arXiv:2601.09288v1 [physics.comp-ph] 14 Jan 2026

周期性库仑系统的 O(log N) 蒙特卡罗方法

Xuanzhao Gao *[1]、Shidong Jiang†[1]、Jiuyang Liang‡[1,2] 和 Qi Zhou§[1,2]

[1]计算数学中心，Flatiron研究所，Simons基金会，美国纽约州纽约市 10010
[2]数学科学学院、教育部数学与统计学重点实验室及上海市应用数学中心，上海交通大学，中国上海市 200240

摘要

在周期性边界条件下，对具有长程静电作用的多体系统进行高效蒙特卡罗（MC）采样，往往受限于每次移动的能量差评估成本。我们提出 DMK-MC，这是一种加速蒙特卡罗方法，将双空间多层核分裂（DMK）框架应用于单粒子梅特罗波利斯更新。DMK-MC 以每个树层级 $O(1)$ 的工作量计算能量变化，并在接受试探移动后更新存储的入射平面波场；对于固定准确性，每次试探移动的期望总工作量为 $O(\log N)$。该方法将库仑核分解为三个部分：全局周期化的光滑部分；由一系列光滑差分核构成的多层序列，其相互作用仅限于同层级的同级邻盒；以及奇异残余核，其短程相互作用通过直接计算求得。针对均匀、高度非均匀以及隐式溶剂中的电解质和胶体构型所进行的基准测试表明，DMK-MC 的表现始终优于近期一种基于快速多极子法的 $O(\log N)$ 蒙特卡罗方法，在容差相近的情况下实现了数倍加速。

关键词： 蒙特卡洛模拟、静电相互作用、双空间多层核分裂、周期边界条件、长旋转椭球波函数。

AMS 主题分类： 82B80, 65Y20, 65E05, 68W25, 70F10.

1 引言

多体相互作用模型的统计物理性质在各个科学领域都引起了广泛关注 [1, 2, 3, 4]。研究这类系统的一项核心计算任务，是准确、高效地从目标平衡分布中生成样本。通常采用两大类方法：分子动力学（MD）通过数值积分运动方程来演化系统，而蒙特卡洛（MC）方法则通过

*xgao@flatironinstitute.org
†sjiang@flatironinstitute.org
‡jliang@flatironinstitute.org
§zhouqi1729@sjtu.edu.cn

随机探索相空间来生成样本。MD 的快速算法和高性能软件已取得长足进展 [5, 6, 7, 8]。与 MD 不同，MC 不受物理时间演化的约束，因此可以提出非物理的试探移动（例如大幅位移和集体更新），从而显著加快平衡态采样。此外，对于涉及粒子交换、涨落的粒子数或电荷调节的问题，MC 方法往往是更自然的建模和采样框架 [9, 10, 11, 12]。在梅特罗波利斯–黑斯廷斯（MH）方案中 [13, 14], ，每一步仅修改一小部分粒子（通常是单个粒子），并根据构型之间的能量差决定接受还是拒绝该提议。因此，在保证准确性的前提下，MC 采样的整体效率往往取决于能否快速、可靠地计算每次移动造成的能量变化。

对于带电系统，主要瓶颈在于库仑核[15, 16, 17]的长程特性。单粒子移动会改变该粒子与所有其他电荷之间的相互作用，因此每次 MH 步都需要进行一次 $O(N)$ 的直接更新。此外，三维周期性边界条件（三维周期性边界条件）被广泛用于减小有限尺寸效应 [2]。在三维周期性边界条件下，静电能通过格点求和定义，而该求和是条件收敛的；其具有物理意义的取值取决于求和约定（等价地说，取决于对 $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 傅里叶模／宏观边界条件的处理）是否一致。因此，快速蒙特卡洛静电计算必须在加速每次移动更新的同时，确保在大量接受／拒绝决策中稳健地维持周期性和所选约定。

有多类技术能够处理三维周期性边界条件下的长程静电作用，同时兼顾单粒子 MH 移动的局域性。埃瓦尔德方法和基于傅里叶的方法为三维周期性边界条件下的静电作用提供了成熟且有理论依据的处理方式 [18, 19, 20, 21, 22] ，并构成许多生产级分子动力学／蒙特卡洛实现的基础。然而，对于 MH 移动而言，傅里叶网格方法并不天然具备局域性：采用增量更新时，每次提议仍会因维护全局倒易空间信息 [23, 24]而引发非局域通信和簿记开销。实际中，必须权衡傅里叶网格上的计算量与直接短程修正：减少倒易空间的计算量通常需要增大实空间截断，从而增加每次移动涉及的邻居数量。标准的平衡分析通过令这两部分的开销相等，进而表明在典型情况下，每次蒙特卡洛提议／更新的计算量按 $O(\sqrt{N})$ 标度增长 [25, 26]。

相比之下，基于层级树和多极展开的方法 [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34] 为 MH动力学提供了显著更优的途径：通过在连续的局部移动中重复利用多层级信息，可以在 $O(\log\ N)$ 时间内计算能量差并进行增量更新，从而完成一次 MH步。一系列基于树/多极展开表示的快速蒙特卡洛方法 [26, 35, 36, 37] 已确立了强有力的基准，并证明实践中可以实现 $O(\log\ N)$ 的单次移动复杂度。

近期，人们构建了一种双空间多层核分裂（DMK）框架，用于高效计算离散与连续卷积 [38]。DMK 框架结合了自适应树、快速多极子法和傅里叶对角化的优点。它采用与基于树的邻居列表相兼容的相互作用核多层分裂，确保除最粗层级外，各层级的粒子相互作用均局部化。利用傅里叶变换能够对相互作用进行对角化这一性质，该框架随后将各层级的相互作用解耦，而无需依赖快速傅里叶变换来加速计算。该框架已实现为一个 O（$N\log\ N$）版本和一个 O（N）版本。 O（N）实现充分利用了父节点与子节点之间的双向信息传播，而在 O（$N\log\ N$）版本中，每个层级的贡献都可以独立计算。该框架在自由空间问题上的性能已达到与最先进快速求和代码相媲美的水平 [39, 40]。

本文开发了*DMK-MC*，这是一种加速的蒙特卡洛方法，通过改造 DMK 来支持每次梅特罗波利斯–黑斯廷斯（MH）移动所需的单粒子更新。DMK-MC 以每层级 $O(1)$ 的计算量评估能量差并更新多层平面波表示，使每个蒙特卡洛步的总体计算量达到 $O(\log\ N)$。DMK-MC 将试探移动评估与接受移动更新分开：每次提议通过预先计算的入向（局部）表示，仅查询每个层级中的一个盒子；只有在移动被接受后，才会进行多盒邻域计算。这种组织方式有利于 Metropolis 抽样，因为被拒绝的提议仍需付出评估成本，却无需进行任何增量更新。

与 $O(\log\ N)$-每步的基于快速多极子法的蒙特卡洛方案相比，[26, 36, 37], DMK-MC 还具有若干额外的结构优势。首先，它的逐层相互作用模式特别简单：多层平面波扫描阶段仅耦合同级邻盒，即树中同一层级的最近邻盒子，且此类盒子的数量最多为 27 个。相比之下，层次多极子类方案通常会维护多个列表，并在范围大得多的邻域内处理远分相互作用（例如，相互作用列表在三维中约包含 189 个盒子）。其次，DMK-MC 对出射（类似多极子）和入射（局部）表示均使用平面波，因此出射到入射转换格外简单：目标盒的入射展开可通过直接求和其同级邻盒中源盒的出射展开得到。在经典快速多极子法中，[28], 多极子展开会被转换为多个方向性平面波展开，以加速多极子到局部转换。第三，DMK-MC 框架可自然推广到其他长程、奇异、非振荡核，且额外开销极小；而最高效的快速多极子法变体 [28, 33] 通常利用核是某个偏微分方程基本解这一性质。第四，双空间表述的一项实际优势是，可以通过简单调整顶层的 $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 傅里叶模，以与经典埃瓦尔德理论密切一致的方式，对三维周期库仑和的条件收敛及宏观边界约定加以处理。最后，前两点使 DMK-MC 的实现远比基于快速多极子法的蒙特卡洛方案简单。

大量基准测试表明，DMK-MC 的性能始终优于一种近期提出的基于快速多极子法的蒙特卡罗方法 [26]。在单核 CPU 测试中，使用作者的实现 [41]，DMK-MC 在相同的蒙特卡罗模拟设置和匹配的目标容差下，实现了数倍加速。为支持可复现的评估，我们发布了软件包 DMK-MC [42], ，其中提供了 C++ 实现以及 Julia 接口。

本文其余部分安排如下。第2节介绍基于PSWF的对偶空间多层核分裂，并给出适用于三维周期边界条件的周期化光滑核。第3节阐述静电系统的蒙特卡洛抽样，并用背景势差表示单粒子梅特罗波利斯更新。第4节介绍适用于三维周期性边界条件的高效蒙特卡洛方法 DMK-MC。第5节给出数值实验。最后，第6节给出总结。

2 基于 PSWF 的三维库仑势双空间分裂

本节介绍基于PSWF的对偶空间多层核分裂构造，用于三维库仑（拉普拉斯）核 [38],

$$K(r) = \frac{1}{r}, \qquad r = \|\boldsymbol{r}\|, \quad \boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3, \tag{1}$$

将 K 分解为一个全局光滑分量、一系列局域差分核以及一个短程残差。局域项在物理空间中具有紧支撑，并通过截断傅里叶表示高效求值。

2.1 PSWF 窗函数

固定一个带 宽参数 $c > 0$。定义积分算子 F_c： $L^2([-1,1]) \to L^2([-1,1])$，使得

$$F_c[\varphi](x) = \int_{-1}^{1} \varphi(t)\, e^{\mathrm{i}cxt}\, dt, \qquad x \in [-1,1]. \tag{2}$$

令 ψ_0^c 表示对应于 F_c的最大特征值 λ_0 的特征函数，即

$$\int_{-1}^{1} \psi_0^c(t)\, e^{\mathrm{i}cxt}\, dt = \lambda_0\, \psi_0^c(x), \qquad x \in [-1,1]. \tag{3}$$

已知 $\lambda_0 > 0$ ，并且 ψ_0^c 可以选择为在 (−1,1) 上严格为正且为偶函数。这里 ψ_0^c 表示 $[-1,1]$上的主限时PSWF，并将其在 $\mathbb{R}$ 上延拓为在$[-1,1]$之外取零。按照这一约定，将一维傅里叶变换定义为

$$\widehat{\psi_0^c}(k) := \int_{\mathbb{R}} \psi_0^c(t)\, e^{\mathrm{i}kt}\, dt, \tag{4}$$

因此，式 (3) 蕴含显式恒等式

$$\widehat{\psi_0^c}(k) = \int_{-1}^{1} \psi_0^c(t)\, e^{\mathrm{i}kt}\, dt = \lambda_0\, \psi_0^c(k/c), \qquad |k| \le c, \tag{5}$$

特别地， $\widehat{\psi_0^c}(0) = 2\int_0^1 \psi_0^c(t)\, dt$。

精度参数 ε 通过带宽 c的选择起作用。我们选择 c ，使 PSWF 在端点处达到目标容差,

$$\psi_0^c(1) \approx \varepsilon, \tag{6}$$

在这种情况下，可以观察到如下标度关系

$$c \sim \log(1/\varepsilon), \tag{7}$$

至多相差一个适中的常数因子。

2.2 多层分裂与傅里叶截断

令 $\{h_\ell\}_{\ell\ge 0}$ 表示与多层级结构相关的盒子边长，并假设采用标准的二进细分 $h_{\ell+1}=h_\ell/2$。定义

$$\phi_\ell^c(r)=\frac{1}{c_0}\int_0^{r/h_\ell}\psi_0^c(x)\,dx,\qquad c_0=\int_0^1\psi_0^c(x)\,dx=\frac{1}{2}\,\widehat{\psi}_0^c(0). \tag{8}$$

