arXiv:2601.00161v1 [math.NA] 1 Jan 2026

NPT系综中带电体系的基于长球波函数的埃瓦尔德求和

Jiuyang Liang[a, b], Libin Lu[a], Shidong Jiang[a, *]

[a] *Center for Computational Mathematics, Flatiron Institute, Simons Foundation, New York, NY, 10010, USA*
[b] *School of Mathematical Sciences, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China*

摘要

我们提出了长球体埃瓦尔德求和（ESP）的 NPT 扩展。这是一种具有谱精度且可扩展的粒子网格方法，适用于周期性带电系统的分子动力学模拟。本研究基于近期提出的 ESP 框架，重点关注等温等压系综中严格且热力学一致的压力/应力计算。ESP 采用长旋转椭球波函数作为分裂核和扩散核；与目前广泛使用的基于高斯分裂和 B 样条扩展的网格埃瓦尔德方法相比，它达到指定压力精度所需的傅里叶网格尺寸更小。我们推导出一个统一的压力张量公式，适用于各向同性、半各向同性、各向异性及完全柔性晶胞，并表明长程压力可通过一次正向快速傅里叶变换后进行对角缩放来计算，而力的计算则需要正向和逆变换。我们在 LAMMPS 和 GROMACS 中提供了可用于生产阶段的实现，并在体相水、LiTFSI 离子液体和跨膜系统中验证了压力与力的精度。在多达 3×10^3 中央处理器核心的基准测试中，结果表明该方法具有良好的强扩展性，并能在精度相当时降低通信成本，尤其是在 NPT 压力计算方面。

关键词： 埃瓦尔德求和、长旋转椭球波函数、NPT系综、压力张量、快速算法、高性能计算*2020* 年数学主题分类： 31-04, 65Y05, 65Y20, 82M37, 92C40

1. 引言

分子动力学（MD）模拟已成为一种多功能工具，可在原子尺度研究物理、化学、生物和材料体系 [31, 25]。分子动力学的一个核心目标是准确采样统计系综，其中宏观状态由固定的热力学变量指定 [20]。许多实验室条件都可以用恒定的粒子数（N）、压力（P）和温度（T）来描述，这对应于等温等压（NPT）系综。因此，NPT 模拟广泛应用于分子晶体和生物分子系统，例如核糖体和跨膜蛋白 [13, 61, 8]。

NPT系综的采样依赖恒温器和恒压器来控制温度和压力。人们已提出多种方案，包括 Nos´e–Hoover [46] 和 MTK [44], 等确定性方法，以及朗之万活塞 [19]、COMPEL [16], 、晶胞重缩放 [7], 和保持正体积的二阶朗之万采样器 [33]等随机方法。与 NVE 或 NVT 动力学不同，NPT 运动方程显式依赖瞬时压力，因此必须在时间积分的每一步进行计算。对于仅包含短程相互作用的系统，可以高效地利用

*通讯作者*Email addresses:* jliang@flatironinstitute.org (Jiuyang Liang), llu@flatironinstitute.org(Libin Lu), sjiang@flatironinstitute.org (Shidong Jiang)

标准维里表达式 [20], 以及周期性边界条件下的最近像修正 [57]来计算压力张量。然而，对于库仑相互作用，压力计算要困难得多：静电学的长程特性使得直接维里计算的复杂度按$O(N^2)$ [57, 41]。

经典埃瓦尔德求和通过将静电学拆分为实空间和傅里叶空间贡献来解决这一难题 [18]。在NPT 系综中，可以通过对亥姆霍兹自由能关于体积求导来获得压力 [10, 27]。借助基于晶格的技术和快速傅里叶变换（FFTs），网格Ewald方法在计算能量和力时可达到 $O(N\log\ N)$ 复杂度，也支持压力计算 [16, 54]。然而，在现代并行架构上，这些方法需要针对网格数据执行通信密集型的全对全操作，这可能限制其可扩展性；因此，在大规模 NPT 模拟中，长程静电作用往往占据总体成本的主要部分。与大量关于能量和力快速计算方法的研究相比 [23, 22, 24, 2], , 专门针对长程压力（或应力）张量的快速、可扩展计算而开发的算法较少。近期降低通信成本的工作包括随机批次 Ewald 方法 [37, 36], , 该方法以针对小批次进行随机采样取代快速傅里叶变换。虽然该方法从系综平均的角度来看效率较高，但其精度具有统计性，对于对压力敏感的应用可能不足，尤其是在晶胞形状涨落较为重要时。因此，针对库仑相互作用构建精确的压力公式，并配合快速、可扩展的求解器，仍然是 NPT 模拟面临的一项实际挑战。

本文将基于长球波函数的埃瓦尔德求和（ESP）扩展到NPT系综中的分子动力学模拟，重点关注瞬时压力张量的一致且高效的计算。ESP与传统的网格埃瓦尔德方法不同之处在于采用了长旋转椭球波函数（PSWF）：PSWF既用作核函数分裂的核函数（取代高斯屏蔽），也用作粒子到网格扩展核。使用PSWF进行核函数分裂的思想最早见于双空间多层核分裂（DMK）框架 [29]。随后，我们使用PSWF同时进行分裂与扩散，开发了ESP，用于NVT模拟中的谱精度能量与力计算 [35]。在当前工作中，我们通过推导压力张量与NPT一致的分解，将ESP扩展到NPT系综，把压力张量分解为实空间贡献和傅里叶空间贡献。实空间项衰减迅速，可通过直接截断计算；傅里叶空间项则采用三维谱求解器计算，其中长程压力只需一次正向快速傅里叶变换，随后进行对角缩放，而势和力则需要正向变换和逆变换 [35]。借助基于PSWF的扩散和近乎最优的支撑尺寸，ESP减少了达到预定压力精度所需的每个粒子的网格点数量和傅里叶网格尺寸，从而为能量、力和压力计算提供了统一而高效的框架。

我们通过系统的数值实验和并行基准测试（表 1）评估了由此得到的支持 NPT 的 ESP 方法。在压力精度相当的情况下，ESP 保持了基于网格的 Ewald 方法的 $O(N\log\ N)$ 复杂度，同时减少了计算量和通信量；我们仅对现有 PPPM/PME 工作流程进行少量修改，便将其实现于 LAMMPS 和 GROMACS 中。如表 1所示，最多使用 3×10^3 个 CPU 核心的强扩展测试表明，对于一个含 2.4×10^7个粒子的水体系，ESP 在 4×10^{-4} 精度下比 GROMACS-PME 快至三倍；而在约为 10^{-5} 的更高精度下，相较于 LAMMPS-PPPM，其加速比达到 5–8$\times$ 。在精度相当时，ESP 通常可将所需的傅里叶网格点数减少约一个数量级。我们还在体相 SPC/E 水、LiTFSI 离子液体以及跨膜牛源 bc_1 复合物体系中验证了 ESP，观察到其在从飞秒到微秒的时间尺度上均能准确再现热力学和结构统计量。总之，这些结果表明，ESP 是一种适用于带电体系大规模 NPT 模拟的实用且高效的方法。

本文其余部分安排如下。第 2 节介绍用于库仑相互作用的基于 PSWF 的核分裂公式。第 3 节推导与各向同性、半各向同性、各向异性及全柔性压力耦合相一致的压力张量表达式

系统	N 原子	Δ	code	核心	粒子网格 Ewald 法／粒子-粒子网格法 h（纳米），P	ESP h(nm)，P	加速比	Fig.
大型分子动力学的强扩展测试：								
水	24M	4×10^{-4}	G	96–3k	0.12，5	0.26，5	2–3×	6b
水	11M	2×10^{-5}	L	96–3k	0.067，5	0.2，6	5–8×	7b
长时间分子动力学，标准精度：								
跨膜	1M	4×10^{-4}	G	960	0.12，5	0.26，5	2×	9
LiTFSI 离子液体	1M	2×10^{-4}	L	960	0.11，5	0.24，5	2.9×	8

表 1：在 NPT 系综中，ESP 方法与 GROMACS 和 LAMMPS 中的原生 PME 和 PPPM 静电学方法的基准比较。结果按研究类型分组（大规模系统的强扩展；标准精度下的长时间分子动力学）。 Δ 表示所要求的误差容限；对于每种情况，均调整 PME/PPPM 网格间距 h 和插值阶数 P，以达到相当的误差水平。代码：G = GROMACS，L = LAMMPS。报告的加速比针对强扩展测试（图 6b、7b）中的纯库仑计算，以及长时间模拟（图 8、9）中的端到端分子动力学吞吐量。

方案。第 4 节介绍由此得到的 ESP 算法及实现细节。第 5 节给出评估精度和性能的数值结果。第 6 节总结全文。

2. 静电学与微观压力

本节概述了静电相互作用、核函数分解，以及在几种常见模拟晶胞参数化方式下计算瞬时压力的预备知识。相应的配分函数及其对晶胞变量的依赖关系将在附录 B中讨论。

2.1. 库仑相互作用与核函数分解

考虑一个由 N 个粒子组成的电中性系统，粒子的位置为 $\boldsymbol{r}_i \in \mathbb{R}^3$，电荷为 q_i、$i = 1$、.....、N，系统处于边长为 L_x、L_y 和 L_z 的正交晶胞 Ω 中。我们施加三维周期性边界条件。电荷中性意味着 $\sum_{i=1}^{N} q_i = 0$。粒子 i 处的静电势由晶格求和给出

$$\Phi(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{j=1}^{N} {\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}' \frac{q_j}{|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n} \circ \boldsymbol{L}|}, \tag{2.1}$$

其中 $\boldsymbol{r}_{ij} := \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$、$\boldsymbol{L} = (L_x, L_y, L_z)$，撇号表示省略了 $i = j$ 和 $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{0}$ 项，而“$\circ$”表示 Hadamard（逐分量）乘积。总静电能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \, \Phi(\boldsymbol{r}_i), \tag{2.2}$$

其中，因子 $1/2$ 用于避免重复计数。粒子 i所受的力是能量的负梯度，$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}_i) = -\nabla_{\boldsymbol{r}_i} U$。

式（2.1）中的晶格求和是条件收敛的（其值取决于求和顺序），因此简单截断并不可靠。此外，库仑核在原点处存在奇异性，这使得直接进行傅里叶空间处理变得复杂。

经典埃瓦尔德求和 [18]通过将库仑核拆分为短程和长程部分，解决了这些问题，

$$\frac{1}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}\, r)}{r} + \frac{\operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}\, r)}{r} := \mathcal{N}(r) + \mathcal{F}(r), \tag{2.3}$$

其中

$$\operatorname{erf}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-t^2} \, dt \tag{2.4}$$

是误差函数，$\operatorname{erfc}(r) = 1 - \operatorname{erf}(r)$ 是其补函数，而 $\alpha > 0$ 是分裂参数。近场项 $\mathcal{N}(r)$ 衰减迅速，可在截断半径 r_c处截断，而平滑的远场项 $\mathcal{F}(r)$ 则在傅里叶空间中处理。结合粒子网格离散化和快速傅里叶变换后，长程分量可在每个步长内以 $O(N \log N)$ 时间完成计算。这是标准网格埃瓦尔德方法（如 PPPM 和粒子网格埃瓦尔德法）的基础；这些方法广泛应用于分子动力学软件包，包括 LAMMPS [51] 和 GROMACS [5]。

作为一种替代方案，u-级数方法 [52] 用高斯函数和（SOG）近似取代 Ewald 分裂。该方法用高斯级数表示核函数，并分别将近场和远场贡献归并为带宽较小和较大的项。这种方法在达到与 Ewald 相当的精度的同时，可将傅里叶空间的计算开销降低约一半，并推动了后续算法 [38, 21], 理论分析 [39], 及其在等离子体模拟 [12]和机器学习势 [28]等领域的应用。

2.2. 瞬时压力

在 NPT 模拟中，时间积分器既需要力，也需要瞬时压力（或压力张量），而不能只依赖力。我们简要介绍固定和可变晶胞形状下周期性系统的压力计算。

我们用晶胞矩阵描述模拟晶胞

$$\boldsymbol{h} = [\boldsymbol{h}_1, \boldsymbol{h}_2, \boldsymbol{h}_3] \in \mathbb{R}^{3\times 3}, \tag{2.5}$$

其列向量 $\boldsymbol{h}_j$ 张成晶胞。将其分解为

$$\boldsymbol{h} = V^{1/3}\boldsymbol{h}_0, \qquad \det(\boldsymbol{h}_0) = 1, \tag{2.6}$$

这样，$V = \det(\boldsymbol{h})$便是体积，而 $\boldsymbol{h}_0$则表示其形状。令 $\{\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N\} \equiv \boldsymbol{r}_{\text{tot}}$和 $\{\boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N\} \equiv \boldsymbol{p}_{\text{tot}}$ 分别表示笛卡尔坐标和动量。利用约化坐标 $\boldsymbol{s}_i \in \mathbb{R}^3$，我们写作

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{h}\boldsymbol{s}_i = \sum_{j=1}^{3} s_i^{(j)} \boldsymbol{h}_j, \tag{2.7}$$

其中，$s_i^{(j)}$ 是 $\boldsymbol{s}_i$的第 j个分量。

各向同性（立方）耦合。 令 k_{B} 为玻尔兹曼常数，T 为温度，$E = K + U$ 为总能量。对于采用各向同性耦合的立方晶胞，热力学压力为 [20]

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Q(N, V, T)}{\partial V}, \tag{2.8}$$

其中，$\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$ 且

$$Q(N, V, T) = \int_{\Omega \times \mathbb{R}^{3N}} \exp\bigl(-\beta E(\boldsymbol{r}_{\text{tot}}, \boldsymbol{p}_{\text{tot}})\bigr)\, d\boldsymbol{r}_{\text{tot}}\, d\boldsymbol{p}_{\text{tot}} \tag{2.9}$$

是正则配分函数。由于 $\boldsymbol{r}_i$ 取决于 V，因此将变量变换为约化共轭对会更方便

$$\boldsymbol{s}_i = V^{-1/3}\boldsymbol{r}_i, \qquad \boldsymbol{p}_i^s = V^{2/3} m_i \dot{\boldsymbol{s}}_i,$$

其中 m_i 为粒子质量。用这些变量表示的动能为

$$K(V, \boldsymbol{p}^s) = V^{-2/3} \sum_{i=1}^{N} \frac{|\boldsymbol{p}_i^s|^2}{2m_i}. \tag{2.10}$$

对 $\log Q$ 关于 V 求导，并利用系综平均的定义，可得瞬时压力等于约化坐标固定时能量对体积的负导数，

$$P_{\mathrm{ins}} = -\left.\frac{\partial(K+U)}{\partial V}\right|_{\{\boldsymbol{s}_i\}} = \frac{1}{3V}\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{|\boldsymbol{p}_i|^2}{m_i} - 3V\left.\frac{\partial U(\{V^{1/3}\boldsymbol{s}_i\};V)}{\partial V}\right|_{\{\boldsymbol{s}_i\}}\right]_{\boldsymbol{s}_i=V^{-1/3}\boldsymbol{r}_i}. \tag{2.11}$$

评估 更明确地计算导数，可得熟悉的维里形式以及一个附加项 ，

$$P_{\mathrm{ins}} = \frac{1}{3V}\sum_{i=1}^{N}\frac{|\boldsymbol{p}_i|^2}{m_i} - \frac{1}{3V}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{r}_i\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}_i}U(\{\boldsymbol{r}_i\};V) - \left.\frac{\partial U(\{\boldsymbol{r}_i\};V)}{\partial V}\right|_{\{\boldsymbol{r}_i\}}. \tag{2.12}$$

在周期性边界条件下，式（2.12）中的最后一项表示一种额外的动量通量，它与体积或形状变化所引起的周期像隐式运动有关 [57]。当使用核函数分裂时， [57] 中的修正方法不适用于库仑相互作用。在第3节中，我们采用一种混合策略来解决这一问题，分别对实空间贡献和傅里叶空间贡献应用式（2.11）和式（2.12）。

