### UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA

## "Sistemas carregados: modelos de simulação"

Wagner Gomes Rodrigues Junior

Dissertação apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador:

Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>Vera Bohomoletz Henriques - IFUSP Comissão examinadora:

Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>Vera Bohomoletz Henriques - IFUSP

Prof. Dr. Silvio Roberto Azevedo Salinas - IFUSP

Prof. Dr. Paulo Sergio Kuhn - UFPEL

São Paulo

2011

### FICHA CATALOGRÁFICA Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rodrigues Junior, Wagner Gomes

Sistemas carregados : modelos de simulação – São Paulo - 2011.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Depto. de Física Geral

Orientador: Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques

Área de Concentração: Física estatística

Unitermos: 1. Física da Matéria Condensada; 2. Física do Estado Líquido; 3. Cristais Líquidos.

USP/IF/SBI-101/2011

" Estranhem o que não for estranho.
Tomem por inexplicável o habitual.
Sintam-se perplexos ante o cotidiano. " Bertolt Brecht

## Agradecimentos

Gostaria de deixar registrada aqui minha gratidão e meu reconhecimento a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para deste trabalho. Agradeço:

À minha orientadora Vera B. Henriques pela grande paciência e dedicação em me orientar neste trabalho e por tudo que me ensinou.

A minha namorada Giselle Bertaggia que me acompanhou, comemorou e sofreu comigo em cada conquista e em cada angústia durante a realização deste trabalho. Agradeço a ela também pelo auxílio nas passagens matemáticas que encontrei dificuldades.

Aos meus irmãos acadêmicos Henique Guidi, Renato Germano, Jozismar Rodrigues Alves que me ajudaram em todas as etapas deste trabalho. Em especial ao Henrique que me ajudou a otimizar meus programas.

À minha família que me incentivou e compreendeu a minha ausência nos encontros familiares.

Aos amigos Renato Jeremias, que me deu muitas dicas de programação e Leandro Luis que me ajudou com o estudo de convergência de algumas séries.

Aos amigos Nei e Marcos que me incentivaram e apoiaram.

Aos amigos da graduação, Renata, Vanessa, Givanildo, Flávio e Márcio (em memória) com quem estudei e sem o auxílio deles eu não teria feito mestrado.

## Resumo

Neste trabalho apresentamos uma revisão de métodos de simulação de energia eletrostática de sistemas de cargas e uma proposta de adaptação de algoritmo ultilizado na literatura de sistemas gravitacionais para estudo das propriedades estatísticas de sistemas coulombianos. Na primeira parte do estudo, revisamos os fundamentos teóricos do método de Ewald e suas condições de aplicabilidade, procurando esclarecer as referências mais importantes no assunto, que são de difícil compreensão, gerando equívocos na utilização do termo de dipolo. Detalhamos o estudo sobre a análise da convergência da série em que a técnica se baseia, bem como sua interpretação física mostrando a equivalência entre as duas abordagens. Na segunda parte do trabalho analisamos os fundamentos do Fast Multipole Method desenvolvido para interação gravitacional, para o qual construímos programas em linguagem C para uma versão na rede. Criamos um algoritmo que denominamos Fast Multipole Monte Carlo (FMMC) e desenvolvemos um programa para cálculo das propriedades termodinâmicas de sistemas coulombianos. Os programas são testados comparando resultados para a energia e propriedades térmicas do modelo LRPM com resultados de simulação através de cálculo direto.

## Abstract

In this work we present a review of methods of simulation for the electrostatic energy of charged systems and an adaptation of an algorithm from the literature on gravitational systems for the study of the statistical properties of Coulomb systems. In the first part of the work, we review the fundamentals for the theoretical method of Ewald and its conditions of applicability, seeking to clarify the most important references on the subject, which because of the involved mathematics, have led to misuse of the so-called dipole correction. We detail the study on the convergence of the series for the electrostatic potential on which the Ewald technique is based, as well as the physical interpretation given elsewhere, showing the equivalence between the two approaches. In the second part of this work, we analyse the foundations of the Fast Multipole Method developed for gravitational interactions, and present programs in C language for a network version of neutral charged systems. Finally, an algorithm, which we name Fast Multipole Monte Carlo, and the corresponding code for calculating the thermodynamic properties of Coulomb systems are presented. The programs are tested by comparing results for the energy and thermal properties of the Lattice Restricted Primitive model with results of simulations based on direct calculations for the Coulomb energies.

# Sumário

1	Intr	odução	1
<b>2</b>	Energia eletrostática de sistema neutro - Análise de con-		
	vergência		10
	2.1	O fator de convergência	11
	2.2	Cálculo de $\psi$	12
	2.3	Cálculo de $\Psi_0$	22
3	Ene	rgia eletrostática de sistema neutro - significado do Termo	
	de dipolo		
	3.1	Separação das contribuições para a energia	27
	3.2	Energia de "auto-interação carga-gaussiana"	28
	3.3	Energia da interação "carga-cargas blindadas"	30
	3.4	Energia da interação "carga- gaussianas"	31
	3.5	Energia Total	34
4	"Fa	st Multipole Method"	36
	4.1	Expansões de Multipolos e expansões locais: alguns teoremas	
		importantes	37
	4.2	Algoritmo FMM em 3D	56

	4.3	Simulações de Monte Carlo usando o FMM - Fast Multiple			
		Monte Carlo (FMMC)	68		
	4.4	Simulações e Resultados	71		
5	Con	clusão	81		
$\mathbf{A}$	Séries Condicionalmente Convergentes e simulações numéri-				
	cas		87		
в	Fato	or de convergência	90		
С	Equ	ação de Poisson no espaço de Fourier	92		

# Capítulo 1

## Introdução

#### Motivação

Este trabalho faz parte de um projeto de colaboração entre teóricos e experimentais para estudar membranas lipídicas em soluções iônicas [1, 2, 3, 4, 5]. Membranas lipídicas são constituídas por moléculas compostas por uma cabeça polar e uma cadeia carbônica apolar. Em solução aquosa, alguns tipos de lipídeos dissociam. A cabeça polar dessas moléculas pode perder um íon para o meio ficando assim eletricamente carregada. O meio que circunda essas membranas deve conter tais íons (em geral chamados de contra-íons), mas também pode conter íons de algum sal dissolvido nesse meio. A presença da carga produz efeitos importantes sobre o comportamento térmico da membrana e alguns estudos apontam para a necessidade de investigar a interação entre membrana e solução [3].

O efeito da carga vem sendo analisado em termos de modelos estatísticos mínimos que não levam em conta a estrutura da solução, que é representada através de um potencial químico [2, 5]. Em uma primeira abordagem para investigação do efeito de estrutura da solução, iniciamos o estudo da interação solução-membrana [6] por meio de um modelo em que a bicamada é representada por um plano em contato com o volume da solução, como ilustrado na figura 1.1. Este sistema é anisotrópico e não pode ser analisado através de algoritmos usuais, válidos para sistemas isotrópicos.



Figura 1.1: representação da membrana e da estrutura de contra-íons

#### Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o de desenvolver um método de simulação eficiente para o estudo de soluções iônicas localmente anisotrópicas, como é o caso de membranas carregadas. Com este intuito, revisamos o modelo de simulação mais corrente, baseado nas técnicas de Ewald, demonstramos que não pode ser utilizado para sistemas anisotrópicos, e desenvolvemos um algoritmo baseado em proposta existente na literatura para o cálculo de energia no caso de interações gravitacionais e que não exige isotropia do sistema, adaptando-o para o cálculo de propriedades estatísticas.

### Métodos de simulação para líquidos carregados: sistemas isotrópicos e neutros

Sistemas com interação coulombiana possuem estrutura e termodinâmica que estão longe de ser entendidas completamente e os métodos de simulação para estes sistemas estão em contínuo aperfeiçoamento[8, 9, 10, 11, 12]. As simulações são feitas, em geral, para poucas partículas, pois o número de interações entre N partículas cresce com  $N^2$  e portanto, trabalhar com muitas partículas tem um custo computacional elevado. Com isto, o cálculo direto torna-se impraticável para sistemas com mais de uma centena de átomos, mesmo com supercomputadores [13]. Por outro lado, quando se trabalha com poucas partículas os efeitos de superfície atingem uma porção considerável do sistema simulado [14]. Uma maneira de resolver isto é trabalhar com condições periódicas de contorno.

O principal método utilizado nestes casos é o método de Ewald [11], no qual é calculada a energia de um sistema de cargas eletricamente neutro sob condições periódicas de contorno, por meio de uma soma na rede. A técnica foi criada por P.P. Ewald em 1921 para o estudo de cristalografia com o objetivo de calcular a energia eletrostática de um sal cristalino [15, 16]. A energia coulombiana de tal sistema constitui uma série condicionalmente convergente que ele reescreve em termos de duas séries uniformemente convergentes.

Uma maneira de interpretar fisicamente a proposta de Ewald consiste em supor que em torno de cada partícula de carga  $q_j$  do sistema se acumula uma distribuição de carga oposta, tal que o módulo da carga total da "nuvem" seja exatamente o mesmo da carga  $q_j$ . Assim, a grandes distâncias, a contribuição do par partícula-nuvem para o potencial eletrostático é zero. Contudo o objetivo não é calcular o potencial de partículas e suas "nuvens", mas de cargas pontuais. Para corrigir isso devemos subtrair a distribuição que foi adicionada em torno de cada carga. Desta forma, a soma é uniformemente convergente e rapidamente calculada [11, 17].

O método passou a ser empregado em líquidos e em 1980 Leeuw e Perram demonstraram que para estes casos o método precisava de uma importante correção. Conhecido como termo de dipolo, ainda hoje é possível encontrar trabalhos que o utilizam incorretamente. Em seu estudo, os autores levam em conta o fato de que a expressão para a energia é uma soma condicionalmente convergente e buscam um fator de convergência que a torne uniformemente convergente [18].

Mais formalmente, sob condições periódicas de contorno, o sistema é descrito como um conjunto neutro de N cargas formando, junto com suas réplicas, uma rede cúbica de espaçamento L (figura 1.2). Na réplica centrada em  $\eta$  as cargas  $q_i$  estão em  $\mathbf{R}_i + \eta$ , onde  $|\eta|$  é a distância do centro da caixa de simulação aos centros das imagens. A energia total de uma única célula (a de simulação) pode ser escrita como

$$E = \frac{1}{2L} \sum_{\boldsymbol{\eta}}' \left( \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}|} \right)$$
(1.1)

onde  $\mathbf{R}_{ij} := \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j$ . A prima na soma sobre a rede indica que se  $\eta = 0$  os termos i = j são omitidos. Note que cada partícula interage com todas as suas imagens periódicas, exceto com ela mesma.

Leeuw e Perram demonstraram a partir de uma análise de convergência que a série 1.1 pode ser reescrita como

$$E = \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \left[ \sum_{n}' \frac{erfc \left[ \sqrt{\alpha} \left( \boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n} \right) \right]}{|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|} + \sum_{\boldsymbol{n} \neq 0} \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\boldsymbol{\eta}|^2}{\alpha^2} + i2\pi \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}_{ij}}}{\pi |\boldsymbol{n}|^2} \right] + \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 + \frac{2\pi}{3L} (\sum_{i=1}^{N} q_i r_i)^2$$
(1.2)

O algoritmo, baseado nesta soma, realiza  $O(N^{\frac{3}{2}})$  operações e é portanto,



Figura 1.2: sistema de interesse e suas imagens periódicas

mais eficiente que o cálculo direto. Porém, o método de Ewald requer uma isotropia que não é desejada nas simulações com membranas.