利用 ϕ_ℓ^c，定义加窗核 W_0、差分核 D_ℓ以及最细尺度残差$R_{\ell_{\max}}$ 如下:

$$W_0(r)=\frac{\phi_0^c(r)}{r},\qquad D_\ell(r)=\frac{\phi_{\ell+1}^c(r)-\phi_\ell^c(r)}{r},\qquad R_{\ell_{\max}}(r)=\frac{1-\phi_{\ell_{\max}}^c(r)}{r}. \tag{9}$$

这些分量满足望远镜恒等式

$$\frac{1}{r}=W_0(r)+\sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}-1}D_\ell(r)+R_{\ell_{\max}}(r). \tag{10}$$

按照 ψ_0^c 在 $[-1,1]$外延拓为零的约定，式 (8) 表明，对于所有 $r\ge h_\ell$，都有 $\phi_\ell^c(r)=1$，因此差分核和残余核在物理空间中恰好具有紧支撑:

$$D_\ell(r)=0\quad\text{for all } r\ge h_\ell,\qquad R_{\ell_{\max}}(r)=0\quad\text{for all } r\ge h_{\ell_{\max}}. \tag{11}$$

设 $\boldsymbol{k}\in\mathbb{R}^3$ 和 $k=\|\boldsymbol{k}\|$。差分核的径向傅里叶变换可显式表示为

$$\widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k})=\widehat{D}_\ell(k)=\frac{4\pi}{\psi_0^c(0)}\,\frac{\psi_0^c(k\,h_{\ell+1}/c)-\psi_0^c(k\,h_\ell/c)}{k^2},\qquad k\neq 0, \tag{12}$$

其中 $k=0$ 处的可去奇点定义为

$$\widehat{D}_\ell(0)=\lim_{k\to 0}\widehat{D}_\ell(k)=\frac{2\pi\psi_0^{c\prime\prime}(0)(h_{\ell+1}^2-h_\ell^2)}{c^2\psi_0^c(0)}. \tag{13}$$

$\sim D_\ell$ 可在有限频率截断 $K_{\max}$ 处截断，以达到指定的准确性 ε。结合方程 (6) 和 (12) 可得

$$K_{\max}=\frac{c}{h_{\ell+1}}. \tag{14}$$

我们选择傅里叶格点间距

$$\Delta k_\ell=\frac{2\pi}{3h_\ell}, \tag{15}$$

按照 [38], ，使得 D_ℓ 的傅里叶谱近似在相互作用范围 $r\le 2h_\ell$内一致有效。

使用 $h_{\ell+1}=h_\ell/2$ 时，所需的截断指标为

$$n_f=\left\lceil\frac{K_{\max}}{\Delta k_\ell}\right\rceil=\left\lceil\frac{c/h_{\ell+1}}{2\pi/(3h_\ell)}\right\rceil=\left\lceil\frac{3c}{\pi}\right\rceil. \tag{16}$$

对于每个维度包含 $N_1 := 2n_f+1$ 模态，每个差分核所使用的傅里叶模态总数为

$$N_f^D := N_1^3 = (2n_f+1)^3. \tag{17}$$

对于三位数和六位数精度， N_1 分别为 13 和 25（参见 [38]中的表3.1）。我们将相应的截断层级-ℓ 倒易集合记为

$$\mathcal{K}_{D_\ell} := \{\boldsymbol{k}_\ell = \Delta k_\ell \boldsymbol{m} :\ \boldsymbol{m} \in \mathbb{Z}^3,\ \|\boldsymbol{m}\|_\infty \le n_f\}, \qquad |\mathcal{K}_{D_\ell}| = N_f^D. \tag{18}$$

最后，通过在 $\mathcal{K}_{D_\ell}$上对 D_ℓ 进行采样来近似 D_ℓ：

$$D_\ell(\boldsymbol{r}) \approx \frac{\Delta k_\ell^3}{(2\pi)^3} \sum_{\boldsymbol{k}_\ell \in \mathcal{K}_{D_\ell}} e^{\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}}\ \widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k}_\ell). \tag{19}$$

每个差分核的傅里叶模态数 N_f^D 为 $\mathcal{O}(1)$，对于固定准确性 ε，且与 ℓ 无关。

2.3 周期边界条件下的周期化光滑核

对于立方域 $\Omega = [-L/2, L/2)^3$, 上的周期边界条件，将加窗核 W_0 替换为其周期化形式 W_0^{per}。令 $h_0 = L$，定义

$$W_0^{\mathrm{per}}(\boldsymbol{r}) \ = \ \sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3} W_0\big(\|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}L\|\big), \qquad \boldsymbol{r} \in \Omega. \tag{20}$$

由于 W_0 是径向的，其傅里叶变换也是径向的，并具有显式表达式

$$\widehat{W}_0(\boldsymbol{k}) = \widehat{W}_0(k) \ = \ \frac{4\pi}{\psi_0^c(0)k^2}\,\psi_0^c\!\left(\frac{k\,h_0}{c}\right), \qquad k \ge 0. \tag{21}$$

对于 Ω 上的周期化核，我们使用倒易晶格

$$\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{m}} = \frac{2\pi}{L}\boldsymbol{m}, \qquad \boldsymbol{m} \in \mathbb{Z}^3, \tag{22}$$

以及傅　里叶级数表示（零模的处理与周期　　ic
泊松可　解性条件及所选的宏观边界约定（式 (4.4)）保持一致）。

结合式 (6) 和式 (21)，可得光滑周期部分的有效截断，

$$K_{\max}^W \ = \ \frac{c}{h_0} \ = \ \frac{c}{L}. \tag{23}$$

将倒易晶格截断至 $\|\boldsymbol{m}\|_\infty \le n_f^W$，得到

$$n_f^W \ = \ \left\lceil \frac{K_{\max}^W}{2\pi/L} \right\rceil \ = \ \left\lceil \frac{c/L}{2\pi/L} \right\rceil \ = \ \left\lceil \frac{c}{2\pi} \right\rceil, \tag{24}$$

并定义截断后的非零倒易集合

$$\mathcal{K}_W := \left\{\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{m}} = \frac{2\pi}{L}\boldsymbol{m} :\ \|\boldsymbol{m}\|_\infty \le n_f^W\right\}\backslash\{\boldsymbol{0}\}, \qquad |\mathcal{K}_W| = N_f^W, \tag{25}$$

其中

$$N_f^W \;=\; (2n_f^W+1)^3-1. \tag{26}$$

周期化光滑核的截断傅里叶级数近似为

$$W_0^{\mathrm{per}}(\boldsymbol{r}) \;\approx\; \frac{1}{L^3}\sum_{\boldsymbol{k}\in\mathcal{K}_W} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k})\, e^{\,\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{27}$$

显然，对于固定的准确性 ε，光滑周期核 N_f^W 的傅里叶模态数量为 $\mathcal{O}(1)$。

3 静电学系统中的蒙特卡罗模拟

我们考虑一个由 N 个带电粒子组成的系统，其电荷为 $\{q_i\}$，位置为 $\{\boldsymbol{r}_i\}\subset\Omega=[-L/2,L/2)^3$，并满足三维周期性边界条件。我们假设全局电荷中性，

$$\sum_{i=1}^{N} q_i = 0. \tag{28}$$

令 $\beta=(k_BT)^{-1}$，其中 k_B 为玻尔兹曼常数，T 为温度。蒙特卡罗的主要目的是从与能量泛函 U 相关的玻尔兹曼分布中进行采样，

$$\pi(\boldsymbol{X}) \propto \exp(-\beta U(\boldsymbol{X})), \tag{29}$$

其中 $\boldsymbol{X}=(\boldsymbol{r},\boldsymbol{q})=(\{\boldsymbol{r}_i\}_{i=1}^N,\{q_i\}_{i=1}^N)$ 为系统状态。

3.1 周期性静电能与局部 Metropolis 更新

（形式上的）三维周期性边界条件库仑能由晶格求和给出

$$U(\boldsymbol{X}) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}{\sum_{\boldsymbol{n}\in\mathbb{Z}^3}}' \frac{q_iq_j}{\|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{n}L\|}, \tag{30}$$

其中，撇号表示排除自项 $i=j$ 与 $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{0}$。在三维周期性边界条件下，静电势仅在某种约定下确定（等价地，选择 $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{0}$傅里叶模/“无穷远处的物理条件”）；我们将在第 4.4 节说明所采用的约定，并在该处一致地处理其贡献。

为从式（29）中采样，我们采用 MH 方案。给定当前状态 $\boldsymbol{X}$，我们从提议分布 $p(\boldsymbol{X}'\mid\boldsymbol{X})$中抽取候选状态 $\boldsymbol{X}'$，并以概率 $\boldsymbol{X}\to\boldsymbol{X}'$ 接受该移动

$$\mathscr{P}_{\mathrm{accept}}(\boldsymbol{X}\to\boldsymbol{X}') = \min\left\{1,\exp(-\beta\Delta U)\,\frac{p(\boldsymbol{X}\mid\boldsymbol{X}')}{p(\boldsymbol{X}'\mid\boldsymbol{X})}\right\}, \tag{31}$$

其中 $\Delta U:=U(\boldsymbol{X}')-U(\boldsymbol{X})$ 表示当前状态与提议状态之间的能量差。p 的常见选择是单粒子位移。在每个蒙特卡洛步中，我们均匀地选择一个索引 $i\in\{1,\dots,N\}$，并根据条件提议密度 $p(\boldsymbol{r}_i'\mid\boldsymbol{r}_i)$ 为其提议一个新位置 $\boldsymbol{r}_i'$，同时固定所有其他粒子。一个典型示例是对称均匀提议

$$\boldsymbol{r}_i' = \boldsymbol{r}_i+\Delta\boldsymbol{r}_i,\quad \Delta\boldsymbol{r}_i\sim\mathrm{Unif}(B_3(\boldsymbol{0},\delta)),\quad B_3(\boldsymbol{0},\delta)=\{\boldsymbol{x}\in\mathbb{R}^3:\|\boldsymbol{x}\|_2\le\delta\}, \tag{32}$$

随后将 $\boldsymbol{r}_i'$ 通过周期性回绕移回 Ω 中。这里， δ 经过调节以达到期望的接受率。提议的构型为

$$\boldsymbol{X}' = (\{\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_i', \ldots, \boldsymbol{r}_N\}, \{q_i\}_{i=1}^N). \tag{33}$$

当提议如式（32）所示为对称形式时，即 $p(\boldsymbol{r}_i' \mid \boldsymbol{r}_i) = p(\boldsymbol{r}_i \mid \boldsymbol{r}_i')$，式（31）可进一步简化为标准 Metropolis 规则

$$\mathscr{P}_{\mathrm{accept}}(\boldsymbol{X} \to \boldsymbol{X}') = \min\{1, \exp(-\beta \Delta U)\}. \tag{34}$$

因此，每个蒙特卡洛步的计算瓶颈通常在于计算拟议移动对应的 ΔU 。

在实际的蒙特卡罗模拟中，当存在分子时，总势能可能包含若干部分，例如库仑相互作用、Lennard-Jones（LJ）相互作用和成键相互作用。对于短程项（例如本研究中的库仑残余核、LJ 相互作用和成键相互作用），粒子间距离通过周期性包裹（最小镜像）位移计算。长程 库仑相互作用则通过式（4）所述的周期傅里叶展开处理。

3.2 能量差与背景势视角

从式（30）出发，考虑将粒子 i 从旧位置 $\boldsymbol{r}_i^o$ 移动到新位置 $\boldsymbol{r}_i^n$的位移移动，同时固定所有其他粒子。将晶格求和中不涉及粒子 i 的部分分离出来：

$$U_{-i} := \frac{1}{2} \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^{N} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^{N} {\sum_{\boldsymbol{n} \in \mathbb{Z}^3}}' \frac{q_a q_b}{\|\boldsymbol{r}_a - \boldsymbol{r}_b + \boldsymbol{n}L\|}. \tag{35}$$