半各向同性耦合。对于半各向同性耦合（常用于界面或膜系统），横向面积 A 可在平面内保持各向同性的同时发生波动，而晶胞高度 L 则独立波动（因此 $V = AL$）。相应的瞬时压力可写为

$$P_{\mathrm{ins},A} = -\left.\frac{1}{L}\frac{\partial E}{\partial A}\right|_{\{\boldsymbol{s}_i\},L} = -\frac{1}{L}\left(\frac{\partial K}{\partial A}+\frac{\partial U}{\partial A}\right),\quad P_{\mathrm{ins},L} = -\left.\frac{1}{A}\frac{\partial E}{\partial L}\right|_{\{\boldsymbol{s}_i\},A} = -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial K}{\partial L}+\frac{\partial U}{\partial L}\right). \tag{2.13}$$

各向异性（正交晶胞）耦合。对于边长（L_x， L_y， L_z）独立波动的正交晶胞，瞬时压力张量为对角张量。用希腊字母索引 α， β， $\gamma \in \{1,2,3\}$（等价地， $\{x,y,z\}$）表示笛卡尔分量，其对角元素为

$$(\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins}})_{\alpha\alpha} = -\left.\frac{L_\alpha}{V}\frac{\partial(K+U)}{\partial L_\alpha}\right|_{\{\boldsymbol{s}_i\}} = \frac{1}{V}\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{(p_i)_\alpha^2}{m_i} - \left.\frac{\partial U(\{\boldsymbol{h}\boldsymbol{s}_i\};\boldsymbol{h})}{\partial L_\alpha}\right|_{\boldsymbol{s}_i\leftarrow\boldsymbol{h}^{-1}\boldsymbol{r}_i} L_\alpha\right]. \tag{2.14}$$

完全柔性晶胞。对于一般（可能为非正交）的晶胞，我们使用变量替换$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{h}\boldsymbol{s}_i$和 $\boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{h}^{-T}\boldsymbol{p}_i^s$，其雅可比行列式为 1。动能为

$$K(\boldsymbol{h},\boldsymbol{p}^s) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\left|\boldsymbol{h}^{-T}\boldsymbol{p}_i^s\right|^2}{2m_i}. \tag{2.15}$$

瞬时压力（应力）张量可写为

$$(\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins}})_{\alpha\beta} = \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\left(\frac{\partial(-K-U)}{\partial \boldsymbol{h}}\boldsymbol{h}^T\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i\otimes\boldsymbol{p}_i}{m_i} - \sum_{\gamma}\frac{\partial U(\{\boldsymbol{h}\boldsymbol{s}_i\},\boldsymbol{h})}{\partial h_{\alpha\gamma}}h_{\beta\gamma}\right). \tag{2.16}$$

这里的导数 $\partial/\partial\boldsymbol{h}$ 是在约化变量 $\{\boldsymbol{s}_i,\boldsymbol{p}_i^s\}$保持不变时取得的，其中 $\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{h}\boldsymbol{s}_i$和$\boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{h}^{-T}\boldsymbol{p}_i^s$。实际上，约化变量通过以下方式由分子动力学状态得到： $\boldsymbol{s}_i = \boldsymbol{h}^{-1}\boldsymbol{r}_i$ 以及 $\boldsymbol{p}_i^s = \boldsymbol{h}^T\boldsymbol{p}_i$。希腊字母指标 α、 β、 $\gamma \in \{1,2,3\}$（等价地， $\{x,y,z\}$）表示笛卡尔分量。当 $\boldsymbol{h}$ 为对角矩阵时，（2.14）对应于（2.16）的对角部分。将 U 对 $h_{\alpha\gamma}$ 的导数展开可得

$$(\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins}})_{\alpha\beta} = \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\left[\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i\otimes\boldsymbol{p}_i}{m_i} - \nabla_{\boldsymbol{r}_i}U\otimes\boldsymbol{r}_i\right)_{\alpha\beta} - \sum_{\gamma}\left.\frac{\partial U(\{\boldsymbol{r}_i\};\boldsymbol{h})}{\partial h_{\alpha\gamma}}\right|_{\{\boldsymbol{r}_i\}} h_{\beta\gamma}\right]. \tag{2.17}$$

与各向同性情形一样，（2.17）中的最后一项源于周期性边界条件，并计及静电能通过周期像对晶胞形状的隐式依赖。

3. 使用长旋转椭球波函数进行压力计算

本节介绍一种基于 PSWF 的库仑相互作用核函数分裂方法，并利用该方法推导一般压力耦合方案下的瞬时压力（以及压力张量）公式。推导过程明确考虑了自能、零频率（平均场）贡献以及非电中性电荷分布的处理，从而得到与周期性边界条件一致且适用于快速傅里叶空间计算的表达式。我们还证明了 PSWF 分裂与维里定理相容，确保所得压力公式具有热力学一致性。

3.1. 库仑相互作用的 *PSWF* 分裂

令 $\psi_0^c(\cdot)$ 表示参数为$c > 0$的零阶长旋转椭球波函数（PSWF）；其定义和关键性质总结于附录 A.1。固定一个实空间截断半径 $r_c > 0$ （下文简称为 截断半径）。利用 ψ_0^c，我们将库仑核分裂为具有紧支撑的近场项和光滑的远场项：

$$\mathcal{N}^c(r) = \begin{cases} \dfrac{1-\phi_0^c(r)}{r}, & \text{if } r \le r_c, \\ 0, & \text{if } r > r_c, \end{cases} \qquad \mathcal{F}^c(r) = \frac{\phi_0^c(r)}{r}, \tag{3.1}$$

其中

$$\phi_0^c(r) := \frac{1}{C_0}\int_0^{r/r_c} \psi_0^c(x)\,dx, \qquad C_0 := \int_0^1 \psi_0^c(x)\,dx. \tag{3.2}$$

根据构造，$\mathcal{N}^c(r)$ 保留了库仑奇点，但其支撑集仅限于 $[0, r_c]$；而$\mathcal{F}^c(r)$ 在原点处光滑。特别地，

$$\lim_{r\to 0}\mathcal{F}^c(r) = \frac{\psi_0^c(0)}{C_0 r_c}, \tag{3.3}$$

因此，远场核函数非常适合进行傅里叶空间处理。

根据构造，式（3.1）中的 PSWF 分裂对所有 $r > 0$ 均精确成立，即

$$\mathcal{N}^c(r) + \mathcal{F}^c(r) \equiv \frac{1}{r} \qquad (r > 0). \tag{3.4}$$

另外两个特性对快速粒子网格算法尤其有用。首先，近场核函数的支撑集为紧集，截断半径为 r_c：当 $r > r_c$ 时，它恒为零；更重要的是，它满足

$$\mathcal{N}^c(r_c) = 0. \tag{3.5}$$

因此，由 $\mathcal{N}^c$ 贡献的实空间对势在截断半径处自然为零，无需进行任何平移或切换。这与经典埃瓦尔德近场项 $\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}\,r)/r$ 不同，后者在 r_c 处通常不为零，因此在 GROMACS 等实际实现中，若在实空间进行截断，就需要一致地平移势能（并进行相应的记账）。其次，远场核函数 $\mathcal{F}^c$ 实际上是带限的：其傅里叶变换集中在低频区域，因此在给定精度下所需的傅里叶模态数量更少。对于传统的高斯屏蔽（如标准网格埃瓦尔德方法），要达到误差水平 ε，通常需要

$$K_{\max} = 2\log(1/\varepsilon). \tag{3.6}$$

这里， $K_{\max}$ 表示在每个维度的谱（基于快速傅里叶变换）计算中保留的最大傅里叶频率。对于 PSWF 分裂，相应的带宽参数为 c；若要达到同样小的 ε，通常选择满足以下条件的 c：

$$K_{\max} = c \approx \log(1/\varepsilon). \tag{3.7}$$

该近似在高精度区间（较小的 ε）中会更加准确。因此，在精度足够高时，与基于高斯的分裂相比，所需的傅里叶网格分辨率在每个维度上大约可降低一半，从而在三维情况下显著节省计算成本。这些带宽优势可直接延伸到压力张量计算，因为傅里叶空间贡献是在同一个倒易网格上计算的。在下一节中，我们将通过推导一个兼容 NPT 的分解来展示这些优势如何延伸到压力张量计算：该分解将贡献分为实空间贡献和傅里叶空间贡献，并分别采用适合其衰减性和正则性的方法进行处理。

3.2. 基于 *PSWF* 的瞬时压力计算

现在，我们将 PSWF 分裂应用于推导一般三斜晶胞的瞬时压力张量，其中晶胞矩阵为 $\boldsymbol{h} = [\boldsymbol{h}_1, \boldsymbol{h}_2, \boldsymbol{h}_3]$。倒易基矢为

$$\boldsymbol{b}_1 = 2\pi \frac{\boldsymbol{h}_2 \times \boldsymbol{h}_3}{\det(\boldsymbol{h})}, \qquad \boldsymbol{b}_2 = 2\pi \frac{\boldsymbol{h}_3 \times \boldsymbol{h}_1}{\det(\boldsymbol{h})}, \qquad \boldsymbol{b}_3 = 2\pi \frac{\boldsymbol{h}_1 \times \boldsymbol{h}_2}{\det(\boldsymbol{h})}, \tag{3.8}$$

因此，对于所有 α， $\beta \in \{1,2,3\}$，都有 $\boldsymbol{h}_\alpha \cdot \boldsymbol{b}_\beta = 2\pi\delta_{\alpha\beta}$，其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 为克罗内克δ。任意倒易矢量均可写为

$$\boldsymbol{k} = \sum_{\alpha=1}^{3} m_\alpha \boldsymbol{b}_\alpha, \qquad m_\alpha \in \mathbb{Z}, \tag{3.9}$$

等价地， $\boldsymbol{k} = 2\pi \boldsymbol{h}^{-T}\boldsymbol{m}$ 其中 $\boldsymbol{m} = [m_1, m_2, m_3]^T \in \mathbb{Z}^3$。我们在周期晶胞 $\Omega = \{\boldsymbol{h}\boldsymbol{s}$ 上使用傅里叶对： $\boldsymbol{s} \in [0,1)^3\}$,

$$\widehat{f}(\boldsymbol{k}) = \int_\Omega f(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, d\boldsymbol{r}, \qquad f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})} \sum_{\boldsymbol{k}} \widehat{f}(\boldsymbol{k}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{3.10}$$

利用式（3.1）中的 PSWF 分裂，库仑能分解为短程能、长程能和自能贡献，

$$U = U_{\mathcal{N}} + U_{\mathcal{F}} + U_{\text{self}}. \tag{3.11}$$

短程能为

$$U_{\mathcal{N}} = \frac{1}{2} {\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}' \sum_{i,j=1}^{N} q_i q_j \, \mathcal{N}^c(|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\,, \tag{3.12}$$

其中 $\boldsymbol{r}_{ij} := \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$， 撇号表示排除了满足 $i = j$ 且 $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{0}$ 的项。长程能的傅里叶表示为

$$U_{\mathcal{F}} = \frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})} \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})\, |\rho(\boldsymbol{k})|^2 + U^0_{\mathcal{F}}, \tag{3.13}$$

其中

$$\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k}) = \frac{2\pi\lambda_0}{C_0} \frac{\psi_0^c(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^2}, \qquad \rho(\boldsymbol{k}) := \sum_{i=1}^{N} q_i e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{3.14}$$

是电荷结构因子。该项 $U_{\mathcal{F}}^0$ 汇总了与$\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ （零频）模相关的贡献，其值取决于求和顺序和宏观边界条件的选择 [26, 38]。在本文中，我们始终采用锡箔（导电）边界条件，在此条件下 $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 模被省略；因此，我们令 $U_{\mathcal{F}}^0 \equiv 0$。自能项消除了非物理的自相互作用，

$$U_{\text{self}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i^2 \mathcal{F}^c(0) = -\frac{\psi_0^c(0)}{2C_0 r_c}\sum_{i=1}^{N} q_i^2, \tag{3.15}$$

并且由于其与 $\boldsymbol{h}$ 无关，因此不会对压力产生贡献。

压力推导中的一个有用观察是， $\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{h}(\boldsymbol{s}_i - \boldsymbol{s}_j)$ 与

$$\rho(\boldsymbol{k}) = \sum_{i=1}^{N} q_i e^{i(2\pi \boldsymbol{h}^{-T}\boldsymbol{m})\cdot(\boldsymbol{h}\boldsymbol{s}_i)} = \sum_{i=1}^{N} q_i e^{i2\pi \boldsymbol{m}^T \boldsymbol{s}_i}, \tag{3.16}$$

因此，用约化坐标表示时， $\rho(\boldsymbol{k})$ 与 $\boldsymbol{h}$ 无关。

利用第2.2节中的一般 NPT 压力公式，我们将瞬时压力张量分解为动能、短程和长程部分，

$$\boldsymbol{P}_{\text{ins}} = \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i \otimes \boldsymbol{p}_i}{m_i} + \boldsymbol{P}_{\text{ins},\mathcal{N}} + \boldsymbol{P}_{\text{ins},\mathcal{F}}, \tag{3.17}$$

其中 $\boldsymbol{P}_{\text{ins},\,\mathcal{N}}$ 和 $\boldsymbol{P}_{\text{ins},\,\mathcal{F}}$ 分别源自 $U_{\mathcal{N}}$ 和 $U_{\mathcal{F}}$。

实空间贡献。将晶胞导数形式（2.17）应用于 $U_{\mathcal{N}}$ 可得到成对表达式

$$\boldsymbol{P}_{\text{ins},\mathcal{N}} = -\frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})}{\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}' \sum_{i,j=1}^{N} q_i q_j \, \mathcal{F}_{\mathcal{N}}(|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\, \frac{(\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{h}\boldsymbol{n}) \otimes (\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{h}\boldsymbol{n})}{|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|^3}, \tag{3.18}$$

其中，标量权重 $\mathcal{F}_{\mathcal{N}}(r)$ 定义为

$$\mathcal{F}_{\mathcal{N}}(r) := 1 - \frac{1}{C_0}\int_0^{r/r_c} \psi_0^c(x)\, dx + \frac{r}{C_0 r_c}\psi_0^c(r/r_c). \tag{3.19}$$

这种形式在实践中很方便，因为它与相应的实空间力项（附录 C）一致，并且可以使用同一邻居列表进行计算。

傅里叶空间贡献。由于直接成对计算长程压力并不切实际，其计算复杂度为 $O(N^2)$，因此我们对傅里叶表示（3.13）求导。利用

$$\frac{\partial|\boldsymbol{k}|^2}{\partial \boldsymbol{h}}\boldsymbol{h}^T = -2\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}, \qquad \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{h}}\left(\frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\right)\boldsymbol{h}^T = -\frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}I, \tag{3.20}$$

我们得到

$$\boldsymbol{P}_{\text{ins},\mathcal{F}} = \frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\mathbf{0}} |\rho(\boldsymbol{k})|^2 \left[\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})I + 2\frac{\partial\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})}{\partial|\boldsymbol{k}|^2}\,\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}\right], \tag{3.21}$$

其中， I 是 3×3 单位矩阵。直接计算可得

$$\frac{\partial\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})}{\partial|\boldsymbol{k}|^2} = -\frac{\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})}{|\boldsymbol{k}|^2} + \frac{\pi\lambda_0}{C_0}\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^4}. \tag{3.22}$$

将其代入（3.21）即可得到显式的长程压力张量

$$\boldsymbol{P}_{\text{ins},\mathcal{F}} = -\frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\mathbf{0}} |\rho(\boldsymbol{k})|^2 \left[\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})\left(I - \frac{2\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}}{|\boldsymbol{k}|^2}\right) + \frac{2\pi\lambda_0}{C_0}\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^4}\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}\right]. \tag{3.23}$$

根据附录 A.1，上述傅里叶和可截断至 $|\boldsymbol{k}| \le c/r_c$。结合所有贡献，可得到瞬时压力张量的高效表达式，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}_{\text{ins}} =& \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i\otimes\boldsymbol{p}_i}{m_i} - \frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})}{\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}'\sum_{i,j=1}^{N} q_iq_j\,\mathcal{F}_{\mathcal{N}}(|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\,\frac{(\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n})\otimes(\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n})}{|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|^3}\\ &+\frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})\left(I-\frac{2\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}}{|\boldsymbol{k}|^2}\right)+\frac{2\pi\lambda_0}{C_0}\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^4}\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}\right].\end{aligned} \tag{3.24}$$