### Métodos de simulação para sistemas com interações de longo alcance sem isotropia

O Método de Multipolos Rápidos da Astronomia, outro algoritmo que, desde a última década, vem sendo amplamente utilizado é o Fast Multipole Method (FMM) [8]. A vantagem desta técnica no estudo de membranas é a possibilidade de trabalhar com sistemas não isotrópicos. Outra vantagem deste método sobre o de Ewald é que ele não pressupõe que o sistema seja neutro permitindo trabalhar com sistemas com grande assimetria de cargas.

Originalmente criado para problemas de astronomia, o Fast Multipole 3D é um método para calcular o potencial devido a N partículas contidas em uma caixa cúbica. O método é baseado na ideia de que um grupo de partículas a grandes distâncias pode ser considerado como um grande aglomerado, para o qual não é necessário calcular as interações entre todas as partículas



Figura 1.3: FMM: hierarquia. Cada novo nível representa a subdivisão dos cubos em oito partes em relação ao nível anterior.
O tamanho do sistema é descrito por 8<sup>n</sup> onde n é o número de níveis adotado.

individualmente. Em sua essência, ele consiste em dividir o sistema sucessivamente em partes iguais até que, na m-ésima divisão, cada unidade contenha aproximadamente uma partícula (figura 1.3). Em seguida, as interações entre uma determinada partícula e o resto do sistema são computadas por expansão de multipolo para partículas mais afastadas e diretamente para as vizinhas (figura 1.4). Isto é feito escrevendo o potencial como uma soma do potencial próximo (devido a interação entre as partículas que pertencem à própria caixa e caixas vizinhas, ou seja, aquelas cujas arestas tenham pelo menos um ponto em comum) com o potencial afastado (devido aos cubos que não são vizinhos). O potencial afastado é aproximado através de uma expansão de multipolos até a ordem de precisão desejada.



Figura 1.4: FMM: uma célula do sistema (vermelho), suas vizinhas próximas (amarelo claro e amarelo escuro) e distantes (cinzae azul). Cálculo do potencial: vizinhas próximas - direto; vizinhas distantes - expansão em multipolo em diferentes graus de aproximação.

Com o objetivo de desenvolver simulações para sistemas não isotrópicos optamos por trabalhar com o FMM, que realiza  $O(N \log N)$  ou O(N) operações, dependendo da implementação[19], sendo mais eficiente que o método de Ewald[21]. Para testar o algoritmo com resultados conhecidos, utilizamos o modelo para fluidos iônicos na rede conhecidos como Lattice Restrictive Primitive Model (LRPM).

O LRPM é a versão na rede de um dos mais simples e bem sucedidos modelos no estudo de fluidos iônicos : o Restrictive Primitive Model (RPM) [20]. Neste modelo os íons são vistos como esferas duras carregadas positivamente ou negativamente. Usado tanto para simulações de Monte Carlo quanto para cálculos analíticos, o RPM é capaz de caracterizar corretamente o transição líquido-vapor observada em soluções eletrolíticas, bem como a transição sólido-líquido de sais ([22]). No LRPM as posições dos íons são limitadas a sítios de uma rede com espaçamento igual ao diâmetro iônico.

O LRPM tem sido amplamente estudado e vem sendo aplicado em simulações em química, física e biologia. Uma das vantagens em simular com o LRPM é que os programas na rede são de 5 a 100 vezes mais rápidos que as versões no contínuo [23]. Outra vantagem é que a rede facilita a formação de pares de íons [24].

Nos segundo e terceiro capítulos fazemos uma revisão detalhada da fundamentação teórica do método de Ewald. No capítulo dois apresentamos o estudo de convergência da série 1.1 acrescentando detalhes matemáticos essenciais para a compreensão da dedução da série (1.2). No capítulo três apresentamos uma interpretação física da dedução da série (1.2) e mostramos a equivalência entre as duas abordagens.

No quarto capítulo abordamos o Fast Multipole Method. Este capítulo esta dividido em duas partes. Na primeira revemos o cálculo da energia a partir da literatura existente para o FMM. Com a finalidade de encontrar as expressões explícitas das fórmulas utilizadas no algoritmo, alguns do teoremas que fundamentam o método são enunciados e demonstrados nesta primeira parte do capítulo. Na segunda parte deste capítulo desenvolvemos um algoritmo baseado no FMM para o estudo das propriedades termodinâmicas do sistema carregado, contituindo esta uma contribuição original do presente trabalho. Apresentamos os testes realizados com o algoritmo comparando sua eficiência com o cálculo direto. Exibimos ainda os testes feitos com o algoritmo para o LRPM e os comparamos com os resultados obtidos no trabalho em andamento de Henrique Guidi [6] a partir de cálculos diretos.

No capítulo cinco comentamos brevemente as conclusões deste trabalho e as perspetivas futuras.

## Capítulo 2

# Energia eletrostática de sistema neutro - Análise de convergência

Neste capítulo calcularemos a energia de um sistema de cargas eletricamente neutro sob condições periódicas de contorno (ver figura 1.2) O resultado é obtido por uma soma na rede periódica e a região fora dessa é vácuo. O trabalho é feito com base no artigo de Leeuw e Perram([18]). A energia total do sistema 1.1 pode ser escrita como

$$E = \frac{1}{2L} \sum_{\boldsymbol{n}}' \left( \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|} \right)$$
(2.1)

onde utilizamos  $\mathbf{r}_{ij} = \frac{\mathbf{R}_{ij}}{L} \in \mathbf{n} = \frac{\mathbf{\eta}}{L}$  unicamente para deixar estas variáveis adimensionais.

A condição de neutralidade implica que a soma é condicionalmente convergente (veja apêndice 1). A ordem da soma é escolhida tomando-se as caixas na ordem de proximidade da caixa central. Assim as células unitárias são tomadas em sequência: primeiro  $\eta = 0$ , o segundo termo  $\eta = L$ , que é composto de seis partes:  $(\pm L, 0, 0)$ ,  $(0, \pm L, 0) \in (0, 0, \pm L)$  e assim por diante. Isto equivale a somar em cascas esféricas em torno da caixa de simulação. A fim de torná-la uniformemente convergente, multiplicamos a soma por um fator de convergência apropriado (veja apêndice 2).

### 2.1 O fator de convergência

O fator de convergência utilizado é  $e^{-s|\boldsymbol{n}|^2}$  que é o mais apropriado se desejamos utilizar a norma euclidiana e satisfaz todas as propriedades necessárias (veja apêndice 2). Isto torna a soma (1.1) uniformemente convergente e, se calcularmos o limite de

$$\lim_{s \to 0} E(s) = \lim_{s \to 0} \frac{1}{2} \sum_{n}' \left( e^{-s|n|^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + n|} \right)$$
(2.2)

quando  $s \to 0$  obtemos (1.1). Já que a soma (2.2) é uniformemente convergente, podemos reescrever E(s) na forma

$$E(s) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \sum_{\boldsymbol{n}}' \frac{e^{-|s\boldsymbol{n}|^2}}{|\mathbf{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|},$$
(2.3)

para s > 0. Como mais adiante utilizaremos a transformação imaginária de Jacobi, que inclui o caso em que n = 0, tratamos separadamente os casos em que  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{0}$  e  $\mathbf{r}_{ij} \neq \mathbf{0}$ . Sendo assim definimos:

$$\psi(\mathbf{r}_{ij} \neq \mathbf{0}, s) = \sum_{\boldsymbol{n}} \frac{e^{-s|\boldsymbol{n}|^2}}{|\mathbf{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|}.$$
(2.4)

$$\Psi_0(\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{0}, s) = \sum_{\boldsymbol{n}\neq 0} \frac{e^{-s|\boldsymbol{n}|^2}}{|\boldsymbol{n}|}.$$
(2.5)

em que  $\Psi_0$  representa o termo de interação das cargas com suas imagens.

### 2.2 Cálculo de $\psi$

Para começar escrevemos  $|\mathbf{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|^{-1}$  como uma integral. Para isto iremos utilizar a função gama (ver [25]):

$$\Gamma(u) = x^{2u} \int_0^\infty t^{u-1} e^{-tx^2} dt$$
(2.6)

Assim,

$$x^{-2u} = \frac{1}{\Gamma(u)} \int_0^\infty t^{u-1} e^{-tx^2} dt$$
 (2.7)

que, para  $u = \frac{1}{2}$ , fica

$$\begin{aligned} x^{-1} &= \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2})} \int_0^\infty t^{-1/2} e^{-tx^2} dt \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty t^{\frac{-1}{2}} e^{-tx^2} dt. \end{aligned}$$

Portanto,

$$|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|^{-1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty t^{-1/2} e^{-t|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|^2} dt.$$

Logo, temos

$$\psi(\mathbf{r},s) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+\mathbf{n}|^{2}} dt e^{-s|\mathbf{n}|^{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} t^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-s|\mathbf{n}|^{2}-t|\mathbf{r}+\mathbf{n}|^{2}} dt.$$
(2.8)

Como  $\psi(\mathbf{r}, s)$  tem uma singularidade, quando  $s \to 0$ , dividiremos a integral em dois intervalos,  $[0, \sigma^2] \in [\sigma^2, \infty]$ , para conhecer sua estrutura. Assim reescrevemos (2.8) como:

$$\psi(\mathbf{r},s) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma^2} t^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-s|\mathbf{n}|^2 - t|\mathbf{r} + \mathbf{n}|^2} dt + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma^2}^{\infty} t^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{-s|\mathbf{n}|^2 - t|\mathbf{r} + \mathbf{n}|^2} dt$$
(2.9)

As integrais acima serão tratadas separadamente e, para isto, definimos:

$$I_1 := \sum_{\boldsymbol{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma^2}^{\infty} t^{-1/2} e^{-s|\boldsymbol{n}|^2 - t|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|^2} dt$$
(2.10)

$$I_{2,3} := \sum_{\boldsymbol{n}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma^2} t^{-1/2} e^{-s|\boldsymbol{n}|^2 - t|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|^2} dt$$
(2.11)

### O cálculo de $I_1$

Neste tópico reescreveremos  $I_1$  de forma mais conveniente utilizando a função erro complementar:

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x}^{\infty} e^{-t^2} dt.$$
 (2.12)

Para isto, primeiramente note que, de (2.10)

$$I_1 = \sum_{n} A_n e^{-s|n|^2}$$
(2.13)

se definirmos:

$$A_n := \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma^2}^{\infty} t^{-1/2} e^{-t|\mathbf{r}+\mathbf{n}|^2} dt$$

Fazendo a substituição  $u^2=t \Rightarrow dt=2udu,$  obtemos

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\sigma}^{\infty} \frac{1}{u} e^{-u^2 |\mathbf{r} + \mathbf{n}|^2} \, 2u du.$$
 (2.14)

Seja  $a = u|\mathbf{r} + \mathbf{n}|$  então  $du = \frac{da}{|\mathbf{r} + \mathbf{n}|}$ . Considerando

$$u \to \infty \Rightarrow a \to \infty,$$
  
 $u \to \sigma \Rightarrow a \to \sigma | \boldsymbol{r} + \boldsymbol{n} |$ 

e substituindo em (2.14), obtemos

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|} \int_{\sigma|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|}^{\infty} e^{-a^2|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|^2} 2da \qquad (2.15)$$

e utilizando a definição da função erro, (2.12), temos:

$$= \frac{1}{|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|} erfc(\sigma |\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|)$$

Logo, de (2.13)

$$I_1 = \sum_{\boldsymbol{n}} \frac{erfc(\sigma|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|)}{|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|} e^{-s|\boldsymbol{n}|^2}$$
(2.16)