计算能量差 $\Delta U := U(\boldsymbol{X}^n) - U(\boldsymbol{X}^o)$ 时， U_{-i}中的所有项都会抵消。剩余的贡献是粒子 i 与每个 $b \neq i$ （包括所有周期镜像）之间的相互作用。含有 $(a = i,\ b)$ 和 $(a,\ b = i)$ 的两个交叉求和贡献相等：重新标记指标并进行变量替换 $\boldsymbol{n} \to -\boldsymbol{n}$ 后得到 $\|\boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{n}L\| = \|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_b - \boldsymbol{n}L\|$，因此因子 $1/2$ 被消去，只剩下 i–b 相互作用。与 $(a = b = i,\ \boldsymbol{n} \neq \boldsymbol{0})$ 相关的任何自镜像贡献都不依赖于 $\boldsymbol{r}_i$ ，因此在位移移动中会抵消（实际处理中，它由所选的周期库仑约定隐式处理，例如 Ewald 求和）。因此，

$$\Delta U = q_i \big[\Phi_{-i}(\boldsymbol{r}_i^n) - \Phi_{-i}(\boldsymbol{r}_i^o)\big], \tag{36}$$

其中，由除 i 以外的所有粒子产生的背景势为

$$\Phi_{-i}(\boldsymbol{r}) := \sum_{b \neq i} q_b \sum_{\boldsymbol{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1}{\|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_b + \boldsymbol{n}L\|}. \tag{37}$$

虽然源 $\{q_b\}_{b \neq i}$ 通常并非电中性， Φ_{-i} 的使用仅涉及差值$\Phi_{-i}(\boldsymbol{r}_i^n) - \Phi_{-i}(\boldsymbol{r}_i^o)$，其中任何加性常数（由 Ewald 求和中的 $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ 约定确定）都会相互抵消；整个系统的电荷中性确保在相同约定下，周期静电学定义良好。式（36）表明，每次位移移动都可以通过计算两个位置处背景势的差值来求得；这种“以粒子为目标”的观点是高效增量更新策略 [36]的核心。

4 一种 O（log N）蒙特卡洛方法

第3节表明，对粒子 i 进行单粒子 Metropolis 试探时，结果取决于式（36）中的能量增量ΔU，也就是在旧位置和拟议位置处计算的背景势 Φ_{-i}。因此，每一步都需要计算 Φ_{-i} 在两个位置 $\boldsymbol{r}_i^o$ 和 $\boldsymbol{r}_i^n$处的值；若试探被接受，则更新所维护的表示，以便高效处理下一次试探。

在本节中，我们介绍 DMK-MC，这是一种在三维周期性边界条件下评估式（36）的、每次移动耗时为 O（log N）的算法。DMK-MC 构建于双空间多层核分裂（DMK）框架[38]之上。该方法在自适应八叉树上同时维护一个全局光滑周期场和多层局部化校正，从而得到分解式

$$\Phi_{-i}(\boldsymbol{r}) = \Phi_{W,-i}(\boldsymbol{r}) + \sum_{\ell \geq 0} \Phi_{D_\ell,-i}(\boldsymbol{r}) + \Phi_{R,-i}(\boldsymbol{r}), \tag{38}$$

因此

$$\Delta U = \Delta U_W + \Delta U_D + \Delta U_R, \quad \Delta U_\star = q_i\Big(\Phi_{\star,-i}(\boldsymbol{r}_i^n) - \Phi_{\star,-i}(\boldsymbol{r}_i^o)\Big), \quad \star \in \{W, D, R\}. \tag{39}$$

在初始化阶段（第4.2节）之后，系统会存储紧凑的逐盒傅里叶数据，使得式（38）的每个分量都能在粒子位置处以每层 O（1）的计算量进行求值。当一次移动被接受后，仅需更新树中沿粒子祖先路径上的少量盒子所关联的数据——祖先路径是指分别从粒子的旧位置和新位置开始、由包含该粒子的叶子盒一直延伸至根节点的盒子序列——以及这些盒子相应的周期包裹邻居集。

DMK-MC 的一个实用特性是其固定的逐层相互作用模式。在每个层级，差分核贡献仅耦合同层级的邻居盒（同级邻盒），而奇异短程残差则直接在标准自适应近邻集上计算。由于这些邻居关系内置了周期性回绕，ΔU 的求值以及接受移动后存储数据的更新均只需每层 O（1）的计算量，从而使每次试探移动的总成本为 O（log N）。

为什么入射场对 Metropolis 算法很重要 在 DMK-MC 中，评估单粒子试探移动的长程贡献时，每个层级只需访问包含目标粒子的祖先盒子（即从粒子的叶节点到根节点的父盒子链；每个层级一个盒子），因为该盒子存储着入射 聚合平面波数据。试探能量变化还包括短程残差修正，该修正根据与粒子所在叶盒的 List-1 邻居之间的相互作用计算（定义见第4.1节）；令 n_{L1} 表示这类邻居的数量（有界）。若移动被接受，我们会沿旧的和新的祖先路径，对至多 27 个盒子（在 3D 中）的同级列表执行多盒入射场更新。因此，被拒绝的移动只需承担逐层入射场评估以及叶节点局部的 List-1 扫描，而多盒入射场更新仅在移动被接受时才会执行。

对于单粒子试探移动，计算量 的增长为

$$\begin{aligned} &\text{试验（提议）：}\quad O(\mathscr{L}_{\max})\ \text{（入射场评估）}\ +\ O(n_{\mathrm{L1}})\ \text{（残差），接受}\\ &\text{的更新：}\quad O(27\mathscr{L}_{\max})\ \text{（入射场更新）。} \end{aligned} \tag{40}$$

其中 $\mathscr{L}_{\max}$ 是最大树深度。

我们现在介绍自适应八叉树结构及其相关的邻居集合，随后说明 DMK 初始化过程，以及蒙特卡洛抽样期间使用的能量差分和更新例程。

4.1 自适应八叉树

我们在周期单元 $\Omega = [-L/2, L/2)^3$ 上构造一个层级受限（2:1 平衡）的自适应八叉树。从根盒 $R = \Omega$ 开始，任何包含超过 n_s 个粒子的节点都会均匀细分为 8 个子节点；重复此过程，直到每个叶节点至多包含 n_s 个粒子。我们施加标准的 2:1 平衡条件 [43]，使相邻叶子盒的层级之差最多为一。

对于节点 B，令 $\ell(B)$ 表示其层级（其中 $\ell(R) = 0$）。层级为 ℓ 的盒子的边长为

$$h_\ell = \frac{L}{2^\ell}, \qquad h(B) = h_{\ell(B)}.$$

如果两个节点的物理区域共享一个面、边或顶点，则称它们相邻。在三维周期性边界条件下，相邻关系通过周期性回绕进行判断，即如果 B 的某个周期性映像与 D 相邻，则 B 和 D 相邻。

我们使用以下邻居集合：

- 同级邻盒。对于处于层级 ℓ 的节点 B，其同级邻居集合 $\mathcal{C}(B)$ 由层级同为 ℓ 且其盒子与 B 相邻（共享面、边或顶点）的所有节点组成，包括 B 其自身，并采用周期性回绕。在三维中，这意味着 $|\mathcal{C}(B)| \le 27$。
- 列表 *1*（自适应近邻）。对于叶节点 B，$\mathcal{L}_1(B)$ 表示标准的自适应快速多极子法列表 1 邻居集合 [28]，即在满足 2:1 平衡时与 B 相邻的叶子盒集合。因此，$\mathcal{L}_1(B)$ 包含与 B 处于同一层级的相邻叶子盒，也包含粗一层或细一层的相邻叶子盒。在 3D 中，2:1 平衡给出的上界为 $n_{\mathrm{L1}} = |\mathcal{L}_1(B)| \le 57$。

DMK-MC 使用的多层级核函数（周期化平滑分量，以及局域化差分核和残余核）是在第 2 节中构造的。本节余下部分将重点介绍如何将这些核函数与上述树和邻居关系结合起来，从而使试探评估和接受移动更新都能以每层 $O(1)$ 的工作量完成。

4.2 DMK 初始化下的能量表述

接下来，我们定义 DMK-MC 使用的数据结构。*DMK* 初始化构建自适应树，确定与指定容差对应的傅里叶模态集合，并构造能量评估和采样期间增量更新所需的层次化平面波信息。

平滑周期能量（根层级）令 $\mathcal{K}_W \subset \frac{2\pi}{L}\mathbb{Z}^3 \backslash \{\mathbf{0}\}$ 为用于周期化光滑核 W_0^{per}（第 2.3 节）的截断倒易集合。该光滑周期部分的波矢位于根倒易晶格上；我们将其记为 $\boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W$，以区别于下文引入的、随层级变化的差分核波矢 $\boldsymbol{k}_\ell$。

定义根结构因子

$$\rho_R(\boldsymbol{k}_0) := \sum_{j=1}^{N} q_j \, e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_j}, \qquad \boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W. \tag{41}$$

将截断傅里叶级数公式 (27) 代入光滑周期对能量

$$U_W := \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} q_i q_j \, W_0^{\mathrm{per}}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \tag{42}$$

得到

$$U_W \approx \frac{1}{2L^3}\sum_{\boldsymbol{k}_0\in\mathcal{K}_W} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k}_0) \sum_{i\neq j} q_i q_j \, e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)}. \tag{43}$$

计入对角项并将其减回，同时利用所得双重求和可以因式分解，我们得到

$$U_W \approx \frac{1}{2L^3}\sum_{\boldsymbol{k}_0\in\mathcal{K}_W} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k}_0)\,|\rho_R(\boldsymbol{k}_0)|^2 \;-\; \frac{1}{2L^3}\Big(\sum_{i=1}^{N} q_i^2\Big)\sum_{\boldsymbol{k}_0\in\mathcal{K}_W} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k}_0), \tag{44}$$

其中第二项去除了 $i=j$ （自相互作用）贡献。

差分核能量（树局部化）对于每个层级 $\ell \geq 0$，差分核贡献会在该层级的非叶节点上累积，

$$U_{D_\ell} = \sum_{\substack{\ell(B)=\ell \\ B \text{ non-leaf}}} U_{D_\ell}^{B}. \tag{45}$$

在层级 ℓ，傅里叶模态是随层级变化的；我们将其记为 $\boldsymbol{k}_\ell$，它们位于间距为 Δk_ℓ 的晶格上，且属于截断集合 $\mathcal{K}_{D_\ell}$ （第 2.2 节）。

D_ℓ 能量的一种便捷逐盒形式为

$$U_{D_\ell} := \frac{1}{2}\sum_{\substack{\ell(B)=\ell \\ B \text{ non-leaf}}} \sum_{i\in B} q_i \sum_{S\in\mathcal{C}(B)} \sum_{\substack{j\neq i \\ j\in S}} q_j \, D_\ell(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}), \tag{46}$$

其中，$\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}$ 表示与包裹邻居关系 $S\in\mathcal{C}(B)$ 一致的周期包裹像（同级邻居集合 $\mathcal{C}(B)$ 包含其自身 B ）。

将傅里叶近似式（19）代入 $\mathcal{K}_{D_\ell}$ 并重新分组，可得

$$U_{D_\ell} \approx \frac{\Delta k_\ell^3}{2(2\pi)^3}\sum_{\boldsymbol{k}_\ell\in\mathcal{K}_{D_\ell}} \widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k}_\ell) \sum_{\substack{\ell(B)=\ell \\ B \text{ non-leaf}}} \Big(\sum_{i\in B} q_i e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}_i}\Big)\Big(\sum_{S\in\mathcal{C}(B)}\sum_{\substack{j\neq i \\ j\in S}} q_j e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}}\Big). \tag{47}$$

将层级-ℓ 盒子 S 的出射平面波结构因子定义为

$$\rho_S^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell) := \sum_{j\in S} q_j \, e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}_j}, \qquad \boldsymbol{k}_\ell \in \mathcal{K}_{D_\ell}. \tag{48}$$

如果 S 通过缠绕的周期性映像参与 $\mathcal{C}(B)$，其贡献会获得一个相位因子。我们将缠绕后的出射结构因子记为

$$\widetilde{\rho}_S^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell) := e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{t}_{S\to B}}\ \rho_S^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell), \tag{49}$$