正交晶胞特例。对于正交晶胞 $\boldsymbol{h}=\mathrm{diag}(L_x,\ L_y,\ L_z)$，压力张量为对角矩阵。令 $V=L_xL_yL_z$ 和 $k_\alpha=2\pi m_\alpha/L_\alpha$ 满足 $\alpha\in\{x,y,z\}$，则有

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{P}_{\text{ins}})_{\alpha\alpha} =& \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\frac{(p_i)_\alpha^2}{m_i} - \frac{1}{2V}{\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}'\sum_{i,j=1}^{N} q_iq_j\,\mathcal{F}_{\mathcal{N}}(|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\,\frac{(\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n})_\alpha^2}{|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|^3}\\ &+\frac{1}{2V^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\widehat{\mathcal{F}}^c(\boldsymbol{k})\left(1-\frac{2k_\alpha^2}{|\boldsymbol{k}|^2}\right)+\frac{2\pi\lambda_0}{C_0}\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^4}k_\alpha^2\right],\end{aligned} \tag{3.25}$$

并且 $(\boldsymbol{P}_{\text{ins}})_{\alpha\beta}=0$ 对于 $\alpha\neq\beta$。对于立方晶胞，瞬时标量压力等于（3.25）的迹的三分之一。

3.3. 维里定理的验证

维里定理 [20]将系统的（系综平均）压力与其动能和势能联系起来。对于库仑相互作用，在均匀缩放下，势能是 -1 次齐次函数：对于任意 $\gamma>0$，

$$U(\{\gamma\boldsymbol{r}_i\};\gamma L)=\gamma^{-1}U(\{\boldsymbol{r}_i\};L). \tag{3.26}$$

因此，各向同性压力满足

$$P_{\text{iso}}=\left\langle\frac{1}{3}\sum_{\alpha\in\{x,y,z\}}(\boldsymbol{P}_{\text{ins}})_{\alpha\alpha}\right\rangle=\frac{N}{\beta\,\det(\boldsymbol{h})}+\left\langle\frac{U}{3\,\det(\boldsymbol{h})}\right\rangle, \tag{3.27}$$

其中 $\langle\cdot\rangle$ 表示系综平均。等价地，利用（2.16），库仑齐次性意味着

$$-\frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\,\mathrm{tr}\left[\frac{\partial U}{\partial\boldsymbol{h}}\boldsymbol{h}^T\right]=\frac{U}{\det(\boldsymbol{h})}. \tag{3.28}$$

采用 PSWF 分裂后，(3.28) 可写为

$$\mathrm{tr}[\boldsymbol{P}_{\mathcal{N}}+\boldsymbol{P}_{\mathcal{F}}]=\frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\left(U_{\mathcal{N}}+U_{\mathcal{F}}+U_{\text{self}}\right). \tag{3.29}$$

如果某种分裂不满足 (3.29)，则得到的压力统计量可能存在偏差，从而降低 NPT 采样的可靠性。

现在我们验证 PSWF 分裂的（3.29）。直接计算可得

$$\frac{U_{\mathcal{N}}+U_{\text{self}}}{\det(\boldsymbol{h})}-\mathrm{tr}[\boldsymbol{P}_{\mathcal{N}}]=-\frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})}\sum_{i=1}^{N}q_i\,\xi(\boldsymbol{r}_i), \tag{3.30}$$

and

$$\frac{U_{\mathcal{F}}}{\det(\boldsymbol{h})}-\mathrm{tr}[\boldsymbol{P}_{\mathcal{F}}]=-\frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\left[\frac{2\pi\lambda_0}{C_0}\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^2}\right], \tag{3.31}$$

其中

$$\xi(\boldsymbol{r}) := \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_j}{C_0 r_c}\,\psi_0^c\!\left(\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|}{r_c}\right) \tag{3.32}$$

具有径向对称性。利用附录 A.4 中的恒等式以及变量替换 $u = r/r_c$， ξ 的傅里叶变换可写为

$$\begin{aligned}\widehat{\xi}(\boldsymbol{k}) &= \sum_{j=1}^{N}\frac{q_j}{C_0 r_c}\int_{\Omega}\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}\psi_0^c\!\left(\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|}{r_c}\right)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r}\\ &= \sum_{j=1}^{N}\frac{q_j}{C_0 r_c}\int_{\mathbb{R}^3}\psi_0^c\!\left(\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}{r_c}\right)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)}\,d\boldsymbol{r}\;e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\\ &= \sum_{j=1}^{N}\frac{2\pi q_j r_c e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}}{C_0|\boldsymbol{k}|}\int_{-1}^{1}\psi_0^c(u)\sin(|\boldsymbol{k}|r_c u)\,u\,du.\end{aligned} \tag{3.33}$$

对 A.2关于 x 求导并令 $n=0$，得到

$$\lambda_0\psi_0^{c\prime}(x) = -c\int_{-1}^{1}\psi_0^c(u)\sin(cxu)\,u\,du, \tag{3.34}$$

这里利用了被积函数的奇偶性。将 $x = |\boldsymbol{k}|r_c/c$ 代入（3.34），并将结果代入（3.33），得到

$$\widehat{\xi}(\boldsymbol{k}) = -\sum_{j=1}^{N}\frac{2\pi q_j r_c\lambda_0 e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}}{C_0 c|\boldsymbol{k}|}\,\psi_0^{c\prime}\!\left(\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\right). \tag{3.35}$$

因此， ξ 的傅里叶展开为

$$\xi(\boldsymbol{r}) = -\frac{2\pi r_c\lambda_0}{C_0 c\det(\boldsymbol{h})}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|}\sum_{j=1}^{N}q_j e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r})}. \tag{3.36}$$

将（3.36）代入（3.30），得到

$$\begin{aligned}\frac{U_{\mathcal{N}}+U_{\text{self}}}{\det(\boldsymbol{h})} - \operatorname{tr}[\boldsymbol{P}_{\mathcal{N}}] &= -\frac{\pi r_c\lambda_0}{C_0 c\,\det(\boldsymbol{h})^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|}|\rho(\boldsymbol{k})|^2\\ &= -\frac{U_{\mathcal{F}}}{\det(\boldsymbol{h})} + \operatorname{tr}[\boldsymbol{P}_{\mathcal{F}}]\,,\end{aligned} \tag{3.37}$$

结合（3.31），可验证（3.29）。这证实了基于 PSWF 的表述与维里定理一致。

近期研究对长程相互作用系统中的压力计算提出了疑问。一项研究 [48] 提出，在 Ewald 型方法中，分裂参数可以视为依赖于体积，并可能影响压力；而其他研究 [32, 63] 则认为，压力与此类算法选择无关。上述验证支持后一种观点：在压力计算中，无需将 ESP 中引入的参数视为依赖于体积。

3.4. 非中性系统的修正

上述推导假设电荷中性， $\sum_{i=1}^{N} q_i = 0$。如果净电荷不为零， $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{0}$ 模式会使傅里叶空间能量（以及压力）无法定义，因此

需要额外规定。设

$$Q_{\mathrm{tot}} := \sum_{i=1}^{N} q_i \tag{3.38}$$

表示总电荷。一种标准做法是引入均匀的中和背景电荷密度

$$\rho_{\mathrm{bg}} = -\frac{Q_{\mathrm{tot}}}{V},$$

使整个系统保持电中性。

采用 PSWF 分裂后，背景修正能量可写为

$$U_{\mathrm{corr}} = U_{\mathcal{N}} + U_{\mathcal{F}} + U_{\mathrm{self}} + U_{\text{c-b}}^{\mathrm{corr}} + U_{\text{b-b}}^{\mathrm{corr}}. \tag{3.39}$$

其中， $U_{\text{corrc-b}}$和 $U_{\text{b-b}}^{\text{corr}}$分别表示电荷–背景相互作用和背景–背景相互作用，使用近场核 $\mathcal{N}^c$ 计算（等价地，强制实施 r_c处的实空间截断）。具体而言，

$$\begin{aligned} U_{\text{c-b}}^{\mathrm{corr}} &:= \sum_{i=1}^{N} q_i \int_{\Omega} \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3} \mathcal{N}^c(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\ \rho_{\mathrm{bg}}\, d\boldsymbol{r} \\ &= \sum_{i=1}^{N} q_i \rho_{\mathrm{bg}} \int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{N}^c(|\boldsymbol{r}|)\, d\boldsymbol{r} \\ &= -\frac{4\pi Q_{\mathrm{tot}}^2}{V}\left(\frac{r_c^2}{2} - \int_0^{r_c} r\,\phi_0^c(r)\, dr\right), \end{aligned} \tag{3.40}$$

and

$$\begin{aligned} U_{\text{b-b}}^{\mathrm{corr}} &:= \frac{1}{2}\int_{\Omega} \rho_{\mathrm{bg}} \int_{\Omega} \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3} \mathcal{N}^c(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\ \rho_{\mathrm{bg}}\, d\boldsymbol{r}' d\boldsymbol{r} \\ &= \frac{1}{2}\rho_{\mathrm{bg}}^2\, V \int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{N}^c(|\boldsymbol{r}|)\, d\boldsymbol{r} \\ &= \frac{2\pi Q_{\mathrm{tot}}^2}{V}\left(\frac{r_c^2}{2} - \int_0^{r_c} r\,\phi_0^c(r)\, dr\right). \end{aligned} \tag{3.41}$$

这个一维积分可用标准求积方法（例如高斯–勒让德求积）准确计算。这些背景项消除了电荷–电荷相互作用的 $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$模所对应的奇异行为，因此傅里叶和可以对 $\boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{0}$ 求和，而无需额外处理零模。此外，

$$\nabla_{\boldsymbol{r}_i}(U_{\text{c-b}}^{\mathrm{corr}} + U_{\text{b-b}}^{\mathrm{corr}}) \equiv 0,$$

因此，背景修正 舍入修正不会修改粒子 力。

我们使用（2.16）来获得相应的瞬时压力张量修正。对能量项求导可得

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins}}^{\mathrm{corr}} = \frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i\otimes\boldsymbol{p}_i}{m_i} + \boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\mathcal{N}} + \boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\mathcal{F}} + \boldsymbol{P}_{\text{c-b}}^{\mathrm{corr}} + \boldsymbol{P}_{\text{b-b}}^{\mathrm{corr}}, \tag{3.42}$$

with

$$\begin{aligned} \boldsymbol{P}_{\text{c-b}}^{\mathrm{corr}} &= -\frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\frac{\partial U_{\text{c-b}}^{\mathrm{corr}}(\boldsymbol{h})}{\partial \boldsymbol{h}}\boldsymbol{h}^T \\ &= -\frac{4\pi Q_{\mathrm{tot}}^2}{\det(\boldsymbol{h})^2}\left(\frac{r_c^2}{2} - \int_0^{r_c} r\,\phi_0^c(r)\, dr\right) I, \end{aligned} \tag{3.43}$$

and

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}_{\text{b-b}}^{\text{corr}} &= -\frac{1}{\det(\boldsymbol{h})}\frac{\partial U_{\text{b-b}}^{\text{corr}}(\boldsymbol{h})}{\partial \boldsymbol{h}}\boldsymbol{h}^T \\ &= \frac{2\pi Q_{\text{tot}}^2}{\det(\boldsymbol{h})^2}\left(\frac{r_c^2}{2} - \int_0^{r_c} r\,\phi_0^c(r)\,dr\right) I.\end{aligned} \tag{3.44}$$

这些修正具有空间均匀性，且仅对压力张量的各向同性（对角）部分有贡献。

4. 快速算法

本节介绍一种 FFT 加速方法，用于计算瞬时压力张量的长程（傅里叶空间）贡献。尽管基于 FFT 的压力公式 [17, 16, 54], 已广为人知，ESP 表述在两个主要方面有所不同。首先，我们以第3节介绍的基于 PSWF 的分裂取代经典的高斯埃瓦尔德分解。其次，我们在均匀网格上使用 PSWF 作为电荷扩散（窗）核函数，取代当前 PME/PPPM 实现中使用的 B 样条窗函数。我们还总结了实现细节，并说明如何从全局傅里叶空间压力中提取局部（逐粒子或逐组）贡献。

4.1. 用于压力计算的基于长球波函数的埃瓦尔德求和法

我们引入一个窗函数 $W(\boldsymbol{r}$及其傅里叶变换 $\widehat{W}(\boldsymbol{k}$。从傅里叶空间压力项$\boldsymbol{P}_{\text{ins出发，}\mathcal{F}}$ 在式（3.24）中代入恒等式

$$1 \equiv \widehat{W}(\boldsymbol{k})^{-2}\,\widehat{W}(\boldsymbol{k})^2, \tag{4.1}$$

由此得到

$$\boldsymbol{P}_{\text{ins},\mathcal{F}} = \frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \widehat{W}(\boldsymbol{k})^{-2}\,\widehat{\boldsymbol{\mathcal{P}}}^{c}(\boldsymbol{k})\left|\sum_{j=1}^{N} q_j \widehat{W}(\boldsymbol{k}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|^2, \tag{4.2}$$

其中，逐模压力核函数 $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{P}}}^{c}(\boldsymbol{k})$ 定义为

$$\widehat{\boldsymbol{\mathcal{P}}}^{c}(\boldsymbol{k}) := \widehat{\mathcal{F}}^{c}(\boldsymbol{k})\left(I - \frac{2\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}}{|\boldsymbol{k}|^2}\right) + \frac{2\pi\lambda_0}{C_0}\frac{|\boldsymbol{k}|r_c}{c}\frac{\psi_0^{c\prime}(|\boldsymbol{k}|r_c/c)}{|\boldsymbol{k}|^4}\boldsymbol{k}\otimes\boldsymbol{k}. \tag{4.3}$$

这种因式分解表明，可采用粒子网格谱方法：将 $W(\boldsymbol{k})$ 纳入粒子到网格扩展步骤，而 $\widehat{W}(\boldsymbol{k})^{-2}$ 则作为对角（逐模）缩放因子。

长程压力计算包括四个步骤。

步骤 1（扩散）。定义网格电荷密度

$$\rho_{\text{grid}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N} q_j\, W(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)_*, \tag{4.4}$$

其中，$(\cdot)_*$ 表示对 W 进行周期化。若 W 的支撑范围在每个方向上均小于盒长的一半，则只有中心像有贡献。数量 ρ_{grid} 在均匀网格上计算。

步骤 2（三维快速傅里叶变换）。执行一次三维快速傅里叶变换，得到 $\widehat{\rho}_{\text{grid}}(\boldsymbol{k})$。

步骤 3（对角缩放）。对每个傅里叶模态，计算

$$\widehat{\boldsymbol{\Pi}}(\boldsymbol{k}) := \frac{1}{2\det(\boldsymbol{h})^2}\,\widehat{W}(\boldsymbol{k})^{-2}\,\widehat{\boldsymbol{\mathcal{P}}}^{c}(\boldsymbol{k})\,\left|\widehat{\rho}_{\text{grid}}(\boldsymbol{k})\right|^2. \tag{4.5}$$

步骤 4（傅里叶归集）。对各模态求和，得到长程压力贡献：

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\mathcal{F}} = \sum_{\boldsymbol{k}\neq\mathbf{0}} \widehat{\boldsymbol{\Pi}}(\boldsymbol{k}). \tag{4.6}$$

关键在于，这个四步流程只需要一次正向快速傅里叶变换。步骤3完成对角缩放后，通过傅里叶空间归约即可直接得到压力张量，无需进行逆快速傅里叶变换。如果 W 光滑且具有紧支撑，则该方法相对于网格分辨率呈谱收敛。整体流程总结于算法1中。在 ESP 中，我们选择基于PSWF的窗函数 W；其定义和实现细节分别见第4.2 节和第4.3节。