### O cálculo da integral $I_{2,3}$

Para a integral no intervalo  $[0, \sigma^2]$ ,(2.11), reescreveremos o argumento da exponencial,  $s|\boldsymbol{n}|^2 + t|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{n}|^2 := \gamma$ , como

$$\gamma = s|\mathbf{n}|^{2} + t|\mathbf{n}|^{2} + 2t\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} + t|\mathbf{r}|^{2} =$$

$$= (s+t)|\mathbf{n}|^{2} + 2t\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} + \frac{t^{2}}{(s+t)}|\mathbf{r}|^{2} + \frac{ts}{(s+t)}|\mathbf{r}|^{2} =$$

$$= (s+t)\left[|\mathbf{n}|^{2} + \frac{2t}{(s+t)}\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} + \frac{t^{2}}{(s+t)^{2}}|\mathbf{r}|^{2}\right] + \frac{ts}{(s+t)}|\mathbf{r}|^{2} =$$

$$= (s+t)\left|\mathbf{n} + \frac{t}{(s+t)}\mathbf{r}\right|^{2} + \frac{ts}{(s+t)}|\mathbf{r}|^{2} \qquad (2.17)$$

Logo, temos:

$$I_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma^2} t^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{-(s+t) \left| \boldsymbol{n} + \frac{t}{(s+t)} \boldsymbol{r} \right|^2 - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2} dt$$
(2.18)

Agora, reescrevendo a expressão

$$\sum_{\boldsymbol{n}} e^{-(s+t)\left|\boldsymbol{n} + \frac{t}{(s+t)}\boldsymbol{r}\right|^2},$$

temos:

$$\sum_{n} e^{-(s+t) \left| n + \frac{t}{(s+t)} r \right|^{2}} = \sum_{n} e^{-(s+t) \left[ (n_{i} + \frac{t}{(s+t)} x_{i})^{2} + (n_{j} + \frac{t}{(s+t)} x_{j})^{2} + (n_{k} + \frac{t}{(s+t)} x_{k})^{2} \right]} \\ = \sum_{n} \left[ e^{-(s+t)(n_{i} + \frac{t}{(s+t)} x_{i})^{2}} \right] \left[ e^{-(s+t)(n_{j} + \frac{t}{(s+t)} x_{j})^{2}} \right] \left[ e^{-(s+t)(n_{k} + \frac{t}{(s+t)} x_{k})^{2}} \right] \\ = \sum_{n} \left[ e^{-(s+t)(n_{i} + \frac{t}{(s+t)} x_{i})^{2}} \right] \left[ e^{-(s+t)(n_{j} + \frac{t}{(s+t)} x_{j})^{2}} \right] \left[ e^{-(s+t)(n_{k} + \frac{t}{(s+t)} x_{k})^{2}} \right] \left[ e^{-(s+t)(n_{k} + \frac{t}{(s+t$$

e, utilizando a transformação imaginária de Jacobi (ver [25]),

$$\sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} e^{n^2 \pi i \tau + 2niz} = \frac{1}{\sqrt{-i\tau}} \sum_{\boldsymbol{n}=-\infty}^{\infty} e^{\frac{(z-n\pi)^2}{\pi i \tau}}$$
(2.19)

 $\operatorname{com} -i\tau = \frac{\pi}{s+t} e \ z = \pi \frac{tx}{s+t}$ , segue que

$$\sum_{n} \left[ \sqrt{\frac{\pi}{s+t}} e^{-(n_i)^2 \pi(\frac{\pi}{(s+t)}) + 2n_i i(\frac{\pi t}{s+t} x_i)} \right] \left[ \sqrt{\frac{\pi}{s+t}} e^{-(n_j)^2 \pi(\frac{\pi}{(s+t)}) + 2n_j i(\frac{\pi t}{s+t} x_j)} \right] \times \left[ \sqrt{\frac{\pi}{s+t}} e^{-(n_k)^2 \pi(\frac{\pi}{(s+t)}) + 2n_k i(\frac{\pi t}{s+t} x_k)} \right] = \left( \frac{\pi}{s+t} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{n} \left[ e^{\frac{-|\mathbf{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{(s+t)}} \right]$$
(2.20)

Substituindo o resultado em (2.18), obtemos

$$I_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sigma^2} (\frac{\pi}{s+t})^{\frac{3}{2}} t^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{\frac{-|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)}} e^{-\frac{ts}{(s+t)}|\boldsymbol{r}|^2} dt = = \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{1}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} t^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{\frac{-|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)}|\boldsymbol{r}|^2} dt.$$
(2.21)

Então:

$$I_{2,3} = \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{1}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} t^{-1/2} \sum_{\boldsymbol{n}} e^{\frac{-|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2} dt.$$

Neste ponto iremos separar de  $I_{2,3}$ o caso n=0,assim

$$I_{2,3} = \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} \sum_{\boldsymbol{n}\neq 0} e^{\frac{-|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2} dt + \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2}$$

e trabalharemos as integrais acima separadamente, para isso definimos

$$I_2 := \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} \sum_{\boldsymbol{n} \neq 0} e^{\frac{-|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2} dt$$
(2.23)

$$I_3 := \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{ts}{(s+t)}|\mathbf{r}|^2} dt$$
(2.24)

## O cálculo de $I_2$

Para resolver a integral  $I_2$ , primeiro definimos

$$I_2 = \sum_{n \neq 0} B_n$$

onde

$$B_n = \pi \int_0^{\sigma^2} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-|\mathbf{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)}|\mathbf{r}|^2} dt$$
(2.25)

e notamos que o argumento da exponencial

$$\zeta = \frac{-|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2,$$

pode ser reescrito como

$$\zeta = \frac{t}{s(s+t)} |\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}|^2 + \frac{\pi^2}{s} |\mathbf{n}|^2.$$
(2.26)

Para isto, basta somar e subtrair o termo:  $\frac{t\pi^2}{s(s+t)}|\boldsymbol{n}|^2$ 

Assim,

$$\begin{pmatrix} -\frac{|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2 \end{pmatrix} + \frac{t\pi^2}{s(s+t)} |\boldsymbol{n}|^2 - \frac{t\pi^2}{s(s+t)} |\boldsymbol{n}|^2 = \\ = \begin{pmatrix} \frac{t\pi^2}{s(s+t)} |\boldsymbol{n}|^2 + \frac{2\pi i t \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)} |\boldsymbol{r}|^2 \end{pmatrix} - \frac{|\boldsymbol{n}|^2 \pi^2}{(s+t)} - \frac{t\pi^2}{s(s+t)} |\boldsymbol{n}|^2 = \\ = \frac{t}{s(s+t)} |\pi \boldsymbol{n} + i s \boldsymbol{r}|^2 - \frac{\pi^2}{(s+t)} |\boldsymbol{n}|^2 - \frac{t\pi^2}{s(s+t)} |\boldsymbol{n}|^2 = \\ = \frac{t}{s(s+t)} |\pi \boldsymbol{n} + i s \boldsymbol{r}|^2 - \frac{\pi^2}{s} |\boldsymbol{n}|^2.$$

Fazendo

$$\frac{t}{s(s+t)}|\pi \boldsymbol{n} + is\boldsymbol{r}|^2 = v^2$$

segue

$$v = \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{s(s+t)}} |\pi \boldsymbol{n} + is\boldsymbol{r}|$$
(2.27)

Daí, vem

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= \left[ \frac{\sqrt{t}}{2\sqrt{s(s+t)}} - \frac{\sqrt{ts}}{2(s(s+t))^{\frac{3}{2}}} \right] |\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}| = \\ &= \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{s(s+t) - ts}{t^{\frac{1}{2}}(s(s+t))^{\frac{3}{2}}} \right) \right] |\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}| = \\ &= \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{s^2}{t^{\frac{1}{2}}(s(s+t))^{\frac{3}{2}}} \right) \right] |\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}| = \\ &= \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{s^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}(s+t)^{\frac{3}{2}}} \right) \right] |\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}| = \end{aligned}$$

Logo,

$$dt = 2\frac{t^{\frac{1}{2}}(s+t)^{\frac{3}{2}}}{s^{\frac{1}{2}}}\frac{1}{|\pi \boldsymbol{n} + is\boldsymbol{r}|} \, dv$$

Fazendo

$$t \to 0 \Rightarrow v^2 \to 0$$
  
$$t \to \sigma^2 \Rightarrow v^2 \to \frac{\sigma^2}{s(s+\sigma^2)} |\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}| = \omega^2 s^{-1}, \qquad (2.28)$$

obtemos

$$B_{n} = \pi \int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-|\mathbf{n}|^{2}\pi^{2}}{(s+t)} + \frac{2\pi i t \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}{(s+t)} - \frac{ts}{(s+t)}|\mathbf{r}|^{2}} dt =$$
(2.29)  
$$= \pi \int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{t}{s(s+t)}|\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}|^{2} - \frac{\pi^{2}}{s}|\mathbf{n}|^{2}} 2\frac{t^{\frac{1}{2}}(s+t)^{\frac{3}{2}}}{s^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{|\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}|} dv =$$
$$= \frac{2\pi e^{-\frac{\pi^{2}}{s}|\mathbf{n}|^{2}} s^{-\frac{1}{2}}}{|\pi \mathbf{n} + is\mathbf{r}|} \int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} e^{v^{2}} dv.$$

Neste ponto faremos nova substituição definindo:

$$u = \frac{(s^{\frac{1}{2}}\omega - v)2\omega}{s^{\frac{1}{2}}} \Rightarrow$$
$$v = s^{\frac{-1}{2}}\omega - \frac{us^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \Rightarrow$$

$$v^{2} = s^{-1}\omega^{2} - \frac{2us^{\frac{1}{2}}\omega}{2s^{\frac{1}{2}}\omega} + \frac{u^{2}s}{4\omega^{2}}$$

Portanto,

$$\frac{dv}{du} = \frac{-s^{\frac{1}{2}}}{2\omega}$$

Assim podemos escrever a integral em v como:

$$\int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} e^{v^{2}} dv = \frac{-s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \int e^{s^{-1}\omega^{2} - u + \frac{u^{2}s}{4\omega^{2}}} du$$

Note que os novos limites da integral são:

$$v \to \frac{\omega}{s^{\frac{1}{2}}} \Rightarrow u \to 0$$
$$v \to 0 \Rightarrow u \to \frac{\omega^2}{2s}$$

Logo,

$$\int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} e^{v^{2}} dv = \frac{e^{s^{-1}\omega^{2}}s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \int_{0}^{\frac{\omega^{2}}{2s}} e^{-u} e^{\frac{u^{2}s}{4\omega^{2}}} du.$$

Agora vamos expandir a exponencial exp $\{su^2/4\omega^2\}$ 

$$\int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} e^{v^{2}} dv = \frac{e^{s^{-1}\omega^{2}}s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \int_{0}^{\frac{\omega^{2}}{2s}} e^{-u} \left[ 1 + \frac{u^{2}s}{4\omega^{2}} + \frac{u^{4}s^{2}}{32\omega^{4}} + \frac{u^{6}s^{3}}{384\omega^{6}} \dots \right] du =$$
$$= \frac{e^{s^{-1}\omega^{2}}s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \int_{0}^{\frac{\omega^{2}}{2s}} e^{-u} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( \frac{u^{2}s}{4\omega^{2}} \right)^{k} du =$$
$$= \frac{e^{s^{-1}\omega^{2}}s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( \frac{s}{4\omega^{2}} \right)^{k} \int_{0}^{\frac{\omega^{2}}{2s}} e^{-u} u^{2k} du$$

