓ ，可以提高 u-级数在 r_c 处的光滑性。例如，改变最窄高斯函数的系数，可以实现 C^1-连续性

高斯函数，取 $w_0 \to \omega w_0$ 且 ω 为参数，使得 r_c 和 ω 通过同时满足 C^0-连续性条件（式（2.9））以及 C^1-连续性条件来确定

$$-\frac{1}{r_c^2} - \frac{d}{dr}\mathcal{F}_b^\sigma(r)\Big|_{r=r_c} = 0. \tag{2.10}$$

Adj调整定义最窄高斯函数的参数对于防止产生重大误差是必要的 rs
beyo并设置截断点，正如 [16] 中所建议的那样。

这种 u-级数分解的优势有两个方面。首先，在截断半径以内，势是精确的，并且在截断点处具有连续性。其次，高斯函数具有可分离性，即可以写成一维函数的乘积。高斯函数的可分离性可用于为 FFT加速节省一半的顺序通信轮次 [16]。由于这些优点，u-级数能够以较低的计算成本达到 Ewald 分解的精度，因此在分子动力学模拟领域受到广泛关注。

2.2 收敛速率的主要结果

我们研究 u-级数分解中截断距离之外近场相互作用的贡献，并获得能量/力计算中的误差估计。本节重点讨论 C^0-连续情形，并给出主要结果。详细证明将在第 3 节中给出。关于 C^1-连续情形以及更高连续性情形的扩展将在第 4 节中讨论。

通过对库仑核进行 u-级数分解，式（2.1）给出的势可近似为

$$\Phi_i \approx \Phi_{i,\text{u-series}} = \sum_{j=1}^{N} {\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}' q_j \left[\mathcal{F}_b^\sigma(|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{n}L|) + \mathcal{N}_b^\sigma(|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{n}L|)\right]. \tag{2.11}$$

误差可写成如下形式：

$$\Phi_{i,\text{err}} = \Phi_i - \Phi_{i,\text{u-series}} = \sum_{j=1}^{N} \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3} q_j K(|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{n}L|), \tag{2.12}$$

其中，核函数为

$$K(r) = \left(\frac{1}{r} - \sum_{\ell=0}^{M} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}\right) H(r - r_c) \tag{2.13}$$

且 $H(x)$ 表示 Heaviside阶跃函数，并且对于 $x \geq 0$，有 $H(x) = 1$，其他情况下为 0。静电能和力的误差可写为

$$U_{\text{err}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \Phi_{i,\text{err}}, \quad \text{and} \quad \boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i) = -\frac{\partial U_{\text{err}}}{\partial \boldsymbol{r}_i}, \tag{2.14}$$

r分别。本文的主要目标是估计 U_{err} 和 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)$ 的误差 .

Ewald 型方法的误差估计已相当成熟 [26, 27, 28, 29], ，这不仅加深了人们对力计算精度的理解，还提出了参数调优算法，在良好控制误差的同时提高计算效率。遗憾的是，这些研究中的技术无法直接用于估计 u 级数方法产生的误差。这主要是因为长程库仑核 $1/r$ 仍包含在 $K(r)$ 中，且其成对求和仅条件收敛。因此，在均匀性假设下（即电荷随机分布于 $r > r_c$），离散级数 Φ_i 不能安全地用相应的连续积分近似。

在介绍主要结果之前，先提出假设1，将其作为关于 SOG 展开的带宽与其他参数之间关系的先验知识。

假设 1. 双边级数近似中第$(M+1)$个高斯函数的带宽假设远大于盒子的尺寸；即满足条件 $s_{M+1} \gg L \geq 2r_c$。这里的$L \geq 2r_c$ 是由最小镜像约定引起的。此外，假设第 -1个高斯函数的带宽小于截断半径，即 $s_{-1} < r_c$。

假设 1 是实际系统中一种自然的设定。实际上，如果 s_{M+1} 很小，与 L相当，那么由于截断高斯函数的影响显著，数值误差会很大，不能忽略。类似地，忽略第（-1）个高斯函数所导致的误差至少会达到 $O(1)$ 若 $s_{-1} > r_c$。在假设 1下，我们有定理 2，其指出，随着 u级数截断项 M 的增加， U_{err} 和 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{err}}(\boldsymbol{r}_i)$ 均具有一致的界。

定理 2. 对于 C^0-连续的 u-级数， U_{err} 和 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{err}}(\boldsymbol{r}_i)$ 满足以下估计，

$$\begin{aligned} |U_{\mathrm{err}}| &\simeq O\left((\log b)^{-3/2} e^{-\pi^2/2\log b} + b^{-M} + w_{-1} e^{-r_c^2/s_{-1}^2}\right), \\ |\boldsymbol{F}_{\mathrm{err}}(\boldsymbol{r}_i)| &\simeq O\left((\log b)^{-3/2} e^{-\pi^2/2\log b} + b^{-3M} + w_{-1}(s_{-1})^{-2} e^{-r_c^2/s_{-1}^2}\right), \end{aligned} \tag{2.15}$$

其中 $\simeq$ 表示当 $b \to 1$时“渐近相等”。

由定理 2可见，截断高斯函数的数量所对应的衰减率由 $O(1/b^M)$ 控制能量，而 $O(1/b^{3M})$ 控制力。公式（2.15）中的另外两项决定了误差的下界。直观而言，公式（2.15）中的第一项表示由梯形法则产生的“混叠”误差，它仅取决于 b。第二项和第三项分别源于忽略满足 $\ell > M$ 和 $\ell < 0$ 的高斯函数。注意，双边级数近似给出

$$\frac{1}{r} \approx \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2} \quad \text{and} \quad \nabla_{\boldsymbol{r}}\left(\frac{1}{r}\right) = -\frac{\boldsymbol{r}}{r^3} \approx 2\boldsymbol{r} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \frac{w_\ell}{s_\ell^2} e^{-r^2/s_\ell^2} \quad \text{as} \quad b \to 1 \tag{2.16}$$

对于 $r \in (0, \infty)$。将公式（2.16）中两个高斯函数求和的上限截断于 $\ell = M$，会使近似的有效范围截断为 $(0, r_{\max}]$，其中 $r_{\max} \sim s_M$。给定$w_M \sim 1/b^M$ 和 $s_M \sim b^M$， $1/r$ 及其梯度在 $r = r_{\max}$附近的近似误差分别为 $O(1/b^M)$ 和 $O(1/b^{3M})$。事实上，定理 2 表明，这些点态性质会延续到晶格求和中，其能量和力的衰减率分别为 $1/b^M$ 和 $1/b^{3M}$ 。类似地，将公式（2.16）中的下限截断于 $\ell = 0$，会使近似的有效范围进一步截断为 $[r_{\min}, r_{\max}]$，其中 $r_{\min} \sim s_{-1} < r_c$。主要贡献自然来自满足 $\ell = -1$ 的高斯函数，以及位于截断距离 r_c附近的相邻项。

定理 2 还给出了一个简单规则，如推论 4中所述，可设定 b 和 M，从而保证力的分解误差达到用户指定的要求，这一点在分子动力学中至关重要。推导依据的是引理 3，它是对 [25]中引理14的改进。对 U_{err} 的估计也有助于蒙特卡罗模拟等应用。

引理 3. 设 x 和 ε 是两个正数。若满足以下不等式，则

$$x \geq \left(\frac{3}{2}\log\frac{3}{2} + \log\varepsilon^{-1}\right)\frac{e}{e-1}. \tag{2.17}$$

推论 4. 假设给定误差容限 $\varepsilon > 0$。根据引理 3，可以设定

$$b \sim e^{\pi^2(e-1)/(2ep)} \quad with \quad p = \frac{3}{2}\log\frac{3}{2} + \log(3\pi^3) + \log(2^{-3/2}\varepsilon^{-1}), \tag{2.18}$$

使得混叠误差 $\sim \varepsilon/3$。此外，取适当的 $r_c \sim s_{-1}\sqrt{\log(3w_{-1}s_{-1}^2) + \log\varepsilon^{-1}}$和$M \sim (3\log b)^{-1}\log(3\varepsilon^{-1})$，使得去除 $\ell > M$和 $\ell < 0$个高斯函数所产生的误差均为$\sim \varepsilon/3$。因此， C^0-连续 u-级数的误差在所有 $r \in \Omega$上均为 $\sim \varepsilon$。

需要指出的是，定理2 具体给出了能量和力的收敛速率。因此，推论 4提供了一种实用策略。然而，由于前置因子带来的计算开销巨大，仍难以对 u 级数分子动力学模拟中的相关参数进行精细优化。

3 主要结果的证明

在本小节中，我们给出定理2的详细证明。值得注意的是，证明中没有使用任何平均场假设。

3.1 傅里叶谱展开与核分裂

我们考虑用傅里叶方法估计误差。按照惯例， $r \to \infty$ 采用导体边界条件，因此忽略零频项 [16, 30]。这样，我们便可以在傅里叶空间中求得 ϕ_{err} 的界。关于其他无穷远边界条件的讨论见第4节。定义傅里叶变换对如下：

$$\widetilde{f}(\boldsymbol{k}) := \int_{\Omega} f(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} \quad \text{and} \quad f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \widetilde{f}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{3.1}$$

with $\boldsymbol{k} = 2\pi\boldsymbol{m}/L$ 和 $\boldsymbol{m} = (m_x, m_y, m_z) \in \mathbb{Z}^3$。 U_{err} 和 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}$的傅里叶展开。 $_i)$
均方根误差为 e 在命题中表达5。

命题5。 在导体边界条件下， U_{err} 和 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)$具有如下傅里叶谱展开：

$$U_{\text{err}} = \frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} |\rho(\boldsymbol{k})|^2 \widetilde{K}(k), \quad \textit{and} \quad \boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \frac{q_i \boldsymbol{k}}{V} \text{Im}\left(e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i} \rho(\boldsymbol{k})\right) \widetilde{K}(k), \tag{3.2}$$

whe $\sim$*re* $k = |\boldsymbol{k}|$, $K(k)$ 是 $K(r)$的傅里叶变换，而 $\rho(\boldsymbol{k})$ 是结构因子 *express* *ed by*

$$\rho(\boldsymbol{k}) = \sum_{j=1}^{N} q_j e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}. \tag{3.3}$$

第 2.1节表明，u-级数分解可通过对 $1/r$ 的积分表示应用梯形法则并舍弃不需要的项得到。为便于分析，可以将方程（2.13）中的核函数 K（r）拆分为三个部分：

$$K(r) = T(r) + G_{\text{up}}(r) + G_{\text{down}}(r), \tag{3.4}$$

其中

$$T(r) = \left(\frac{1}{r} - \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}\right) H(r - r_c), \tag{3.5}$$

$$G_{\text{up}}(r) = \sum_{\ell=M+1}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2} H(r - r_c), \tag{3.6}$$

and

$$G_{\text{down}}(r) = \sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2} H(r - r_c). \tag{3.7}$$

其中， $T(r)$给出了梯形法则近似误差，而 $G_{\text{up}}(r)$和 $G_{\text{down}}(r)$分别源于排除了 $\ell > M$ 和 $\ell < 0$ 的高斯函数。

为了给出 U_{err} 和 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}$（$\boldsymbol{r}_i$）的可行界，需要推导这些核函数的傅里叶变换的解析表达式。首先引入关于径向对称函数 [31]的引理 6 。

引理 6。 假设 f（$\boldsymbol{x}$）的傅里叶变换存在。如果 f（$\boldsymbol{x}$）是三维空间中的径向对称函数，则其傅里叶变换也是径向对称的，可表示为

$$F(k) = 4\pi \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr)}{k} f(r) r dr. \tag{3.8}$$

根据引理 6，可以将 T， G_{up} 和 G_{down} 表示为三维傅里叶变换的一维积分 ls,

也就是说，

$$\begin{aligned}
\widetilde{T}(k) &= \frac{4\pi}{k}\int_{r_c}^{\infty}\sin(kr)\left(1 - r\sum_{\ell=-\infty}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}\right)dr,\\
\widetilde{G}_{\text{up}}(k) &= \frac{4\pi}{k}\int_{r_c}^{\infty}\sin(kr)r\sum_{\ell=M+1}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}dr,\\
\widetilde{G}_{\text{down}}(k) &= \frac{4\pi}{k}\int_{r_c}^{\infty}\sin(kr)r\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}dr.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