算法1 长程压力的四步 ESP 方法

1: (扩散) 使用（ ρ_{grid} 4.4）在均匀网格上计算。2: (三维快速傅里叶变换) 通过正向三维快速傅里叶变换计算 $\widehat{\rho}_{\mathrm{grid}}$（$\boldsymbol{k}$）。3: (对角缩放) 使用（ $\boldsymbol{\Pi}$4.5$\boldsymbol{k}$）逐模计算。4: (傅里叶归集) 使用（ $\boldsymbol{k}\neq\mathbf{0}$ 4.6）对进行归约。

*4.2. PSWF*窗函数

在粒子网格Ewald方法中，窗函数通过以下两方面控制精度和计算成本：(i) 扩散/插值所用的实空间支撑；(ii) 其傅里叶变换的衰减，而这决定了混叠误差。常见选择包括高斯窗 [40], B样条 [14], Kaiser–Bessel（KB）窗 [30], 以及“半圆指数”（ES）窗 [3]。在ESP中，我们采用PSWF作为窗函数。在带限约束下，PSWF在紧支撑函数中具有可证明的最优谱集中性质，因此在给定精度下可以缩小扩散支撑，从而减少粒子网格耦合和通信。

考虑原胞Ω上的均匀笛卡尔网格，每个方向有 M_d 个子区间 $d\in\{x,y,z\}$，网格间距为 $h_d = L_d/M_d$。我们使用可分离窗函数

$$W(\boldsymbol{r}) = W_{\mathrm{pswf}}(x)\, W_{\mathrm{pswf}}(y)\, W_{\mathrm{pswf}}(z), \tag{4.7}$$

其中一维核函数为

$$W_{\mathrm{pswf}}(x) := \begin{cases} \psi_0^c(x/\omega), & |x|\le\omega, \\ 0, & \text{otherwise}, \end{cases} \tag{4.8}$$

其中，$\omega = Ph/2$ 是各方向紧支撑的半宽，h 表示相应的网格间距，$P\in\mathbb{Z}^+$ 是每个粒子在每个维度上耦合的网格点数。W_{pswf} 的傅里叶变换具有闭式表达式，

$$\widehat{W}_{\mathrm{pswf}}(k) = \omega\,\lambda_0\,\psi_0^c(\omega k/c)\,, \tag{4.9}$$

且其带宽受限于 $k\in[-c/\omega, c/\omega]$。这里，$\lambda_0$ 是与 ψ_0^c 对应的特征值，该特征值属于式（A.1）中的积分算子。尽管 ψ_0^c 没有初等闭式表达式，但可以通过分段多项式近似高效计算，因此其计算成本与标准窗函数相当。

在适当的参数范围内，KB 窗和 ES 窗可以视为 PSWF 的渐近近似 [29, 3]。在目标精度固定时，与高斯窗和 B 样条窗相比，KB 窗和 ES 窗通常能以更小的支撑范围达到相同的误差 [55]。在精度相同的情况下，PSWF 窗通常还能进一步缩小支撑范围，从而减少扩散过程中每个粒子所涉及的网格点数量 [3]。这一优势源于 PSWF 在同时满足紧支撑和带限约束时具有最优的频率集中性质 [56], ，这有助于更好地控制混叠误差。窗函数的系统比较留待未来研究。

4.3. 实现细节

我们介绍 ESP 的实现策略，重点讨论扩散步骤以及基于 PSWF 的核函数的高效计算。为便于说明，我们先介绍一维情形，并将网格间距缩放为 1，使得 $W_{\mathrm{pswf}}(x)$ 的支撑范围为 $[-P/2, P/2]$。

对于一个 位于 x 的粒子，当 P 为奇数时，令 $\bar{x}$ 为最近的网格点；否则令其为中点位于 两个最近网格点之间。当 P 为偶数时，我们选择距离最近的 P 个网格点

$$x_p := \bar{x} + p, \qquad p \in \left\{ -\left\lfloor \frac{P}{2} \right\rfloor, -\left\lfloor \frac{P}{2} \right\rfloor + 1, \ldots, \left\lceil \frac{P}{2} \right\rceil - 1 \right\}. \tag{4.10}$$

分配给网格点 x_p 的权重为

$$W_p(x) := W_{\mathrm{pswf}}(x - x_p) = W_{\mathrm{pswf}}(x - (\bar{x} + p)), \tag{4.11}$$

它仅取决于分数偏移 $x - \bar{x} \in [-1/2, 1/2]$。

Give对于容差 ε，我们用分段多项式 $W_{\mathrm{poly}}(x)$ 近似 $W_{\mathrm{pswf}}(x)$（例如通过切比雪 夫或拉格朗日插值），并在其支撑集的 P 个单位长度子区间上进行近似，

$$x \in \left[-\frac{P}{2} + (n-1), -\frac{P}{2} + n \right], \qquad n = 1, \ldots, P, \tag{4.12}$$

使得

$$\| W_{\mathrm{poly}} - W_{\mathrm{pswf}} \|_{L^2} \le \varepsilon \tag{4.13}$$

在每个子区间上成立。实际应用中，我们会预先计算并存储每个子区间的多项式系数，并将其用于所有粒子。所得多项式可用霍纳法则高效求值。

PSWF 也会出现在傅里叶空间核中（例如，在 $\mathcal{F}^c(\boldsymbol{k})$及其导数中），因此，在为$\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\ \mathcal{F}}$组装对角缩放时，我们也采用相同的多项式近似策略。对于短程项$\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\ \mathcal{N}}$（式（3.18）在 r_c处截断），我们同样对$\mathcal{F}_{\mathcal{N}}(r)$进行近似，以避免重复计算特殊函数。

为进一步降低短程计算开销，我们将核函数预计算与制表法结合起来。具体而言，我们引入一个内截断半径 $r_{\mathrm{in}} < r_c$。对于 $0 < r \le r_{\mathrm{in}}$，我们使用泰勒展开近似 $\mathcal{F}_{\mathcal{N}}(r)$。对于 $r_{\mathrm{in}} < r \le r_c$，我们使用基于位掩码的表查找 [60]，并在表项之间进行三次样条插值。这样既能避免开销高昂的特殊函数计算，又能保持规定的精度。

最后，由于窗口函数具有可分离性，扩展到三维非常直接：在各个方向上分别应用一维权重，从而为每个粒子的扩散和插值生成一个 P^3 点模板。

4.4. 局部压力张量的计算

研究非均匀系统（如流体界面、膜、胶束和自组装结构）时，通常需要局部压力分布（按粒子或按组计算） [47, 58]。从傅里叶空间压力中提取局部贡献（例如（3.23））并非易事，因为傅里叶项是全局的，而非成对的。对于粒子网格埃瓦尔德法，参考文献 [54]已解决这一问题。这里，我们将介绍一种针对 ESP 的类似构造。

我们的推导从算法1第 2 步的末尾开始，此时已有 $\widehat{\rho}_{\mathrm{grid}}(\boldsymbol{k})$。定义逐模态场

$$\widehat{\boldsymbol{\Pi}}^{\mathrm{local}}(\boldsymbol{k}) := \widehat{\boldsymbol{\mathcal{P}}}^{c}(\boldsymbol{k})\, \widehat{W}(\boldsymbol{k})^{-2}\, \widehat{\rho}_{\mathrm{grid}}(\boldsymbol{k}), \tag{4.14}$$

其中， W 取为实偶函数，因此 $W(\boldsymbol{k}) \in \mathbb{R}$。随后，我们进行一次三维逆快速傅里叶变换，根据 $\widehat{\boldsymbol{\Pi}}_{\text{局部}}(\boldsymbol{k})$，得到实空间网格点上的 $\boldsymbol{\Pi}^{\mathrm{local}}(\boldsymbol{r})$。

利用（4.14）和帕塞瓦尔定理（附录 A.3），与粒子 i相关的长程压力贡献可写为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}^{i}_{\mathrm{ins},\mathcal{F}} &= \frac{q_i}{2\det(\boldsymbol{h})^2}\sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \widehat{W}(\boldsymbol{k})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\, \widehat{\boldsymbol{\Pi}}^{\mathrm{local}}(\boldsymbol{k}) \\ &= \frac{q_i}{2}\int_{\Omega} \boldsymbol{\Pi}^{\mathrm{local}}(\boldsymbol{r})\, W_*(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r},\end{aligned} \tag{4.15}$$

其中， W_* 表示周期化窗函数。使用梯形法则对积分进行离散化，并在粒子位置处计算，可得到标准的收集步骤。由于 W 光滑且具有紧支撑，该过程会随着网格细化而呈谱收敛。

与第4.1节中的四步全局计算相比，计算局部贡献需要增加两项操作：一次逆快速傅里叶变换和一次收集。实际上，这部分开销并不大，因为局部压力分布通常只针对部分构型进行累积（例如，在采样或系综平均期间）。此外，当扩散和收集使用相同的窗函数时，可以缓存并重用模板索引和窗函数值，从而进一步降低成本。

4.5. 复杂度分析

我们总结 ESP 压力计算的计算复杂度，该计算包括短程（实空间）贡献和长程（傅里叶空间）贡献。**短程开销**。短程压力 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\ \mathcal{N}}$ 通过使用单元列表（Verlet 列表）方法，在截断半径 r_c 处进行直接截断来计算 [59]。其计算成本按以下方式增长

$$O(n_s N),$$

其中

$$n_s = \frac{4\pi}{3} r_c^3 \rho_r$$

是在数密度为 ρ_r 时，距离 r_c 以内的平均粒子数。
长程计算开销。令 $I_{\mathcal{F}}$ 表示长程计算中使用的倒易空间模态数。在 ESP 中，倒易空间核的有效支撑范围为 $|\boldsymbol{k}| \le K_{\max}$，其中 $K_{\max} = c/r_c$ （参见（3.23）以及 ψ_0^c 和 $\psi_0^{c\prime}$ 在 $[-1,1]$上的紧支撑）。由于倒易空间求和是在 FFT 网格上计算的，所表示的波矢集合自然受到一个矩形（盒状）截断的限制，该截断沿倒易晶格方向对齐，而非采用球形截断。从几何上看，纳入的模态数因此可估算为

$$I_{\mathcal{F}} \;\approx\; \frac{\mathrm{vol}\big(\{\boldsymbol{k}:\ |k_i|\le K_{i,\max},\ i=1,2,3\}\big)}{\mathrm{vol}(\mathcal{B}^*)} \;=\; \frac{8\,K_{1,\max}K_{2,\max}K_{3,\max}}{|\det[\boldsymbol{b}_1\,\boldsymbol{b}_2\,\boldsymbol{b}_3]|}, \tag{4.16}$$

其中 $\mathcal{B}^*$ 是由 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ 张成的倒易晶格原胞（定义见（3.8））。利用恒等式

$$|\det[\boldsymbol{b}_1\,\boldsymbol{b}_2\,\boldsymbol{b}_3]| = \frac{(2\pi)^3}{\det(\boldsymbol{h})} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

我们得到显式的几何估算

$$I_{\mathcal{F}} \;\approx\; \frac{V}{(2\pi)^3}\,8\,K_{1,\max}K_{2,\max}K_{3,\max} \;=\; \frac{V}{\pi^3}\,K_{1,\max}K_{2,\max}K_{3,\max}. \tag{4.17}$$

在常见的各向同性情形下 $K_{1,\ \max} = K_{2,\ \max} = K_{3,\ \max} = K_{\max}$ （例如，各个方向使用相同的截断参数时），这可简化为

$$I_{\mathcal{F}} \;\approx\; \frac{V}{\pi^3}\,K_{\max}^3 \;=\; \frac{N}{\pi^3\rho_r}\left(\frac{c}{r_c}\right)^3. \tag{4.18}$$

等价地，用 $n_s = \frac{4\pi}{3} r_c^3 \rho_r$ 表示,—

$$I_{\mathcal{F}} \approx \frac{4}{3\pi^2} \frac{c^3}{n_s} N. \tag{4.19}$$

实际应用中，FFT 网格对应于倒易空间中的矩形指标集；因此，可以将 (4.17)–(4.19) 视为几何基准，而实际常数则会随所选网格形状和任何额外过采样而略有变化。

利用 (3.7)，可得

$$I_{\mathcal{F}} = O\big(\log^3(\varepsilon^{-1})\, r_c^{-3} \rho_r^{-1}\, N\big) = O\big(\log^3(\varepsilon^{-1})\, n_s^{-1}\, N\big)\,.$$

在算法 1 中，扩散会将每个粒子与 P^3 个网格点相连，因此其计算成本为 $O(P^3 N)$。对角缩放和傅里叶空间归约的计算成本为 $O(I_{\mathcal{F}})$，而正向三维快速傅里叶变换的计算成本为$O(I_{\mathcal{F}} \log\, I_{\mathcal{F}})$。

总复杂度。 综合这些计算成本，ESP 的每步复杂度为

$$C_{\mathrm{ESP}} = O\big(n_s N + P^3 N + I_{\mathcal{F}} \log I_{\mathcal{F}}\big) = O\big(n_s N + P^3 N + \log^3(\varepsilon^{-1})\, n_s^{-1} N\, \log N\big)\,. \tag{4.20}$$

实际应用中，可以选择保持 $r_c = O(1)$（此时 ρ_r 固定，因此 $n_s = O(1)$），这样根据精度目标固定 P即可恢复常见的 $O(N \log\, N)$ 缩放关系；也可以在给定容差 ε的情况下调整 r_c，使实空间和倒易空间的计算成本达到平衡。具体而言，由于实空间计算的规模为 $n_s N$，而倒易空间计算则通过所需的傅里叶分辨率产生形如 $\log^3(\varepsilon^{-1})\, n_s^{-1} N$ 的项，因此选择

$$n_s = O\Big(\log^{3/2}(\varepsilon^{-1})\Big) \tag{4.21}$$

平衡这些贡献后，得到总体 $O(N \log\, N)$ 复杂度，其主导系数按 $\log^{3/2}(\varepsilon^{-1})$ 缩放。不过，最优平衡取决于具体实现，因为它还反映了直接短程计算与快速傅里叶变换/铅笔分解通信中的相对常数。

对于第 4.4 节中的局部压力计算流程，我们增加一次逆快速傅里叶变换和一个收集步骤，其计算开销分别为 $O(I_{\mathcal{F}} \log\, I_{\mathcal{F}})$ 和 $O(P^3 N)$。因此，总体复杂度仍为 $O(N \log\, N)$。

5. 数值结果

本节介绍数值测试，以评估基于 ESP 的 NPT系综分子动力学的精度和效率。测试系统包括 SPC/E 体相水、LiTFSI 离子液体，以及一种牛细胞色素 bc_1 跨膜复合物。我们的实现基于开源软件包 LAMMPS（2024 年 11 月 19 日版）和 GROMACS（2025.1 版）。所有计算均在 Flatiron 研究所由科学计算核心支持的“Rusty”集群上完成。每个节点配备两颗 AMD EPYC 9474F 48 核中央处理器和 1.5 TB 内存。实现代码可免费获取（参见参考文献 [34, 42]），配套脚本可复现所有数值结果；计时测量结果预计会因机器和系统而异。

5.1. 体相 *SPC/E* 水的参数选择与精度

我们首先使用 LAMMPS 评估 ESP 在 SPC/E 水 NPT 模拟中的精度 [6] 。该系统包含 21,624 个原子，置于边长为 3 nm 的立方盒中。每次运行均先进行 200 ps 的 NPT 平衡，采用各向异性压力耦合，温度为 300 K，参考压力为 10^{-3} kbar，时间步长为 $\Delta t = 2$ fs。温度和压力使用 Martyna–Tobias–Klein（MTK）算法 [44] 控制，弛豫时间为 0.1 ps。

随后进行 200 ps 的生产阶段，每 2 ps 保存一次构型（共 100 个快照）以供分析。压力张量误差通过这些已保存构型上的相对 L^2 范数计算。所有方法均采用 $r_c = 0.9$ nm 的实空间截断半径。

我们通过对角分量和非对角分量的相对 L^2 范数来量化压力张量的误差。定义

$$e_{\alpha\beta} := (\boldsymbol{P}_{\text{ins}}^{\text{ref}})_{\alpha\beta} - (\boldsymbol{P}_{\text{ins}}^{\text{esp}})_{\alpha\beta}.$$

Then

$$\mathcal{E}_{\text{diag}} := \frac{\left(\sum_{\alpha=1}^{3} e_{\alpha\alpha}^2\right)^{1/2}}{\left(\sum_{\alpha=1}^{3} (\boldsymbol{P}_{\text{ins}}^{\text{ref}})_{\alpha\alpha}^2\right)^{1/2}}, \qquad \mathcal{E}_{\text{off-diag}} := \frac{\left(\sum_{1\le\alpha<\beta\le3} e_{\alpha\beta}^2\right)^{1/2}}{\left(\sum_{1\le\alpha<\beta\le3} (\boldsymbol{P}_{\text{ins}}^{\text{ref}})_{\alpha\beta}^2\right)^{1/2}}. \tag{5.1}$$

我们使用 PPPM $\boldsymbol{P}_{\text{ins}}^{\text{ref}}$ 在容差为 [24] 的条件下计算参考压力张量 10^{-12} .