 $\operatorname{Como}$ 

$$\int_0^x e^{-au} u^m \, du = \frac{m!}{a^{m+1}} - e^{-xa} \sum_{\mathbf{j}=0}^m \frac{m!}{j!} \frac{x^j}{a^{m-j+1}},$$

para a = 1 e m = 2k, temos

$$= \int_0^x e^{-u} u^{2k} \, du = (2k)! - e^{-\frac{\omega^2}{2s}} \sum_{\mathbf{j}=0}^{2k} (2k)! \frac{\left(\frac{\omega^2}{2s}\right)^j}{j!}$$

Logo,

$$\int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} e^{v^2} dv = \frac{e^{s^{-1}\omega^2} s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \sum_{\mathbf{k}=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{s}{4\omega^2}\right)^k \left[ (2k)! - e^{-\frac{\omega^2}{2s}} \sum_{\mathbf{j}=0}^{2k} (2k)! \frac{\left(\frac{\omega^2}{2s}\right)^j}{j!} \right]$$
(2.30)

A somatória acima pode ser escrita como:

$$\begin{split} &\sum_{\mathbf{k}=0}^{\infty} \ \frac{1}{k!} \left(\frac{s}{4\omega^2}\right)^k \left[ (2k)! - e^{-\frac{\omega^2}{2s}} \sum_{\mathbf{j}=0}^{2k} (2k!) \frac{\left(\frac{\omega^2}{2s}\right)^j}{j!} \right] = \\ &= 1 + \frac{s}{2\omega^2} - e^{-\frac{2\omega^2}{s}} - \left(\frac{s}{4\omega^2}\right) \left( 2e^{-\frac{2\omega^2}{s}} (1 + \frac{2\omega^2}{s} + \frac{2\omega^4}{s^2}) \right) + \dots = \\ &= 1 + \frac{s}{2\omega^2} - e^{-\frac{2\omega^2}{s}} - e^{-\frac{2\omega^2}{s}} \left(\frac{s}{2\omega^2} + 1 + \frac{2\omega^2}{s}\right) + \dots = \\ &= 1 + \frac{s}{2\omega^2} + O\left(e^{-\frac{2\omega^2}{s}}\right). \end{split}$$

Assim

$$\int_{0}^{\omega s^{\frac{-1}{2}}} e^{v^{2}} dv = \frac{e^{s^{-1}\omega^{2}}s^{\frac{1}{2}}}{2\omega} \left[ 1 + \frac{s}{2\omega^{2}} + O\left(e^{-\frac{2\omega^{2}}{s}}\right) \right]$$
(2.31)

Logo, substituindo em 2.29

$$B_n = \frac{2\pi e^{\frac{\omega^2 - \pi^2}{s}|\boldsymbol{n}|^2}}{2\omega|\pi\boldsymbol{n} + is\boldsymbol{r}|} \left[ 1 + \frac{s}{2\omega^2} + O\left(e^{-\frac{2\omega^2}{s}}\right) \right]$$
(2.32)

Reescrevendo a equação acima (lembrando que  $\omega^2 = \sigma^2 \frac{|\pi n + isr|^2}{\sigma^2 + s})$ 

$$B_{n} = \frac{2\pi e^{-2\frac{|\pi n + isr|}{(\sigma^{2} + s)s} - \frac{|n|^{2}}{s}}}{2\omega|\pi n + isr|}}{\left[1 + \frac{s(\sigma^{2} + s)}{2\sigma^{2}|\pi n + isr|} + O\left(e^{-\frac{2\omega^{2}}{s}}\right)\right]} = \\ = \frac{\pi(\sigma^{2} + s)^{\frac{1}{2}}}{\sigma|\pi n + isr|^{2}}\left[1 + \frac{s(\sigma^{2} + s)}{2\sigma^{2}|\pi n + isr|} + O(s^{2})\right]e^{\sigma^{2\frac{|\pi n + isr|^{2}}{(\sigma^{2} + s)s} - \frac{\pi^{2}|n|^{2}}{s}} = \\ = \frac{\pi(\sigma^{2} + s)^{\frac{1}{2}}}{\sigma|\pi n + isr|^{2}}\left[1 + \frac{s(\sigma^{2} + s)}{2\sigma^{2}|\pi n + isr|} + O\left(e^{-\frac{2\omega^{2}}{s}}\right)\right] \\ \times exp\left\{\frac{\sigma^{2}|\pi n|^{2} + 2\pi\sigma^{2}isn \cdot r - \sigma^{2}s^{2}|r|^{2} - (\sigma^{2} + s)\pi^{2}|n|^{2}}{(\sigma^{2} + s)s}\right\} = \\ = \frac{\pi(\sigma^{2} + s)^{\frac{1}{2}}}{\sigma|\pi n + isr|^{2}}\left[1 + \frac{s(\sigma^{2} + s)}{2\sigma^{2}|\pi n + isr|} + O\left(e^{-\frac{2\omega^{2}}{s}}\right)\right]exp\left\{\frac{-|\pi n|^{2} + 2\pi\sigma^{2}in \cdot r - \sigma^{2}s|r|^{2}}{(\sigma^{2} + s)}\right\}$$

Expandido em potências de s, obtemos:

$$B_n \cong \frac{1}{\pi |\boldsymbol{n}|^2} exp\left\{\frac{-|\pi \boldsymbol{n}|^2 +}{(\sigma^2)} + 2\pi i \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}\right\} [1 + O(s)]$$
(2.33)

Finalmente,  $I_2$  é escrita como

$$I_{2} = \sum_{\boldsymbol{n}\neq 0} \frac{1}{\pi |\boldsymbol{n}|^{2}} exp\left\{\frac{-|\pi \boldsymbol{n}|^{2} + 2\pi i \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}}{(\sigma^{2})} + 2\pi i \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}\right\} [1 + O(s)]$$
(2.34)

## O cálculo de I<sub>3</sub>

Para resolver a integral, faremos a seguinte substituição

$$u = \frac{t}{s+t},$$

o que implica

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{s+t} - \frac{t}{(s+t)^2} = \frac{s+t-t}{(s+t)^2}$$

$$dt = \frac{(s+t)^2}{s} du$$
$$t \to \sigma^2, \qquad u \to \frac{\sigma^2}{s+\sigma^2}$$

Então,

$$I_{3} = \pi \int_{0}^{\frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})}} \frac{t^{-1/2}}{(s+t)^{\frac{3}{2}}} e^{-u|\mathbf{r}|^{2}} \frac{(s+t)^{2}}{s} du =$$
$$= \frac{\pi}{s} \int_{0}^{\frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})}} \frac{(s+t)^{1/2}}{(t)^{\frac{1}{2}}} e^{-u|\mathbf{r}|^{2}} du =$$
$$= \frac{\pi}{s} \int_{0}^{\frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})}} u^{-1/2} e^{-u|\mathbf{r}|^{2}} du$$

Essa integral diverge quando  $s \to 0$ , e possui uma singularidade essencial em s = 0. Para ver isto, vamos expandir a exponencial  $e^{-u|r|^2}$ 

$$= \frac{\pi}{s} \int_{0}^{\frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})}} [u^{-1/2} - u^{1/2} |\mathbf{r}|^{2} + \dots] du$$

$$= \frac{\pi}{s} [2u^{1/2} - \frac{2}{3}u^{3/2} |\mathbf{r}|^{2} + \dots]|_{0}^{\frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})}} =$$

$$= \frac{2\pi}{s} \left[ \frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})} \right]^{1/2} - \frac{2\pi}{3} |\mathbf{r}|^{2} \left[ \frac{\sigma^{2}}{(s+\sigma^{2})} \right]^{3/2} + \dots =$$

$$= \frac{2\pi}{s} \left[ 1 + \frac{s}{\sigma^{2}} \right]^{-1/2} - \frac{2\pi}{3} |\mathbf{r}|^{2} \left[ \frac{1}{1 + \frac{s}{\sigma^{2}}} \right]^{3/2} + \dots =$$

$$= \frac{2\pi}{s} \left[ 1 + \frac{s}{\sigma^{2}} \right]^{-1/2} - \frac{2\pi}{3} |\mathbf{r}|^{2} \left[ 1 - \frac{3s}{2} \right]^{3/2} + \dots$$

Assim,

$$I_3 = \frac{2\pi}{s} \left[ 1 + \frac{s}{\sigma^2} \right]^{-1/2} - \frac{2\pi}{3} |\mathbf{r}|^2 + O(s)$$
(2.35)

Note que  $I_3$  mostra a singularidade de  $\psi({\pmb r},s)$  quando  $s \to 0$ 

### **2.3** Cálculo de $\Psi_0$

O tratamento de (2.5) é similar ao anterior e resulta

$$\Psi_{0} = \sum_{\boldsymbol{n}\neq0} \frac{1}{|\boldsymbol{n}|} e^{-s|\boldsymbol{n}|^{2}} = \sum_{\boldsymbol{n}\neq0} \left[ \frac{erfc(\sigma|\boldsymbol{n}|)}{|\boldsymbol{n}|} + \frac{e^{\frac{-\pi^{2}|\boldsymbol{n}|^{2}}{\sigma^{2}}}}{\pi|\boldsymbol{n}|^{2}} \right] - \frac{2\sigma}{\pi^{1/2}} + \frac{2\pi}{s} \left(\frac{1+s}{\sigma^{2}}\right)^{-1/2} + O(s)$$
(2.36)

### **O limite** $s \to 0$

Depois de calculados  $I_1, I_2, I_3$  e o termo de auto-interação  $\Psi_0$ , substituímos (2.16), (2.34), (2.35) e (2.36) em (2.2) para obtermos:

$$\begin{split} E(s) &= \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_{i}q_{j} \Biggl\{ \sum_{n} |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^{-1} e^{-s|\mathbf{n}|^{2}} \Biggr\} = \\ &= \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_{i}q_{j} \Biggl\{ \sum_{n} \frac{e^{-s|\mathbf{n}|^{2}} erfc(\sigma|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} + \\ &+ \sum_{n \neq 0} \frac{1}{\pi |\mathbf{n}|^{2}} exp \Biggl\{ \frac{-|\pi \mathbf{n}|^{2} +}{(\sigma^{2})} + 2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij} \Biggr\} \\ &+ \frac{2\pi}{s} \left[ 1 + \frac{s}{\sigma^{2}} \right]^{-1/2} - \frac{2\pi}{3} |\mathbf{r}_{ij}|^{2} + \\ &+ \sum_{n \neq 0} \left[ \frac{erfc(\sigma|\mathbf{n}|)}{|\mathbf{n}|} + \frac{e^{\frac{\pi^{2}|\mathbf{n}|^{2}}{\sigma^{2}}}}{\pi |\mathbf{n}|^{2}} \right] - \frac{2\sigma}{\pi^{1/2}} + \frac{2\pi}{s} \left( \frac{1+s}{\sigma^{2}} \right)^{-1/2} + O(s) \Biggr\} \end{split}$$

Esse resultado contém termos que são dependentes da ordem de  $s, s^{-1}$  e  $s^{1/2}$ . No limite  $s \to 0$  alguns deles causam a divergência da série. Veremos, entretanto, que estes estão acompanhados de fatores que dependem somente da somatória das cargas na célula de estudo que, desde o início, foi assumida como neutra. Sendo assim estes termos desaparecerão. Portanto, antes de tomar o limite, analisaremos alguns termos separadamente.