其中，$\boldsymbol{t}_{S\to B}\in L\mathbb{Z}^3$ 是用于实现与B 相邻的 S 环绕像的周期平移（因此，对于未平移的邻居，$\boldsymbol{t}_{S\to B}=\mathbf{0}$）。

采用此记号，式（47）中的同级邻居聚合量可简化为

$$\sum_{S\in\mathcal{C}(B)}\sum_{j\in S} q_j e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}} = \sum_{S\in\mathcal{C}(B)}\widetilde{\rho}_S^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell). \tag{50}$$

因此，我们将存储在目标盒 B 上的入射平面波结构因子定义为

$$\rho_B^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell) := \sum_{S\in\mathcal{C}(B)}\widetilde{\rho}_S^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell). \tag{51}$$

此外，根据式（48）的定义，$\sum_{i\in B} q_i e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}_i}=\rho_B^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell)$。将式（50）和这一恒等式代入式（47），可得紧凑的离散形式

$$U_{D_\ell}\approx\frac{\Delta k_\ell^3}{2(2\pi)^3}\sum_{\boldsymbol{k}_\ell\in\mathcal{K}_{D_\ell}}\widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k}_\ell)\sum_{\substack{\ell(B)=\ell\\ B\ \text{non-leaf}}}\Re\Big\{\overline{\rho_B^{\mathrm{out}}(\boldsymbol{k}_\ell)}\ \rho_B^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell)\Big\}-\frac{1}{2}\,D_\ell(0)\sum_{\substack{\ell(B)=\ell\\ B\ \text{non-leaf}}}\sum_{i\in B}q_i^2, \tag{52}$$

其中，$\Re\{\cdot\}$ 表示实部，最后一项用于校正原始求和（式（47））中排除对角线贡献 $j=i$（自相互作用）所带来的影响。因此，初始化会存储入射平面波结构因子 $\rho_B^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell)$（并在接受移动更新期间使用 ρ_B^{out}作为中间量）。

注 4.1。式(48) 中定义的出射平面波结构因子与原始 *DMK* 表述 *[38]* 不同，它采用绝对坐标 $\boldsymbol{r}_j$ 而非相对坐标 $\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{c}_S$，其中 $\boldsymbol{c}_S$ 表示盒中心。尽管从理论上讲，这种选择在高精度下可能导致有效数字损失或数值不稳定，但它简化了算法。具体而言，用于将出射因子转换为入射因子的对角平移算子被省去了。如式(51)所示，ρ^{in} 通过直接对同级邻盒中的 $\widetilde{\rho}^{\mathrm{out}}$ 求和获得。由于对于大多数盒子而言 $\widetilde{\rho}^{\mathrm{out}}=\rho^{\mathrm{out}}$，因此与平移步骤相关的复数乘法实际上得以避免。

残余能量（叶层） 残余部分仅在叶节点上通过对自适应列表 1 邻居集 [28]进行直接求和来计算：

$$U_R=\sum_{B\in\mathcal{L}}U_R^B,\qquad U_R^B=\frac{1}{2}\sum_{i\in B}\sum_{\substack{j\neq i\\ B_j\in\mathcal{L}_1(B)}} q_i q_j\,R_{\ell_j}\Big(\|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}\|\Big), \tag{53}$$

其中，$\mathcal{L}$ 表示叶子盒集合，$\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}$ 表示与相邻叶子盒 $B_j\in\mathcal{L}_1(B)$ 相关联的粒子 j 的周期包裹像。

初始化（数据与复杂度）初始化阶段存储以下内容：(i) $\boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W$ 的根结构因子 $\rho_R(\boldsymbol{k}_0)$；(ii) 所有非叶节点 B 在其层级专属模式集合 $\mathcal{K}_{D_\ell}$ 上的入射平面波结构因子 $\rho_B^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell)$；以及 (iii) 粒子到叶节点的归属关系。在采样期间，DMK-MC 仅使用这些存储字段和列表。

初始化过程总结于算法 1 中。虽然标准的自适应八叉树方法的开销为 $O(N\log N)$，但我们利用原始 DMK 框架中的向上遍历来计算代理电荷。这确保每个粒子只被处理一次，从而将总初始化复杂度降低至 $O(N)$。

算法 1 DMK 初始化（周期化）

要求：粒子配置 $\{\boldsymbol{x}_i\}_{i=1}^N$，盒子大小 L；叶节点容量 n_s；容差 ε。1: 在 Ω 上构建一个 2:1 平衡的自适应八叉树，每个叶节点最多包含 n_s 个粒子。2: 根据 ε 选择 PSWF 参数，并固定傅里叶模态集合 $\mathcal{K}_W$ 和 $\{\mathcal{K}_{D_\ell}\}_{\ell\ge 0}$（第 2 节）。3: 预先计算并存储所有 $\boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W$ 的 $W_0(\boldsymbol{k}_0)$，以及所有 $\boldsymbol{k}_\ell \in \mathcal{K}_{D_\ell}$ 和 $\ell = 0$ 的 $D_\ell(\boldsymbol{k}_\ell)$，$\cdots$，$\mathscr{L}_{\max}$。4: 为 $\boldsymbol{k} \in \mathcal{K}_W$ 计算 $\rho_R(\boldsymbol{k})$。5: 对于每个层级 $\ell \ge 0$，计算该层级 ℓ 上各节点的结构因子 $\rho_B(\boldsymbol{k})$，并使用带周期性回绕的 $\mathcal{C}(B)$，为每个非叶节点 B 构建 $\rho_B^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k})$。6: 记录每个叶节点中的粒子索引，并存储粒子到叶节点的归属关系。

返回：已存储 ρ_R，已存储 $\{\rho_B^{\mathrm{in}}\}$、叶节点粒子列表和树连接关系。

4.3 DMK-MC 方法

现在，我们将说明 DMK-MC 如何计算提议的单粒子位移所对应的 Metropolis 能量差，以及如何在接受一次移动后更新已存储的 DMK 数据。我们使用上标 o 和 n 分别表示与粒子旧（当前）位置和新（提议）位置相关的量。

设粒子 i 从 $\boldsymbol{r}_i^o$ 移动到 $\boldsymbol{r}_i^n$（将 $\boldsymbol{r}_i^n$ 周期性回绕至 Ω 内）。设 B^o 和 B^n 分别为包含 $\boldsymbol{r}_i^o$ 和 $\boldsymbol{r}_i^n$ 的叶子盒，其层级分别为 $\ell_i^o = \ell(B^o)$ 和 $\ell_i^n = \ell(B^n)$。对于每个层级 ℓ，设 B_ℓ^o 和 B_ℓ^n 分别表示包含 $\boldsymbol{r}_i^o$ 和 $\boldsymbol{r}_i^n$ 的唯一层级-ℓ 祖先盒。

平滑周期贡献 利用倒易集合 $\mathcal{K}_W$（其中 $|\mathcal{K}_W| = N_f^W$）上的已存储根结构因子 $\rho_R(\boldsymbol{k}_0)$，可以用 $O(N_f^W) = O$ 次运算计算贡献 ΔU_W。一种有用的思路是分离出不包含粒子 i 的背景结构因子：

$$\rho_{-i}(\boldsymbol{k}_0) := \sum_{j\neq i} q_j e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_j} = \rho_R(\boldsymbol{k}_0) - q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^o}. \tag{54}$$

那么，光滑背景势（采用与式（44）相同的零模约定）为

$$\Phi_{W,-i}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{L^3}\sum_{\boldsymbol{k}_0\in\mathcal{K}_W} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k}_0)\,\Re\{\rho_{-i}(\boldsymbol{k}_0)^* e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}\}, \tag{55}$$

而 $\Delta U_W = q_i(\Phi_{W,-i}(\boldsymbol{r}_i^n) - \Phi_{W,-i}(\boldsymbol{r}_i^o))$ 可简化为显式存储数据公式

$$\Delta U_W = \frac{1}{L^3}\sum_{\boldsymbol{k}_0\in\mathcal{K}_W} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k}_0)\,\Re\left\{\left(q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^n} - q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^o}\right)\left(\rho_R(\boldsymbol{k}_0) - q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^o}\right)^*\right\}. \tag{56}$$

等价地，也可以将其视为秩一更新

$$\rho_R(\boldsymbol{k}_0) \leftarrow \rho_R(\boldsymbol{k}_0) + q_i\big(e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^n} - e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^o}\big), \qquad \boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W, \tag{57}$$

应用于二次能量方程（44）；这两种观点完全相同，因为方程（56）中已消去自相互作用。

差分核贡献 在每个差分层级 $\ell \geq 0$，移动粒子都会与其层级-ℓ 祖先盒中存储的入射场相互作用。具体而言，存储在目标盒 B 上的入射结构因子$\rho_B^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell)$表示 B 周围源的同级邻居聚合量（包括周期性回绕），因此决定了 D_ℓ 在 B内产生的局部背景场。我们将单粒子结构因子定义为 $\rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}) := q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}}$。对于包含在一个（非叶）层级-$\ell$ 盒 $B_\ell(\boldsymbol{r})$中的点 $\boldsymbol{r}$，来自 D_ℓ 的背景贡献可通过存储的入射数据计算为

$$\Phi_{D_\ell,-i}(\boldsymbol{r}) \approx \frac{\Delta k_\ell^3}{(2\pi)^3} \sum_{\boldsymbol{k}_\ell\in\mathcal{K}_{D_\ell}} \widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k}_\ell)\, \Re\Big\{ e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}} \left(\rho^{\mathrm{in}}_{B_\ell(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{k}_\ell) - \mathbf{1}_\ell(\boldsymbol{r})\, \rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o)^{(\mathrm{per},\,\boldsymbol{r})} \right) \Big\}. \tag{58}$$

这里，$\mathbf{1}_\ell(\boldsymbol{r}) \in \{0,1\}$表示旧的层级-$\ell$源盒 B_ℓ^o在周期性回绕下是否属于 $\{B_\ell(\boldsymbol{r})\}\cup\mathcal{C}(B_\ell(\boldsymbol{r}))$。项 $\rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o)^{(\mathrm{per},\,\boldsymbol{r}})$表示粒子 i 存在时对 $B_\ell(\boldsymbol{r})$ 所存入射场的贡献，即，

$$\rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o)^{(\mathrm{per},\,\boldsymbol{r})} := e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{t}_{B_\ell^o\to B_\ell(\boldsymbol{r})}}\, q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\ell\cdot\boldsymbol{r}_i^o}, \tag{59}$$

其中，$\boldsymbol{t}_{B_\ell^o\to B_\ell(\boldsymbol{r})} \in L\mathbb{Z}^3$ 是与 B_ℓ^o 的环绕像相关联的周期平移，用于计算 B_ℓ（$\boldsymbol{r}$）的邻接盒求和（而 $\boldsymbol{t}=\mathbf{0}$ 用于未平移的邻居）。显式自项移除至关重要，因为 $\mathcal{C}$（B）包含自身，因此入射场包含同盒贡献。

直接用存储的入射场表示逐层能量贡献，可得

$$U_{D_\ell}^o = \frac{\Delta k_\ell^3}{2(2\pi)^3} \sum_{\boldsymbol{k}_\ell\in\mathcal{K}_{D_\ell}} \widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k}_\ell)\, \Re\Big\{ \rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o)^* \big(\rho^{\mathrm{in}}_{B_\ell^o}(\boldsymbol{k}_\ell) - \rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o) \big) \Big\}, \tag{60}$$

$$U_{D_\ell}^n = \frac{\Delta k_\ell^3}{2(2\pi)^3} \sum_{\boldsymbol{k}_\ell\in\mathcal{K}_{D_\ell}} \widehat{D}_\ell(\boldsymbol{k}_\ell)\, \Re\Big\{ \rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^n)^* \big(\rho^{\mathrm{in}}_{B_\ell^n}(\boldsymbol{k}_\ell) - \mathbf{1}_\ell\, \rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o)^{(\mathrm{per})} \big) \Big\}, \tag{61}$$