本文的一个重要目标是分析这些振荡傅里叶积分的主导渐近阶数，条件是 $b \to 1$，并满足假设 1 中所述的条件。相关结果概述于命题7-9中，详细证明见附录A.1-A.3。

~**命题 7.** 如果指定导体边界条件， $T(k)$ 可以表示为

$$\widetilde{T}(k) = \sum_{m\neq 0}\mathcal{C}(m)\widetilde{\phi}_m(k) \tag{3.10}$$

其中，对 m 的求和遍历 $\mathbb{Z}$，但不包括 $m = 0$,

$$\mathcal{C}(m) = -\frac{\Gamma\left((1-\alpha_m)/2\right)}{\sqrt{\pi}}e^{-\alpha_m \log\sqrt{2}\sigma} \tag{3.11}$$

是一个依赖于 m 的常数，其中 $\alpha_m = 2m\pi i/$对数 b，而 $\Gamma(\cdot)$ 表示伽马函数，并且

$$\widetilde{\phi}_m(k) = \frac{4\pi}{k^{2+\alpha_m}}\left[\mathcal{I}_m - \mathcal{J}_m(k)\right] \tag{3.12}$$

含两个分量

$$\mathcal{I}_m := \cosh\left(\frac{m\pi^2}{\log b}\right)\Gamma\left(1+\alpha_m\right) \quad \textit{and} \quad \mathcal{J}_m(k) := \int_0^{kr_c}\sin(x)x^{\alpha_m}dx. \tag{3.13}$$

~**命题 8.** $G_{\text{up}}(k)$ 可表示为

$$\widetilde{G}_{\text{up}}(k) = 2\pi\log b\sum_{\ell=M+1}^{\infty} s_\ell^2 e^{-\frac{s_\ell^2k^2}{4}} + \frac{4\pi}{k^2}\left[\frac{2\log b}{(b-1)\sqrt{\pi}s_M} + O\left(\frac{L^2}{s_M^3}\right)\right]\mathscr{P}(r_c,k) \tag{3.14}$$

其中

$$\mathscr{P}(r_c,k) := \frac{\sin(kr_c)}{k} - r_c\cos(kr_c). \tag{3.15}$$

~**命题 9。** G_{down}（k）具有如下表达式

$$\widetilde{G}_{\text{down}}(k) = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2}\beta_\ell(k), \tag{3.16}$$

其中

$$\beta_\ell(k) := \frac{(ks_\ell)^2 r_c\cos(kr_c) + 2kr_c^2\sin(kr_c)}{(2r_c/s_\ell)^2 + (ks_\ell)^2}\left[1 + O\left(\frac{r_c}{s_\ell}\right)^{-2}\right]. \tag{3.17}$$

将这些结果代入式（3.2），即可建立 u-级数分解的误差估计。考虑静电能中的误差

$$\begin{aligned}
U_{\text{err}} =& \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\widetilde{T}(k) + \widetilde{G}_{\text{up}}(k) + \widetilde{G}_{\text{down}}(k)\right]\\
:=& E_T + E_G^{\text{up}} + E_G^{\text{down}}.
\end{aligned} \tag{3.18}$$

接下来，我们将分别估计这三项。

3.2 E_T 的估计

为了估计 E_T，我们引入关于复变量伽马函数的引理10 。该引理的证明见参考文献 [16]。

引理 10. 伽马函数 $\Gamma(\cdot)$ 具有如下渐近近似式

$$|\Gamma(\alpha+i\beta)| \simeq (2\pi)^{1/2}(\alpha^2+\beta^2)^{\frac{2\alpha-1}{4}} e^{-\frac{\pi}{2}|\beta|} \tag{3.19}$$

在 $\beta \to \infty$ 极限下。

利用引理 10 与 $\alpha = 1/2$ 以及 $\beta = -m\pi/$对数 b,

$$|\mathcal{C}(m)| = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left|\Gamma\left(\frac{1-\alpha_m}{2}\right)\right| \simeq \sqrt{2}e^{\frac{-m\pi^2}{2\log b}} \tag{3.20}$$

适用于 $b \to 1$。结合公式（3.20）和（3.10），可得

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2 \sum_{m\neq 0}\mathcal{C}(m)\widetilde{\phi}_m(k) \\ &\simeq \frac{2\sqrt{2}\pi}{V}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}\sum_{m\neq 0}\frac{e^{\frac{-m\pi^2}{2\log b}}}{k^{2+\alpha_m}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\mathcal{I}_m - \mathcal{J}_m(k)\right]. \end{aligned} \tag{3.21}$$

回顾一下， $\mathcal{I}_m$ 和 $\mathcal{J}_m(k)$ 的定义见方程（3.13）。方程（3.21）中给出的级数收敛性十分重要，并已在定理11中得到证明。

定理 11. 的级数表示见式 (3.21) 在电荷中性条件和指定的导体边界条件下收敛。

证明。 由于 $k^{-(2+\alpha_m)}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\mathcal{I}_m - \mathcal{J}_m(k)\right]$ 在 k 和 $m \neq 0$的情况下没有奇点，因此级数的收敛性应由 k 趋于无穷时的行为决定。回顾式（3.13），并应用引理 10，可得到 $\mathcal{I}_m$的渐近估计，

$$\mathcal{I}_m \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(1+|\alpha_m|^2\right)^{\frac{1}{4}}. \tag{3.22}$$

请注意，积分项 $\mathcal{J}_m(k)$有一个闭式表达式。

$$\mathcal{J}_m(k) = \frac{(kr_c)^{2+\alpha_m}}{2+\alpha_m}\mathscr{H}\left(1+\frac{\alpha_m}{2}, \left[\frac{3}{2}, 2+\frac{\alpha_m}{2}\right], -\frac{(kr_c)^2}{4}\right), \tag{3.23}$$

其中 $\mathscr{H}(\cdot,\cdot,\cdot)$ 表示广义超几何函数 [32]。由式（3.22）并对式（3.23）应用渐近分析，可得当 $k \to \infty$,

$$\frac{\mathcal{I}_m - \mathcal{J}_m(k)}{k^{\alpha_m}} = r_c^{\alpha_m}\left[\cos(kr_c) + \frac{\alpha_m}{kr_c}\sin(kr_c) + o\left(\frac{1}{k}\right)\right]. \tag{3.24}$$

取首项并舍去所有与 m 相关的前置因子（由于指数因子衰减迅速），定理11 等价于证明以下表达式收敛

$$U_{>r_c} := \frac{2\pi}{V}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}\frac{\cos(kr_c)}{k^2}|\rho(\boldsymbol{k})|^2. \tag{3.25}$$

通过简单计算可以发现，因子 $k^{-2}\cos(kr_c)$ 恰好是 $r^{-1}H(r-r_c)$ 的三维广义傅里叶变换。这意味着， $U_{>r_c}$ 实际上仅仅是由距离大于截断半径 r_c 的粒子对所贡献的静电能的一部分。因此，在电荷中性条件和导体边界条件的作用下， $U_{>r_c}$ 和 E_T 的收敛性均得以保证。

□

现在我们继续估计 E_T 的主阶。我们使用与 Ewald 求和 [26], 类似的技巧，将对向量 $\boldsymbol{k}$ 的求和渐近地近似为积分。

$$\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \simeq \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\frac{2\pi}{L}}^{\infty} k^2 dk \int_{-1}^{1} d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\varphi, \tag{3.26}$$

其中（k， θ， φ）为球坐标，且 $\simeq$表示当 $L\to\infty$时渐近等价。当将式（3.26）应用于傅里叶级数（例如式（3.21））时，可以选取一组特定的（k， θ， φ），使得 θ的 cos $\boldsymbol{k}$方向与某个特定向量 $\boldsymbol{r}$的方向一致，并且 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}=kr\cos\theta$。即使 L有限，式（3.26）仍适用于我们的估算，因为它不会改变主导衰减阶。关于这一点的进一步讨论见附录 B。

根据式（3.21），定义

$$E_{T,m}(\boldsymbol{k}) := \frac{2\sqrt{2}\pi e^{\frac{-m\pi^2}{2\log b}}}{Vk^{2+\alpha_m}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\mathcal{I}_m - \mathcal{J}_m(k)\right] \tag{3.27}$$

使得 $E_T = \sum\ \sum E_{T,\ m}(\boldsymbol{k})$。通过进行积分近似，可得$\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}\ m\neq 0$

$$\begin{aligned}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} E_{T,m}(\boldsymbol{k}) &\simeq \sqrt{2}e^{\frac{-m\pi^2}{2\log b}}\left(\int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{|\alpha_m|}{r_c}} + \int_{\frac{|\alpha_m|}{r_c}}^{\infty}\right)(\pi k^{\alpha_m})^{-1}\sum_{i,j} q_i q_j \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}}\left[\mathcal{I}_m - \mathcal{J}_m(k)\right]dk \\ &:= \sqrt{2}e^{\frac{-m\pi^2}{2\log b}}(\mathcal{E}_{T,m} + \mathcal{R}_{T,m}).\end{aligned} \tag{3.28}$$

在 $\mathcal{E}_{T,m}$ 中的积分上限为 $|\alpha_m|/r_c$，其中 $|\alpha_m|\sim(\log b)^{-1}$，因此我们可以考察当 $b\to 1$时 $\mathcal{I}_m$ 和 $\mathcal{J}_m(k)$的渐近行为。由式（3.13）可知， $\mathcal{I}_m$ 的尺度为$O((\log b)^{-1/2})$。然而，对式（3.13）进行分部积分后，高振荡因子x^{α_m}将使 $k\in[2\pi/L, |\alpha_m|/r_c]$的 $\mathcal{J}_m(k)$呈现 $(\alpha_m)^{-1}=O(\log\ b)$ 阶的衰减。因此可得

$$\mathcal{E}_{T,m}\simeq O(|\alpha_m|\mathcal{I}_m) = O((\log b)^{-3/2}) \quad \text{as} \quad b\to 1. \tag{3.29}$$

接下来，式（3.24）给出的渐近展开在区间 $[|\alpha_m|/r_c,\infty)$ 上有效，因此余项 $\mathcal{R}_{T,m}$ 的首阶项为

$$\mathcal{R}_{T,m}\simeq \frac{r_c^{\alpha_m}}{\pi}\sum_{i,j} q_i q_j \int_{\frac{|\alpha_m|}{r_c}}^{\infty}\frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}}\cos(kr_c)dk = O\left(|\alpha_m|^{-1}\right) = O(\log b) \quad \text{as} \quad b\to 1. \tag{3.30}$$

我们还通过辅助数值计算研究了 $\mathcal{J}_m(k)$ 的性质。从图 1 可以观察到，在典型情况下， $\mathcal{J}_m(k)$ 会在 $\mathcal{I}_m$ 附近出现许多振荡，且 $k>|\alpha_m|/r_c$。当$k\le|\alpha_m|/r_c$时， $\mathcal{I}_m(k)$ 的值显著大于 $\mathcal{J}_m(k)$ 的值。这表明，与 $\mathcal{E}_{T,m}$ 相比，$\mathcal{R}_{T,m}$ 在 $b\to 1$ 时是更高阶的无穷小，这与我们的理论分析一致。将式 (3.29) 和 (3.30) 代入式 (3.28)，可得

$$E_T = \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}\sum_{m\neq 0} E_{T,m}(\boldsymbol{k}) \simeq O\left((\log b)^{-3/2}e^{\frac{-\pi^2}{2\log b}}\right) \quad \text{as} \quad b\to 1. \tag{3.31}$$

如果需要计算 E_T 更精确的值，可以采用合适的求积公式和插值方法，对式 (3.28) 中的积分以及计算开销较大的超几何函数进行数值计算。然而，由于双重求和，计算式 (3.28) 的总体复杂度仍为 $O(N^2)$。