Primeiro considere o fator:

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\frac{2\pi}{s}\left[1+\frac{s}{\sigma^{2}}\right]^{-1/2} = \frac{\pi}{s}\left[1+\frac{s}{\sigma^{2}}\right]^{-1/2}\left(\sum_{i=1}^{N}q_{i}\right)^{2} = 0$$

Para o termo de dipolo temos:

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2L}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\frac{2\pi}{3}|\mathbf{r}_{ij}|^{2} = \\ &= -\frac{\pi}{3L}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|^{2} = \\ &= -\frac{\pi}{3L}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\left[|\mathbf{r}_{i}|^{2} - 2\mathbf{r}_{i}\cdot\mathbf{r}_{j} + |\mathbf{r}_{j}|^{2}\right] = \\ &= -\frac{\pi}{3L}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}|\mathbf{r}_{i}|^{2} + \frac{2\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\mathbf{r}_{i}\cdot\mathbf{r}_{j} - \frac{\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}|\mathbf{r}_{j}|^{2} = \\ &= -\frac{\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}|\mathbf{r}_{i}|^{2}\sum_{j=1}^{N}q_{j} + \frac{2\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\mathbf{r}_{i}\cdot\mathbf{r}_{j} - \frac{\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}|\mathbf{r}_{j}|^{2} = \\ &= -\frac{\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\mathbf{r}_{i}\cdot\mathbf{r}_{j} = \\ &= \frac{2\pi}{3}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\mathbf{r}_{i}\cdot\mathbf{r}_{j} = \\ &= \frac{2\pi}{3}|\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}q_{i}q_{j}\mathbf{r}_{i}|^{2} \end{aligned}$$

Então,

$$\begin{split} E(s) &= \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \sum_{\mathbf{n}} \frac{e^{-s|\mathbf{n}|^2} erfc(\sigma|\mathbf{r}+\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}+\mathbf{n}|} + \\ &+ \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{1}{\pi |\mathbf{n}|^2} exp\left\{ \frac{-|\pi \mathbf{n}|^2}{(\sigma^2)} + 2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} \right\} + \\ &+ \frac{2\pi}{3L} |\sum_{i=1}^{N} q_i \mathbf{r}_i|^2 + \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \left\{ \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \left[ \frac{erfc(\sigma|\mathbf{n}|)}{|\mathbf{n}|} + \frac{e^{\frac{\pi^2|\mathbf{n}|^2}{\sigma^2}}}{\pi |\mathbf{n}|^2} \right] - \frac{2\sigma}{\pi^{1/2}} + O(s) \right\} \end{split}$$

No limite  $s \to 0$ 

$$E = \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_{i}q_{j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{erfc(\sigma|\mathbf{r}+\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}+\mathbf{n}|} + \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_{i}q_{j} \sum_{\mathbf{n}\neq0} \frac{1}{\pi|\mathbf{n}|^{2}} exp\left\{\frac{-|\pi\mathbf{n}|^{2}+}{(\sigma^{2})} + 2\pi i\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}\right\} + \frac{2\pi}{3L} |\sum_{i=1}^{N} q_{i}\mathbf{r}_{i}|^{2} + \left\{\sum_{\mathbf{n}\neq0} \left[\frac{erfc(\sigma|\mathbf{n}|)}{|\mathbf{n}|} + \frac{e^{\frac{\pi^{2}|\mathbf{n}|^{2}}{\sigma^{2}}}}{\pi|\mathbf{n}|^{2}}\right] - \frac{2\sigma}{\pi^{1/2}}\right\} \frac{1}{2L} \sum_{j=1}^{N} q_{i}^{2}$$

$$E = \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_{i}q_{j} \left[\sum_{\mathbf{n}}' \frac{erfc[\sigma(\mathbf{r}_{ij}+\mathbf{n})]}{|\mathbf{r}_{ij}+\mathbf{n}|} + \sum_{\mathbf{n}\neq0} \frac{e^{-\frac{\pi^{2}|\mathbf{n}|^{2}}{\sigma^{2}} + i2\pi\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_{ij}}}{\pi|\mathbf{n}|^{2}}\right] + \left(\frac{\sigma}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N} q_{i}^{2} + \frac{2\pi}{3L} (\sum_{i=1}^{N} q_{i}r_{i})^{2}$$

$$(2.37)$$

## Capítulo 3

# Energia eletrostática de sistema neutro - significado do Termo de dipolo

Neste capítulo apresentamos uma abordagem diferente da soma de Ewald [17]. Esta fornece uma intuição física para o cálculo contribuições de longo alcance para a energia potencial em um sistema sob condições periódicas de contorno. Na equação (1.1), rescreve-se a densidade de carga como uma soma de funções  $\delta$  e para melhorar a convergência, soma-se e subtraí-se funções gaussianas apropriadas.

Para ter uma interpretação física, imagine que em torno de cada partícula  $q_i$  do sistema se acumulasse uma distribuição de carga oposta, tal que a carga total da distribuição seja exatamente a mesma da carga  $q_i$ . Como as distribuições não existiam no sistema original, elas devem ser retiradas somando, para cada distribuição de carga  $q_i$  uma distribuição de carga  $-q_i$ . Esquematicamente,



Figura 3.1: Um sistema de duas cargas e uma imagem

Procedendo desta maneira o potencial eletrostático sobre uma partícula  $q_j$  possui três contribuições. A primeira devido às "cargas blindadas" pela distribuição; a segunda, às distribuições gaussianas das cargas diferentes de  $q_j$ ; a terceira, às distribuição gaussiana de carga  $q_j$ .

Adotando uma distribuição de carga como sendo uma Gaussiana com largura $\sqrt{\frac{2}{\alpha}},$ temos

$$\rho_{gauss}(\mathbf{R}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha \mathbf{R}^2}.$$
(3.1)

## 3.1 Separação das contribuições para a energia

Para calcular a energia do sistema vamos somar e subtrair as contribuições dos potenciais das distribuições gaussianas à equação 1.1.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}}' \left( \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}|} \right)$$
  
= 
$$\frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}}' \sum_{i=1}^{N} q_i \left( \sum_{j=1}^{N} \frac{q_j}{|\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}|} - q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}) + q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}) \right),$$

onde  $f_{gauss}$  é uma função que, quando multiplicada por uma carga, fornece o potencial devido à distribuição gaussiana. Assim a energia pode ser reescrita, como

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}}' \sum_{i=1}^{N} q_i \left( \sum_{j=1}^{N} \frac{q_j}{|\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}|} - q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}}' \sum_{i=1}^{N} q_i \left( \sum_{j=1}^{N} q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}) \right)$$

Adicionando e subtraindo à segunda parcela o termo correspondente a  $\eta=0$ , i=j, temos

$$E = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\eta}' \sum_{i=1}^{N} q_i \left( \sum_{j=1}^{N} \frac{q_j}{|\mathbf{R}_{ij} + \eta|} - q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \eta) \right)}_{E_b} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\eta \in \mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^{N} q_i \left( \sum_{j=1}^{N} q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \eta) \right)}_{E_{g1}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 f_{gauss}(\eta = 0)}_{E_{cg}}.$$

Cada contribuição será calculada separadamente.  $E_b$  corresponde à energia devido à interação entre carga e cargas blindadas pela distribuição gaussiana.  $E_g$  corresponde à energia das interações entre as carga e distribuições gaussianas (anti-blindagens) e  $E_{cg}$  é a contribuição da "auto-interação" entre a carga e a gaussiana.

### 3.2 Energia de "auto-interação carga-gaussiana"

Lembrando que a distribuição da nuvem é dada por (3.1) e usando a equação de Poisson, trataremos nesta seção do termo  $E_{cg}$ . Este termo corresponde às "auto-interações" das distribuições gaussianas com as cargas. Como a distribuição gaussiana possui distribuição esférica, a equação de Poisson pode ser escrita como

$$-\frac{1}{R}\frac{\partial^2 R f_{gauss}(R)}{\partial R^2} = 4\pi\rho_{gauss}(R) \Rightarrow$$
$$-\frac{\partial^2 R f_{gauss}(R)}{\partial R^2} = 4\pi R\rho_{gauss}(R).$$

E integrando em R,

$$\frac{\partial R f_{gauss}(R)}{\partial R} = \int_{R}^{\infty} 4\pi R dR \rho_{gauss}(R) =$$
$$= \int_{\infty}^{R} 4\pi R dR \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha R^{2}} = 2\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{R}^{\infty} 2R dR e^{-\alpha R^{2}} =$$
$$= 2\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{R}^{\infty} dR^{2} e^{-\alpha R^{2}} = -2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha R^{2}}.$$

Integrando em R novamente,

$$Rf_{gauss}(R) = 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{0}^{R} e^{-\alpha R'^{2}} dR' \Rightarrow$$

$$f_{gauss}(R) = \frac{2}{R} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{0}^{R} e^{-\alpha R'^{2}} dR' = \frac{2}{R} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{0}^{R} e^{-\alpha R'^{2}} dR'$$

$$f_{gauss}(R) = \frac{erf(\sqrt{\alpha}R)}{R}.$$
(3.2)

Queremos calcular  $f_{gauss}(R)$  em R = 0 e para isto, a última integral é calculada impropriamente. Assim tomando o limite  $R \to 0$  e usando a regra de L'Hospital temos

$$\lim_{R \to 0} \frac{\int_0^R e^{-\alpha R'^2} dR'}{R} = 1$$
logo,

$$f_{gauss}(R=0) = 2\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.3)

.

Assim a energia de interação da distribuição gaussiana com a carga é

$$E_{cg} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 f(R_i = 0)$$

Ou seja,

$$E_{cg} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2$$
(3.4)



Figura 3.2: auto-interação cargas-gaussianas

# 3.3 Energia da interação "carga-cargas blindadas"

Agora vamos computar a contribuição para energia devido às cargas pontuais "bloqueadas" pela distribuição de carga oposta. Usando o resultado anterior (3.2), o potencial resultante pode ser escrito como

$$\Phi_b = \frac{q}{R} - \frac{q}{R} erf(\sqrt{\alpha}R) = \frac{q}{R} erfc(\sqrt{\alpha}R).$$
(3.5)

Deste modo, a energia é escrita como

$$E_{b} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}}' \sum_{j}^{N} \sum_{i}^{N} \frac{q_{i}q_{j}}{\boldsymbol{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}} erfc\left[\sqrt{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}\right)\right].$$
(3.6)



Figura 3.3: interação cargas-cargas-blindadas

#### 3.4 Energia da interação "carga- gaussianas"



Figura 3.4: interação cargas-gaussianas

Nesta seção calculamos a energia da interação entre as cargas das distribuições gaussianas. Para isso defini-se a função característica  $f_{\xi}$  tal que

$$f_{\xi} = \begin{cases} 1, & se \quad \eta \in \mathcal{D}_{\xi} \\ 0 & se \quad \eta \notin \mathcal{D}_{\xi} \end{cases}$$

onde  $\xi$  é um fator de forma, que faremos tender ao infinito, e  $\mathcal{D}_{\xi}$  é o domínio de  $f_{\xi}$ . Assim,

$$E_{g1} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta} \in \mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \boldsymbol{\eta}) =$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}} \int dr^3 \delta(\mathbf{r} - \boldsymbol{\eta}) f_{\xi}(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r})$$

escrevendo  $f_{\xi}$  <br/>e $f_{gauss}(\mathbf{R}_{ij}+\boldsymbol{\eta})$ no Espaço de Fourier, temos