对于目标容差 Δ，我们选择 PSWF 分裂和扩散参数 c_{split} 和c_{spread} ，使得

$$\psi_0^{c_{\text{split}}}(1) = \psi_0^{c_{\text{spread}}}(1) = \Delta.$$

在高精度区间（ Δ较小）内，这意味着缩放关系为 $c \approx \log(1/\Delta)$。我们使用 18 阶多项式插值近似$\psi_0^{c_{\text{split}}}$ 和 $\psi_0^{c_{\text{spread}}}$ ；插值误差足够小，不会影响报告的精度。所有维度均采用相同的扩散阶数 P。尽管盒子尺寸在整个轨迹中略有波动，这些参数仍然适用，并在整个模拟过程中保持固定。

图1 和 2分别绘制了 $\mathcal{E}_{\text{diag}}$ 和 $\mathcal{E}_{\text{off-diag}}$随每维网格尺寸 I_d （因此网格点总数为 $I_{\mathcal{F}} = I_d^3$）的变化。结果展示了若干展布阶数 P和两个目标容差 $\Delta = 10^{-4}$ 和 10^{-6}下的情况。随着网格加密，结果呈现出谱收敛。结果还表明，对于目标容差 $\Delta = 10^{-D}$，通常需要 $P \ge D + 1$ 以避免过度的傅里叶过采样：当 $P \le D$时，要达到目标精度需要大幅增加傅里叶模态的数量；当 $P = D + 1$时，只需进行轻微过采样；而当 $P > D + 1$时，通常无需过采样。因此，良好的性能需要在 P与傅里叶网格尺寸之间取得平衡。不同于 LAMMPS 中的标准 PPPM 实现（该实现仅支持 $P \le 7$），ESP 支持任意 P，原则上可以达到任意高的精度。

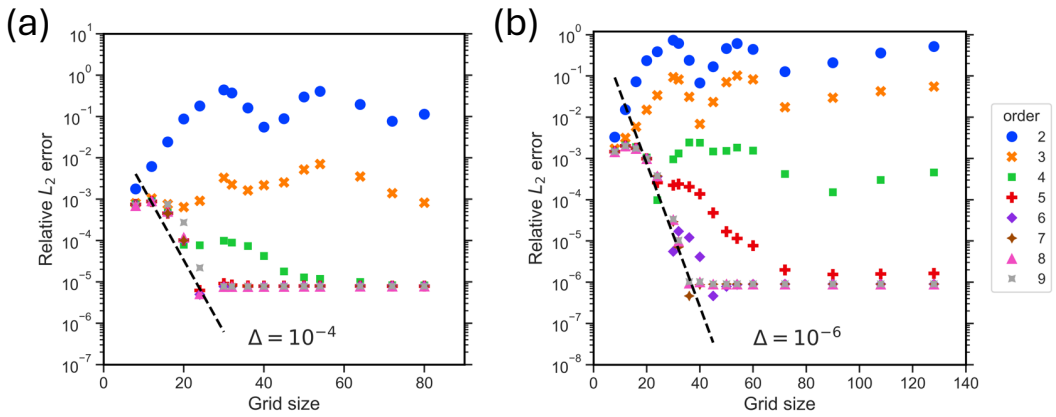


图 1：在 100 个平衡构型上计算的 $\boldsymbol{P}_{\text{ins}}$对角分量的相对 L_2 误差，随每维网格尺寸 I_d （网格点总数 $I_{\mathcal{F}} = I_d^3$）的变化。误差容限为**(a)** $\Delta = 10^{-4}$ 和**(b)** $\Delta = 10^{-6}$。图中展示了多个扩散阶数 P的结果。虚线表示拟合收敛率 $O(e^{-I_d/2.5})$。

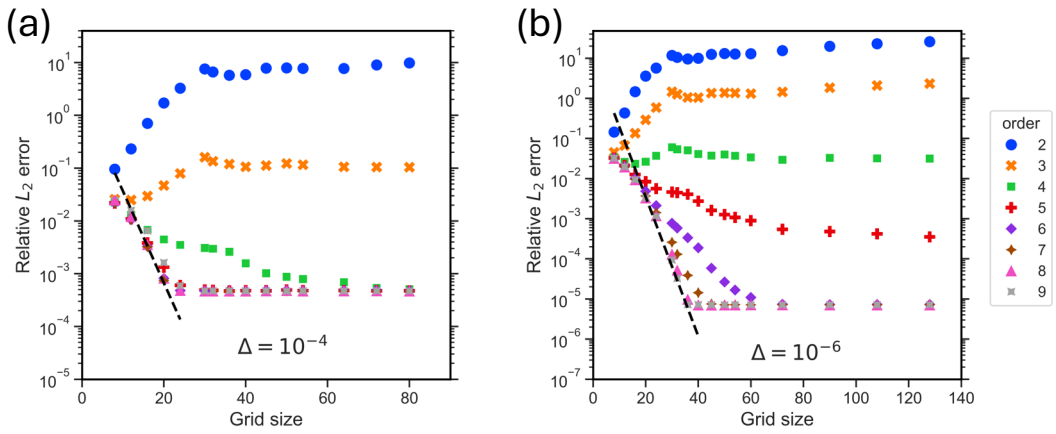


图2：在100个平衡构型上计算得到的 $\boldsymbol{P}_{\text{ins}}$非对角分量的相对 L_2 误差，其为每维网格尺寸 I_d的函数。误差容差分别为（**a**） $\Delta = 10^{-4}$ 和（**b**） $\Delta = 10^{-6}$。结果展示了多个扩散阶数 P下的情况。虚线表示拟合收敛率， $O\left(e^{-I_d/2.5}\right)$ 。

为进一步评估展布阶数对精度的影响，我们针对不同的 P 和目标容差 $\Delta \in [10^{-3}, 10^{-6}]$，在固定傅里叶网格为$I_{\mathcal{F}} = 80^3$的条件下，评估压力张量误差。在这一选择下，傅里叶截断误差可以忽略，观测到的误差主要由展布引起。图 3（a）–（b）显示了 $\mathcal{E}_{\text{diag}}$ 和 $\mathcal{E}_{\text{off-diag}}$ 随 P的变化。误差迅速衰减，并且可以很好地用 $O\left(\text{erfc}(C_1\sqrt{P})\right)$ 进行拟合；对于对角分量和非对角分量，拟合常数均为 $C_1 = 2.05$ 。与高斯窗所报告的衰减速率 [21], 相比，这对应于在 P中约快 $1.7\times$ 倍的衰减。这些结果表明，对于大多数分子动力学应用而言，较小的 P 就已足够，因为目标容差通常不会严于 10^{-5}。

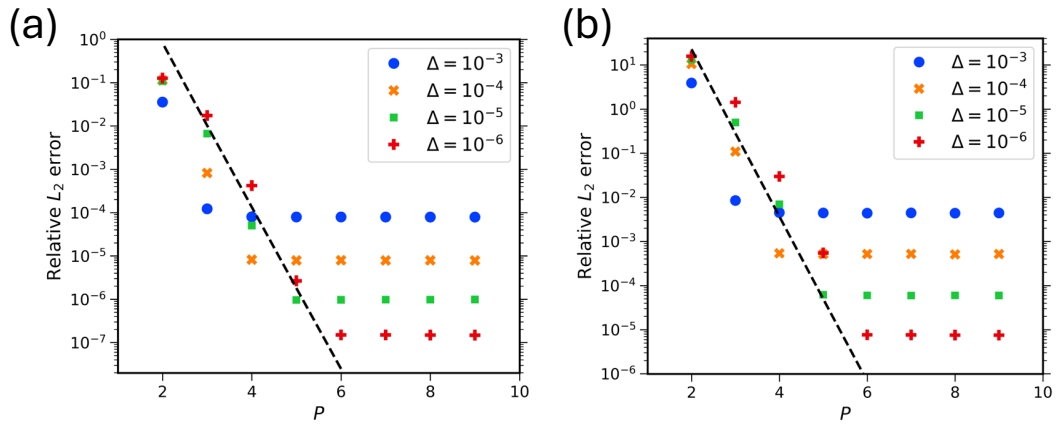


图3：在100个平衡构型上计算得到的 $\boldsymbol{P}_{\text{ins}}$对（**a**）角分量和（**b**）非对角分量的相对 L_2 误差，其为扩散阶数 P的函数。结果展示了不同容差 Δ下的情况。虚线表示拟合收敛率， $O(\text{erfc}(2.05\sqrt{P}))$。

在之前的测试中，我们将分裂容差和扩散容差设为相等。为评估这一选择，我们研究压力张量误差如何依赖于 c_{split} 和 c_{spread}。图 4（a）–（b）分别展示了对角分量和非对角分量相对 L_2 误差的热图。 x轴为分裂容差 Δ_{split}， y轴为扩散容差

Δ_{spread}，其中 c_{split} 和 c_{spread} 的选取满足 $\psi_0^{c_{\text{split}}}(1) = \Delta_{\text{split}}$ 和 $\psi_0^{c_{\text{spread}}}(1) = \Delta_{\text{spread}}$。在这些测试中，我们固定 $P = 7$ 和 $I_{\mathcal{F}} = 80^3$，以隔离（c_{split}，c_{spread}）对精度的影响。为了构建热图，我们首先在 20×20 网格上评估误差，对两个容差分别从 10^{-2} 到 10^{-6}按对数均匀间隔取值进行采样。随后，我们在（$\log \Delta_{\text{split}}$，$\log \Delta_{\text{spread}}$）平面中应用双线性插值，以获得用于可视化的平滑 40×40 网格。对于每个 Δ_{split}，我们将 Δ_{spread} 的“最优”选择定义为：在该 Δ_{split} 处，其误差不超过所达到的最小误差加上 $1.01\times$ 的最大值（其中包含1%的缓冲，以降低对舍入的敏感性）。所得最优组合聚集在对角线附近，这支持在很大范围的目标精度内，将 $c_{\text{split}} = c_{\text{spread}}$ 作为一种简单且近似最优的选择。基于这些结果，我们在后续所有模拟中设定 $c_{\text{split}} = c_{\text{spread}}$，不再对此选择作进一步说明。

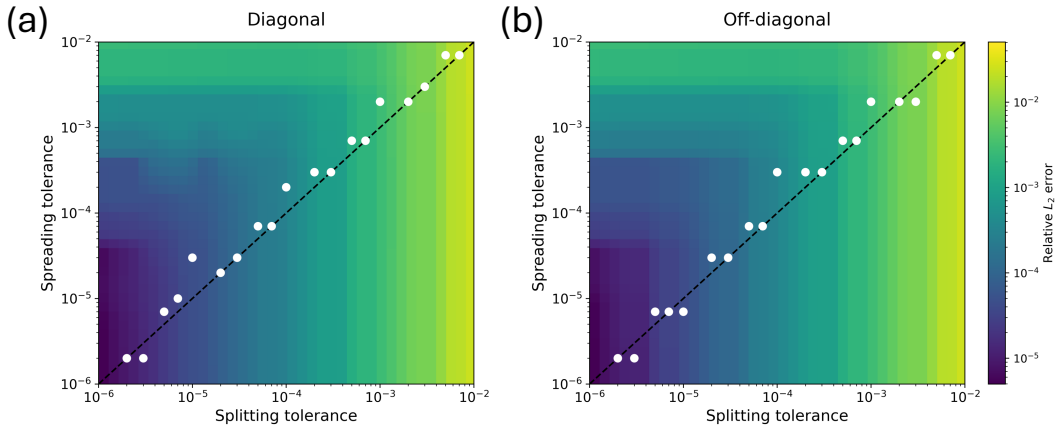


图4：压力张量（**a**）对角分量和（**b**）非对角分量相对误差的热图。 x轴和 y轴分别表示分裂容差 Δ_{split} 和扩散容差 Δ_{spread}。白色圆圈标示“最优”参数对，其定义为：在误差不超过该 Δ_{split}下达到的最小误差 $1.01\times$ 的条件下，所能达到的最大 Δ_{spread}。

接下来，我们绘制压力张量对角分量和非对角分量的相对 L_2 误差随网格体积倒数 $1/(h_x h_y h_z)$ 的变化曲线，对 ESP 和 PPPM 进行比较；网格体积倒数与傅里叶模态数成正比。对于 PPPM，我们采用 LAMMPS 原生实现及其推荐设置：展布阶数为 $P = 5$；h_x、h_y和 h_z则根据目标容差和相应的误差界估计值 [15]自动选取。对于 ESP，我们设定 $\Delta = \Delta_{\text{split}} = \Delta_{\text{spread}}$ 并调整 Δ，以匹配目标误差水平。我们选择 $P = \lceil -\log_{10}(\Delta) \rceil + 1$，与图1–2中的趋势一致。例如，要达到 10^{-3}、10^{-4}和 10^{-5}的相对 L_2 误差，对于对角分量，我们分别使用 $\Delta = 2 \times 10^{-2}$、$10^{-3}$和 2×10^{-4}；对于非对角分量，则分别使用 $\Delta = 2 \times 10^{-4}$、$2 \times 10^{-5}$和 2×10^{-6}。图5显示，与 PPPM 相比，ESP 在网格体积倒数 $1/(h_x h_y h_z)$ 显著更小的情况下即可达到相同误差，这表明 ESP 可使用粗得多的网格。目标误差越小，网格点减少量越大：在相对 L_2 误差范围 10^{-3} 至 10^{-6}内，对角分量的网格点减少量为 3.5–35.2×，非对角分量为 15.7–322.1×。由于P 会随 Δ 减小而增大，压力计算的运行时间加速比可能低于仅从网格点减少量推测的水平。不过，FFT全对全通信的规模与傅里叶模态数成正比，因此预计 ESP 能显著降低大规模 NPT 模拟中的通信成本；我们将在下一节对此进行验证。

5.2. 性能与强扩展基准测试

我们评估了 ESP 在 SPC/E 体相水的 NPT 模拟中的中央处理器性能 [6]。首先，我们将其与 GROMACS 中的粒子网格埃瓦尔德法实现进行比较，并采用其推荐设置

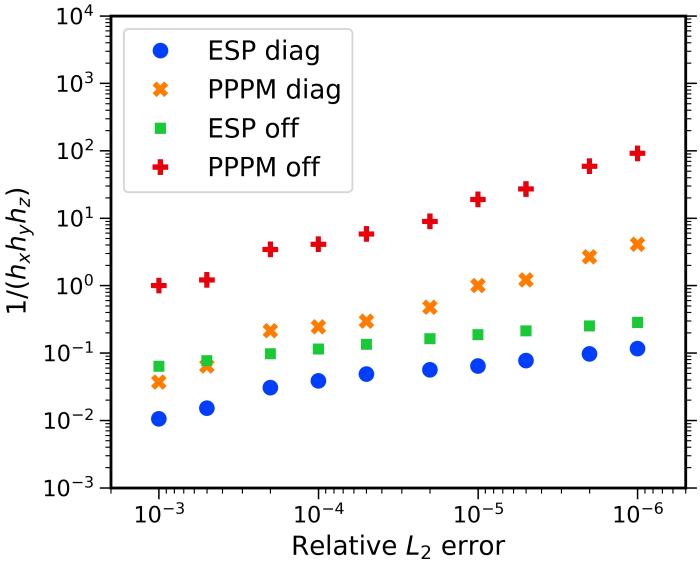


图5：瞬时压力张量的相对 L_2 误差与达到指定误差水平所需的最小网格体积倒数 $1/(h_x h_y h_z)$之间的关系。对于 ESP，圆圈和方块分别表示对角分量和非对角分量的误差。对于 PPPM，叉号和加号分别表示相应的对角分量和非对角分量误差。