3.3 E_G^{up} 的估计

接下来，我们来考虑.....的估计

$$E_G^{\text{up}} = \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\widetilde{G}_{\text{up}}(k). \tag{3.32}$$

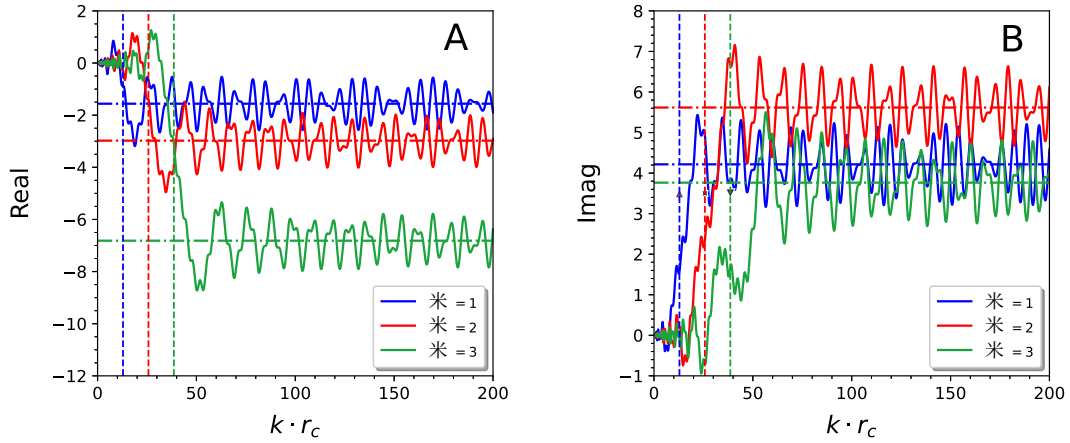

图1： $\mathcal{J}_m(k)$ 的(A)实部和(B)虚部随 kr_c 取值的变化，其中$m = 1$，2，3。(A-B)中的点划线分别表示 $\mathcal{I}_m$的实部和虚部。虚线表示不同 m下的 $x \equiv |\alpha_m|$ 。

利用命题 8 并再次采用积分近似公式（3.26），可得

$$
\begin{aligned}
E_G^{\mathrm{up}} &\simeq \sum_{i,j} q_i q_j \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr_{ij})}{\pi k r_{ij}} \left[\frac{k^2 \log b}{2} \sum_{\ell=M+1}^{\infty} s_\ell^2 e^{-s_\ell^2 k^2/4} + \frac{2\log b}{\sqrt{\pi}(b-1)s_M} \mathscr{P}(r_c, k) \right] dk \\
&= \sum_{i,j} q_i q_j \left[\frac{\log b}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=M+1}^{\infty} \frac{e^{-r_{ij}^2/s_\ell^2}}{s_\ell} + \frac{\log b}{\pi(b-1)s_M} \left(\sqrt{\pi} \min\left\{ \frac{r_c}{r_{ij}}, 1 \right\} - \frac{2r_c}{\sqrt{\pi} r_{ij}} \mathcal{T}(r_{ij}, r_c) \right) \right]
\end{aligned}
\tag{3.33}
$$

‹ 其中，积分下限从零开始，而不是从 $2\pi/L$ 开始，这是由于电荷中性条件导致了 $\lim_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{0}} |\rho(\boldsymbol{k})|^2 G_{\mathrm{up}}(k) = 0$。此处，

$$
\mathcal{T}(r_{ij}, r_c) := \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr_{ij})}{k} \cos(kr_c) dk = \begin{cases} \dfrac{\pi}{2}, & \text{for } r_{ij} > r_c \\ \dfrac{\pi}{4}, & \text{for } r_{ij} = r_c \\ 0, & \text{for } r_{ij} < r_c \end{cases} \tag{3.34}
$$

表示一种 Borwein 积分 [35]。事实上，上述 Borwein 积分在$r_{ij} = r_c$处无定义，因此可取任意值。此处 $\pi/2$ 的一半是一个一般性的选择 [36]。考虑到式（3.33）中的每个分量都按 $O(1/s_M)$ 和 $s_M = O(b^M)$ 缩放，可得 $|E_G^{\mathrm{up}}| \simeq O(1/b^M)$ 。

3.4 E_G^{down}的估计

考虑

$$
E_G^{\mathrm{down}} = \frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} |\rho(\boldsymbol{k})|^2 \widetilde{G}_{\mathrm{down}}(k). \tag{3.35}
$$

根据命题 9 并应用积分近似公式（3.26），类似地可得

$$
E_G^{\mathrm{down}} \simeq \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\ell=-\infty}^{-1} \left[w_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2} \sum_{i,j} q_i q_j \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \beta_\ell(k) dk \right], \tag{3.36}
$$

其中，通过保留首项，可以显式计算该积分，

$$\int_0^\infty \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}}\beta_\ell(k)dk = \begin{cases} 0, & r_{ij} \le r_c, \\ \dfrac{\pi r_c}{2r_{ij}} e^{-2r_c(r_{ij}-r_c)/s_\ell^2}, & r_{ij} > r_c. \end{cases} \tag{3.37}$$

将式（3.37）代入式（3.36）可得

$$E_G^{\text{down}} \simeq \frac{r_c}{4\pi} \sum_{\ell=-\infty}^{-1} \left[w_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} e^{-2r_c(r_{ij}-r_c)/s_\ell^2} H(r_{ij}-r_c) \right] \tag{3.38}$$

其缩放为 $O(w_{-1}e^{-r_c^2/s_{-1}^2})$。由于因子 $e^{-2r_c\,(r_{ij}-r_c)\,/s_\ell^2}$ 随 $r_{ij} > r_c$ 迅速衰减，且 $H(r_{ij}-r_c)$ 仅在 $r_{ij} > r_c$ 时有支撑，因此 E_G^{down}的主要贡献来自每个粒子 i的截断 r_c 之外、小范围邻域内的邻近粒子。这并不奇怪，因为当 $\ell \le -1$ 且 $r \ge r_c$时，高斯函数 e^{-r^2/s_ℓ^2} 在实空间中迅速衰减。

结合式（3.18）与第 E_T、 E_G^{up} 和 E_G^{down} 节中对 E_G^{down}的估计3.2–3.4，即可完成定理 2 在 U_{err} 情形下的证明。 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)$ 的证明类似，见附录 C。

4 扩展到 C^1-连续性及进一步讨论

到目前为止，正如第2.2 节和第 3 节所讨论的，我们的主要发现和证明仅关注C^0-连续 u-级数。然而，由于分子动力学时间步进需要使用力， [16]建议 C^1-连续 u-级数满足式（2.9）–（2.10），在实际应用中更具优势，因为这样也能确保力连续性。定理 12 将针对 C^0-连续 u-级数的结果（定理2）扩展到 C^1-连续情形。

定理 12. 假设 $s_{M+1} \gg L \ge 2r_c$ 和 $s_0 < r_c$。对于 C^1-连续的 u-级数， U_{err}和 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)$ 满足以下估计，

$$\begin{aligned} |U_{\text{err}}| &\simeq O\left((\log b)^{-3/2} e^{-\pi^2/2\log b} + b^{-M} + w_{-1}e^{-r_c^2/s_{-1}^2} - (\omega-1)w_0 e^{-r_c^2/s_0^2} \right), \\ |\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)| &\simeq O\left((\log b)^{-3/2} e^{-\pi^2/2\log b} + b^{-3M} + \frac{w_{-1}}{(s_{-1})^2} e^{-r_c^2/s_{-1}^2} - \frac{(\omega-1)w_0}{(s_0)^2} e^{-r_c^2/s_0^2} \right), \end{aligned} \tag{4.1}$$

其中 $\simeq$ 表示当 $b \to 1$时“渐近相等”。

证明。 与式（3.18）类似，静电能误差可分为三部分：$U_{\text{err}} = E_T + E_G^{\text{up}} + E_G^{\text{down}}$。在 C^1-连续的 u- 级数中，引入一个额外参数 ω 以满足式（ 2.10 ）中的力连续性条件。按照第 3 节中的证明可知，该参数不会改变 E_T 和 E_G^{up} 的衰减阶，只会影响 E_G^{down}。将式（3.7）替换为

$$G_{\text{down}}(r) = \left[\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2} - (\omega-1)w_0 e^{-r^2/s_0^2} \right] H(r-r_c) \tag{4.2}$$

并参照命题 9 和第3.4 节中的证明，可得：

$$E_G^{\text{down}} \simeq \frac{r_c}{4\pi} \left[\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2} g_\ell(r_c) - (\omega-1)w_0 e^{-r_c^2/s_0^2} g_0(r_c) \right], \tag{4.3}$$

其中

$$g_\ell(r_c) := \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} e^{-2r_c(r_{ij}-r_c)/s_\ell^2} H(r_{ij}-r_c). \tag{4.4}$$

式（4.3）表明 $|E_G^{\text{down}}| \simeq O\left(w_{-1}e^{-r_c^2/s_{-1}^2} - (\omega-1)\, w_0 e^{-r_c^2/s_0^2}\right)$。通过计算 E_G^{down} 的梯度，并按照式（C.8）-（C.9）中的分析，可进一步得到：

$$|\boldsymbol{F}_G^{\text{down}}(\boldsymbol{r}_i)| \simeq O\left(\frac{w_{-1}}{(s_{-1})^2} e^{-r_c^2/s_{-1}^2} - \frac{(\omega-1)w_0}{(s_0)^2} e^{-r_c^2/s_0^2} \right). \tag{4.5}$$

另外两项 $\boldsymbol{F}_T$ 和 $\boldsymbol{F}_G^{\mathrm{up}}$ 的衰减阶不受 ω 影响。证明完毕。

□

请注意，为确保渐近展开式（ $s_0 < r_c$A.20）的有效性，定理 12 要求满足一个额外条件，而假设1并未要求这一条件。比较定理 2和定理 12 可见，当 C^1时，C^0连续的 u-级数可能比 $\omega \to 1$ 连续的 u-级数具有更小的截断误差。推论 13 给出了一种设置 C^1连续 u-级数参数的规则，以确保分子动力学中力的误差达到用户指定的容差。

推论 13。给定误差容限 $\varepsilon > 0$，首先根据推论 b 和 M *4*设置 ω 和 r_c，并找到合适的 $|\boldsymbol{F}_G^{\mathrm{down}}(\boldsymbol{r}_i)| \sim \varepsilon/3$，使得利用公式 (4.5)成立。因此， C^1连续 *u*-级数的误差在所有 $\sim \varepsilon$ *Ω* 上均一致有界。

定理 12 还可进一步推广到 C^p连续性，其中 $p \geq 2$。例如，对最窄高斯函数的宽度 $s_0 \to \gamma s_0$进行微调，其中 γ 是一个参数，即可实现 C^2连续性

$$\frac{2}{r_c^3} - \frac{d^2}{dr^2}\mathcal{F}_b^{\sigma}(r)\Big|_{r=r_c} = 0 \tag{4.6}$$

等等。然而，研究发现， [16] C^2-连续性的实际表现未必优于 C^1-连续性。这与我们的分析一致，分析表明，与 $\omega \to 1$ 相关的两个条件$r_c > \gamma s_0$ 都应满足。遗憾的是，满足这些条件所需的 r_c 大得不切实际。对于更高阶的连续性，且$p > 2$时，这个问题可能会更加严重。总体而言， C^1-连续的 u-级数表现良好，已足以满足分子动力学模拟相关用途的需求。

数值观察发现， [16] C^p-连续的 u-级数在 $p \in \{0, 1, 2\}$时呈现出 $O(1/r_c^{p+1})$的能量收敛速率。本文中的误差估计也为这一猜想提供了见解。考虑 C^1-连续的 u-级数，式 (4.3) 和 (4.4) 表明，主要贡献来自 i-j 对，其中 r_{ij} 趋近于 r_c。令 $r_> = \min_{i,j}\{r_{ij} | r_{ij} > r_c\}$。在式 (3.7) 中用 $H(r - r_>)$替换 $H(r - r_c)$，并按照证明中的类似步骤，可以推导出

$$\begin{aligned} |E_G^{\mathrm{down}}| &\simeq \sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r_>^2/s_\ell^2} - (\omega - 1) w_0 e^{-r_>^2/s_0^2} \\ &= \sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r_>^2/s_\ell^2} - \frac{1}{r_>} + \sum_{\ell=0}^{\infty} w_\ell e^{-r_>^2/s_\ell^2} + O\left(\frac{1}{r_c^2}\right) \end{aligned} \tag{4.7}$$