J

$$\begin{split} E_{g1} &= \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{\eta}} \int d^3 r \delta(\mathbf{r} - \boldsymbol{\eta}) \int \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi)^3} d^3 k \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \int \hat{f}_{gauss}(k') \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{ij}+\mathbf{r})}}{(2\pi)^3} d^3 k' \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^6} \sum_{\boldsymbol{\eta}} \int d^3 r \delta(\mathbf{r} - \boldsymbol{\eta}) \int \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \int e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{ij}} \hat{f}_{gauss}(k') e^{i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}'+\mathbf{k})} d^3 k' d^3 k \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^6} \int \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \int e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{ij}} \hat{f}_{gauss}(k') \sum_{\boldsymbol{\eta}} \int d^3 r \delta(\mathbf{r} - \boldsymbol{\eta}) e^{i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}'+\mathbf{k})} d^3 k' d^3 k \end{split}$$

Usando a identidade

$$\sum_{\boldsymbol{\eta}} e^{i\boldsymbol{\eta}\cdot(\mathbf{k}'+\mathbf{k})} = \frac{(2\pi)^3}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{G}),$$

onde  ${\bf G}$ são os vetores de rede recíproca, segue que,

$$E_{g1} = \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \int \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) \int e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{ij}} \frac{(2\pi)^3}{L^3} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{G}) \hat{f}_{gauss}(k') d^3k' d^3k$$
$$= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi L)^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \int \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{k})} \hat{f}_{gauss}(\mathbf{G} - \mathbf{k}) d^3k. \quad (3.7)$$

Usando a identidade

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega x} \, d\omega$$

 $\operatorname{temos}$ 

$$\lim_{\xi \to \infty} \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) = \int 1 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 k = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k})$$

$$\lim_{\xi \to \infty} E_{g1} = \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi L)^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{G}} \int (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{k})} \hat{f}_{gauss}(\mathbf{G} - \mathbf{k}) d^3k$$

Portanto,

$$\lim_{\xi \to \infty} E_{g1} = \frac{1}{2L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{G})} \hat{f}_{gauss}(\mathbf{G}).$$

Observando a equação de Poisson no espaço de Fourier (Veja apêndice 3)

$$\hat{f}_{gauss}\left(\mathbf{G}\right) = \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2} \hat{\rho}_{gauss}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2} e^{-\frac{\mathbf{G}^2}{4\alpha^2}}.$$

podemos ver que o termo  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  gera uma divergência no potencial. Desta maneira ele deve ser tratado separadamente. Portanto reescrevemos  $E_{g1}$  como

$$\lim_{\xi \to \infty} E_{g1} = \frac{1}{2L^3} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{ij}} e^{-\frac{\mathbf{G}^2}{4\alpha^2}} + \lim_{\xi \to \infty} E_D$$

Ou,

$$E_{g1} = E_{g1} + E_D (3.8)$$

onde

$$E_g = \frac{1}{2L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{ij}} e^{-\frac{\mathbf{G}^2}{4\alpha^2}}.$$
 (3.9)

E reescrevendo o termo correspondente a  $E_D$  como em 3.7, temos

$$\lim_{\xi \to \infty} E_D = \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi L)^3} \int \hat{f}_{\xi}(\mathbf{k}) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{-i\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{k})} \hat{f}_{gauss}(\mathbf{k}) d^3 k$$

$$= \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi L)^3} \int \int_{\mathcal{D}_{\xi}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{-i\mathbf{R}_{ij} \cdot (\mathbf{k})} \hat{f}_{gauss}(\mathbf{k}) d^3 k d^3 r$$

$$= \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi L)^3} \int \int_{\mathcal{D}_{\xi}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (-\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij})} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \hat{f}_{gauss}(\mathbf{k}) d^3 k d^3 r$$

$$= \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j f_{gauss}(-\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) d^3 r.$$

Somando e subtraindo  $\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{ij}|}$ ,

$$\lim_{\xi \to \infty} E_D = \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j f_{gauss}(-\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) d^3 r$$
  
$$= \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left( f_{gauss}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{ij}) - \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{ij}|} \right) d^3 r$$
  
$$+ \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{ij}|} d^3 r.$$

Como o primeiro termo é integrável ele se anula pela neutralidade do sistema. Deste modo,

$$\lim_{\xi \to \infty} E_D = \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}_{\xi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{ij}|} d^3 r.$$

Expandindo 
$$\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}_{ij}|}$$
 em série e reescalando  $\mathbf{r}: \mathbf{r} \to \xi \mathbf{r}$   

$$\lim_{\xi \to \infty} E_D = \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{1}{|\mathbf{r}| + \frac{\mathbf{R}_{ij}}{\xi}|} d^3 r$$

$$= \lim_{\xi \to \infty} \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{\mathbf{R}_{ij}}{\xi} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{(\mathbf{R}_{ij} \cdot \nabla)(\mathbf{R}_{ij} \cdot \nabla)}{\xi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}|} + O(\frac{1}{\xi^3}) \right] d^3 r.$$

O primeiro termo desaparece por causa da neutralidade, o segundo porque $R_{ij}=-R_{ji}.\ {\rm Assim},$ 

$$\lim_{\xi \to \infty} E_D = \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{(L)^3} \int_{\mathcal{D}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left[ \frac{(\mathbf{R}_{ij} \cdot \nabla)(\mathbf{R}_{ij} \cdot \nabla)}{\xi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right] d^3 r$$
$$= \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \int_{\mathcal{D}} \left[ (\mathbf{R}_{ij} \cdot \nabla)(\mathbf{R}_{ij} \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right] d^3 r$$
$$= \frac{1}{2} \frac{1}{(L)^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j R_i R_j \frac{4\pi}{3} = \frac{2\pi}{3L^3} \left( \sum_{j=1}^N q_i R_j \right)^2. \quad (3.10)$$

Note que esta contribuição para a energia surgiu da interação entre as cargas e as gaussianas ("anti-blindagen") na caixa central ( $\eta = 0$ ).

#### 3.5 Energia Total

Podemos escrever a energia somando as contribuições de (3.10),(3.9), (3.4) e (3.6). Portanto,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\eta}' \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{R}_{ij} + \eta|} \operatorname{erfc} \left[ \sqrt{\alpha} L \left( \mathbf{R}_{ij} + \eta \right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\eta \neq 0}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{N} q_j q_i \left[ \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\eta|^2}{\alpha^2 L^4} + \frac{i2\pi\eta \cdot \mathbf{R}_{ij}}{L^2}}}{\pi |\eta|^2} \right] + \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} (\sum_{i=1}^{N} q_i R_i)^2.$$

Onde a soma em G foi escrita em função de  $\eta$  lembrando que  $G = \frac{2\pi\eta}{L^2}$ . A fim de comparar este resultado com aquele obtido na equação (2.37), vamos

utilizar as definições daquele capítulo,  $r_{ij} = \frac{R_i}{L}$ ,  $n = \frac{\eta}{L}$  e  $\sigma^2 = \alpha L^2$  para reescrever a expressão da energia. Assim,

$$E = \frac{1}{2L} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} q_i q_j \left[ \sum_{n}' \frac{erfc \left[ \sqrt{\alpha} \left( \boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n} \right) \right]}{|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|} + \sum_{\boldsymbol{n} \neq 0} \left[ \frac{e^{-\frac{\pi^2 |\boldsymbol{\eta}|^2}{\alpha^2} + i2\pi \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{r}_{ij}}}{\pi |\boldsymbol{n}|^2} \right] \right] + \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N} q_i^2 + \frac{2\pi}{3L} (\sum_{i=1}^{N} q_i r_i)^2,$$

que é identica à equação (2.37).

## Capítulo 4

### "Fast Multipole Method"

Neste capítulo descrevemos a fundamentação teórica e o algoritmo do Fast Multipole Method (FMM). Neste método, utilizamos vários tipos de expansão do potencial de conjuntos de cargas, bem como translação da origem da expansão. As expansões são justificadas através de alguns teoremas, que enunciaremos na seção 4.1. As demonstrações de alguns dos teoremas em que o método se baseia são encontradas nas referências citadas. Como encontramos discrepâncias nos coeficientes utilizados em outros teoremas [8] [26], refizemos a demonstração a fim de encontrar os coeficientes corretos.

Nas seções 4.2 e 4.3 apresentamos o algoritmo que desenvolvemos para o FMM e sua utilização em simulações de Monte Carlo para sistemas carregados.

# 4.1 Expansões de Multipolos e expansões locais: alguns teoremas importantes

O potencial eletrostático de n cargas em  $\vec{R_i}$  para potencial nulo no infinito é dado por

$$V(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{n} \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{R_i}|}.$$
(4.1)

Nesta expressão a função da distância pode ser expandida em hamônicos esféricos de duas maneiras. Para todo  $R_i < R$ , podemos escrever  $\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_i|}$  como [27]

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_i|} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{R_i}{R}\right)^l Y_{l,m}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{l,m}(\theta, \phi),$$
(4.2)

enquanto para  $R < R_j$ ,

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_j|} = \frac{1}{R_i} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{R}{R_j}\right)^l Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{l,m}(\theta, \phi),$$
(4.3)

onde  $\vec{R} = (R, \theta, \phi), \ \vec{R_i} = (R_i, \theta', \phi') e Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_{l,m}(\cos\theta) e^{im\phi},$ são os chamados harmônicos esféricos e  $P_{l,m}$  são os polinômios de Legendre.



Figura 4.1: Vetores utilizados nas expansões de multipolo e local

As séries (4.2) e (4.3) constituem expansões em harmônicos esféricos, do inverso da distância entre o ponto onde queremos calcular o potencial e posição da carga i (j). Assim, podemos escrever (4.1) como

$$V(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \sum_{i,R>R_i} q_i \frac{R_i^l}{R^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_i, \phi_i) + \sum_{j,R< R_j} q_j \frac{R^l}{R_j^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) \right\} Y_{l,m}(\theta, \phi).$$
(4.4)

Uma outra forma de descrever o problema do potencial de n cargas pontuais consiste em calcular o potencial eletrostático em três dimensões via equação de Laplace em coordenadas esféricas, que é dada por

$$\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial V}{\partial R}\right) + \frac{1}{R^2sen\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial V}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{R^2sen^2\theta}\frac{\partial^2 V}{\partial^2\phi} = 0, \quad (4.5)$$

para  $\vec{R} \neq \vec{R_i}$ . Resolvendo esta equação por separação de variáveis, obtemos o potencial escrito em série:

$$V(\vec{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left( L_l^m R^l + \frac{M_l^m}{R^{l+1}} \right) Y_l m(\theta, \phi).$$
(4.6)

Os coeficientes  $L_l^m$  e  $M_l^m$  são conhecidos como momentos da expansão. Essa expansão é denominada local quando seus termos tem grau positivo e é denominada expansão de multipolos quando seus termos tem grau negativo. Dois casos particulares desta solução correspondem a escolher o potencial nulo no infinito com  $L_l^m = 0$ , ou o potencial nulo na origem com  $M_l^m = 0$ . Para o desenvolvimento do FMM serão utilizadas as matrizes  $L_l^m$  e  $M_l^m$ , cujo significado pode ser compreendido comparando (4.4) e (4.6).

#### **Os** Teoremas

Abaixo enunciaremos alguns teoremas que aparecem frequentemente na literatura e são importantes para o desenvolvimento da teoria.

Para facilitar a leitura organizamos um índice dos teoremas.

- 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4 Teoremas para harmônicos esféricos. Detalhes podem ser encontrados em [28, 27, 29, 30].
- 4.1.5 Translação de um harmônico esférico "de grau negativo".
- 4.1.6 Conversão um harmônico esférico "de grau negativo" em um de "grau positivo".
- 4.1.7 Translação de um harmônicos esférico de "grau positivo".
- 4.1.8 Translação de expansão de multipolos.
- 4.1.9 Conversão de uma expansão de multipolo em uma expansão local.
- 4.1.10 Translação de uma expansão local.