其中，$\mathbf{1}_\ell \in \{0,1\}$ 表示 B_ℓ^o 是否位于 $\{B_\ell^n\}\cup\mathcal{C}$（$B_\ell^n$）中（采用周期性回绕），而 ρ_i（$\boldsymbol{k}_\ell;\boldsymbol{r}_i^o$）$^{(\mathrm{per})}$ 表示与 $\widetilde{\rho}$ 中采用的周期包裹镜像约定一致、经过周期相移的平面波。

总　差分核增量随后结合依赖层级的叶节点截断进行组装：

$$\Delta U_D = \sum_{\ell=0}^{\ell_i^n-1} U_{D_\ell}^n - \sum_{\ell=0}^{\ell_i^o-1} U_{D_\ell}^o. \tag{62}$$

由于每个 $\mathcal{K}_{D_\ell}$包含 $|\mathcal{K}_{D_\ell}| = N_f^D = O(1)$ 个模态，因此每层的计算成本为 $O(N_f^D) = O(1)$。

残差贡献（列表 1，直接）残差贡献通过对自适应列表 1 邻居叶节点 [28] 直接求和计算。定义

$$U_R^o := q_i \sum_{\substack{j\neq i \\ B_j\in\mathcal{L}_1(B^o)}} q_j\, R_{\ell_j}\Big(\|\boldsymbol{r}_i^o - \boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}\|\Big), \tag{63}$$

$$U_R^n := q_i \sum_{\substack{j\neq i \\ B_j\in\mathcal{L}_1(B^n)}} q_j\, R_{\ell_j}\Big(\|\boldsymbol{r}_i^n - \boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{per})}\|\Big), \tag{64}$$

并设定

$$\Delta U_R = U_R^n - U_R^o. \tag{65}$$

由于在 2:1 平衡下，每个叶节点最多包含 $n_s = O(1)$ 个粒子，且 $|\mathcal{L}_1(B)| = O(1)$，因此这项开销为 $O(1)$。

接受移动后的更新（存储字段）被拒绝的移动只需利用当前存储的数据计算 ΔU_W、ΔU_D 和 ΔU_R。若移动被接受，则按如下方式更新存储表示。

(i) 根结构因子。对于每个 $\boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W$，

$$\rho_R(\boldsymbol{k}_0) \;\leftarrow\; \rho_R(\boldsymbol{k}_0) + q_i\big(e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^n} - e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_i^o}\big). \tag{66}$$

(ii) 入射差分层字段。对于旧/新祖先路径所经过的每个层级 ℓ，只有常数大小的周期包裹同级邻居模板中的入射场会发生变化。具体而言，移动粒子会改变与包含该粒子的层级为 ℓ 的祖先盒相对应的（周期包裹）源贡献；因此，只有该源盒周期包裹邻域内的目标 T 需要进行入射场更新。采用与式（51）相同的周期包裹镜像约定，在相关目标上直接加上或减去移动粒子的（周期化）平面波贡献即可完成更新：

$$\rho_T^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell) \;\leftarrow\; \rho_T^{\mathrm{in}}(\boldsymbol{k}_\ell) \;\pm\; \rho_i(\boldsymbol{k}_\ell;\cdot)^{(\mathrm{per})}, \qquad T \in \mathcal{C}(\text{ancestor source box}), \tag{67}$$

对每个 $\boldsymbol{k}_\ell \in \mathcal{K}_{D_\ell}$，沿旧祖先路径执行一次减法，并沿新祖先路径执行一次加法。

（*iii*）叶节点数据与局部重新平衡。更新粒子与叶节点的归属关系，更新 B^o 和 B^n 中的粒子列表，并在需要时局部恢复 2:1 平衡（触发对修改区域进行相应的局部场重建）。

算法 2 概述了 $\Delta U = \Delta U_W + \Delta U_D + \Delta U_R$ 的求值过程。如果移动被接受，则每个层级上只有常数个入射场（即位于 B^o 和 B^n 的祖先路径及其邻居区域上的入射场）需要更新，同时还需更新源叶子/目标叶子中的粒子列表；参见算法 3。

注释 4.2。在我们的实现中，仅在完成 $O(N)$ 次试探移动后才进行树结构重新平衡（即约一次蒙特卡洛扫描）。由于典型的试探移动涉及较小的位移，经过 N 次单粒子更新后累积的几何变化与分子动力学模拟中的单个时间步长相当，因此无需更频繁地进行重新平衡。

算法 2DMK-MC 中的能量差评估

要求： 已存储的 DMK 数据；试探移动 $(q_i, \boldsymbol{r}_i^o) \mapsto (q_i, \boldsymbol{r}_i^n)$。

1: 定位包含 $\boldsymbol{r}_i^o, \boldsymbol{r}_i^n$（经过周期性回绕）的源叶节点和目标叶节点 B^o, B^n，并确定它们沿树的祖先盒 B_ℓ^o, B_ℓ^n。2: 通过公式 (56) 计算 ΔU_W。3: 对于层级 $\ell \geq 0$，使用包裹后的邻居成员关系，通过公式 (60)–(61) 计算 $U_{D_\ell}^o$和 $U_{D_\ell}^n$，并通过公式 (62) 构造 ΔU_D。4: 通过公式 (63)–(65) 计算 ΔU_R。

返回： $\Delta U = \Delta U_W + \Delta U_D + \Delta U_R$。

算法 3 接受移动后更新已存储的 DMK 数据

要求： 已存储的 DMK 数据；接受的移动 $(q_i, \boldsymbol{r}_i^o) \mapsto (q_i, \boldsymbol{r}_i^n)$。

1: 更新根结构因子：对于 $\boldsymbol{k}_0 \in \mathcal{K}_W$， $\rho_R(\boldsymbol{k}_0) \leftarrow \rho_R(\boldsymbol{k}_0) + q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}_i^n} - q_i e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}_i^o}$。2: 对于每个层级 $\ell \geq 0$，更新 B^o和 B^n 祖先路径上的盒子及其包裹后的邻居区域的入射场 ρ_B^{in}，并在需要时应用相应的周期相位因子。3: 更新源/目标叶节点列表中的粒子归属。4: 如有必要，在局部重新平衡树，以恢复 2:1 性质 [43]。**返回：** 已更新的 DMK 数据

.

4.4 零频模校正

在平滑周期贡献式（44）中，傅里叶求和遍历 $\boldsymbol{k} \in \frac{2\pi}{L}\mathbb{Z}^3 \backslash \{\mathbf{0}\}$。省略 $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 模并非无关紧要的截断：对于具有周期性的库仑相互作用，晶格求和仅条件收敛，而 $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 贡献则体现了求和约定（等价地说，即宏观边界条件）。这一问题在埃瓦尔德型公式及相关的傅里叶空间方法中由来已久 [44, 45, 46, 47]。

导电（理想导体）边界条件 在我们的数值实验（第 5 节）中，我们采用导电（“理想导体”）宏观边界条件，在此条件下，宏观场贡献为零：

$$U_W^{0,\mathrm{tf}} = 0. \tag{68}$$

采用这一选择后，除了式（44）和（56）中的非零倒易空间模式之外，DMK-MC 无需针对每次移动额外进行宏观校正。

其他宏观边界条件 在其他宏观约定下，$\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 项可用低阶矩（例如偶极矩）表示，这些量也可在每次移动中以 $O(1)$ 的工作量更新。我们在下文总结标准表达式，以明确周期能量约定，并便于在不同宏观边界条件下使用 DMK-MC。

形式上，与光滑周期核相关的缺失零模项为

$$U_W^0 = \frac{1}{2L^3} \sum_{i,j=1}^{N} q_i q_j \lim_{\boldsymbol{k} \to \mathbf{0}} \widehat{W}_0(\boldsymbol{k})\, e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_{ij}}, \qquad \boldsymbol{r}_{ij} := \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j. \tag{69}$$

很容易看出，$\widehat{W}_0(\boldsymbol{k}) = 4\pi/k^2 + O(1)$ 在 $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{0}$ 时成立，因为 ψ_0^c 是偶函数。因此，零模歧义与埃瓦尔德型设置中的相同。利用电中性和对称性，可得

$$U_W^0 = -\frac{\pi}{L^3} \sum_{i,j=1}^{N} q_i q_j \lim_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{0}} \frac{(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{ij})^2}{k^2}. \tag{70}$$

˄ 我们将极限 $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{0}$ 下的方向向量定义为 $\boldsymbol{k} = \lim_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{0}} \boldsymbol{k}/k$，并引入偶极矩

$$\boldsymbol{\mathcal{M}} := \sum_{i=1}^{N} q_i \boldsymbol{r}_i.$$

由此得到方向形式

$$U_W^0 = \frac{2\pi}{V} \big(\hat{\boldsymbol{k}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{M}}\big)^2, \qquad V = L^3, \tag{71}$$

˄ 按照针对 $\boldsymbol{k}$ 规定的极限过程进行解释。对于各向同性（球形）求和约定，$\boldsymbol{k}$ 在单位球面上的平均值为零，因此得到 [44]

$$U_W^{0,\mathrm{sp}} = \frac{2\pi}{3V} \|\boldsymbol{\mathcal{M}}\|^2. \tag{72}$$

由此得到 DMK-MC 每次移动的 $O(1)$ 修正项：

$$\Delta U_W^{0,\mathrm{sp}} = \frac{2\pi}{3V} \left[2q_i(\boldsymbol{r}_i^n - \boldsymbol{r}_i^o) \cdot \boldsymbol{\mathcal{M}} + q_i^2 \|\boldsymbol{r}_i^n - \boldsymbol{r}_i^o\|^2 \right]. \tag{73}$$

接受一次移动后，我们将偶极矩更新为 $\boldsymbol{\mathcal{M}} \to \boldsymbol{\mathcal{M}} + q_i(\boldsymbol{r}_i^n - \boldsymbol{r}_i^o)$；若移动被拒绝，则保持 $\boldsymbol{\mathcal{M}}$不变。对于 z-薄层求和约定，即在取 $k_z \to 0$ 的极限之前先应用条件 $k_x = k_y = 0$，有 $\boldsymbol{k} = (0,0, k_z/|k_z|)$，因此

$$U_W^{0,\mathrm{sl}} = \frac{2\pi}{V} \mathcal{M}_z^2, \qquad \mathcal{M}_z := \sum_{i=1}^{N} q_i z_i. \tag{74}$$

相应的修正项为 $\Delta U^0{}_{,W}^{\mathrm{sl}} = 2\pi V^{-1} \left[2q_i(\boldsymbol{r}_i^n - \boldsymbol{r}_i^o) \cdot \boldsymbol{\mathcal{M}} + q_i^2 |\boldsymbol{r}_i^n - \boldsymbol{r}_i^o|^2 \right]$。对于其他转换，其推导与文献 [44, 47] 中的埃瓦尔德分裂类似，故为简洁起见不再赘述。

4.5 复杂度分析

我们估算在预设准确性固定时 DMK-MC 的计算复杂度。每个蒙特卡洛步的主要计算量来自算法 2 中的能量差评估，以及在移动被接受时算法 3 中的数据结构更新。由于每步仅移动一个粒子，违反 2:1 平衡条件的情况并不常见；此外，为恢复平衡并满足叶节点容量 n_s 而进行的局部细化/粗化成本很低 [43]。因此，我们重点关注评估和更新的成本。

令 $\mathcal{C}_{\mathrm{eval}}$ 表示对拟议移动进行 ΔU 评估的成本，令 $\mathcal{C}_{\mathrm{update}}$ 表示仅在移动被接受时产生的额外成本。若接受概率为 $\mathscr{P}_{\mathrm{accept}}$，则每个蒙特卡洛步的期望成本为

$$\mathbb{E}[\mathcal{C}] = \mathcal{C}_{\mathrm{eval}} + \mathscr{P}_{\mathrm{accept}}\, \mathcal{C}_{\mathrm{update}}. \tag{75}$$