通过简单的泰勒展开和 ω的定义，其中前三项构成双边级数近似的误差（式2.5），最后一个等式则源于 u-级数在 C^1-连续性 r_c。由于 $b \to 1$ 且 $r_> \to r_c$，近似误差趋于零，从而得到 $E_G^{\mathrm{down}} \simeq O(1/r_c^2)$。这些论证可以推广到 C^p-连续且满足 $p \neq 1$的 u-级数。不过，我们指出，$1/r_c^{p+1}$衰减率并非总是可观测的。例如，在第6.1节讨论的氯化钠晶格中，晶格尺寸满足 $r_> = 2r_c$。因此，E_G^{down} 变得可以忽略不计，从而使 $1/r_c^{p+1}$衰减无法观测。

值得注意的是，SOG近似在构建快速算法时特别有用，因为它能够实现变量分离。例如，双边级数也被用于在多分辨率方法中构建分离表示 [37, 38]。在 $1/r$ 上采用基于SOG的方法时，会出现一个令人困惑的问题：尽管在满足电荷中性条件的情况下， $1/r$ 的周期性求和是条件收敛的，但有限个高斯函数的求和却明确地绝对收敛。u-级数中存在这种差异并不令人意外，因为条件收敛分量仅出现在零频傅里叶模态 [30]中。如果对 $r \to \infty$ 设置导体边界条件，使介电常数趋于无穷大且零频模消失，那么余项便会收敛，并且可以通过SOG级数精确表示。在 $r \to \infty$ 介电常数有限的情况下，零频模的值与 $1/r$ 的值一致，并且取决于具体的求和顺序[38], ，因此需要对 u-级数进行适当的修正。更多讨论可参见 [21]的第3.2节。

5 闭式公式

上述收敛速率适用于任意系统，而前置因子取决于粒子构型。确定这些前置因子需要付出高昂的计算成本。为了提供一种优化模拟中参数设置的策略，我们接下来通过估算 $\delta U = U_{\mathrm{err}}$ 和力的标准差，推导截断误差的闭式公式。

$$\delta \boldsymbol{F}_{\mathrm{err}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{F}_{\mathrm{err}}^2(\boldsymbol{r}_i)} \tag{5.1}$$

可描述为对所有粒子的平均。为此，我们采用理想气体假设，即距离大于截断半径 r_c 的粒子被假设为均匀分布且彼此无关联。Ewald 求和的误差估计也采用了这一假设 [26]。理想气体假设的详细说明见附录 D。本节的讨论聚焦于 C^0-连续 u-级数，而推广到 C^p-连续情形则很直接。

我们从梯形法则的近似误差 E_T 开始。根据命题 7 并利用公式 (3.5)，可得：

$$E_T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{m\neq 0} \mathcal{C}(m) \sum_{j}{}' q_i q_j \zeta_{ij}(m) \tag{5.2}$$

其中 $\zeta_{ij}(m) := r_{ij}^{\alpha_m - 1} H(r_{ij} - r_c)$，且撇号表示求和遍历盒中的所有粒子及其在 $\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{n}L$ 处的 $\boldsymbol{n}$ 周期像，其中 D 为整数向量。根据附录 D 中的理想气体假设，这部分能量误差可近似为

$$\delta E_T^2 \approx \left[\frac{1}{2}\sum_{m\neq 0}\mathcal{C}(m)\right]^2 \frac{Q^2}{V}\int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^{2\alpha_m} dr, \tag{5.3}$$

其中 $Q = \sum_{i=1}^{N} q_i^2$。这里 α_m 是一个纯虚数，并且式 (5.3) 中的积分不收敛。从物理上看，这是由于长程部分包含在核函数中 $T(\cdot)$。然而，可以将积分 $\int_{r_c}^{\infty} r^{2\alpha_m} dr$ 视为半梅林变换，从而可在亚纯延拓的意义下对该积分进行数学解释 [39]

$$\int_{r_c}^{\infty} 4\pi r^{2\alpha_m} dr = -\frac{4\pi}{1+2\alpha_m} r_c^{1+2\alpha_m}. \tag{5.4}$$

实际上，通过分部积分，这个反常积分可以写成亚纯延拓公式（5.4）加上某个无穷项，而这个无穷项可以简单地忽略，这与 u 级数方法中所假设的导体边界条件一致 [16]。

将式 (5.4) 代入式 (5.3) 并开平方，得到

$$\delta E_T \approx Q \sum_{m\neq 0} \mathcal{C}(m) \sqrt{-\frac{\pi r_c^{2\alpha_m}}{(1+2\alpha_m)V}}. \tag{5.5}$$

由于 $\mathcal{C}(m)$ 随着 $|m|$ 的增大而快速衰减，因此可以放心地在 ± 1 处截断 m，以估计δE_T。类似地，对于 $\delta \boldsymbol{F}_T$ 的闭式公式，可以从以下内容开始。

$$\boldsymbol{F}_T(\boldsymbol{r}_i) = -\sum_{m\neq 0} \mathcal{C}(m)\,(\alpha_m - 1) \sum_{j}{}' q_i q_j \boldsymbol{\zeta}_{ij}(m) \tag{5.6}$$

其中 $\boldsymbol{\zeta}_{ij}(m) = r_{ij}^{\alpha_m - 3}\boldsymbol{r}_{ij} H(r_{ij} - r_c)$。再次，理想气体假设使我们得出

$$\delta \boldsymbol{F}_T \approx Q \sum_{m\neq 0} \sqrt{\frac{4\pi r_c^{2\alpha_m - 1}}{(1-2\alpha_m)\,NV}}\,(\alpha_m - 1)\,\mathcal{C}(m). \tag{5.7}$$

请注意，推导出式（5.7）的积分是收敛的，这与 δE_T的估计不同。也可以在 $|m|=1$ 处截断 m，以估计力误差。

现在我们来考虑 δE_G^{down}or $\delta \boldsymbol{F}_{G\,i}^{\text{down}}$, 这一项。我们有

$$\delta E_G^{\text{down}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j}}' q_i q_j \zeta_{ij} \tag{5.8}$$

with $\zeta_{ij} = H(r_{ij}-r_c)\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell e^{-r_{ij}^2/s_\ell^2}$. 根据理想气体假设（附录 D），可得 s

$$\delta E_G^{\text{down}} \approx \frac{1}{2}\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell \sqrt{\frac{Q^2}{V}\int_{r_c}^{\infty} e^{-2r^2/s_\ell^2} 4\pi r^2 dr}. \tag{5.9}$$

式（5.9）中的积分可通过拉普拉斯方法进行渐近近似 [33]，考虑到 $2r_c/s_{-1}$ 在假设 1 下很大。这使我们能够将 δE_G^{down}近似为

$$\delta E_G^{\text{down}} \approx \frac{1}{2} Q\sqrt{\frac{\pi r_c}{V}} \sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell s_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2}. \tag{5.10}$$

类似地，可以得到力的如下估计。

$$\delta \boldsymbol{F}_G^{\text{down}} \approx Q\sqrt{\frac{\pi r_c}{NV}} \sum_{\ell=-\infty}^{-1} \sqrt{\frac{4r_c^2+3s_\ell^2}{s_\ell^2/w_\ell^2}} e^{-r_c^2/s_\ell^2}. \tag{5.11}$$

对于 E_G^{up} 和 $\boldsymbol{F}_G^{\text{up}}(\boldsymbol{r}_i)$，应在傅里叶空间中对它们进行估计，因为相应的 g sum at mations 在实空间中收敛缓慢。第 3.3 节和附录 C 表明

$$E_G^{\text{up}} \approx \frac{\log b}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell=M+1}^{\infty}\sum_{i,j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{s_\ell} e^{-r_{ij}^2/s_\ell^2} + \frac{\sqrt{\pi}\log b}{(b-1)s_M}\sum_{i,j=1}^{N} q_i q_j H(r_{ij}-r_c), \tag{5.12}$$

and

$$\boldsymbol{F}_G^{\text{up}}(\boldsymbol{r}_i) \approx \frac{2\log b}{\sqrt{\pi}} q_i \sum_{\ell=M+1}^{\infty}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_j \boldsymbol{r}_{ij}}{s_\ell^3} e^{-r_{ij}^2/s_\ell^2}. \tag{5.13}$$

式（5.12）和（5.13）是准确的，但由于计算求和的成本高昂，因此难以用于实际模拟。由于 $r_c \ll s_{M+1}$，根据二阶泰勒展开

$$\sum_{\ell=M+1}^{\infty}\sum_{i,j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{s_\ell} e^{-r_{ij}^2/s_\ell^2} = O(1/s_M^3) \tag{5.14}$$

以及电荷中性条件，可得

$$\delta E_G^{\text{up}} \approx \frac{\sqrt{\pi}\log b}{(b-1)s_M}\sum_{i,j=1}^{N} q_i q_j H(r_{ij}-r_c). \tag{5.15}$$

利用公式（5.15），δE_G^{up} 可以通过 $O(N)$ 次运算轻松计算。对于 $\boldsymbol{F}_{\text{向上}G}$，使用理想气体假设可得

$$\delta \boldsymbol{F}_G^{\text{up}} \approx \frac{2Q\log b}{\sqrt{\pi NV}\, s_{M+1}^3} \mathcal{B}(L/2, s_{M+1}), \tag{5.16}$$

其中

$$\mathcal{B}(x,y) = \left[\frac{3\sqrt{2\pi^3}}{16} y^5 \operatorname{erf}\left(\sqrt{2}x/y\right) - \left(\frac{3}{4}xy^4\pi + x^3y^2\pi\right) e^{-2x^2/y^2}\right]^{1/2}. \tag{5.17}$$

总结上述分析，能量和力的误差可近似表示为

$$\begin{aligned}\delta U_{\mathrm{err}} \approx & Q\left[\sum_{m\neq 0}\mathcal{C}(m)\sqrt{-\frac{\pi r_c^{1+2\alpha_m}}{(1+2\alpha_m)V}}+\sqrt{\frac{\pi r_c}{4V}}\sum_{\ell=-\infty}^{-1} w_\ell s_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2}\right] \\ & +\frac{\sqrt{\pi}\log b}{(b-1)s_M}\sum_{i,j=1}^{N} G_{ij},\end{aligned} \tag{5.18}$$

$$\begin{aligned}\delta F_{\mathrm{err}} \approx & \frac{Q}{\sqrt{NV}}\left[\sum_{m\neq 0}\sqrt{\frac{4\pi r_c^{2\alpha_m-1}}{(1-2\alpha_m)}}\left(\alpha_m-1\right)\mathcal{C}(m)+\sum_{\ell=-\infty}^{-1}\sqrt{\frac{\pi(4r_c^3+3r_c s_\ell^2)}{s_\ell^2/w_\ell^2}}e^{-r_c^2/s_\ell^2}\right] \\ & +\frac{2Q\log b}{\sqrt{\pi NV}s_{M+1}^3}\mathcal{B}(L/2,s_{M+1}).\end{aligned} \tag{5.19}$$

请注意， δU_{err} 和 δF_{err} 的第一项与截断高斯函数的数量 M无关，因此分别控制能量和力的最终精度。相应地，随 M 增长的精度由它们的第二项决定，分别以 $O(1/s_M)$ 和 $O(1/s_M^3)$衰减。对于参数优化，我们指出，如果在模拟之前指定截断半径 r_c，则可以利用第一项确定 b和 σ，从而实现先验误差水平 ε。通常， $\varepsilon=10^{-3}$ 和 10^{-4} 是两种广泛使用的选择。随后，利用第二项确定截断高斯函数的数量 M，使截断误差达到 ε的水平。