**Teorema 4.1.1** (Adição de harmônicos esféricos). Sejam  $\mathbf{r} \in \mathbf{r}$  os vetores posição com ângulos polares  $(\theta, \phi) \in (\theta', \phi')$ , respectivamente e  $\alpha$  o ângulo entre eles, então

$$P_{l}(\cos\alpha) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{l,m}^{*}(\theta',\phi') Y_{l,m}(\theta,\phi)$$
(4.7)

**Teorema 4.1.2.** Para  $m \ge 0$  temos:

$$\frac{Y_l^0(\theta,\phi)}{r^{l+1}} = A_l^0 \frac{\partial^l}{\partial z^l} \left(\frac{1}{r}\right).$$
(4.8)

$$\frac{Y_l^m(\theta,\phi)}{r^{l+1}} = A_l^m \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \frac{\partial^{l-m}}{\partial z^{l-m}} \left(\frac{1}{r}\right),\tag{4.9}$$

$$\frac{Y_l^{-m}(\theta,\phi)}{r^{l+1}} = A_l^m \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \frac{\partial^{l-m}}{\partial z^{l-m}} \left(\frac{1}{r}\right),\tag{4.10}$$

onde

$$A_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{(-1)^l}{\sqrt{(l-m)!(l+m)!}}.$$
(4.11)

Teorema 4.1.3. Se f é uma função harmônica então

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)(f) = -\frac{\partial^2}{\partial z^2}(f).$$
(4.12)

Teorema 4.1.4. Para todo  $l \ge m \ge 0$ 

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^{l-m} \left(\frac{1}{r}\right) = (-1)^l (l-m)! \frac{1}{r^{l+1}} P_l^m(\cos\theta) e^{\pm im\phi}.$$
 (4.13)

Para facilitar o entendimento de algumas demonstrações utilizaremos a seguinte notação:

$$\partial_{-} = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

е

$$\partial_+ = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right).$$

O teorema abaixo mostra como escrever um harmônico "de grau negativo" em torno de uma nova origem.

**Teorema 4.1.5.** Seja  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  o centro de alguma expansão de um harmônico esférico arbitrário. Seja  $P = (r, \theta, \phi)$  com  $r > \rho$  e  $P - Q = (r', \theta', \phi')$ . Então

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{J_m^{m'} A_l^m A_{l'}^{m'} \rho^l Y_l^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l'+1}}, \quad (4.14)$$

onde

$$J_m^{m'} = \begin{cases} (-1)^{\min(|m'|,|m|)} & se \ m \ m' < 0 \\ 1 & caso \ contrário \end{cases}$$

ou como pode ser verificado por indução

$$J_m^{m'} = \frac{i^{|m|}}{i^{|m|}i^{|m'-m|}}.$$
(4.15)

Demonstração. De (4.7) e de (4.2) notamos que

$$\frac{1}{\|P - Q\|} = \frac{1}{r'} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\rho^l}{r^{l+1}} P_l(\cos\gamma)$$
(4.16)

$$=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{\rho^{l}}{r^{l+1}}Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta)Y_{l}^{m}(\theta,\phi).$$
 (4.17)

Usando o **teorema** (4.1.2) temos

$$\frac{1}{r'} = \sum_{l=0}^{\infty} \rho^l \left[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{-m}(\alpha,\beta) A_l^m (\partial_-)^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z^{l-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{-m}(\alpha,\beta) A_l^m (\partial_+)^m \frac{\partial^{l-m}}{\partial z^{l-m}} \left(\frac{1}{r}\right) \right].$$
(4.18)

Agora vamos considerar três casos separadamente:

Caso 1: m' = 0.

A partir do **teorema** (4.1.2)

$$\frac{Y_{l'}^0(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = A_{l'}^0 \frac{\partial^{l'}}{\partial z^{l'}} \left(\frac{1}{r'}\right).$$

Substituindo  $\frac{1}{r'}$  pela equação 4.18,

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{0}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= A_{l'}^{0} \frac{\partial^{l'}}{\partial z^{l'}} \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \bigg[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} \left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z^{l-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} \left(\partial_{+}\right)^{m} \frac{\partial^{l-m}}{\partial z^{l-m}} \left(\frac{1}{r}\right) \bigg] = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \bigg[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|}}{\partial z^{l+l'-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \left(\partial_{+}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|}}{\partial z^{l+l'-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) \bigg] = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \bigg[ \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \frac{1}{A_{l+l'}^{m}} \frac{Y_{l+l'}^{m}(\theta,\phi)}{r^{l+l'+1}} \bigg]. \end{split}$$

Assim,

$$\frac{Y_{l'}^0(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\rho^l Y_l^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^0 A_l^m}{A_{l+l'}^m} \frac{Y_{l+l'}^m(\theta,\phi)}{r^{l+l'+1}}.$$

Caso 2: m' < 0

Usando novamente o **teorema** (4.1.2) temos,

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = A_{l'}^{m'} \left(\partial_{-}\right)^{|m'|} \frac{\partial^{l'-|m'|}}{\partial z^{l'-|m'|}} \left(\frac{1}{r'}\right).$$

 $\begin{aligned} \text{Substituindo } \frac{1}{r'} \text{ pela equação } 4.18, \\ \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta', \phi')}{r'^{l'+1}} &= A_{l'}^{m'} \left(\partial_{-}\right)^{|m'|} \frac{\partial^{l'-|m'|}}{\partial z^{l'-|m'|}} \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha, \beta) A_{l}^{m} \left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z^{l-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha, \beta) A_{l}^{m} \left(\partial_{+}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z^{l-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) \right] = \\ &= \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha, \beta) A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\partial_{-}\right)^{|m|+|m'|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha, \beta) A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\partial_{+}\right)^{|m|} \left(\partial_{-}\right)^{|m'|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) \right]. \end{aligned}$ 

Para os termos em que m > 0 vamos utilizar o **teorema** (4.1.3). Notando que se m > |m'|

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m-|m'|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|}$$

Deste modo,

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m-|m'|} (-1)^{|m'|} \frac{\partial^{2|m'|}}{\partial z^{2|m'|}}$$
(4.19)

Por outro lado se m < |m'|

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|-m} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m.$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|-m} (-1)^m \frac{\partial^{2m}}{\partial z^{2m}}.$$
 (4.20)

Fazendo  $w=\min\{|m'|,m\},$  podemos escrever (4.19) e (4.20) como

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^m \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m'|} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m+m'|} (-1)^w \frac{\partial^{2w}}{\partial z^{2w}},$$

onde o sinal é positivo se m > |m'| e negativo caso contrário. Substituindo em (4.19),

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\partial_{-}\right)^{m+|m'|} \frac{\partial^{l+l'-m-|m'|}}{\partial z^{l+l'-m-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m+m'|} (-1)^{w} \frac{\partial^{2w}}{\partial z^{2w}} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) \bigg] = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\partial_{-}\right)^{m+|m'|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m+m'|} (-1)^{w} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|+2w}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|+2w}} \left(\frac{1}{r}\right) \end{split}$$

Usando o teorema (4.1.2),

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \rho^l \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{A_{l'}^{m'}A_l^mY_l^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l+1}} + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{A_{l'}^{m'}A_l^m(-1)^wY_l^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l+1}} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\rho^l A_{l'}^{m'}A_l^mY_l^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l+1}} + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\rho^l A_{l'}^{m'}A_l^m(-1)^wY_l^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l+1}} = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\rho^l J_m^{m'}A_{l'}^mA_l^mY_l^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l+1}} = \end{split}$$

onde

$$J_m^{m'} = \begin{cases} (-1)^{\min(|m'|,|m|)} & \text{se m} > 0\\ 1 & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Caso 3: m' > 0

Usando novamente o teorema (4.1.2) escrevemos,

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = A_{l'}^{m'} \left(\partial_{+}\right)^{m'} \frac{\partial^{l'-m'}}{\partial z^{l'-|m'|}} \left(\frac{1}{r'}\right),$$

e substituindo  $\frac{1}{r'}$  pela equação 4.18, ficamos com,

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r^{l'+1}} &= A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'} \frac{\partial^{l'-m'}}{\partial z^{l'-|m'|}} \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z^{l-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m}\left(\partial_{+}\right)^{m} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z^{l-|m|}} \left(\frac{1}{r}\right) \right] = \\ &= \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) \right] = \\ &= \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m+m'} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) \right] = \\ &= \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m} A_{l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m'} A_{l'}^{m'} Y_{l+l'}^{m+m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m'} A_{l'}^{m'} Y_{l+l'}^{m+m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) A_{l}^{m'} Y_{l+l'}^{m} Y_{l+l'}^{m+m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial_{-}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{r}\right) + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{2\pi}{2l+1} Y_{l}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'} Y_{l+l'}^{m'}\left(\partial_{+}\right)^{m'}\left(\partial$$

Para os termos em que m < 0vamos utilizar o $\mathbf{teorema}(4.1.3).$ Notando que se|m| > m'

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'} = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|-m'} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'}.$$

Assim,

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'} = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|-m'} (-1)^{m'} \frac{\partial^{2m'}}{\partial z^{2m'}}.$$
 (4.22)

Por outro lado se |m| < m',

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'} = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'-|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|}.$$

Logo,

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'} = \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'-|m|} (-1)^{|m|} \frac{\partial^{2|m|}}{\partial z^{2|m|}}.$$
(4.23)

Fazendo  $w = min\{m', |m|\}$ , podemos escrever (4.22) e (4.23) como

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m|} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{m'} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)^{|m+m'|} (-1)^w \frac{\partial^{2w}}{\partial z^{2w}},$$

onde o sinal é negativo se |m| > m' e positivo caso contrário. Substituindo em (4.21) e usando o **teorema**(4.1.2) temos,

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= \left[\sum_{l=0}^{\infty} \rho^{l} \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta)(-1)^{w} \frac{A_{l'}^{m'}A_{l}^{m}}{A_{l+l'}^{l+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l'+1}} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta) \frac{A_{l'}^{m'}A_{l}^{m}}{A_{l+l'}^{l+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l'+1}} \\ &\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\rho^{l} J_{m'}^{m'} A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} Y_{l}^{-m}(\alpha,\beta)}{A_{l+l'}^{m+m'}} \frac{Y_{l+l'}^{m+m'}(\theta,\phi)}{r^{l+l'+1}}, \quad (4.24) \\ &\text{onde} \\ &J_{m}^{m'} = \begin{cases} (-1)^{min(|m'|,|m|)} &\text{se } m < 0 \\ 1 & \text{caso contrário} \end{cases} \end{split}$$

O teorema seguinte mostra como converter um harmônico esférico "de grau negativo" em um de "grau positivo" em torno de uma nova origem.