评估阶段将平滑周期项、差分核项和残差贡献合并起来（参见式（56）、（62）和（65））。由于波矢位于晶格上，显式复指数计算的次数最少。因此，平滑部分的计算主要由标准复数浮点乘加运算构成，而非计算代价高昂的复指数运算。令 T_f 表示一次复数乘加（包括累加）的成本，令 T_s表示一次残差核对计算的成本。对于固定的准确性， N_f^W和 N_f^D是与 N无关的常数，因此

$$\mathcal{C}_{\mathrm{eval}} = O\big(N_f^W\, T_f + \mathscr{L}_{\max}\, N_f^D\, T_f + 57\, n_s\, T_s\big)\,, \tag{76}$$

其中， $\mathscr{L}_{\max}$ 为最大树深度，常数 57 是在 2:1 平衡下， $\mathcal{L}_1(B)$ 中叶子盒数量的几何上界（实际中通常更少，因为存在空叶子和粗邻居）。如果移动被接受，我们将更新 (i) 根结构因子，(ii) 受影响的盒及其同层邻居区域在每个差分层上的平面波场，以及 (iii) 源叶子/目标叶子中的粒子列表。由于一个同层邻居区域最多包含 27 个盒子（包括盒子本身），

$$\mathcal{C}_{\mathrm{update}} = O\big(N_f^W\, T_f + 27\, \mathscr{L}_{\max}\, N_f^D\, T_f\big)\,. \tag{77}$$

存储传入的（而非传出的）平面波场会将依赖于同事的工作集中到接受移动后的更新中，因此被拒绝的移动只需承担式（76）的计算成本；这对于 Metropolis 抽样很有利，因为其中以非零概率发生拒绝。在准均匀情形下， $\mathscr{L}_{\max} \approx \log_8(N/n_s)$，而对于自适应 2:1 平衡树，仍有$\mathscr{L}_{\max} = O(\log(N/n_s))$，这意味着在准确性固定时，每个蒙特卡洛步的期望复杂度为 $O(\log\ N)$。

该算法内存占用的主要部分，是为每个非叶子盒存储传入的平面波结构因子。假设采用双精度复数运算（每个值占 16 字节），该成本为

$$\mathcal{S}_{\mathrm{pw}} \approx 16 \cdot \frac{1}{2}\, N_B\, N_f^D, \tag{78}$$

其中，因子 $1/2$ 计及了实值势所固有的共轭对称性。对于均匀粒子分布，非叶子盒的数量总计为 $N_B \approx N/(7n_s)$。因此，对于三位数精度（$N_f^D = 13^3$），我们得到

$$\mathcal{S}_{\mathrm{pw}} \approx 16 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{7} \cdot 13^3\, \frac{N}{n_s} \approx 16 \cdot \frac{157}{n_s}\, N \quad \text{bytes}. \tag{79}$$

采用 $n_s = 200$ 时，每个粒子约占 12.6 字节。请注意，位数翻倍需要增加 N_f^D，其规模约扩大 8 倍。

树管理仅产生适度的额外开销。对于每个盒子，我们存储一个同级列表（最多包含 27 个条目）和列表 1（在三维中最多包含 57 个条目），最多需要 $84N_B$ 个整数索引。此外，我们还存储粒子到叶子的映射，其中包括长度为 N 的粒子索引数组和每个叶子的偏移量。总存储量可概括为 $\mathcal{S}_{\mathrm{total}} = \mathcal{S}_{\mathrm{pw}} + \mathcal{S}_{\mathrm{list}} + \mathcal{S}_{\mathrm{assoc}}$；对于蒙特卡罗计算中典型的低精度情形，这一总开销仍然易于管理。

注 4.3。 检查公式 (16) 和 (24) 可以发现， $n_f^W \approx n_f/6$。受这一观察的启发，我们修改加窗核 W_0 ，以纳入差分核 D_0 和 D_1。具体而言， W_0的傅里叶变换此前定义于公式 (21) 中，现重新定义为

$$\widehat{W}_0(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi}{\psi_0^c(0)k^2}\,\psi_0^c\!\left(\frac{k\,h_2}{c}\right) = \frac{4\pi}{\psi_0^c(0)k^2}\,\psi_0^c\!\left(\frac{kL}{4c}\right). \tag{80}$$

因此，式 (24) 中的参数 n_f^W更新为

$$n_f^W \;=\; \left\lceil \frac{2c}{\pi} \right\rceil. \tag{81}$$

经过这项修改， N_f^W仍小于 N_f^D。这种方法简化了实现：从第 *2* 层开始，每个盒子在同级列表中恰好出现一次，即使考虑周期性回绕也是如此。此外，由于与 D_0 和 D_1 相关的操作实际上被吸收到根层级的周期化光滑核中，计算成本也略有降低。

5 数值结果

本节展示 DMK-MC 在三类静电系统中的准确性和效率：(i) 均匀和高度非均匀的单价粒子系统；(ii) 1:1 NaCl 电解质；以及 (iii) 胶体离子悬浮液。所有实验均采用 $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ 模式的理想导体（导电）约定（第 4.4 节）。除非另有说明，能量差精度以 M 次独立试验中相对误差的几何平均值表示，

$$\varepsilon_r = \left(\prod_{1 \le s \le M} \left| \frac{\Delta U_{\mathrm{DMK}}^{(s)} - \Delta U_{\mathrm{ref}}^{(s)}}{\Delta U_{\mathrm{ref}}^{(s)}} \right| \right)^{1/M}, \tag{82}$$

其中， ΔU_{ref} 表示通过每个实验中指定的更高精度流程计算得到的参考能量差。我们的 C++ 实现 DMK-MC [42], 基于开源软件包 DMK [48] 和 SCTL [49], 构建，同时还提供 Julia 接口。所有计时均在 AMD EPYC 9474F 处理器（1.5 GHz，支持 AVX-512）的单个中央处理器核心上进行。C++ 代码使用 GCC 13.3.0 编译，采用 -march=native -O3 -ffast-math -funroll-loops 标志。生成这些结果的所有脚本均可在 [50] 获取。

5.1 均匀系统与高度非均匀系统

我们首先使用单价离子系统评估 DMK-MC 的准确性和计算复杂度，这些系统具有均匀和高度非均匀的粒子分布。在两种情况下，我们都在边长为 $L = 30$ 的立方盒中初始化$N = 1000$ 个单价粒子（500 个阳离子和 500 个阴离子）。对于缩放问题，我们保持数密度 $\rho = N/L^3$ 不变。两种情况的区别仅在于粒子位置的生成方式。在均匀系统中，粒子在盒子 Ω 内均匀采样。在高度非均匀系统中，粒子在直径为 $L/2$ 的内切球表面上均匀采样，因此该分布支撑于一个二维流形上。构建 DMK 结构时，每个叶节点允许的最大粒子数设为 $n_s = 200$。所有报告的准确性和计时结果均为 $M = 1000$ 次独立试验的平均值。

准确性和 O（log N）缩放我们以容差为 $\varepsilon = 10^{-12}$ 的高精度 DMK 计算结果作为参考，对能量差评估进行基准测试，并测试指定容差 $\varepsilon = 10^{-3}$、10^{-6} 和 10^{-9}。为提供超越 DMK 自身参照的外部验证，我们还在基准情形 $N = 1000$ 下，将 DMK-MC 的能量差与粒子网格 Ewald（PME）结果进行了比较，且使用相同的指定容差；观察到的相对误差与 DMK 的结果一致。图 1(a–b) 展示了均匀和高度非均匀系统的相对误差，其中我们将 N 从 1000 逐步加倍至 1,024,000。在所有情况下，随着系统规模增大，误差始终接近目标容差。图 1(c–d) 给出了每次能量差评估的墙钟时间，表明对于均匀和高度非均匀分布，时间均按 O（log N）增长，这与第 4.5 节的复杂度分析一致。尽管两个系统具有相同的数密度 ρ，高度非均匀构型通常会形成更深的 2:1 平衡树，因此其每次移动成本略高于均匀情形。

与 O(log {v4) 基于 FMM 的方法 接下来，我们将 DMK-MC 与文献 [26] 中的基于 FMM 的蒙特卡罗方法及其参考实现 [41] （下文简称“FMM-MC”）进行比较。所有基准测试均采用相同的平台和模拟设置，目标精度为 $\varepsilon = 10^{-3}$。图 2(a,b) 展示了均匀分布和高度非均匀分布下的计时结果，其中每次移动的成本分为两部分：(i) 试探移动的能量差评估（“提议”）和 (ii) 接受一次移动后更新内部数据结构所需的额外工作（“接受”）。

在均匀分布和高度非均匀分布下，我们的测试均显示 DMK-MC 快于 FMM-MC 基线。在均匀情形下，DMK-MC 在提议阶段和接受阶段的加速比分别约为 $4.14\times$ 和 $14.49\times$；在高度非均匀分布下，相应的加速比分别约为 $11.06\times$（提议）和 $7.32\times$（接受）。对于这两种分布，运行时间都很稳定，每次试探的工作量主要由有界数量的近场相互作用以及每个层级固定数量的同层邻居处理构成。提议阶段观察到的阶梯式变化源于最大树深度 $\mathscr{L}_{\max}$ 的增加。随着 $\mathscr{L}_{\max}$ 增大，每个叶节点中的粒子数减少，因此公式（76）最后一项的减少有时会超过第二项的增加，从而降低评估 ΔU 的成本。这一现象与文献 [26] 中 FMM-MC 报告的趋势一致。相比之下，接受阶段的成本与叶节点容量无关，因此不会呈现相同的非单调变化。

在验证了 DMK-MC 提议/接受组件的准确性和效率后，我们接下来将其应用于电解质和胶体体系的实际蒙特卡罗模拟。在第5.2节和第5.3节中，我们通过将物理观测量与分子动力学模拟所得结果进行比较，评估采样精度，并展示逐步能量差评估的准确性。

5.2 NaCl电解质体系

我们研究标准隐式溶剂（原始）模型中的 1:1 NaCl 电解质。该系统包含 $N = 1000$ 个可移动离子（500 个 Na^+ 和 500 个 Cl^-），置于边长为 $L = 9.4$ 纳米、采用三维周期性边界条件的立方盒中。平衡温度设为 $T = 300$ K。库仑相互作用在相对介电常数为 $\varepsilon_r = 78.4$的介电连续介质中计算，该数值对应于温度为 $T = 300$ K 的水。短程排除体积相互作用采用 LJ 势建模，

$$U_{\mathrm{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right], \tag{83}$$