6 数值结果

我们展示了两个基准示例的数值结果，以验证误差估计。所有计算和模拟均采用自行编写的 u 级数方法完成，该方法在 LAMMPS 的修改版本中实现 [40] （版本 2022年6月23日）。

6.1 晶格的马德隆常数

第一个示例是计算氯化钠类立方晶格的马德隆常数 [41]。马德隆常数用于确定晶体中离子的静电能。在该设置中， $N=8$ 单位源电荷均匀排列在边长为 $^\circ$长度 $L=40A$的晶格网格上，相邻电荷的电荷量符号相反。通过将数值结果与马德隆常数的精确值进行比较，计算相对误差 -1.74756459463318219。通过分别计算 $U_{\mathrm{err}}=E_T+E_G^{\mathrm{up}}+E_G^{\mathrm{down}}$ 的三个分量，估计数值误差。由于粒子数 N 相对较少，可以使用自适应高斯-勒让德求积直接计算 E_T，其中积分根据式（3.28）进行计算 [42]。另外两项 E_G^{up} 和 E_G^{down} 则分别使用式（3.33）和（3.38）中的最后一个公式进行估计。由于两个电荷之间的最小距离远大于 r_c，因此有

$$E_G^{\mathrm{up}} \approx \frac{\sqrt{\pi}Q\log b}{(b-1)s_M} \tag{6.1}$$

在这种情况下，且 E_G^{down}足够小，可以忽略。需要注意的是， E_G^{up} 在公式（6.1）中给出的估计对于较小的 M 并不适用，这是由于 $s_M\gg r_c$ 在假设1中所致。当 $M\to 0$时，截断 r_c 内每个电荷的邻居只有该电荷本身，因此有 $U_{\mathrm{err}}\to U$。马德隆常数中的误差可以通过 $\min\{|U_{\mathrm{err}}|,U\}/N$准确估计。

图2 显示了截断高斯函数数量对应的误差收敛 M，其中 $r_c=10$ $^\circ$ A取用，并展示了五种不同的 b。可以观察到，收敛速率与理论估计一致。为更清晰地展示图例，图 b 图例中的数值2 将四舍五入至最多保留三位小数，详细的参数组见表1。

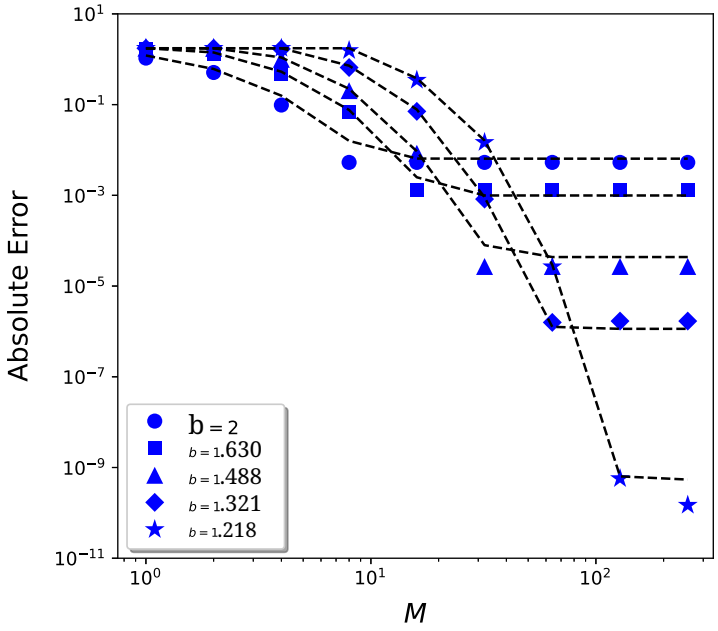

图2：绝对误差随截断项数量 M 的变化，其中比较了不同 b 下的结果与精确的马德隆常数。符号表示通过 u 级数方法得到的相应误差，曲线则展示了本研究中的理论估计。

6.2 全原子水系统

我们使用扩展简单点电荷（SPC/E） [43] 力场对全原子体相水系统进行计算，以检验误差估计的准确性，并与参考解进行比较。对于给定的构型，参考解由 u 级数方法以机器精度计算得出。系统包含 7208 个水分子，约束在一个初始边长为 $60A$的立方盒中。我们通过对从一次 100 ps 分子动力学模拟中均匀抽样得到的 1000 个构型的结果取平均，测量能量和力的相对误差。

我们首先尝试证明定理中给出的收敛速率2是准确的。图 3(A-B) 展示了误差随截断项数量 M 在不同 b下的变化，其中 r_c取值为 $10\mathring{A}$。(A) 和 (B) 中的虚线分别表示理论 $O(b^{-M})$ 和 $O(b^{-3M})$ 收敛速率。所有数值结果均与我们对能量和力误差的理论预测高度吻合。这些结果表明，我们对 E_G^{up} 收敛阶的估计是准确的。表 1 列出了 SOG 近似的详细参数组。当 M 足够大时，误差将停止下降，收敛精度应同时取决于 E_T 和 E_G^{down}。

我们考察 E_G^{down}的存在性。为此，我们固定生成图 3(C) 时的 $r_c = 10\ \mathring{A}$ 和 $M = 200$，使 E_G^{up} 的范围不会成为误差的主导项。随后，我们调整 SOG 分解中高斯函数的最小指标，记为 $\ell_{\min}$，使其从−3 变化到 6。图 3(C) 中的虚线分别表示理论上的 $O\left(w_{\ell_{\min-1}} \exp(-r_c^2/s^2_{\ell_{\min-1}})\right)$和 $O\left(w_{\ell_{\min-1}} s^{-2}_{\ell_{\min-1}} \exp(-r_c^2/s^2_{\ell_{\min-1}})\right)$ 标度关系。显然，u 级数方法得到的所有数值结果均呈现出相对于$\ell_{\min}$的相应标度关系，这与我们对 E_G^{down}的估计一致。值得注意的是，当 $\ell_{\min}$小于 0 时，误差不再衰减，因为此时 E_T 会占主导地位。类似地，也可以验证 u 级数方法的截断误差中 E_T 的存在性。这里，我们固定 $r_c = 10\ A$、$\ell_{\min} = 0$和 $M = 200$，使 E_G^{up} 和 E_G^{down}的范围不会显著影响误差。数值结果如图 3(D) 所示，其中虚线表示能量和力的理论$O\ddot{A}_{e^{-\pi^2/2\log b}}(\log\ b)^{-3/2}$ 标度关系。可以清楚地看到，我们对 E_T收敛阶的估计是正确的。

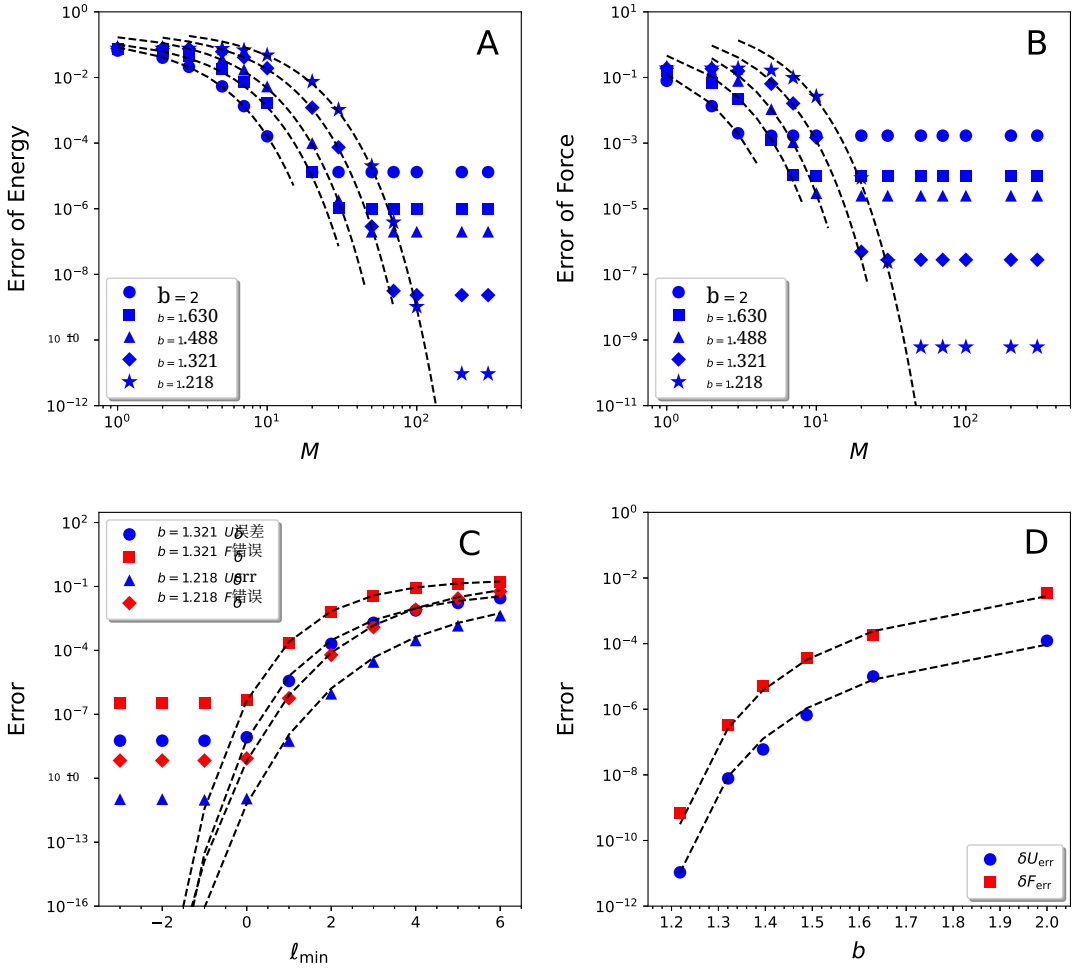

图 3：使用 C^0-连续 u-级数计算 SPC/E 纯水体系时的误差。（A-B）图分别显示能量和力的相对误差随 M 变化的情况。两个图中的虚线分别表示 $O(b^{-M})$ 和 $O(b^{-3M})$ 标度关系。（C）图绘制了能量和力的相对误差随高斯函数的最小指标的变化情况，对应于 $b = 1.321$ 和 1.218。（D）图显示了相对误差随 b变化的情况。（C-D）中的虚线表示使用能量方程（3.38）和（3.31）以及力方程（C.9）和（C.5）得到的理论估计。

表 1：在 $r_c = 10\mathring{A}$ 条件下， b 和 σ 取不同值时， C^0 u 级数方法的典型参数及对应误差。 M 是达到该误差所需的最小高斯项数。

b	σ	能量		力	
		误差	M	误差	M
2	5.027010924194599	1.22E − 4	12	3.48E − 3	4
1.62976708826776469	3.633717409009413	1。06E − 5	25	1.83E − 4	7
1.48783512395703226	2.662784519725113	6.69E − 7	34	3.68E − 5	10
1.39514986274321621	2.577606398612261	5.96E − 8	50	5.22E − 6	14
1.32070036405934420	2.277149356440992	7.80E − 9	64	3.27E − 7	20
1.21812525709410644	1.774456369233284	1.07E − 11	124	6.79E − 10	40

图3的结果展示了定理2给出的收敛阶。将我们的闭式理论估计与实际结果进行比较也至关重要。与马德隆常数的计算不同，由于计算成本高昂，无法使用方程（3.28）、（3.33）和（3.38）

因此，我们改用方程（5.18）和（5.19）中的闭式公式与实验结果进行比较。从图4 可以看出，理论估计对能量和力都适用。这个吻合结果令人信服，因为全原子 SPC/E 水是一个相当典型的系统，而且实验值与估计值在大多数 M情况下都一致。这种广泛的适用性对于确定最优参数以降低计算成本的过程非常重要。我们指出，在最终收敛精度方面，理论估计与实验值之间的微小差异源于我们在第5节所作的理想气体假设。由于同一水分子中的氢和氧通过化学键结合在一起，这一假设会导致误差。数值结果表明，对于这种非简单粒子系统，理论估计在真实模拟中仍然有效。