（展布阶数 $P = 5$、截断半径 $r_c = 0.9$ nm 和傅里叶间距 0.12 nm）。在这些设置下，测得的相对误差为：力的误差为 4×10^{-4}，压力张量分量的对角项和非对角项误差分别为 2×10^{-5} 和 2×10^{-3}。对于 ESP，我们选择 $\Delta = 4 \times 10^{-4}$、 $P = 5$、 $r_c = 0.9$ nm 和傅里叶间距 0.26 nm，使力和压力张量的精度均达到相同水平。所有计时数据均为 1,000 步的平均值。

图6(a) 显示了粒子数从 $N = 17$、496 增至 24、000、000 时，在 96 个中央处理器核心上进行库仑计算的每步墙钟时间。由于 NPT 更新需要计算力和瞬时压力张量，我们将二者一并计算（见附录 C），并报告合并计算成本。ESP 的短程、长程和总计算成本都随 N近似线性增长。这一表现符合当前计算区间的预期：尽管谱求解器的复杂度为 $O(N \log N)$，但在这些分辨率下，快速傅里叶变换的成本并非主要部分，因为电荷扩展和短程相互作用占据了大部分运行时间，且按 $O(N)$ 的规律增长。图6(b) 比较了 ESP 和 PME 在一个含有 $N = 24$、、 个粒子的系统上的总库仑计算时间强扩展性能。随着核心数增加，ESP 的性能优势逐渐超过 PME，且在大规模计算时差距更加明显。在 3,072 个核心上，ESP 比 PME 快约 $3\times$ 。总之，这些结果表明，ESP 在大规模 NPT 模拟中具有出色的并行可扩展性。

接下来，我们考虑更高精度的设置，并与 LAMMPS 中的 PPPM 实现进行比较。对于 ESP，我们使用 $\Delta = 2 \times 10^{-5}$, $P = 6$, $r_c = 0.9$ nm，傅里叶间距为 0.20 nm。测得的相对误差约为：力的误差为 2×10^{-5}，压力分量中对角分量的误差为 1×10^{-6}，非对角分量的误差为 1×10^{-4}。对于 PPPM，我们采用 LAMMPS 默认的展布阶数 $P = 5$, $r_c = 0.9$ nm，并将傅里叶间距设为 0.067 nm，以使力和压力张量达到相同的精度。在这些设置下，ESP 将傅里叶模态总数减少了约 $27\times$。计时结果取 1,000 个时间步的平均值。

图 7(a)–(b) 分别展示了库仑计算时间随粒子数的变化（在 96 个核心上，粒子数从 $N = 2$，703 增至 37，366，000）以及系统含有 $N = 11$，071，488 个粒子时的强扩展性比较。我们再次观察到，计算时间随 N近似线性增长。在强扩展测试中，ESP 的速度约为 PPPM 的 5–8$\times$ 倍，且加速比高于精度较低的情况。尽管日常分子动力学可能不需要这种精度，但在以下场景中，这种精度可能很有价值：

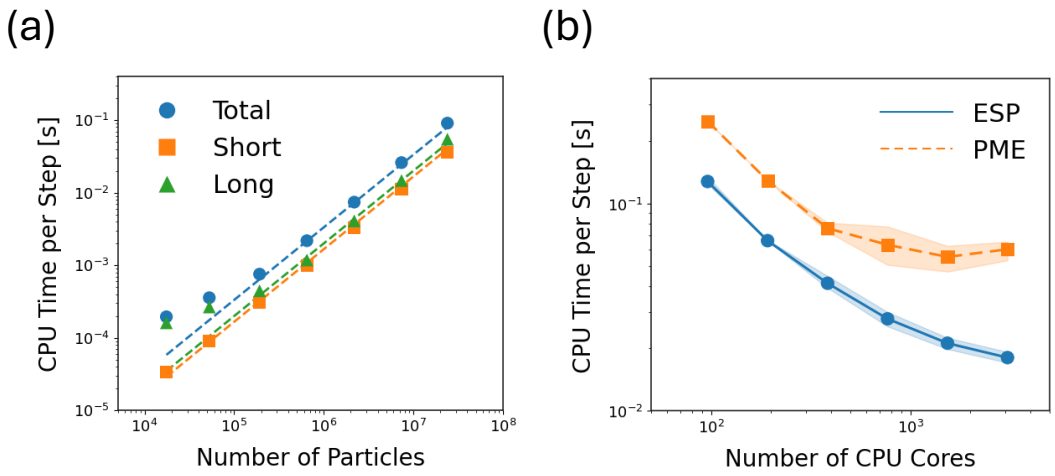


图 6：库仑计算（力和压力张量）每步的墙钟时间与（**a**）粒子数及（**b**）CPU 核心数的关系。在（**a**）中，我们报告了 ESP 使用 $\Delta = 4 \times 10^{-4}$ 时的短程、长程及总开销，CPU 核心数固定为 96；虚线表示线性拟合。在（**b**）中，粒子数固定为 24，000，000，并比较 ESP 与 PME（GROMACS）的总运行时间。阴影区域表示根据五次重复运行估算的置信区间。

对压力敏感的场景，例如高压流体、相平衡与相变，以及纳米孔附近的局部应力分析。

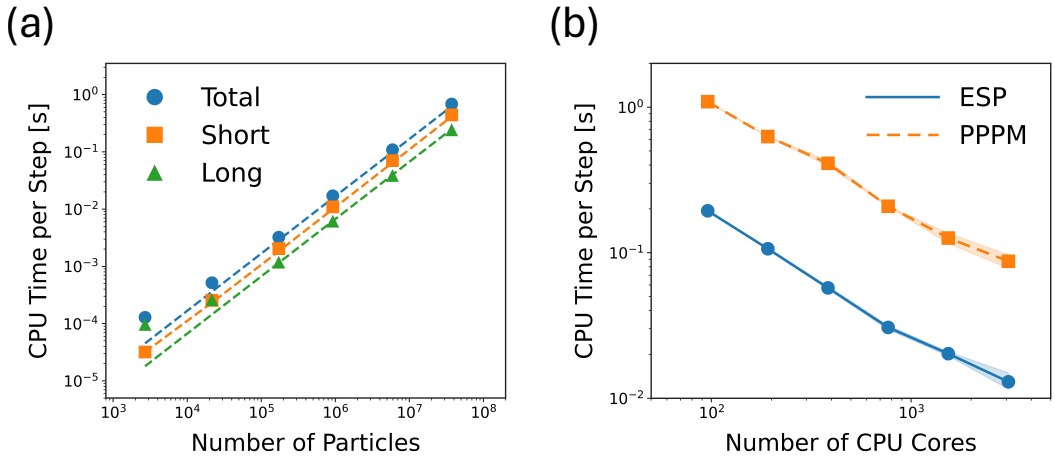


图 7：SPC/E 体相水 NPT 模拟的高精度 CPU 性能测试（ESP 与 PPPM）。库仑计算（力和压力张量）每步的墙钟时间与（**a**）粒子数及（**b**）CPU 核心数的关系。在（**a**）中，我们报告了 ESP 使用 $\Delta = 2 \times 10^{-5}$ 时的短程、长程及总开销，CPU 核心数固定为 96；虚线表示线性拟合。在（**b**）中，粒子数固定为 11，071，488，并比较 ESP 与 PPPM（LAMMPS）的总运行时间。阴影区域表示根据五次重复运行估算的置信区间。

5.3. 双（三氟甲磺酰）亚胺锂离子液体的长时间模拟

我们在超高浓度 5 mol/L 的浓缩 LiTFSI 水系电解质上对 ESP 进行基准测试。该体系包含 126，424 个原子，其中包括 2，560 个 Li^+、2，560 个 $TFSI^-$ 和 28，488 个 H_2O 分子。模拟在边长为 11.46 nm 的立方盒中进行，采用

各向同性压力耦合。在该浓度下，电解质在微观尺度上是不均匀的，并在 1–2 nm 的长度尺度上形成富水域和富阴离子域；两种网络均贯穿整个模拟晶胞。图 8（a）展示了说明这种纳米尺度非均匀性的 MD 快照。我们使用 ESP 的 LAMMPS 实现，并与原生 PPPM 方法进行比较 [24]。我们使用 OPLS-AA 参数描述 LiTFSI 中的 Li^+，使用 TIP3P 描述水 [53], ，并使用分子力场描述 $TFSI^-$ [11]。我们先在 298 K 和 1 bar 下，使用 NPT 系综平衡该体系 200 ns；随后使用 Martyna–Tobias–Klein（MTK）压强耦合器，在 NPT 系综下分别采用 ESP 或 PPPM 进行额外 200 ns 的生产阶段模拟 [44] 。

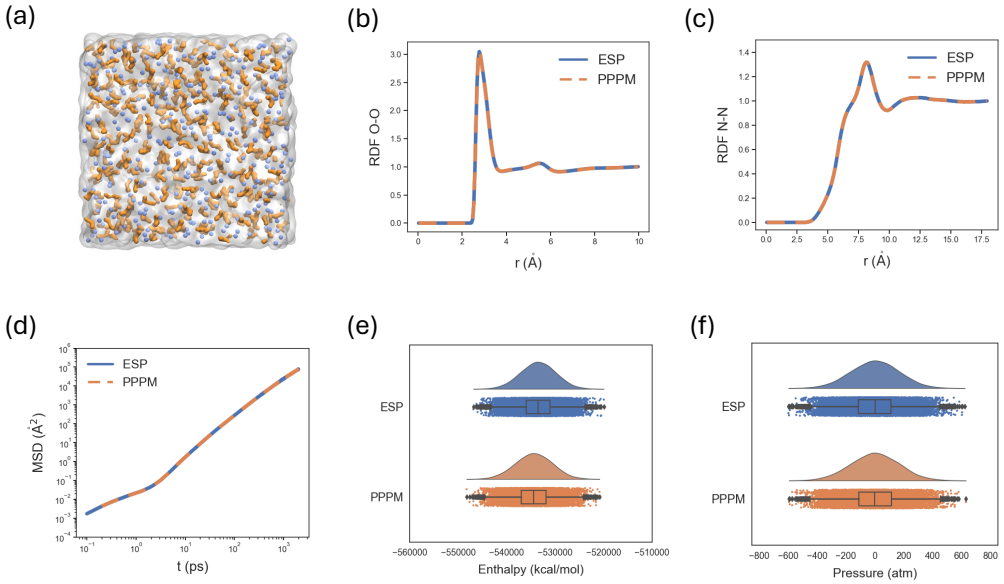


图 8：对比 PPPM 和 ESP 在浓缩 LiTFSI 水系电解质（126，424 个原子）中的表现。两种方法的目标相对误差容限均为 10^{-4}。（**a**）系统快照：阴离子（黄色）、阳离子（蓝色）和水（白色；使用 QuickSurf 渲染）。（**b、c**）分别为阴离子之间氮–氮（N–N）对以及水分子之间氧–氧（O–O）对的径向分布函数（RDF）。（**d**）氮原子的均方位移。（**e、f**）总焓和压力的雨云图，展示概率密度以及箱线图和各个样本。PPPM 和 ESP 得到的分布在统计上具有一致性。

在所有模拟中，短程库仑相互作用和 Lennard–Jones相互作用的截断半径设为 $r_c = 0.9$ nm，展布阶数设为 $P = 5$ （LAMMPS 默认值）。对于 ESP，分裂和展布均设为 $\Delta = 2 \times 10^{-4}$，网格间距为 0。24 nm。对于 PPPM，将网格间距细化至 0。11 nm，以获得相当的相对误差。为评估精度，我们计算了 N–N 和 O–O 对的径向分布函数（RDF）以及氮原子的均方位移（MSD）。RDF 描述液体结构，而 MSD 则反映不同时间尺度范围内的平移运动。图8（b）–（d）中的一致性表明，ESP 在使用约 1/12那么多傅里叶模态的同时，能够再现结构和动力学性质。

我们进一步通过比较焓和压力的平均值及其涨落来评估统计一致性。时间平均分布如图8(e)–(f) 所示，两种方法在采样不确定性范围内得到的统计结果无法区分。在 384 个 CPU 核心上，ESP 的速度为 124.58 ns/天，相比之下，PPPM 为 43.05 ns/天，对应的加速比为 $\approx 2.9\times$。因此，ESP 能以显著更低的计算成本对同一 NPT 系综进行采样。

5.4. 跨膜牛源 bc_1 复合物的长时间模拟

为在复杂的生物物理环境中测试 ESP，我们模拟了牛心脏线粒体细胞色素 bc_1 复合体，这是一种大型跨膜蛋白系统（图 9a）。细胞色素

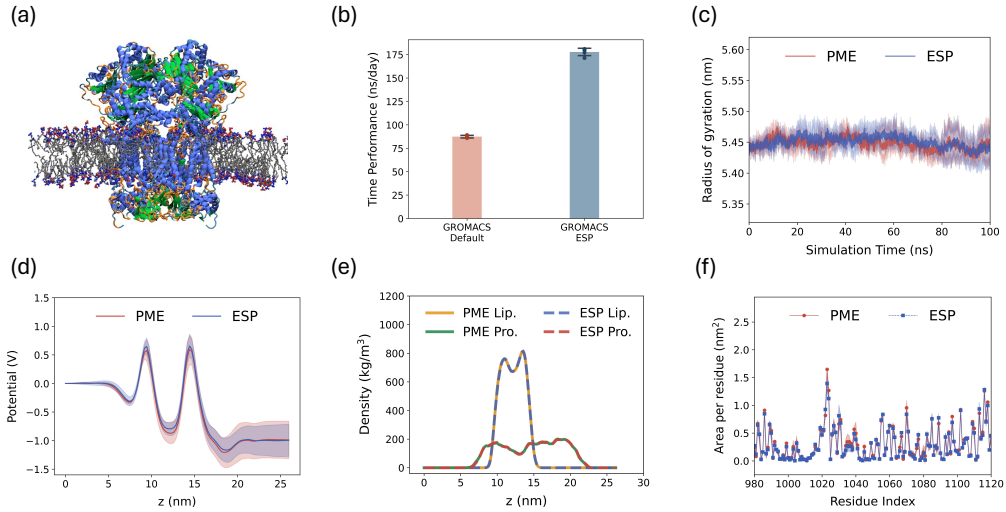


图 9：跨膜牛细胞色素 bc_1 复合物（809,997 个原子）的 NPT 模拟比较。结果来自在 GROMACS 中使用粒子网格埃瓦尔德法和 ESP 进行的 100 ns 生产运行（平衡后）。**(a)** 系统快照。根据化合价的正负，分别将下方和上方脂质表面的原子显示为深蓝色和红色球体。疏水性脂质尾部显示为灰色（为清晰起见，仅部分显示）。蛋白质按二级结构着色：α-螺旋（蓝色）、β-折叠（绿色）、转角（黄色）和无规卷曲（青色）。**(b)** 各方法的性能比较，包括 GROMACS 默认设置和调优设置，以及 ESP。**(c)** 蛋白质回转半径随时间的变化；阴影带表示根据五次独立运行估算的置信区间。**(d)** 沿 z 轴的静电势分布。**(e)** 沿 z 轴的脂质和蛋白质密度分布。**(f)** 980–1120 号残基（跨膜区）的每残基溶剂可及表面积（SASA）。

bc_1 复合体是电子传递链的关键组成部分，对 ATP合成至关重要，也是抗生素的药物靶点 [61]。每个单体包含 11 个亚基，在牛线粒体中，该复合体形成同源二聚体。我们对蛋白质和脂质使用 GROMOS 53A6力场 [49]，并使用 SPC水模型 [4]。初始构型取自 Mem-ProtMD 数据库 [45]，使用 PDB条目1sqq。该系统包含 809,997 个原子，包括跨膜 bc_1 蛋白质、1,050 个 DPPC脂质、237,771 个水分子、833 个 Na^+、832 个 Cl^-。能量最小化后，我们在 NPT系综中以 323 K 和 1 bar 的条件，使用 Nos´e–Hoover 链式恒温器 [43]和随机晶胞重标度压强控制器 [7]进行半各向同性压强耦合平衡，持续 200 ns。随后，我们使用 $\Delta t = 2$ fs 的时间步长，在 960 个 CPU 核心上进行 100 ns 的生产运行。矩形周期性模拟盒的尺寸为 $18.19 \times 19.59 \times 26.22$ nm，沿 x、y和 z 方向。