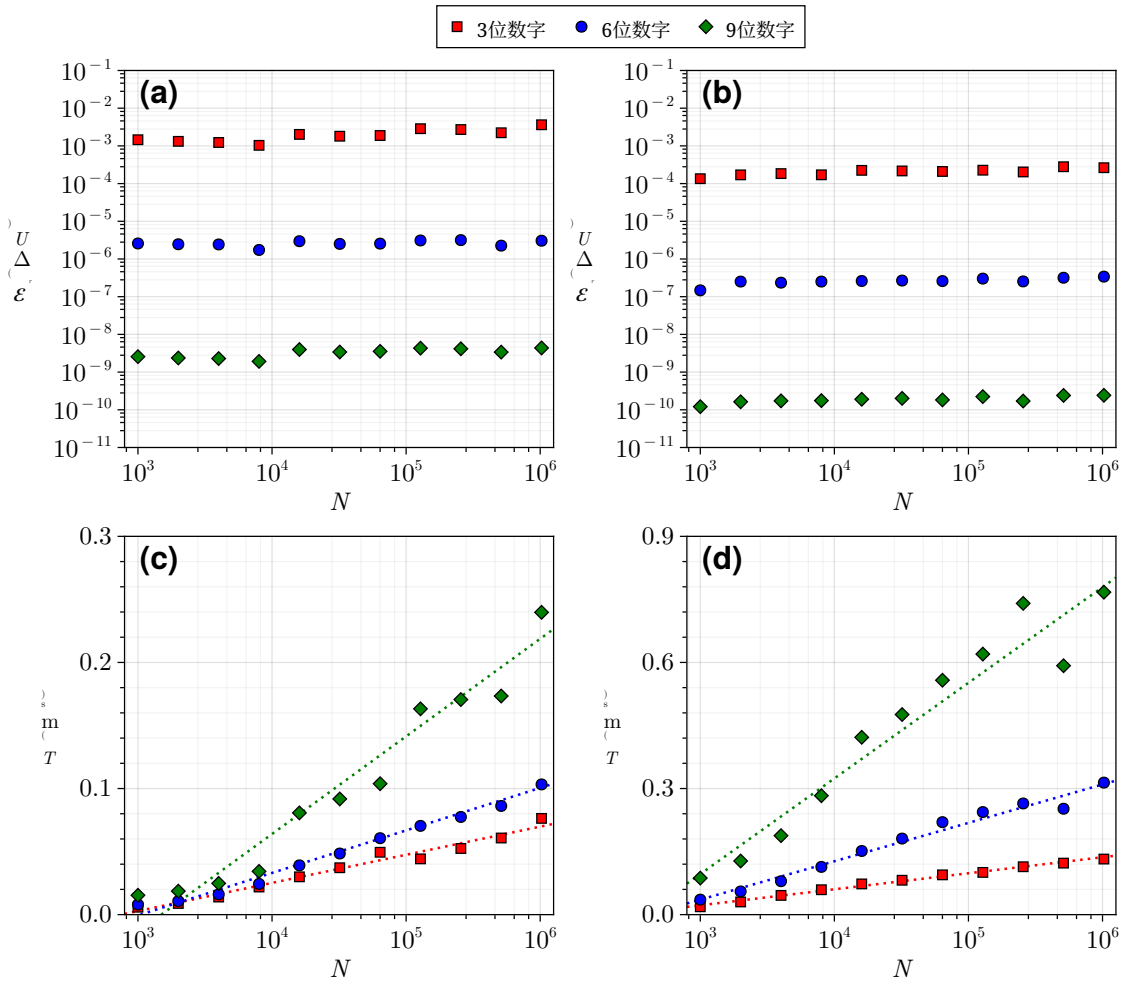

图 1：DMK-MC 在能量差评估中的准确性和时间复杂度。(a) 和 (c)：均匀分布系统中每次提议的相对误差和墙钟时间。(b) 和 (d)：高度非均匀分布系统中每次提议的相对误差和时间。(c) 和 (d) 面板中的虚线表示形式为 $y = a\log(x) + b$ 的最小二乘拟合。

其中，r_{ij} 为粒子间距离，ϵ_{ij} 为势阱深度，σ_{ij} 为零点距离。我们采用 $\sigma_{\mathrm{Na}} = 0.137$ 纳米和 $\epsilon_{\mathrm{Na}} = 0.366$ 千焦/摩尔，以及 $\sigma_{\mathrm{Cl}} = 0.251$ 纳米和 $\epsilon_{\mathrm{Cl}} = 0.149$ 千焦/摩尔（详情见 [50]）。LJ参数采用 Lorentz-Berthelot混合规则 [51]，其定义为$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ 和 $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$，其中 $i,\ j \in \{$Na、Cl$\}$。由于 U_{LJ} 是短程的，其对 ΔU 的贡献在 DMK-MC 中与实空间残差/近场相互作用一并计算。

为验证采样精度，我们将 DMK-MC 与使用 PME [18]（通过 Molly.jl [52] 实现）计算的 MD参考进行基准比较。对于 PME-MD，我们采用 $\Delta t = 1$ fs 的时间步长，使用相同的目标精度 10^{-3}，并在平衡后运行 5×10^5 生产步数，记录

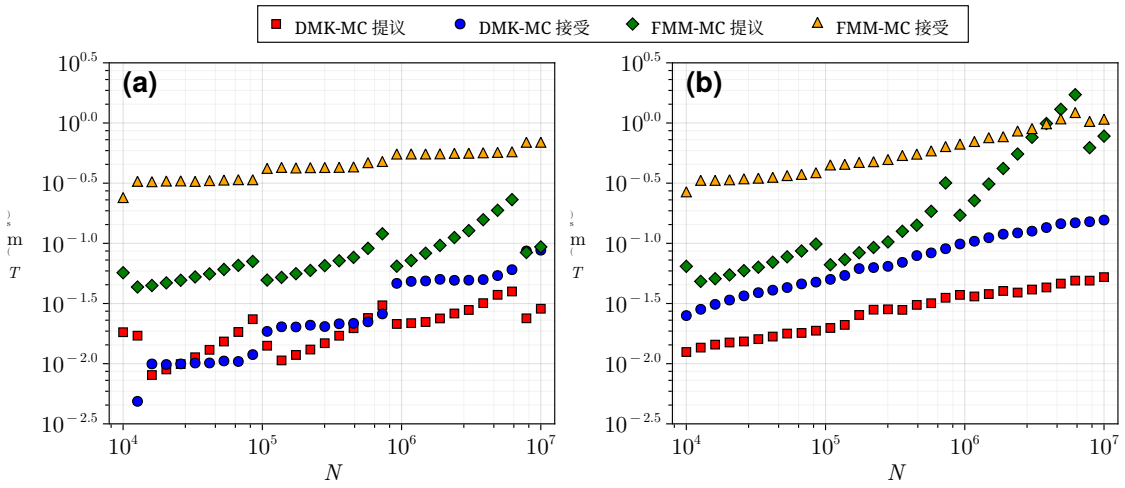

图 2：DMK-MC 与基于 FMM 的方法 [26]（log-x 刻度）的计时比较，展示了每次移动的能量差评估（“提议”）以及接受移动后的更新（“接受”）所需的墙钟时间。 y 轴以毫秒为单位显示时间。(a) 均匀分布。(b) 高度非均匀分布。

每 0.1 ps 的构型。由此得到 5,000 个快照用于系综平均，所得 MD 平均值足够准确，可作为参考。对于 DMK-MC，我们采用 $n_s = 50$，容差为 $\varepsilon = 10^{-3}$，并在平衡后运行 5×10^6 生产步数（总体接受率为 $\approx 81.6\%$）。每 1,000 步记录一次构型，同样得到 5,000 个快照用于系综平均。图 3(a) 展示了表征电解质平衡结构的径向分布函数（RDFs）。DMK-MC 得到的 Na-Na 和 Na- Cl 径向分布函数与 PME-MD 的结果一致。为进一步评估 DMK-MC 单次移动能量差评估的准确性，我们展示了接受概率 $\mathscr{P}_{\text{accept}}$ 相对于使用精度为 10^{-6}的 PME 计算所得参考值的相对误差。图 3(b) 显示，在整个模拟过程中，接受概率误差始终得到良好控制，仅偶尔出现微小波动，这与该电解质系统设定的准确性要求一致。

5.3 胶体离子系统

接下来，我们考虑胶体离子悬浮液，作为三维周期性边界条件下具有代表性的高度结构化系统。计算区域为边长 $L = 9.4$ 纳米的立方盒，原点处有一个电荷为$q = +100e_0$ 的固定胶体，以及 900 个可移动离子（400 个 Na^+ 和 500 个 Cl^-），因此系统呈电中性。溶剂被视为水性介电连续介质。除了库仑相互作用外，我们还纳入胶体与可移动离子之间的 LJ 相互作用 (83)。离子 LJ 参数与第 5.2 节中的相同；对于胶体，我们设定 $\sigma_{\text{colloid}} = 1$ 纳米和 $\epsilon_{\text{colloid}} = \epsilon_{\text{Na}\circ}$

我们运行 DMK-MC 10^7 生产步数，目标精度为 $\varepsilon = 10^{-3}$，叶节点容量为 n_s =50，总体接受率为 $\approx 75.9\%$。每 1,000 个蒙特卡洛步记录一次构型，共获得 10,000 个样本。作为分子动力学基准，我们再次使用 PME，目标精度为10^{-3}：经过 10^5 弛豫步数，每步长为 $\Delta t = 0.1$fs 后，生成一条长度为 10^6 步的生产轨迹，

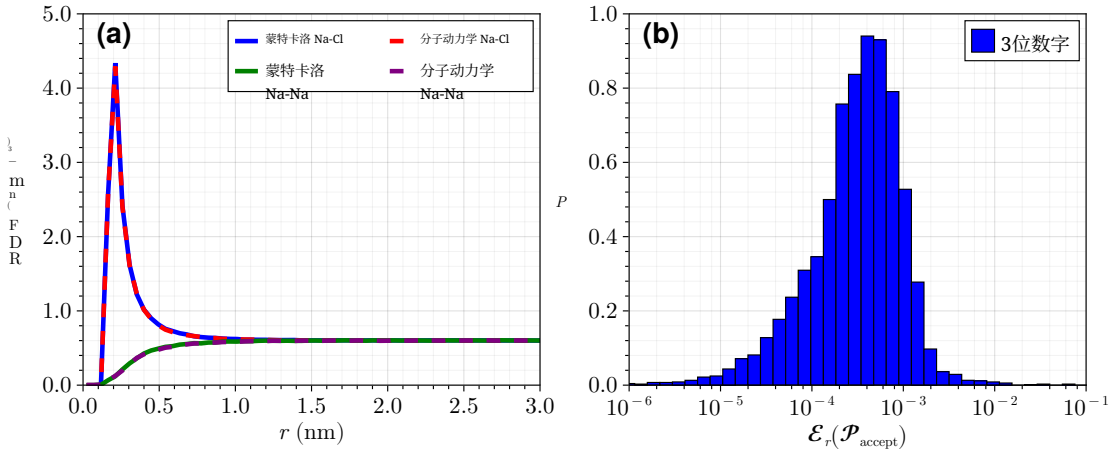

图 3：(a) 在相同的指定准确性 $\varepsilon = 10^{-3}$ 下，1:1 NaCl 电解质的 Na-Na 和 Na-Cl 径向分布函数。展示了 DMK-MC 和 PME-MD 的数据。(b) 在 $\varepsilon = 10^{-3}$ 条件下，DMK-MC 的接受概率 $\mathscr{P}_{\text{accept}}$ 相对误差的概率分布 (P)，相对于准确性更高的参考解进行测量。$\mathscr{P}_{\text{accept}}$ 中的平均相对误差为 6.57×10^{-4}。

$\Delta t = 1$ fs，并每 100 个分子动力学步记录一次构型。此分子动力学设置得到的系综平均足够准确，可作为参考。图 4(a) 展示了 Na^+ 和 Cl^-相对于胶体的径向分布函数。径向分布函数的结构比体相电解质中更明显：Na^+ 离子在带正电胶体附近浓度降低，而 Cl^- 离子则呈现显著的分层，并出现多个峰。DMK-MC 重现了这些特征，与 PME-MD 参考结果高度吻合。

接下来，我们评估 DMK-MC 在这一非均匀胶体-离子系统中进行能量差计算的准确性。对于每次记录的蒙特卡罗试探移动，我们将接受概率 $\mathscr{P}_{\text{accept}}$ 与 PME 计算的参考值进行比较，其准确性为 10^{-6}。图 4(b) 展示了 10，000 次抽样试探移动中接受概率相对误差的分布。即使在这一具有挑战性的情形下，整个模拟过程中接受概率误差仍得到了良好控制。与均匀情形相比，我们观察到相对误差尾部略重，而 $\mathscr{P}_{\text{accept}}$ 中的平均相对误差仍接近 ε。总的来说，这些结果表明，所选 DMK-MC 参数设置具有稳健性，能够在这一高度结构化的胶体-离子系统中保持预定的准确性。

6 结论

我们提出了 DMK-MC，这是一种用于三维周期性边界条件下静电系统的加速蒙特卡罗（MC）算法。基于双空间多层核分裂（DMK）框架，DMK-MC 将库仑相互作用分解为一个全局周期化分量和自适应八叉树上的一系列局域修正。借助这一分解，能量差评估及相关场更新可在每一层以 $O(1)$ 的工作量完成，因此，对于任意给定的准确性，每次蒙特卡罗试探移动的总体计算成本为 $O(\log N)$。与用于三维周期性边界条件的基于快速多极子方法的蒙特卡罗方法 [26, 41] 相比，DMK-MC 始终可实现数倍加速。