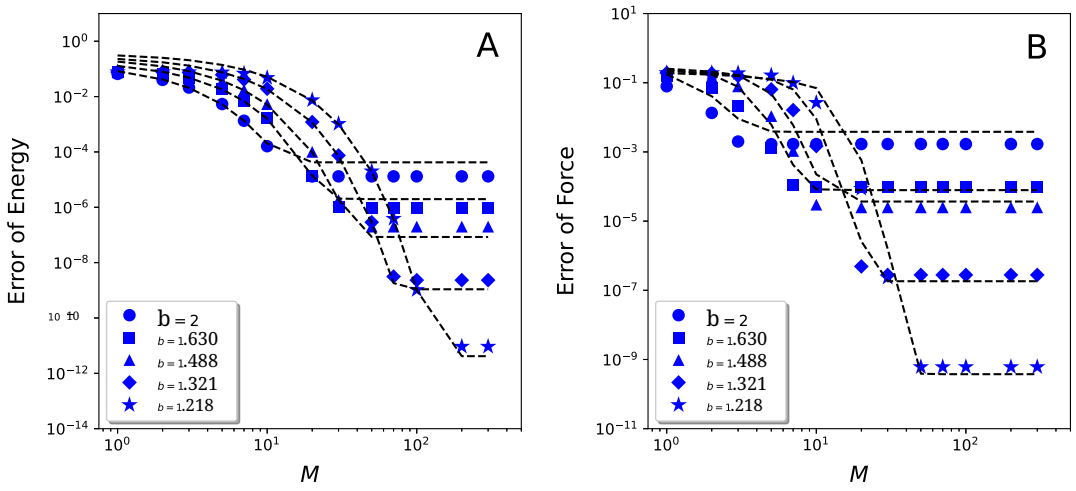

图 4：在 SPC/E 纯水体系的模拟级数中，不同 M、 b 下，能量和力的相对误差随截断项数目的变化。图 (A) 和 (B) 中的虚线绘制了使用公式（5.18）和（5.19）得到的能量和力的闭式理论估计。

接下来，我们通过数值结果展示定理 12 中给出的 C^1-连续 u-级数的收敛速率。为探究 E_G^{down} 的存在性，我们设定 $r_c = 10\mathring{A}$ 和 $M = 300$，确保 E_T 和 E_G^{up} 的范围不会主导误差。结果见图 5。与 C^0 情形类似，我们将 $\ell_{\min}$ 从 -3变化到 6。图5(A)中的虚线表示能量和力的理论标度。值得注意的是，数值结果与我们对 E_G^{down}和 $\boldsymbol{F}_G^{\text{down}}$的估计吻合良好。随着 b 增加，能量和力的极限精度如图5(B)所示，具体参数组列于表2。正如预期，能量和力均呈现 $O(e^{-\pi^2/2}\log^b(\log\ b)^{-3/2})$ 标度关系。比较表 1 和表 2 可见，在高斯函数数量相近的情况下，C^1- 连续 u- 级数比 C^0- 连续情形具有更高的精度。由于力的连续性得到保证，这种精度提升在力的计算中尤为明显，最高可达一个数量级。这些发现表明，C^1-连续 u-级数比 C^0-连续 u-级数在实际应用中更有用。

7 结论

本文给出了分子动力学 u 级数方法中短程相互作用截断所导致的能量和力的误差估计，填补了该方法收敛性理论证明中的空白。我们还证明了收敛速率与截断高斯函数数量之间的关系，并给出了误差近似的闭式公式。这些结果有助于使用 u 级数方法进行模拟时的参数设置，使我们能够在计算效率和误差之间找到平衡。我们通过对类立方晶体氯化钠和 SPC/E 体相水系统进行模拟，检验了这些估计的准确性和实用性。将这些理论结果从完全周期性边界条件推广到部分周期性边界条件的过程类似，将在本文的后续部分介绍

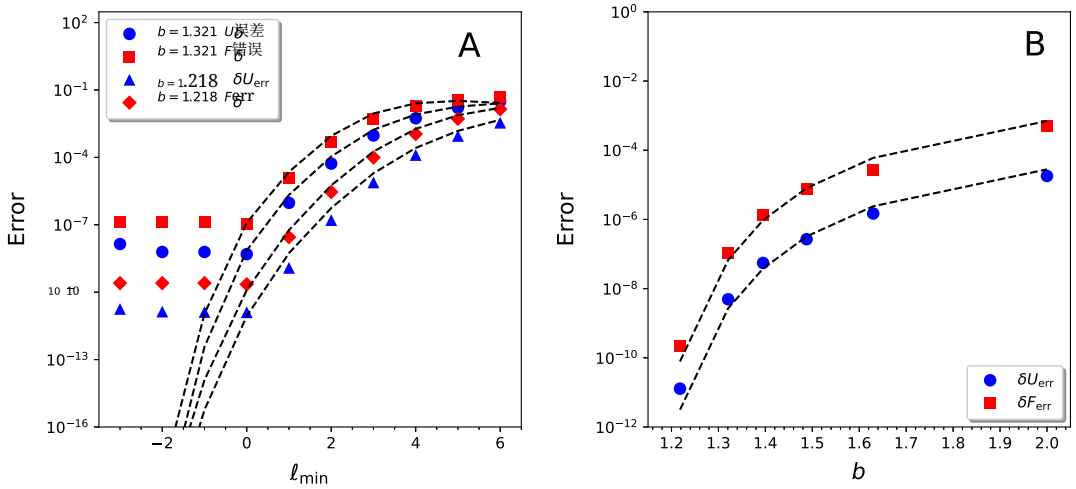

图5：使用 C^1-连续 u-级数计算 SPC/E 纯水体系中能量和力的相对误差。图（A）展示了能量和力的相对误差随高斯函数的最小指标的变化，针对 $b = 1.321$ 和 $b = 1.218$。图（B）展示了相对误差随 b的变化。（C-D）中的虚线表示根据能量的方程（4.3）和（3.31），以及力的方程（4.5）和（C.5）得到的理论估计。

表2：在 $r_c = 10\mathring{A}$ 下，具有不同 b 和 σ 的 C^1 u 级数方法的典型参数及相应误差。 M 是达到该误差所需的最少高斯项数。

b	σ	ω	能量		力	
			误差	M	误差	M
2	5.027010924194599	0.994446492762232	1.80E − 5	14	5.13E − 4	4
1.62976708826776469	3.633717409009413	1.007806979343806	1.48E − 6	26	2.75E − 5	7
1.48783512395703226	2.662784519725113	0.991911705759818	2.68E − 7	37	7。80E − 6	11
1.39514986274321621	2.577606396703941	1.000139836531469	5.52E − 8	48	1.38E − 6	14
1.32070036405934420	2.277149356440992	1.001889141148119	4.93E − 9	68	1.04E − 7	21
1.21812525709410644	1.774456369233284	1.000901461560333	1.28E − 11	126	2.25E − 10	41

后续工作 [44]。此外，我们预计，本文提出的主要定理将推动对近期提出的其他 [45] 周期性边界条件下基于 SOG 的快速算法收敛性分析的进一步发展。

致谢

作者感谢国家自然科学基金（项目编号：12071288 和 12325113）、上海市科学技术委员会（项目编号：21JC1403700）的资金支持，以及上海交通大学高性能计算中心的支持。

A 一些有用结果的证明

A.1 命题证明7

我们首先需要以下引理。

引理14。 库仑核与其双边级数展开之间的近似误差可以表示为傅里叶基函数之和，

$$\frac{1}{r}-\sum_{\ell=-\infty}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}=\sum_{m\neq 0}\mathcal{C}(m) r^{\alpha_m-1}, \tag{A.1}$$

其中 $\mathcal{C}(m)$ 的定义由式 (3.11) 给出。

证明。 假设 $f(r)\in\mathcal{S}(\mathbb{R})$，其中 $\mathcal{S}$ 为施瓦茨空间，使得 f 的傅里叶变换有定义。泊松求和公式 [31]

$$\sum_{m\in\mathbb{Z}}\widetilde{f}\left(\frac{m}{h}\right)e^{2\pi i t_0\frac{m}{h}}=h\sum_{m\in\mathbb{Z}} f(t_0+mh) \tag{A.2}$$

对任意初始点 $t_0\in\mathbb{R}$ 和采样步长 $h>0$均成立。回顾库仑核的积分表示， $1/r=\int_{\mathbb{R}} f(x)dx$，其中

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r^2e^x+\frac{1}{2}x}. \tag{A.3}$$

将 $t_0=-\log 2\sigma^2$、 $h=2\log b$和式（A.3）代入式（A.2），式（A.2）的右侧恰好是 $1/r$的双边级数展开，因此得到

$$\frac{1}{r}-\sum_{\ell=-\infty}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}=\widetilde{f}(0)-\sum_{m\in\mathbb{Z}}\widetilde{f}\left(\frac{m}{h}\right)e^{2\pi i t_0\frac{m}{h}} \tag{A.4}$$

~其中使用了 $1/r=f(0)$这一事实，而 f 的傅里叶变换为

$$\widetilde{f}(k)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{\mathbb{R}} e^{-r^2e^x+\frac{1}{2}x}e^{-2\pi ikx}dx=\frac{\Gamma(1/2-2\pi ik)}{\sqrt{\pi}}r^{4\pi ik-1}. \tag{A.5}$$

证明完成。 □

将引理 14 代入公式 (3.9可得 $T(r)$ 的傅里叶变换，即

$$\widetilde{T}(k)=\sum_{m\neq 0}\mathcal{C}(m)\widetilde{\phi}_m(k) \tag{A.6}$$

~其中， $\phi_m(k)$ 是.....的傅里叶变换

$$\phi_m(r)=r^{\alpha_m-1}H(r-r_c). \tag{A.7}$$

~为了计算 $\phi_m(k)$，根据引理 6， $\phi_m(r)$ 的傅里叶变换为

$$\widetilde{\phi}_m(k)=\frac{4\pi}{k}\int_{r_c}^{\infty}\sin(kr)r^{\alpha_m}dr. \tag{A.8}$$

可以利用复指数函数将其改写为

$$\widetilde{\phi}_m(k)=\frac{2\pi}{ki}\int_{r_c}^{\infty}\left(e^{ikr}-e^{-ikr}\right)r^{\alpha_m}dr. \tag{A.9}$$

通过变量替换，可得

$$\widetilde{\phi}_m(k)=\frac{2\pi}{k^2}\left[\int_{-ikr_c}^{\infty}e^{-u}\left(\frac{u}{-ik}\right)^{\alpha_m}du+\int_{ikr_c}^{\infty}e^{-u}\left(\frac{u}{ik}\right)^{\alpha_m}du\right] \tag{A.10}$$

它属于伽马型函数。根据伽马函数和不完全伽马函数的定义 [46]，

$$\Gamma(x):=\int_0^{\infty}e^{-t}t^{x-1}dt,\quad\text{and}\quad\gamma(a,x):=\int_0^{x}t^{a-1}e^{-t}dt, \tag{A.11}$$

~可以将 $\phi_n(k)$ 改写为

$$\widetilde{\phi}_m(k) = \frac{2\pi}{k^2}\frac{1}{(-ki)^{\alpha_m}}\left[\Gamma\left(1+\alpha_m\right) - \gamma\left(1+\alpha_m, -kr_c i\right)\right] + \frac{2\pi}{k^2}\frac{1}{(ki)^{\alpha_m}}\left[\Gamma\left(1+\alpha_m\right) - \gamma\left(1+\alpha_m, kr_c i\right)\right]. \tag{A.12}$$