我们将 ESP 与 GROMACS原生PME方法进行比较 [14]。对于这两种求解器，我们均按照推荐的力场设置，将短程库仑相互作用和 Lennard–Jones相互作用的截断距离设为 $r_c = 0.9$ nm。对于粒子网格埃瓦尔德法，我们采用 GROMACS手册推荐的默认参数：展布阶数 $P = 5$，傅里叶间距为 0。12 nm，对应的实际相对力误差约为 4×10^{-4}。对于 ESP，我们设定 $\Delta = 4 \times 10^{-4}$，$P = 5$，傅里叶间距为 0。26 nm，以匹配相同的误差水平。在这些设置下，ESP 的速度约为 180 ns//天，相当于默认 PME 配置的 $\sim 2\times$ 加速比（图9b）。

对于跨膜蛋白而言，精确的压力控制对于维持稳定的二级结构和脂质双层至关重要。为评估精度，我们计算了蛋白质回转半径、非溶剂组分沿 z轴的静电势分布、脂质和蛋白质沿 z轴的密度分布，以及残基 980–1120 的溶剂可及表面积（SASA）（图9c–f）。在这些指标上，ESP 的结果与 GROMACS 原生结果一致，同时所用的傅里叶空间网格点不到默认 PME 设置所需数量的十分之一。

6. 结论

在本研究中，我们为周期性边界条件下的带电体系开发了兼容 NPT 的长球体埃瓦尔德求和（ESP）公式。在此前 ESP 框架的基础上，该框架可实现谱精度的能量与力计算；本研究进一步推导了适用于各向同性、半各向同性、各向异性和完全柔性晶胞的一致压力张量公式，并明确处理了自能和零频贡献。一项关键的计算成果是，长程压力可通过一次正向快速傅里叶变换后进行对角缩放来计算，而力的计算则需要正向和逆变换。

与目前基于高斯分裂和 B 样条扩展的网格埃瓦尔德方法相比，ESP 在分裂和扩散中均采用长旋转椭球波函数（PSWF）。在给定精度下，这一选择可获得更紧凑的倒易空间表示，同时减少算术运算量和全对全通信。在体相水基准测试中，ESP 展现出谱收敛性和强扩展性，且问题规模增长时性能接近线性增长。对浓 LiTFSI 电解质和跨膜 bc_1复合物进行的长时间尺度模拟进一步表明，ESP 在使用的傅里叶网格点少于主流软件中 PME/PPPM 所需数量的十分之一的情况下，仍能重现结构、动力学和热力学观测量，从而使 NPT 模拟整体获得 2–3$\times$ 倍加速。这些结果表明，在现代高性能计算系统上进行大规模 NPT 模拟时，ESP 是一种实用且高效的选择。

致谢

J. L. 的工作部分得到了国家自然科学基金委员会（项目编号：12401570）和中国博士后科学基金会（项目编号：2024M751948）的支持。作者感谢 Flatiron 研究所科学计算核心提供的支持及其提供的重要计算资源。Flatiron 研究所是西蒙斯基金会的一个部门。

参考文献

[1] V. Ballenegger, J. J. Cerd`a 和 C. Holm。如何将平滑粒子网格埃瓦尔德法转换为粒子-粒子-粒子-网格法：影响函数与误差估计。*J. Chem. Theory Comput.*，8(3):936–947，2012。[2] J. Barnes 和 P. Hut。一种层次化的 $o(n\log n)$ 力计算算法。*Nature*，324(6096):446–449，1986。[3] A. H. Barnett、J. Magland 和 L. Af Klinteberg。一种基于“半圆指数”核函数的并行非均匀快速傅里叶变换库。*SIAM J. Sci. Comput.*，41(5):C479–C504，2019年1月。[4] H. J. Berendsen、J. P. Postma、W. F. van Gunsteren 和 J. Hermans。与蛋白质水合相关的水相互作用模型。载于分子间作用力：第十四届耶路撒冷量子化学与生物化学研讨会论文集，*1981*年*4*月*13*日至*16*日在以色列耶路撒冷举行，第331–342页。Springer，1981。[5] H. J. Berendsen、D. van der Spoel 和 R. van Drunen。GROMACS：一种消息传递并行分子动力学实现。*Comput. Phys. Commun.*，91(1-3):43–56，1995。[6] H. J. C. Berendsen、J. R. Grigera 和 T. P. Straatsma。有效对势中缺失的项。*J. Phys. Chem.*，91(24):6269–6271，1987。

[7] M. Bernetti 和 G. Bussi。利用随机胞元缩放进行压力控制。*J. Chem. Phys.*，153(11)，2020。[8] L. V. Bock、C. Blau、G. F. Schr¨oder、I. I. Davydov、N. Fischer、H. Stark、M. V. Rodnina、A. C. Vaiana 和 H. Grubm¨uller。tRNA易位通过核糖体的能垒与驱动力。*Nat. Struct. Mol. Biol.*，20(12):1390–1396，2013。[9] S. D. Bond 和 B. J. Leimkuhler。分子动力学与数值计算平均值的精度。*Acta Numer.*，16:1–65，2007。[10] D. Brown 和 S. Neyertz。分子动力学模拟中压力张量的一般计算方法。*Mol. Phys.*，84(3):577–595，1995。[11] J. N. Canongia Lopes 和 A. A. P´adua。由三氟甲磺酸根或双（三氟甲磺酰）亚胺阴离子组成的离子液体分子力场。*J. Phys. Chem. B*，108(43):16893–16898，2004。[12] C. Chen、J. Liang 和 Z. Xu。用于三维汤川系统分子动力学模拟的随机批次高斯和算法。《计算物理学杂志》，531:113922，2025年。[13]M. Cordova、P. Moutzouri、S. O. Nilsson Lill、A. Cousen、M. Kearns、S. T. Norberg、A. Svensk Ankarberg、J. McCabe、A. C. Pinon、S. Schantz 等。利用核磁共振测定非晶分子固体的原子级结构。《自然·通讯》，14(1):5138，2023。[14] T. Darden、D. York 和 L. Pedersen。粒子网格埃瓦尔德法：一种用于大型系统中 Ewald 求和的 N·log(N) 方法。*J. Chem. Phys.*，98(12):10089–10092，1993。[15] M. Deserno 和 C. Holm。如何将 Ewald 求和映射到网格上。II. 粒子-粒子-粒子-网格算法的精确误差估计。*J. Chem. Phys.*，109(18):7694–7701，1998。[16]M. Di Pierro、R. Elber 和 B. Leimkuhler。适用于等压–等温系综的随机算法，采用埃瓦尔德求和处理所有长程力。*J. Chem. TheoryComput.*，11(12):5624–5637，2015。[17] U. Essmann、L. Perera、M. L. Berkowitz、T. Darden、H. Lee 和 L. G. Pedersen。一种平滑粒子网格埃瓦尔德法。*J. Chem. Phys.*，103(19):8577–8593，1995。[18] P. P. Ewald。光学和静电晶格势的计算。《物理年鉴》，369(3):253–287，1921。[19] S. E. Feller、Y. Zhang、R. W. Pastor 和 B. R. Brooks。恒压分子动力学模拟：朗之万活塞法。*J. Chem. Phys.*，103(11):4613–4621，1995。[20] D. Frenkel 和 B. Smit。《理解分子模拟：从算法到应用》。爱思唯尔，第2版，2010。[21] X. Gao、S. Jiang、J. Liang、Z. Xu 和 Q. Zhou。一种用于准二维系统静电求和的快速谱高斯和方法。《数值数学》，第1–53页，2025年。[22] L. Greengard。粒子系统中势场的快速计算。麻省理工学院出版社，1988。[23] L. Greengard 和 V. Rokhlin。一种用于粒子模拟的快速算法。《计算物理学杂志》，73(2):325–348，1987。[24] R. W. Hockney 和 J. W. Eastwood。《用粒子进行计算机模拟》。CRC出版社，1988。

[25] S. A. Hollingsworth 和 R. O. Dror。面向所有对象的分子动力学模拟。《Neuron》，99(6):1129–1143，2018年。[26] Z. Hu。体相和界面处静电学中 Ewald 求和与成对相互作用的无穷边界项。《J. Chem. Theory Comput.》，10(12):5254–5264，2014年。[27] G. Hummer、N. Gro/nbech-Jensen 和 M. Neumann。使用埃瓦尔德求和计算极性体系和带电体系中的压力：扩展简单点电荷模型水的结果。《J. Chem. Phys.》，109(7):2791–2797，1998年。[28] Y. Ji、J. Liang 和 Z. Xu。长程系统的机器学习原子间势。《Phys. Rev. Lett.》，135(17):178001，2025年。[29] S. Jiang 和 L. Greengard。离散和连续卷积的双空间多层核分裂框架。《Commun. Pure Appl. Math.》，78(5):1086–1143，2025年。[30] J. F. Kaiser 和 R. W. Schafer。关于使用 I_0 –sinh 窗进行频谱分析。《IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Processing》，28(1):105–107，1980年。[31]M. Karplus 和 G. A. Petsko。生物学中的分子动力学模拟。《Nature》，347(6294):631–639，1990年。[32] L. Li、J. Liang 和 Z. Xu。关于“体积相关长程势的库仑体系压力”的评论。《J. Phys. A: Math. Theor.》，58(8):088001，2025年。[33]L. Li 和 Y. Peng。保持正体积的等温等压系综二阶朗之万采样器。《Commun. Comput. Phys.》，38(3):630–660，2025年。[34]J. Liang 和 L. Lu。LAMMPS-ESP 软件库。https://github.com/ LiangJiuyang/Ewald-Splitting-with-Prolates，2025年。[35] J. Liang、L. Lu、A. Barnett、L. Greengard 和 S. Jiang。使用扁长球函数加速分子动力学模拟中的快速 Ewald 求和。arXiv 预印本 arXiv:2505.09727，2025年。[36] J. Liang、P. Tan、L. Hong、S. Jin、Z. Xu 和 L. Li。等温等压系综中带电粒子的随机批次 Ewald 方法。《J. Chem. Phys.》，157(14):144102，2022年。[37] J. Liang、P. Tan、Y. Zhao、L. Li、S. Jin、L. Hong 和 Z. Xu。随机批次 Ewald 方法的超可扩展性。《J. Chem. Phys.》，156(1):014114，2022年。[38] J. Liang、Z. Xu 和 Q. Zhou。粒子系统分子动力学模拟的随机批次高斯和方法。《SIAM J. Sci. Comput.》，45(5):B591–B617，2023年。[39] J. Liang、Z. Xu 和 Q. Zhou。分子动力学模拟中 u 级数方法的误差估计。《Appl. Comput. Harmon. Anal.》，77:101759，2025年。[40] D. Lindbo 和 A.-K. Tornberg。粒子模拟中基于 Ewald 的快速方法的谱精度。《J. Comput. Phys.》，230(24):8744–8761，2011年。[41] M. J. Louwerse 和 E. J. Baerends。周期性边界条件下的压力计算。《Chem. Phys. Lett.》，421(1-3):138–141，2006年。[42] L. Lu 和 J. Liang。GROMACS-ESP 软件库。https://github.com/lu1and10/ Ewald-Splitting-with-Prolates，2025年。[43] G. J. Martyna、M. L. Klein 和 M. Tuckerman。Nos´e–Hoover 链：通过连续动力学实现正则系综。《J. Chem. Phys.》，97(4):2635–2643，1992年。

[44] G. J. Martyna、D. J. Tobias 和 M. L. Klein。恒压分子动力学算法。《J. Chem. Phys》，101(4177):10–1063，1994年。[45] T. D. Newport、M. S. P. Sansom 和 P. J. Stansfeld。MemProtMD数据库：膜嵌入蛋白质结构及其脂质相互作用资源。《Nucl. Acids Res.》，47(D1):D390–D397，2019年。[46] S. Nos´e 和 M. L. Klein。分子体系的恒压分子动力学。《Mol. Phys.》，50(5):1055–1076，1983年。[47] O. S. Ollila、H. J. Risselada、M. Louhivuori、E. Lindahl、. f. I. Vattulainen 和 S. J. Marrink。脂质膜中的三维压力场及膜蛋白复合物。《Phys. Rev. Lett.》，102(7):078101，2009年。[48] A. S. Onegin、G. S. Demyanov 和 P. R. Levashov。具有体积相关长程势的库仑体系压力。《J. Phys. A Math. Theor.》，57(20):205002，2024年。[49] C. Oostenbrink、A. Villa、A. E. Mark 和 W. F. Van Gunsteren。基于水合和溶剂化自由焓的生物分子力场：GROMOS力场参数集53A5和53A6。《J. Comput. Chem.》，25(13):1656–1676，2004年。[50] A. Osipov、V. Rokhlin、H. Xiao 等。零阶长旋转椭球波函数。《Springer Ser. Appl. Math. Sci》，187，2013年。[51] S. Plimpton。短程分子动力学的快速并行算法。《J. Comput. Phys.》，117(1):1–19，1995年。[52] C. Predescu、A. K. Lerer、R. A. Lippert、B. Towles、J. Grossman、R. M. Dirks 和 D. E. Shaw。 u级数：用于静电计算的可分离分解及精度改进。《J. Chem. Phys.》，152(8)，2020年。[53] D. J. Price 和 C. L. Brooks III。用于采用 Ewald 求和进行模拟的改进 TIP3P 水势。《J. Chem. Phys.》，121(20):10096–10103，2004年。[54] M. Sega、B. F´abi´an 和 P. Jedlovszky。采用网格Ewald方法的压力剖面计算。《J. Chem. Theory Comput.》，12(9):4509–4515，2016年。[55] D. S. Shamshirgar、J. Bagge 和 A.-K. Tornberg。任意周期性下静电势的快速 Ewald 求和。《J. Chem. Phys.》，154(16)，2021年。[56] D. Slepian。关于傅里叶分析、不确定性和建模的一些评论。《SIAM Rev.》，25(3):379–393，1983年。[57] A. P. Thompson、S. J. Plimpton 和 W. Mattson。周期性边界条件下任意多体相互作用势的压力和应力张量的一般形式。《J. Chem. Phys.》，131(15):154107，2009年。[58] A. Torres-S´anchez、J. M. Vanegas 和 M. Arroyo。考察分子模拟中微观应力的力学平衡。《Phys. Rev. Lett.》，114(25):258102，2015年。[59] L. Verlet。经典流体上的计算机“实验”。I. Lennard-琼斯分子的热力学性质。《Phys. Rev.》，159(1):98，1967年。[60] D. Wolff 和 W. Rudd。分子动力学模拟中的列表势。《Comput. Phys. Commun.》，120(1):20–32，1999年。[61] D. Xia、C.-A. Yu、H. Kim、J.-Z. Xia、A. M. Kachurin、L. Zhang、L. Yu 和 J. Deisenhofer。牛心脏线粒体细胞色素bc1复合物的晶体结构。《Science》，277(5322):60–66，1997年。

[62]Y. Zhang、S. E. Feller、B. R. Brooks 和 R. W. Pastor。《液-液界面的计算机模拟 I：理论及其在辛烷/水体系中的应用》。*J. Chem. Phys.*，103(23):10252–10266，1995。