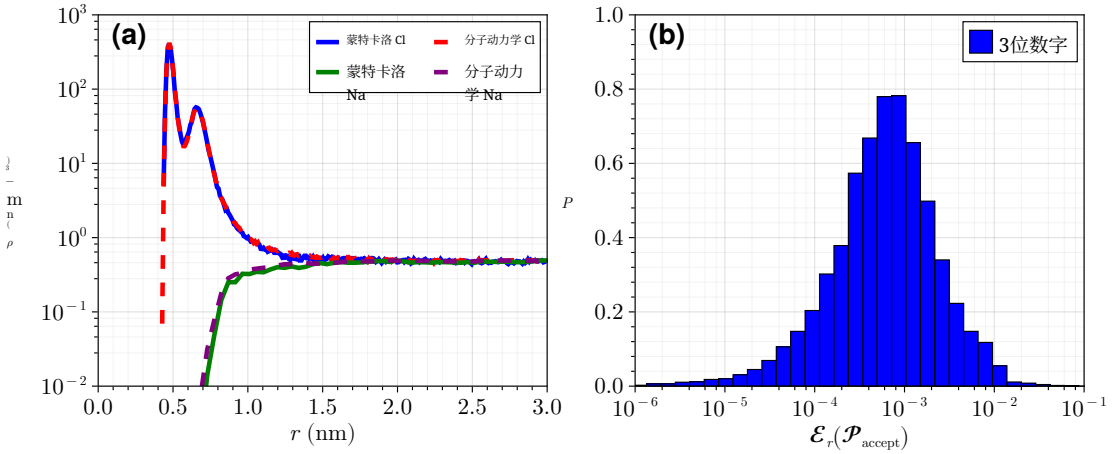

图 4：（a）强非均匀胶体-离子系统的胶体–Na 和胶体–Cl径向分布函数，以及（b）相对于更高准确性参考解，$\mathscr{P}_{\mathrm{accept}}$ 在 $\varepsilon = 10^{-3}$处由 DMK-蒙特卡洛得到的接受概率相对误差的概率分布曲线。$\mathscr{P}_{\mathrm{accept}}$ 中的平均相对误差为 1.47×10^{-3}。

未来的工作将探索该方法在反应性和巨正则系综设置（例如电荷调节和粒子插入/删除）中的扩展，将其应用于其他长程相互作用核，以及推广到更一般的几何情形，例如部分周期性或各向异性系统 [53]。最后，DMK-MC 可自然扩展至其他长程、奇异、非振荡核，且不会损失性能；而基于快速多极子方法的蒙特卡罗方法在处理非偏微分方程核时可能会产生额外开销 [28, 33]。

致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会资助（项目编号：12401570 和 125B2023）。J. L. 的研究工作部分得到中国博士后科学基金会资助（项目编号：2024M751948）。

参考文献

[1] K. Binder，D. W. Heermann，《统计物理学中的蒙特卡罗模拟》，第8卷，施普林格，1992年。[2] D. Frenkel，B. Smit，《理解分子模拟：从算法到应用》，第1卷，爱思唯尔，2001年。[3] E. M. Lifshitz，L. P. Pitaevskii，《统计物理学：凝聚态理论》，第9卷，爱思唯尔，2013年。[4] W. G. Poole，M. L. Samways，D. Branduardi，R. D. Taylor，M. L. Verdonk，J. W. Essex，使用巨正则非平衡候选蒙特卡罗加速基于片段的药物发现，《自然·通讯》16（1）（2025年）6198。

[5] D. A. Case，H. M. Aktulga，K. Belfon，等，Ambertools，《化学信息与建模杂志》63（20）（2023年）6183–6191。[6] S. P´all，A. Zhmurov，P. Bauer，等，GROMACS 中分子动力学模拟的异构并行化与加速，《化学物理杂志》153（13）（2020年）134110。[7] J. C. Phillips，D. J. Hardy，J. D. C. Maia，等，使用 NAMD 在中央处理器和图形处理器架构上实现可扩展的分子动力学，《化学物理杂志》153（4）（2020年）044130。[8] A. P. Thompson，H. M. Aktulga，R. Berger，等，LAMMPS——用于原子、介观和连续尺度粒子材料建模的灵活模拟工具，《计算物理学杂志》271（2022年）108171。[9] A. Bakhshandeh，D. Frydel，A. Diehl，Y. Levin，胶体粒子的电荷调节：理论与模拟，《物理评论快报》123（20）（2019年）208004。[10] T. Curk，E. Luijten，电荷调节对纳米粒子自组装的影响，《物理评论快报》126（13）（2021年）138003。[11] Y. Liang，X. Xing，Y. Li，一种基于图形处理器的长程相互作用体系大规模蒙特卡罗模拟方法，《计算物理学杂志》338（2017年）252–268。[12] Z. Wang，T. Yang，NiCoFeAlTiB 多主元合金中的化学有序/无序相变：蒙特卡罗分析，《Acta Mater.》285（2025年）120635。[13] W. K. Hastings，使用马尔可夫链的蒙特卡洛抽样方法及其应用，《生物计量学》57（1）（1970年）97–109。[14] N. Metropolis，A. W. Rosenbluth，M. N. Rosenbluth，A. H. Teller，E. Teller，快速计算机的状态方程计算，《化学物理杂志》21（6）（1953年）1087–1092。[15] A. Campa，T. Dauxois，S. Ruffo，具有长程相互作用的可解模型的统计力学与动力学，《Phys. Rep.》480（3-6）（2009年）57–159。[16] R. H. French，V. A. Parsegian，R. Podgornik，等，纳米尺度科学中的长程相互作用，《现代物理评论》82（2）（2010年）1887–1944。[17] D. A. Walker，B. Kowalczyk，M. O. de La Cruz，B. A. Grzybowski，纳米尺度的静电学，《Nanoscale》3（4）（2011年）1316–1344。[18] T. Darden，D. York，L. Pedersen，粒子网格埃瓦尔德：大型体系中 Ewald 求和的 N·log(N) 算法，《化学物理杂志》98（12）（1993年）10089–10092。[19] U. Essmann，L. Perera，M. L. Berkowitz，T. Darden，H. Lee，L. G. Pedersen，平滑粒子网格 Ewald 方法，《化学物理杂志》103（19）（1995年）8577–8593。[20] P. P. Ewald，光学与静电晶格势的计算，《Ann. Phys.》369（3）（1921年）253–287。[21] R. W. Hockney，J. W. Eastwood，《基于粒子的计算机模拟》，CRC Press，1988年。[22] J. Liang，L. Lu，A. Barnett，L. Greengard，S. Jiang，使用长椭球体加速快速 Ewald 求和以进行分子动力学模拟，arXiv 预印本，arXiv:2505.09727。

[23] A. V. Brukhno、J. Grant、T. L. Underwood、K. Stratford、S. C. Parker、J. A. Purton、N. B. Wilding，ĐL MONTE：用于蒙特卡罗模拟的多用途代码，《分子模拟》47 (2-3) (2021) 131–151。[24] J. Purton、J. C. Crabtree、S. Parker，DL MONTE：用于并行蒙特卡罗模拟的通用程序，《分子模拟》39 (14-15) (2013) 1240–1252。[25] 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。[26] W. R. Saunders、J. Grant、E. H. M¨uller，蒙特卡罗模拟中带电粒子静电相互作用的新算法，《计算物理学杂志》430 (2021) 110099。[27] J. Barnes、P. Hut，一种层次化的 O (N log N) 力计算算法，《自然》324 (6096) (1986) 446–449。[28] H. Cheng、L. Greengard、V. Rokhlin，三维快速自适应多极算法，《计算物理学杂志》155 (2) (1999) 468–498。[29] W. Fong、E. Darve，黑箱快速多极方法，《计算物理学杂志》228 (23) (2009) 8712–8725。[30] L. Greengard，粒子系统中势场的快速计算，博士论文，耶鲁大学，纽黑文，康涅狄格州（美国）(1987)。[31] L. Greengard、V. Rokhlin，粒子模拟的快速算法，《计算物理学杂志》73 (2) (1987) 325–348。[32] L. Greengard、V. Rokhlin，三维拉普拉斯方程快速多极方法的新版本，《数值数学学报》6 (1997) 229–269。[33] L. Ying、G. Biros、D. Zorin，二维和三维核无关自适应快速多极算法，《计算物理学杂志》196 (2) (2004) 591–626。[34] B. Zhang、J. Huang、N. P. Pitsianis、X. Sun，基于傅里叶级数的核无关快速多极方法，《计算物理学杂志》230 (15) (2011) 5807–5821。[35] Z. Gan、Z. Xu，Barnes-Hut 八叉树算法在带电系统蒙特卡罗模拟中的高效实现，《中国科学：数学》57 (7) (2014) 1331–1340。[36] T. A. H¨oft、B. K. Alpert，多极库仑势计算的快速更新，《SIAM科学计算杂志》39 (3) (2017) A1038–A1061。[37] F. M¨uller、H. Christiansen、S. Schnabel、W. Janke，适用于长程相互作用系统的快速、层次化和自适应Metropolis蒙特卡罗模拟算法，《物理评论X》13 (2023) 031006。[38] S. Jiang、L. Greengard，离散与连续卷积的双空间多层核分裂框架，《纯粹与应用数学通讯》78 (5) (2025) 1086–1143。[39] T. Askham、Z.Gimbutas、L. Greengard、L. Lu、J. Magland、D.Malhotra、M.O'Neil、M.Rachh、V. Rokhlin、F. Vico，FMM3D：Flatiron研究所快速多极库，https://github.com/flatironinstitute/FMM3D，版本1.0.0 (2024)。

[40] D. Malhotra、G. Biros，PVFMM：用于粒子和体势的并行核无关快速多极方法，《计算物理通讯》18 (3) (2015) 808–830。[41] W. R. Saunders、J. Grant、E. H. Mueller，代码和数据发布：采用快速且精确的静电学进行蒙特卡罗模拟，Zenodo（2020年6月）。URL https://doi.org/10.5281/zenodo.3873308[42] X. Gao 等，DMK-MC：用于蒙特卡罗模拟的双空间多层核分裂方法，https://github.com/flatironinstitute/DMK-MC (2025)。[43] H. Sundar、R. S. Sampath、G. Biros，并行线性八叉树的自底向上构造与2:1平衡细化，《SIAM科学计算杂志》30 (5) (2008) 2675–2708。[44] Z. Hu，体相及界面处静电学中Ewald求和与两两相互作用的无穷边界项，《化学理论与计算杂志》10 (12) (2014) 5254–5264。[45] J. Liang、L. Lu、S. Jiang，采用长椭球体对NPT系综中带电系统进行快速Ewald求和，arXiv预印本 arXiv:2601.00161。[46] J. Liang、Z. Xu、Q. Zhou，用于粒子系统分子动力学模拟的随机批次高斯和方法，《SIAM科学计算杂志》45 (5) (2023) B591–B617。[47] E. R. Smith，离子晶体中的静电能，《英国皇家学会学报A辑》375 (1763) (1981) 475–505。[48] R. Blackwell、L. Greengard、S. Jiang、D. Malhotra，DMK软件库，https://github. com/flatironinstitute/dmk (2025)。[49] D. Malhotra 等，SCTL：科学计算模板库，https://github.com/ dmalhotra/SCTL (2022)。[50]X. Gao 等，DMK-MC-Benchmark，https://github.com/ArrogantGao/ DMK-MC-Benchmark (2025)。[51] D. Berthelot，论气体的混合，《法国科学院院报》126 (3) (1898) 15。J. G. Greener，用可微分模拟开发无序蛋白质的分子动力学力场，《化学科学》15 (2024) 4897–4909。[52] X. Gao、S. Jiang、J. Liang、Z. Xu、Q. Zhou，准二维系统静电求和的快速谱高斯和方法，《数值数学》 (2025) 1–53。