接下来，我们引入不完全伽马函数的一个有用表示 [46]。

引理15。 设 a 和 x 是两个复数，且 $\mathrm{Re}(a) > 0$。不完全伽马函数有如下积分表示，

$$\gamma(a,x) = x^a \int_0^\infty e^{-at - xe^{-t}} dt. \tag{A.13}$$

在引理 15 中取 $a = 1 + 2\alpha_m$ 和 $b = \pm kr_c i$，并作变量替换 $x = kr_c e^{-}$ ^{u}, one 可得

$$\widetilde{\phi}_m(k) = \frac{4\pi}{k^{2+\alpha_m}}\left[\cosh\left(\frac{m\pi^2}{\log b}\right)\Gamma\left(1+\alpha_m\right) - \int_0^{kr_c}\sin(x)x^{\alpha_m}dx\right]. \tag{A.14}$$

结合式（A.14）与（A.6），命题 7的证明至此完成。

A.2 命题 8 的证明

‹对于 G_{up}，可以将傅里叶变换写作

$$\begin{aligned}\widetilde{G}_{\mathrm{up}}(k) =& \frac{4\pi}{k}\left(\int_0^\infty - \int_0^{r_c}\right)\sin(kr)r\left(\sum_{\ell=M+1}^{\infty} w_\ell e^{-r^2/s_\ell^2}\right)dr \\ :=& \widetilde{G}^{\alpha}_{\mathrm{up}}(k) + \widetilde{G}^{\beta}_{\mathrm{up}}(k).\end{aligned} \tag{A.15}$$

前一项可以通过解析方法计算，

$$\widetilde{G}^{\alpha}_{\mathrm{up}}(k) = 2\pi\log b\sum_{\ell=M+1}^{\infty} s_\ell^2 e^{-s_\ell^2 k^2/4} \tag{A.16}$$

其中使用关系式 $w_\ell s_\ell = 2\log\ b/\sqrt{\pi}$。 –

接下来，我们考虑 ~$G^{\beta}_{\mathrm{up}}(k)$ 的估计。由于积分区域为 $[0, r_c]$，且 $r_c \ll s_M$在假设 1下成立，因此可以使用泰勒展开对此部分进行适当近似。通过使用

$$e^{-r^2/s_\ell^2} = 1 + O\left(\frac{r^2}{s_\ell^2}\right), \quad \ell \geq M+1, \quad \text{and} \quad r < r_c \tag{A.17}$$

可得

$$\begin{aligned}\widetilde{G}^{\beta}_{\mathrm{up}}(k) &= \frac{4\pi}{k^2}\sum_{\ell=M+1}^{\infty}\omega_\ell\left[\frac{\sin(r_c k)}{k} - r_c\cos(kr_c) + O\left(k\int_0^{r_c}\sin(kr)\frac{r^3}{s_\ell^2}dr\right)\right] \\ &= \frac{4\pi}{k^2}\left[\frac{2\log b}{(b-1)\sqrt{\pi}s_M} + O\left(\frac{L^2}{s_M^3}\right)\right]\mathscr{P}(r_c,k).\end{aligned} \tag{A.18}$$

结合式（8 ）和（A.16）即可完成命题 A.18 的证明。

A.3 命题9的证明

‹对于 G_{down}，傅里叶变换可以明确写为，

$$\widetilde{G}_{\mathrm{down}}(k) = \frac{4\pi}{k}\sum_{\ell=-\infty}^{-1}\left[\frac{w_\ell s_\ell^2}{2}e^{-r_c^2/s_\ell^2}\sin(kr_c) + \frac{\sqrt{\pi}kw_\ell s_\ell^3}{4}e^{-s_\ell^2k^2/4}\Re\left\{\mathrm{erfc}\left(\frac{r_c}{s_\ell} - \frac{ks_\ell}{2}i\right)\right\}\right], \tag{A.19}$$

其中，$\Re\{\cdot\}$ 表示取实部。为了进一步推导，我们需要以下引理。

引理16。 erfc(·)函数具有渐近展开 *[32, 47]*

$$\operatorname{erfc}(z)=\frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}z}\left[\sum_{m=0}^{\mathcal{M}}(-1)^m\frac{(\frac{1}{2})_m}{z^{2m}}+O\left(z^{-2\mathcal{M}-2}\right)\right],\ as\ \Re\{z\}>1, \tag{A.20}$$

其中$(\cdot)_m$ 表示*Pochhammer*符号。

由于 $r_c/s_\ell>1$ 对所有 $\ell\le -1$均成立，因此可以将引理16 与 $\mathcal{M}=0$ 代入方程（A.19），从而得到

$$\widetilde{G}_{\text{down}}(k)=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{\ell=-\infty}^{-1}w_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2}\beta_\ell(k), \tag{A.21}$$

其中，因子 $\beta_\ell(k$由方程（3.17）定义。可以看出 $|\beta_\ell(k)|\le r_c(1+O((r_c/s_\ell)^{-2}))$以及 $\beta_\ell(k)$在 $k\to 0$时趋于零。至此，命题9的证明完成。

B 关于积分变换方程（3.26）的讨论

下面讨论在估算中使用方程（3.26）给出的积分变换所产生的误差。在第3.2节的方程（3.28）中，这一近似应用于$E_{T,\ m}(\boldsymbol{k})$。我们有

$$\begin{aligned}&\left|\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}E_{T,m}(\boldsymbol{k})-\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\frac{2\pi}{L}}^{\infty}k^2dk\int_{-1}^{1}d\cos\theta\int_0^{2\pi}d\varphi E_{T,m}(k,\theta,\varphi)\right|\\ \le&\left|\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}E_{T,m}(\boldsymbol{k})-\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\mathbb{R}^3\setminus[-\frac{2\pi}{L},\frac{2\pi}{L}]^3}E_{T,m}(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}\right|+\left(8-\frac{4\pi}{3}\right)\max_{\boldsymbol{k}\in[-\frac{2\pi}{L},\frac{2\pi}{L}]^3\setminus B_{2\pi/L}}|E_{T,m}(\boldsymbol{k})|\\ =&E_{T,m}^{\text{err}}+O\left((\log b)^{-1/2}e^{-\frac{m\pi^2}{2\log b}}V^{-1}\right)\end{aligned} \tag{B.1}$$

根据三角不等式，其中 $B_{2\pi/L}:=\{\boldsymbol{k}|k\le 2\pi/L\}$ 和$E_{T}^{\text{err}},_m$ 表示所谓“挖空”梯形法则 [48]产生的误差。改进 [48], 中的定理2.1和引理2.4后，我们得到$E_{T}^{\text{err}},_m=O((\log\ b)^{-3/2}e^{-\frac{m\pi^2}{2}}\log{}_b L^{-1})$。类似地，我们分别将积分变换应用于方程（3.33）和（3.36）中的$(2V)^{-1}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\widetilde{G}_{\text{up}}(k)$以及$(2V)^{-1}|\rho(\boldsymbol{k})|^2G_{\text{down}}(k)$。由于

$$\lim_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\widetilde{G}_{\text{up}}(k)=\lim_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\widetilde{G}_{\text{down}}(k)=0 \tag{B.2}$$

根据电荷中性条件，可以在离散求和中加入 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{0}$ 项，并将积分下限从 $2\pi/L$改为 0。此外，通过 [48], 对方程（3.33）和（3.36）应用积分变换，分别得到误差 O（$b^{-M}L^{-1}$）和 O（$w_{-1}e^{-r_c^2/s_{-1}^2}L^{-1}$）。将这些结果与定理2中的结果进行比较，并结合简单的数值测试，可以证明，即使 L相对较小，积分变换仍能保持 $b\to 1$的主导衰减阶。对于实际使用的 L，通常可以预期，引入的误差比整体分解误差小一到两个数量级。

C 力误差估计

我们给出定理 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}$（$\boldsymbol{r}_i$）中所述力误差的证明2 ，该证明与能量估计具有相似之处。首先，将式（3.2）中给出的 $\boldsymbol{F}_{\text{err}}$（$\boldsymbol{r}_i$）写成三项之和的傅里叶谱展开，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)=&\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}\frac{q_i\boldsymbol{k}}{V}\operatorname{Im}\left(e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\rho(\boldsymbol{k})\right)\left[\widetilde{T}(k)+\widetilde{G}_{\text{up}}(k)+\widetilde{G}_{\text{down}}(k)\right]\\ :=&\boldsymbol{F}_T(\boldsymbol{r}_i)+\boldsymbol{F}_G^{\text{up}}(\boldsymbol{r}_i)+\boldsymbol{F}_G^{\text{down}}(\boldsymbol{r}_i).\end{aligned} \tag{C.1}$$

˜‹ ‹ 注意， $T(k)$、 $G_{\text{up}}(k)$ 和 $G_{\text{down}}(k)$ 都是径向对称的，因此有

$$\operatorname{Im}\left(e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\rho(\boldsymbol{k})\right)=\sum_{j=1}^{N}q_j\sin(-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}). \tag{C.2}$$

我们使用球坐标（k， θ， φ），使 z 坐标沿着 $\boldsymbol{k}$ 向量 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 的方向。由 z 轴周围的对称性可知，与 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 相关项的误差平行于 $\boldsymbol{r}_{ij}$。因此，只需计算力误差在 z 轴上的投影，即将式（C.1）中的向量 $\boldsymbol{k}$ 替换为 kz，其中 $z=$ 为 cos。 θ

下面考虑 $\boldsymbol{F}_T$（$\boldsymbol{r}_i$）的估计。利用式（3.26），并将 $\boldsymbol{k}$ 替换为 kz，可得

$$\boldsymbol{F}_T(\boldsymbol{r}_i)\simeq\frac{1}{4\pi^2}\int_{\frac{2\pi}{L}}^{\infty}k^2\sum_{j=1}^{N}q_iq_j\int_{-1}^{1}kz\sin(-kr_{ij}z)dz\left[\sum_{m\neq0}\widetilde{\phi}_m(k)\mathcal{C}(m)\right]dk. \tag{C.3}$$

与 E_T 的情形类似，可以将无穷积分分成两部分，

$$\boldsymbol{F}_T(\boldsymbol{r}_i)\simeq-\sum_{m\neq0}\sum_{j=1}^{N}\frac{2\sqrt{2}q_iq_j}{\pi e^{\frac{m\pi^2}{2\log b}}}\left(\int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{|\alpha_m|}{r_c}}+\int_{\frac{|\alpha_m|}{r_c}}^{\infty}\right)\frac{\mathscr{P}(r_{ij},k)}{r_{ij}^2}\left[\mathcal{I}_m-\mathcal{J}_m(k)\right]dk:=\boldsymbol{F}_{T,\mathcal{E}}+\boldsymbol{F}_{T,\mathcal{R}}, \tag{C.4}$$

w此处 $\mathscr{P}$（·， ·）的定义与式（3.15）相同。类似于式（3.28）–（3.30），可以证明

$$|\boldsymbol{F}_{T,\mathcal{E}}|\simeq O\left((\log b)^{-3/2}e^{-\frac{\pi^2}{2\log b}}\right)\quad\text{and}\quad|\boldsymbol{F}_{T,\mathcal{R}}|\simeq O\left(\log b\;e^{-\frac{\pi^2}{2\log b}}\right)\quad\text{as}\quad b\to1 \tag{C.5}$$

利用下面的关系，

$$\frac{\mathscr{P}(r_{ij},k)}{r_{ij}^2}\to0\quad\text{as}\quad i=j\quad\text{or}\quad k\to0. \tag{C.6}$$

可得 $|\boldsymbol{F}_T(\boldsymbol{r}_i)|\simeq O$Ä(log $b)^{-3/2}e^{-\pi^2/2\log b}$ä 为 $b\to1$。

接下来，可以通过求 $\boldsymbol{F}_G^{\text{up}}$（$\boldsymbol{r}_i$)的梯度，得到 E_G^{up} (使用方程 (3.33))的合理估计。注意，当 $\mathcal{T}$ (r_{ij},r_c)时，其导数为零；而在 $r_{ij}=r_c$处没有定义。只需采用连续近似，即可得到

$$\boldsymbol{F}_G^{\text{up}}(\boldsymbol{r}_i)\simeq\frac{2\log b}{\sqrt{\pi}}\sum_j\sum_{\ell=M+1}^{\infty}\frac{q_iq_j\boldsymbol{r}_{ij}}{s_\ell^3}e^{-r_{ij}^2/s_\ell^2}=O\left(\frac{1}{s_M^3}\right). \tag{C.7}$$