[63] Y. Zhao 和 Z. Hu。《无穷边界项与成对相互作用：周期性库仑系统的统一框架》。*J. Chem. Theory Comput.*，21(12):5916–5927，2025年。

附录 A. 数学预备知识

附录 *A.1. PSWF*函数的基本性质

设 $c > 0$ 为一个实参数。长旋转椭球波函数（PSWF）是紧积分算子 $\mathscr{F}_c$ 的特征函数：$L^2[-1,1] \to L^2[-1,1]$ 定义为

$$\mathscr{F}_c[\varphi](x) = \int_{-1}^{1} \varphi(t)\, e^{icxt}\, dt. \tag{A.1}$$

我们将特征值记为 $\lambda_0, \lambda_1, \ldots$ 并按如下方式排序：$|\lambda_n| \geq |\lambda_{n+1}|$ 对所有 $n \geq 0$均成立。设ψ_n^c 为与 λ_n 对应的特征函数，即，

$$\lambda_n \psi_n^c(x) = \int_{-1}^{1} \psi_n^c(t)\, e^{icxt}\, dt, \qquad x \in [-1,1],\ n \geq 0. \tag{A.2}$$

我们进行归一化，使得 ψ_n^c 满足 $\|\psi_n^c\|_{L^2[-1,1]} = 1$。众所周知，[50] $\{\psi_n^c\}_{n\geq 0}$ 在 $L^2[-1,1]$上是实值、正交归一且完备的。

PSWF 的一项关键特性是其时频集中性质。具体而言，在所有支撑于 $[-1,1]$ 、且 L^2 范数为单位的 L^2 函数中，零阶PSWF ψ_0^c 能唯一地使傅里叶能量在频带 $[-c,c]$ 内所占的比例最大（等价地，使 $[-c,c]$之外的 L^2 能量最小）；更高阶的 PSWF 则在满足正交约束 [50, 56] 的条件下依次实现最大值。这种最优集中性质促使我们采用 ψ_0^c 作为近乎最优的紧支撑窗函数。

最后，PSWF 在频带 $[-c,c]$上满足简单的傅里叶关系。若将 ψ_n^c 在 $[-1,1]$ 之外延拓为零，并考虑其在 $|k| \leq c$上的傅里叶变换限制，则

$$\widehat{\psi_n^c}(k) = \lambda_n\, \psi_n^c(k/c), \qquad |k| \leq c. \tag{A.3}$$

特别地，对于 $n = 0$ ，这表明，在缩放$k \mapsto k/c$下，紧支撑窗函数 ψ_0^c 的带限傅里叶变换会重现同一个函数（相差一个标量因子 λ_0），这与高斯函数在傅里叶变换下的自重现性质类似。

附录 *A.2.* 卷积定理

令 $f(\boldsymbol{r})$ 和 $g(\boldsymbol{r})$ 为 Ω 上的周期函数，其傅里叶系数分别为 $f(\boldsymbol{k})$ 和 $\widehat{g}(\boldsymbol{k})$，所采用的傅里叶约定与第 3.1 节相同。定义（周期）卷积

$$u(\boldsymbol{r}) := (f * g)(\boldsymbol{r}) = \int_{\Omega} f(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\, g(\boldsymbol{r}')\, d\boldsymbol{r}'. \tag{A.4}$$

于是，傅里叶系数满足

$$\widehat{u}(\boldsymbol{k}) = \widehat{f}(\boldsymbol{k})\, \widehat{g}(\boldsymbol{k}). \tag{A.5}$$

附录 *A.3.* 帕塞瓦尔定理

设 $f(\boldsymbol{r})$ 和 $g(\boldsymbol{r})$ 是 Ω 上的周期函数，其傅里叶系数分别为 $\widehat{f}(\boldsymbol{k})$ 和 $\widehat{g}(\boldsymbol{k})$。在相同的傅里叶约定下，普朗歇雷恒等式写作

$$\int_{\Omega} f(\boldsymbol{r})\,\overline{g(\boldsymbol{r})}\,d\boldsymbol{r} = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}} \widehat{f}(\boldsymbol{k})\,\overline{\widehat{g}(\boldsymbol{k})}, \tag{A.6}$$

其中，$V = \det(\boldsymbol{h})$ 是晶胞体积，上划线表示复共轭。特殊情形 $f \equiv g$ 即为帕塞瓦尔–普朗歇雷恒等式。

附录 *A.4.* 径向对称函数的傅里叶变换

假设 $f(\boldsymbol{x})$ 在 $\mathbb{R}^3$ 上可积，因此其傅里叶变换存在。若 f 是径向对称的，$f(\boldsymbol{x}) = f(|\boldsymbol{x}|)$，则 f 也具有径向对称性，并可写为

$$\widehat{f}(k) = 4\pi \int_0^{\infty} f(r)\,\frac{\sin(kr)}{kr}\,r^2\,dr, \qquad k = |\boldsymbol{k}|. \tag{A.7}$$

附录 B. NPT系综中的分布函数

我们简要回顾模拟晶胞的几种常见参数化方式下 NPT系综的分布函数。详细推导见 [20, 9]。

对于与热浴和压力库耦合的系统，能量为 E、体积为 V 的微观态的 NPT 权重正比于 $\exp[-\beta(E+PV)]$。对于固定晶胞形状，等温等压配分函数为 [20]

$$\Delta(N,P,T) = \int_0^{\infty} e^{-\beta PV}\,Q(N,V,T)\,dV = \int e^{-\beta(E+PV)}\,d\boldsymbol{r}_{\mathrm{tot}}\,d\boldsymbol{p}_{\mathrm{tot}}\,dV, \tag{B.1}$$

其中，$Q(N,\ V,\ T)$ 是体积为 V 时的正则（NVT）配分函数。

当晶胞形状允许涨落时，必须指定形状变量的积分测度。将晶胞张量写为 $\boldsymbol{h} = V^{1/3}\boldsymbol{h}_0$，其中 $\det(\boldsymbol{h}_0) = 1$，因此 $\boldsymbol{h}_0$ 描述固定体积下的形状。常见的选择如下。

1. **半各向同性耦合**。令 Ω 为一个长方体盒，底面为正方形，面积为 A（x和 y方向采用各向同性耦合），高度为 L（沿 z方向），因此 $V = AL$。这种设置广泛用于膜模拟。引入约化形状变量 $A_0 := V^{-2/3}A$ 和 $L_0 := V^{-1/3}L$，并满足约束 $A_0 L_0 = 1$，一种方便的形状测度为 $dA_0\,dL_0\,\delta(A_0L_0-1)$，其中 $\delta(\cdot)$ 是一维狄拉克 δ 函数。配分函数可写为

$$\Delta(N,P,T) = \int_0^{\infty} e^{-\beta PV}\,Q_{\mathrm{semi}}(N,V,T)\,dV, \tag{B.2}$$

其中

$$Q_{\mathrm{semi}}(N,V,T) = \int_0^{\infty}\!\!\int_0^{\infty} Q(N,V,T)\,\delta(A_0L_0-1)\,dA_0\,dL_0. \tag{B.3}$$

等价地，使用变量（$A,\ L$）可写为

$$\Delta(N,P,T) = \int e^{-\beta(E+PAL)}\,d\boldsymbol{r}_{\mathrm{tot}}\,d\boldsymbol{p}_{\mathrm{tot}}\,dA\,dL, \tag{B.4}$$

其中 E 可能通过 (A,L) 依赖于晶胞形状。若施加非零表面张力 γ_0（$NP\gamma_0T$系综 [62]），则权重变为 $\exp[-\beta(E+PAL-\gamma_0 A)]$。

2. 矩形晶胞中的各向异性耦合。 对于边长为 (L_x, L_y, L_z) 的矩形晶胞，以变量 $\{\boldsymbol{r}_{\mathrm{tot}}, \boldsymbol{p}_{\mathrm{tot}}, L_x, L_y, L_z\}$ 表示的配分函数可写为

$$\Delta(N,P,T) = \int e^{-\beta(E+PL_xL_yL_z)}\, d\boldsymbol{r}_{\mathrm{tot}}\, d\boldsymbol{p}_{\mathrm{tot}}\, dL_x\, dL_y\, dL_z. \tag{B.5}$$

3. 完全柔性晶胞。 对于一般的晶胞张量 $\boldsymbol{h}$，其 $\det(\boldsymbol{h}) > 0$，一种常用形式为

$$\Delta(N,P,T) = \int_{\det(\boldsymbol{h})>0} \det(\boldsymbol{h})^{-2}\, e^{-\beta P \det(\boldsymbol{h})}\, Q(N,V,T)\, d\boldsymbol{h}. \tag{B.6}$$

因子 $\det(\boldsymbol{h})^{-2}$ 会在用于采样正确系综的扩展哈密顿量中引入一个额外项；它源自 $\boldsymbol{h}$ 空间中测度的选择。

要采样 NPT系综，恒温器和压强控制器必须生成相应的目标分布。在我们的 GROMACS 实现中，我们将 ESP 与随机晶胞重标度压强控制器 [7]结合使用。例如，在各向同性情形下，压强控制器按以下方式演化对数体积变量 ε:

$$d\varepsilon = -\frac{\beta_T}{\tau_P}\,(P_0 - P_{\mathrm{ins}})\, dt + \sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T\,\beta_T}{V\,\tau_P}}\, dW, \tag{B.7}$$

其中 $\varepsilon = \log(V/V_0)$，参考体积为 V_0，P_0 是目标外压，τ_P 是压强控制器时间常数，β_T 是等温压缩率，W 是标准维纳过程。在我们的 LAMMPS 实现中，我们将 ESP 与 MTK压强控制器 [44]结合使用。更一般地说，ESP 也可与其他标准恒温器和压强控制器方案配合使用。

附录 C. 力和压力计算的统一处理

在 NPT 模拟中，时间积分需要同时使用力和瞬时压力张量。虽然我们在早期的 ESP 工作中介绍了基于 PSWF 的力计算 [35], ，但这里要强调的是，力和压力可以在同一粒子网格工作流程中计算，并重复利用中间量和快速傅里叶变换。

根据方程（3.11）–（3.15），粒子 i所受的力是总静电能的负梯度,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}_i) &= \sum_{\boldsymbol{n}}{}' \sum_{j=1}^{N} q_i q_j\, \mathcal{F}_{\mathcal{N}}(|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|)\, \frac{\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}}{|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}|^3} - \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \frac{q_i}{V}\, \widehat{\mathcal{F}}^{c}(\boldsymbol{k})\, \boldsymbol{k}\, \Im\big[e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\rho(\boldsymbol{k})\big] \\ &=: \boldsymbol{F}_{\mathcal{N}}(\boldsymbol{r}_i) + \boldsymbol{F}_{\mathcal{F}}(\boldsymbol{r}_i),\end{aligned} \tag{C.1}$$

其中，$\mathcal{F}_{\mathcal{N}}$ 定义见方程（3.19），V =$\det(\boldsymbol{h})$，而 $\Im(\cdot)$表示虚部。这里，$\boldsymbol{F}_{\mathcal{N}}$和 $\boldsymbol{F}_{\mathcal{F}}$ 分别表示在实空间和傅里叶空间中计算的短程分量和长程分量。

短程力和压力。结合方程（C.1）和（3.18）可知，短程力和短程压力共用同一个成对相互作用核函数。令 $\mathcal{N}_i$ 表示粒子 i 在截断半径 r_c内的邻居列表。定义成对短程力

$$\boldsymbol{F}_{\mathcal{N},ij} := q_i q_j\, \mathcal{F}_{\mathcal{N}}(|\boldsymbol{r}_{ij}|)\, \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{|\boldsymbol{r}_{ij}|^3}. \tag{C.2}$$

Then

$$\boldsymbol{F}_{\mathcal{N}}(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{j\in\mathcal{N}_i} \boldsymbol{F}_{\mathcal{N},ij}, \qquad \boldsymbol{P}_{\mathrm{ins},\mathcal{N}} = -\frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{n}}{}' \sum_{i,j=1}^{N} \boldsymbol{F}^{(\boldsymbol{n})}_{\mathcal{N},ij} \otimes (\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{h}\boldsymbol{n}), \tag{C.3}$$

其中 $\boldsymbol{F}_{(\boldsymbol{n})\,\mathcal{N},\,ij}$ 表示采用周期平移 $\boldsymbol{hn}$ 计算的相应相互作用。实际计算中，同一个邻居列表循环即可同时累加 $\boldsymbol{F}_{\mathcal{N}}$ 和 $\boldsymbol{P}_{\text{ins},\,\mathcal{N}}$，几乎不会增加额外开销。

长程力：两种格点微分方法。 与标准网格 Ewald 方法类似 [14, 17]，长程贡献有两种谱精度的微分方法。

1. **$i\boldsymbol{k}$微分。** 在傅里叶空间中进行微分，相当于将每个傅里叶系数乘以 $-i\boldsymbol{k}$。在这种情况下，长程力可表示为

$$\boldsymbol{F}_{\mathcal{F}}(\boldsymbol{r}_i) = -\frac{q_i}{V} \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \widehat{W}(\boldsymbol{k})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\, \widehat{\boldsymbol{\rho}}^{\,\text{force}}_{\text{diag}}(\boldsymbol{k}), \tag{C.4}$$

其中

$$\widehat{\boldsymbol{\rho}}^{\,\text{force}}_{\text{diag}}(\boldsymbol{k}) = i\boldsymbol{k}\, \widehat{\mathcal{F}^c}(\boldsymbol{k})\, |\widehat{W}(\boldsymbol{k})|^{-2}\, \widehat{\rho}_{\text{grid}}(\boldsymbol{k}). \tag{C.5}$$

从 $\widehat{\rho}_{\text{grid}}(\boldsymbol{k})$ 出发（在扩散和正向快速傅里叶变换后得到），逐模应用式 (C.5)（对角缩放），然后通过三次逆快速傅里叶变换，恢复实空间中矢量场的三个分量。粒子上的力通过标准收集步骤获得。

2. **解析微分。** 或者，也可以对逆快速傅里叶变换后得到的实空间表示进行微分。利用式 (3.13)，长程能可写为

$$U_{\mathcal{F}} = \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^{N} q_i \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} \widehat{W}(\boldsymbol{k})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\, \widehat{\rho}^{\,\text{energy}}_{\text{diag}}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \int_{\Omega} \rho^{\,\text{energy}}_{\text{diag}}(\boldsymbol{r})\, W_*(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}, \tag{C.6}$$

其中

$$\widehat{\rho}^{\,\text{energy}}_{\text{diag}}(\boldsymbol{k}) = \widehat{\mathcal{F}^c}(\boldsymbol{k})\, |\widehat{W}(\boldsymbol{k})|^{-2}\, \widehat{\rho}_{\text{grid}}(\boldsymbol{k}). \tag{C.7}$$

对式（C.6）中的实空间形式求导可得

$$\boldsymbol{F}_{\mathcal{F}}(\boldsymbol{r}_i) = -\frac{q_i}{2} \int_{\Omega} \rho^{\,\text{energy}}_{\text{diag}}(\boldsymbol{r})\, \nabla_{\boldsymbol{r}_i} W_*(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}. \tag{C.8}$$

在实际应用中，$\rho^{\,\text{energy}}_{\,\text{diag}}$ 通过一次逆快速傅里叶变换获得，而收集步骤则在三个坐标方向上计算粒子位置处的 $\nabla_{\boldsymbol{r}_i} W_*(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r})$。

LAMMPS [51] 通常采用 $i\boldsymbol{k}$差分，而 GROMACS [5] 通常采用解析微分。这两种方法具有不同的守恒性质：$i\boldsymbol{k}$差分守恒动量，但不守恒能量；解析微分则守恒能量（当时间步长足够小时），但不守恒动量 [24]。在解析微分中，可以通过额外的校正来确保质心动量守恒；这可能会引入微小的能量漂移，可通过减去自力 [1] 来减轻。在此处考虑的 NPT 系综中，这些影响通常可以忽略不计，因为恒温器和恒压器本身就会调节能量和体积涨落。为提高效率并与我们的 ESP 工作流程保持一致，本文采用解析微分。