类似地，可以求得

$$\boldsymbol{F}_G^{\text{down}}(\boldsymbol{r}_i)\simeq\frac{r_c}{4\pi}\sum_{\ell=-\infty}^{-1}\left[w_\ell e^{-r_c^2/s_\ell^2}\sum_{i,j}\frac{q_iq_j\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\text{Å}1+\frac{2r_cr_{ij}}{s_\ell^2}\tilde{\text{a}}e^{-2r_c\,(r_{ij}-r_c)\,/s_\ell^2}H\,(r_{ij}-r_c)\right] \tag{C.8}$$

对方程 (3.38)取负梯度。由于 $r_c>s_\ell$ 对所有 $\ell\leq-1$均成立，因此自然可以假设 $2r_cr_{ij}/s_\ell^2\gg1$ 对于 $r_{ij}>r_c$成立。结合 $b\to1$，可得

$$\left|\boldsymbol{F}_G^{\text{down}}(\boldsymbol{r}_i)\right|\simeq O\left(w_{-1}(s_{-1})^{-2}e^{-r_c^2/s_{-1}^2}\right). \tag{C.9}$$

最后，总结起来，力的截断误差估计如下：

$$|\boldsymbol{F}_{\text{err}}(\boldsymbol{r}_i)|\simeq O\left((\log b)^{-3/2}e^{-\pi^2/2\log b}+b^{-3M}+w_{-1}(s_{-1})^{-2}e^{-r_c^2/s_{-1}^2}\right). \tag{C.10}$$

D 理想气体假设

设 $\boldsymbol{S}$ 为相互作用粒子中的一个统计量，并尝试分析其均方根值

$$\delta S:=\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{S}_i^2} \tag{D.1}$$

其中， $\boldsymbol{S}_i$ 表示作用于粒子 i 的量（一维时为能量，三维时为力）。假设 $\boldsymbol{S}_i$ 具有以下形式

$$\boldsymbol{S}_i = q_i \sum_{j \neq i} q_j \boldsymbol{\zeta}_{ij} \tag{D.2}$$

由于粒子相互作用的叠加原理，粒子 i 受到的总作用可以表示为每一对 ij 粒子对（包括周期像）贡献之和。此处， $\boldsymbol{\zeta}_{ij}$ 表示两个粒子之间的相互作用。理想气体假设给出以下关系

$$\langle \boldsymbol{\zeta}_{ij} \boldsymbol{\zeta}_{ik} \rangle = \delta_{jk} \langle \boldsymbol{\zeta}_{ij}^2 \rangle := \delta_{jk} \zeta^2, \tag{D.3}$$

其中，期望值是对所有粒子构型取平均，且 ζ 为常数。该假设描述的是，任意两个不同的粒子对彼此不相关，并且每对粒子的方差均匀一致。在计算带电系统的力方差时，该假设意味着

$$\langle (\boldsymbol{S}_i)^2 \rangle = q_i^2 \sum_{j,k \neq i} q_j q_k \langle \boldsymbol{\zeta}_{ij} \boldsymbol{\zeta}_{ik} \rangle \approx q_i^2 \zeta^2 Q, \tag{D.4}$$

其中 $Q = \sum_{i=1}^{N} q_i^2$。根据大数定律，有 $\delta S \approx \zeta Q / \sqrt{N}$， 可用于力方差的平均场估计。

参考文献

[1] M. Karplus、G. A. Petsko，《生物学中的分子动力学模拟》，《自然》347（6294）（1990）631–639。[2] R. H. French、V. A. Parsegian、R. Podgornik、R. F. Rajter、A. Jagota、J. Luo、D. Asthagiri、M. K. Chaudhury、Y.-m. Chiang、S. Granick等，《纳米尺度科学中的长程相互作用》，《现代物理评论》82（2）（2010）1887。[3] S. A. Hollingsworth、R. O. Dror，《面向所有人的分子动力学模拟》，《神经元》99（6）（2018）1129–1143。[4] M. P. Allen、D. J. Tildesley，《液体的计算机模拟》，牛津大学出版社，2017。[5] D. Frenkel、B. Smit，《理解分子模拟：从算法到应用》，第1卷，Elsevier，2001。[6] P. P. Ewald，《光学与静电晶格势的计算》，《物理学年鉴》369（3）（1921）253–287。[7] T. Darden、D. York、L. Pedersen，《粒子网格Ewald：用于大型系统Ewald求和的N·log(N)算法》，《化学物理学杂志》98（12）（1993）10089–10092。[8] R. W. Hockney、J. W. Eastwood，《使用粒子的计算机模拟》，CRC出版社，1988。[9] S. Jin、L. Li、Z. Xu、Y. Zhao，《具有库仑相互作用的粒子系统的随机批量Ewald方法》，《SIAM科学计算杂志》43（4）（2021）B937–B960。[10] J. W. Cooley、J. W. Tukey，《复傅里叶级数的机器计算算法》，《数学计算》19（90）（1965）297–301。[11] J. Barnes、P. Hut，《一种层次化O(NlogN)力计算算法》，《自然》324（6096）（1986）446–449。[12] L. Greengard、V. Rokhlin，《一种用于粒子模拟的快速算法》，《计算物理学杂志》73（2）（1987）325–348。[13] U. Trottenberg、C. W. Oosterlee、A. Schuller，《多重网格》，Elsevier，2000。

[14] A. Maggs、V. Rossetto, 《库仑相互作用的局部模拟算法》, 《物理评论快报》88（19）（2002）196402。[15] A. Arnold、F. Fahrenberger、C. Holm、O. Lenz、M. Bolten、H. Dachsel、R. Halver、I. Kabad- show、F. G¨ahler、F. Heber, 《长程相互作用的可扩展快速方法比较》, 《物理评论E》88（6）（2013）063308。[16] C. Predescu、A. K. Lerer、R. A. Lippert、B. Towles、J. Grossman、R. M. Dirks、D. E. Shaw, 《u-级数：一种具有更高精度的静电计算可分解分解方法》, 《化学物理学杂志》152（8）（2020）084113。[17] D. E. Shaw、P. J. Adams、A. Azaria、J. A. Bank、B. Batson、A. Bell、M. Bergdorf、J. Bhatt、J. A. Butts、T. Correia等, 《Anton 3：午餐前完成二十微秒的分子动力学模-拟》, 载于：国际高性能计算、网络、存储与分析会议论文集，2021，第1–11页。[18] B. Malone、J. Chen、Q. Wang、E. Llewellyn、Y. J. Choi、P. D. B. Olinares、X. Cao、C. Her- nandez、E. T. Eng、B. T. Chait等, 《SARS-CoV-2复制-转录复合物回溯的结构基础》, 《美国国家科学院院刊》118（19）（2021）e2102516118。[19] J. Chen、Q. Wang、B. Malone、E. Llewellyn、Y. Pechersky、K. Maruthi、E. T. Eng、J. K. Perry、E. A. Campbell、D. E. Shaw等, 《集合冷冻电镜揭示SARS-CoV-2解旋酶复制-转录复合物中nsp13解旋酶的构象状态》, 《自然-结构分子生物学》29（3）（2022）250–260。[20] A. K. Padhi、S. L. Rath、T. Tripathi, 《利用分子动力学模拟加速COVID-19研究》, 《物理化学杂志B辑》125（32）（2021）9078–9091。[21] J. Liang、Z. Xu、Q. Zhou, 《粒子系统分子动力学模拟的随机批量高斯和方法》, 《SIAM科学计算杂志》45（5）（2023）B591–B617。[22] L. Greengard、S. Jiang、Y. Zhang, 《利用自由空间格林函数进行卷积的各向异性截断核方法》, 《SIAM科学计算杂志》40（6）（2018）A3733–A3754。[23] L. Exl、N. J. Mauser、Y. Zhang, 《基于高斯和近似的非局域势精确高效计算》, 《计算物理学杂志》327（2016）629–642。[24] G. Beylkin、L. Monz´on, 《利用指数和近似函数》, 《应用与计算调和分析》19（1）（2005）17–48。[25] G. Beylkin、L. Monz´on, 《指数和近似再探》, 《应用与计算调和分析》28（2）（2010）131–149。[26] J. Kolafa、J. W. Perram, 《点电荷系统Ewald求和公式中的截断误差》, 《分子模拟》9（5）（1992）351–368。[27] M. Deserno、C. Holm, 《如何构建Ewald求和网格。II. 粒子-粒子-粒子-网格算法的精确误差估计》, 《化学物理学杂志》109（18）（1998）7694–7701。[28] Z. Wang、C. Holm, 《偶极系统Ewald求和中的截断误差估计》, 《化学物理学杂志》115（14）（2001）6351–6359。[29] H. Wang、F. Dommert、C. Holm, 《根据精度与效率优化平滑粒子网格Ewald算法的工作参数》, 《化学物理学杂志》133（3）（2010）034117。[30] Z. Hu, 《体相与界面静电学中Ewald求和的无穷边界项及成对相互作用》, 《化学理论与计算杂志》10（12）（2014）5254–5264。[31] E. M. Stein、R. Shakarchi, 《傅里叶分析：导论》, 第1卷，普林斯顿大学出版社，2011。[32] M. Abramowitz、I. A. Stegun, 《数学函数手册：公式、图表与数学表格》, 第55卷，美国政府印刷局，1964。

[33] J. D. Murray，《渐近分析》，第48卷，Springer Science & Business Media，2012年。[34] U. J. Knottnerus，《大参数广义超几何函数的近似公式：兼论函数展开定理》，J. B. Wolters 出版社，格罗宁根，1960年。[35] D. Borwein，J. M. Borwein，sinc函数及相关积分的一些显著性质，《拉马努金杂志》5 (1) (2001) 73–89。[36] Y. Katznelson，《调和分析导论》，剑桥大学出版社，2004年。[37] G. Beylkin，R. Cramer，G. Fann，R. J. Harrison，奇异算子和弱奇异算子的多分辨率分离表示，《应用与计算调和分析》23 (2) (2007) 235–253。[38] G. Beylkin，G. Fann，R. J. Harrison，C. Kurcz，L. Monz´on，简单区域上带边界条件的算子的多分辨率表示，《应用与计算调和分析》33 (1) (2012) 109–139。[39] D. Zagier，梅林变换及相关解析技术，载于：《量子场论 I：数学与物理基础》，2006年，第305–323页。[40] A. P. Thompson，H. M. Aktulga，R. Berger，D. S. Bolintineanu，W. M. Brown，P. S. Crozier，P. J. in't Veld，A. Kohlmeyer，S. G. Moore，T. D. Nguyen 等，《LAMMPS——一种灵活的模拟工具，用于原子、介观及连续介质尺度的基于粒子的材料建模》，《计算物理学通讯》271 (2022) 108171。[41] E. Madelung，《规则排列点电荷系统中的电场》，《物理学杂志》19 (524) (1918) 32。[42] L. F. Shampine，MATLAB 中的向量化自适应求积，《计算与应用数学杂志》211 (2) (2008) 131–140。[43] H. Berendsen，J. Grigera，T. Straatsma，有效对势中缺失的项，《物理化学杂志》91 (24) (1987) 6269–6271。[44] X. Gao，S. Jiang，J. Liang，Z. Xu，Q. Zhou，一种用于准二维系统静电求和的快速谱高斯和方法，arXiv 预印本 arXiv:2412.04595。[45] S. Jiang，L. Greengard，一种用于离散与连续卷积的双空间多层核分裂框架，已被《纯粹与应用数学通讯》接受（2024），另见 https://arxiv.org/pdf/2308.00292.pdf。[46] A. A. Cuyt，V. Petersen，B. Verdonk，H. Waadeland，W. B. Jones，《特殊函数连分式手册》，Springer Science & Business Media，2008年。[47] F. Olver，《渐近与特殊函数》，马萨诸塞州韦尔斯利，1997年。[48] F. Izzo，O. Runborg，R. Tsai，一类高阶修正梯形法则的收敛性，arXiv 预印本 arXiv:2208.08216。