**Teorema 4.1.6.** Seja  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  o centro de alguma expansão em harmônicos esféricos de grau arbitrário. Seja  $P = (r, \theta, \phi)$  com  $r < \rho$  e  $P - Q = (r', \theta', \phi')$ . Então,

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{J_m^{m'} A_l^m A_{l'}^m Y_{l+l'}^{m'-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1} A_{l+l'}^{m-m'}} Y_l^m(\theta,\phi) r^l,$$
(4.25)

onde

$$J_m^{m'} = \begin{cases} (-1)^{l'} (-1)^{\min(|m'|,|m|)} & se \ m \ m' > 0 \\ (-1)^{l'} & caso \ contrário \end{cases}$$

ou

$$J_m^{m'} = \frac{i^{|m-m'|}}{i^{|m|}i^{|m'|}}.$$
(4.26)

Demonstração. Primeiro devemos notar que se  $(x_P, y_P, z_P)$  e  $(x_Q, y_Q, z_Q)$  são as coordenadas dos pontos P e Q respetivamente, então

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_P}\right)\left(\frac{1}{r'}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial x_Q}\right)\left(\frac{1}{r'}\right) \tag{4.27}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y_P}\right)\left(\frac{1}{r'}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)\left(\frac{1}{r'}\right) \tag{4.28}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z_P}\right)\left(\frac{1}{r'}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial z_Q}\right)\left(\frac{1}{r'}\right) \tag{4.29}$$

Lembrando da definição (4.3)e do **teorema** 4.1.2, podemos escrever

$$\begin{aligned} \frac{1}{\|P-Q\|} &= \frac{1}{r'} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{\rho^{l+1}} P_l(\cos\gamma) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r^l}{\rho^{l+1}} Y_l^{-m}(\alpha,\beta) Y_l^m(\theta,\phi). \end{aligned}$$

Usando o teorema (4.1.2), temos

$$\frac{1}{r'} = \sum_{l=0}^{\infty} \left[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} A_l^m (\partial_{Q_+})^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z_Q^{l-|m|}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_l^m(\theta,\phi) r^l + \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} A_l^m (\partial_{Q_-})^m \frac{\partial^{l-m}}{\partial z_Q^{l-m}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_l^m(\theta,\phi) r^l \right].$$
(4.30)

Agora vamos considerar três casos separadamente:

Caso 1: m'=0

Do teorema 4.1.2 e de (4.27) temos:

$$\frac{Y_{l'}^0(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = A_{l'}^0 \frac{\partial^{l'}}{\partial z_P^{l'}} \left(\frac{1}{r'}\right) (-1)^{l'} A_{l'}^0 \frac{\partial^{l'}}{\partial z_Q^{l'}} \left(\frac{1}{r'}\right).$$

Utilizando (4.30),

$$\frac{Y_{l'}^{0}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = (-1)^{l'} \sum_{l=0}^{\infty} \left[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \left(\partial_{Q_{+}}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l'+l-|m|}}{\partial z_{Q}^{l'+l-|m|}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} + \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \left(\partial_{Q_{-}}\right)^{m} \frac{\partial^{l'+l-m}}{\partial z_{Q}^{l'+l-m}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} \right].$$

E novamente utilizando o **teorema** 4.1.2,

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{0}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= (-1)^{l'} \sum_{l=0}^{\infty} \Bigg[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \frac{Y_{l+l'}^{-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1} A_{l+l'}^{m}} Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \frac{Y_{l+l'}^{-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1} A_{l+l'}^{m}} Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} \Bigg] = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \Bigg[ \sum_{m=-l}^{0} (-1)^{l'} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \frac{Y_{l+l'}^{-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1} A_{l+l'}^{m}} Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} (-1)^{l'} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \frac{Y_{l+l'}^{-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1} A_{l+l'}^{m}} Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} \Bigg]. \end{split}$$

Portanto,

$$\frac{Y_{l'}^{0}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^{l'} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{0} A_{l}^{m} \frac{Y_{l+l'}^{-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1} A_{l+l'}^{m}} Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l}.$$
(4.31)

Caso 2: m' < 0

Do **teorema** 4.1.2 e de (4.27) temos:

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= A_{l'}^{m'} \left(\frac{\partial}{\partial x_P} - i\frac{\partial}{\partial y_P}\right)^{|m'|} \frac{\partial^{l'-|m'|}}{\partial z_P^{l'-|m'|}} \left(\frac{1}{r'}\right) = \\ &= (-1)^{l'} A_{l'}^{m'} \left(\frac{\partial}{\partial x_Q} - i\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)^{|m'|} \frac{\partial^{l'-|m'|}}{\partial z_Q^{l'-|m'|}} \left(\frac{1}{r'}\right). \end{split}$$

Daí,

$$\begin{aligned} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= A_{l'}^{m'}\left(\partial_{Q_{-}}\right)^{|m'|} \frac{\partial^{l'-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l'-|m'|}} \sum_{l=0}^{\infty} \left[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l}^{m} \left(\partial_{Q_{+}}\right)^{|m|} \frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z_{Q}^{l-|m|}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l}^{m} \left(\partial_{Q_{-}}\right)^{m} \frac{\partial^{l-m}}{\partial z_{Q}^{l-m}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} \right] = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \left[ \sum_{m=-l}^{0} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\partial_{Q_{+}}\right)^{m'+|m|} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} + \\ &+ \sum_{m=1}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} A_{l'}^{m'} A_{l}^{m} \left(\partial_{Q_{+}}\right)^{m'} \left(\partial_{Q_{-}}\right)^{m} \frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l+l'-|m|-|m'|}} \left(\frac{1}{\rho}\right) Y_{l}^{m}(\theta,\phi) r^{l} \right]. \end{aligned}$$

Assim, usando o **teorema** (4.1.3) e procedendo como no teorema anterior temos:

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{J_m^{m'} A_{l'}^m A_l^m}{A_{l+l'}^{m-m'}} \frac{Y_{l'+l}^{m'-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1}} Y_l^m(\theta,\phi) r^l, \quad (4.32)$$

onde

$$J_m^{m'} = \begin{cases} (-1)^{l'} (-1)^{min(|m'|,|m|)} & \text{se m} > 0\\ (-1)^{l'} & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Caso III: m' > 0

Do **teorema** 4.1.2 e de (4.27) temos:

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = A_{l'}^{m'} \left(\frac{\partial}{\partial x_P} + i\frac{\partial}{\partial y_P}\right)^{m'} \frac{\partial^{l'-m'}}{\partial z_P^{l'-m'}} \left(\frac{1}{r'}\right) = (-1)^{l'} A_{l'}^{m'} \left(\frac{\partial}{\partial x_Q} + i\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)^{m'} \frac{\partial^{l'-m'}}{\partial z_Q^{l'-m'}} \left(\frac{1}{r'}\right).$$

Daí,

$$\begin{split} \frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} &= (-1)^{l'}A_{l'}^{m'}\left(\partial_{Q+}\right)^{m'}\frac{\partial^{l'-m'}}{\partial z_{Q}^{l'-m'}}\sum_{l=0}^{\infty} \left[\sum_{m=-l}^{0}\frac{4\pi}{2l+1}A_{l}^{m}\left(\partial_{Q+}\right)^{|m|}\frac{\partial^{l-|m|}}{\partial z_{Q}^{l-|m|}}\left(\frac{1}{\rho}\right)Y_{l}^{m}(\theta,\phi)r^{l} \\ &+ \sum_{m=1}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}A_{l}^{m}\left(\partial_{Q-}\right)^{m}\frac{\partial^{l-m}}{\partial z_{Q}^{l-m}}\left(\frac{1}{\rho}\right)Y_{l}^{m}(\theta,\phi)r^{l} \right] \\ &= (-1)^{l'}\sum_{l=0}^{\infty} \left[\sum_{m=-l}^{0}\frac{4\pi}{2l+1}A_{l'}^{m'}A_{l}^{m}\left(\partial_{Q+}\right)^{|m'|}\left(\partial_{Q-}\right)^{|m|}\frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l+l'-|m|-|m'|}}\left(\frac{1}{\rho}\right)Y_{l}^{m}(\theta,\phi)r^{l} + \\ &+ \sum_{m=1}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}A_{l'}^{m'}A_{l}^{m}\left(\partial_{Q+}\right)^{m+|m'|}\frac{\partial^{l+l'-m-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l+l'-m-|m'|}}\left(\frac{1}{\rho}\right)Y_{l}^{m}(\theta,\phi)r^{l} \right] \\ &\left(-1)^{l'}\sum_{l=0}^{\infty} \left[\sum_{m=-l}^{0}\frac{4\pi}{2l+1}A_{l'}^{m'}A_{l}^{m}\left(\partial_{Q+}\right)^{|m'|}\left(\partial_{Q-}\right)^{|m|}\frac{\partial^{l+l'-|m|-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l-|m|-|m'|}}\left(\frac{1}{\rho}\right)Y_{l}^{m}(\theta,\phi)r^{l} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}A_{l'}^{m'}A_{l}^{m}\left(\partial_{Q+}\right)^{m+|m'|}\frac{\partial^{l+l'-m-|m'|}}{\partial z_{Q}^{l+l'-m-|m'|}}\left(\frac{1}{\rho}\right)Y_{l}^{m}(\theta,\phi)r^{l} \right]. \end{split}$$

Deste modo, usando o **teorema** (4.1.3) e procedendo como no teorema anterior temos:

$$\frac{Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')}{r'^{l'+1}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{J_m^{m'} A_{l'}^{m'} A_l^m}{A_{l+l'}^{m-m'}} \frac{Y_{l'+l}^{m'-m}(\alpha,\beta)}{\rho^{l+l'+1}} Y_l^m(\theta,\phi) r^l, \quad (4.33)$$

onde

$$J_m^{m'} = \begin{cases} (-1)^{l'} (-1)^{\min(|m'|,|m|)} & \text{se } m < 0 \\ (-1)^{l'} & \text{caso contrário} \end{cases}$$

O próximo teorema mostra como escrever uma expansão em harmônicos esféricos (exp. de taylor) com origem em  $Q(\rho, \alpha, \beta)$  como uma expansão em harmônicos esféricos (exp de taylor) em torno da origem de Q. A demonstração pode ser encontrada em [31].

**Teorema 4.1.7.** Seja  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  o centro de alguma expansão em harmônicos esféricos de grau arbitrário. Seja  $P = (r, \theta, \phi)$  e  $P - Q = (r', \theta', \phi')$ . Então,

$$Y_{l'}^{m'}(\theta',\phi')r'^{l'} = \sum_{l=0}^{l'} \sum_{m=-l}^{l} \frac{J_{l,m}^{m'}A_l^m A_l^{m'-m} \rho^l Y_l^m(\alpha,\beta)}{A_{l'}^{m'}} Y_{l'-l}^{m'-m}(\theta,\phi)r^{l'-l}, \quad (4.34)$$

onde

$$J_{l,m}^{m'} = \begin{cases} (-1)^{l} (-1)^{m} & se \ m \ m' < 0 \\ (-1)^{l} (-1)^{m'-m} & se \ m \ m' > 0 \ e \ |m'| < |m| \\ (-1)^{l} & caso \ contrário, \end{cases}$$

ou

$$J_m^{m'} = \frac{i^{|m|}}{i^{|m-m'|}i^{m'}}.$$
(4.35)

Ao aproximarmos uma função por uma expansão em série até a ordem pum erro é cometido. No que segue avaliamos tal erro. **Lema 4.1.1** (Erro de truncamento). Seja q o valor de uma determinada carga localizada em  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  e  $P = (r, \theta, \phi)$  o ponto onde é calculado o potencial. Sendo  $\gamma$  o ângulo entre eles e ||P - Q|| = r' com r > q. Então o erro ao aproximarmos uma função por uma expansão de multipolo é

$$\left|\frac{q}{r'} - \sum_{l=0}^{p} \frac{q\rho^l}{r^{l+1}} P_l(\cos\gamma)\right| \leqslant \frac{q}{r-\rho} \left(\frac{\rho}{r}\right)^{p+1}.$$
(4.36)

Demonstração.

$$\begin{aligned} \left| \frac{q}{r'} - \sum_{l=0}^{p} \frac{q\rho^{l}}{r^{l+1}} P_{l}(\cos\gamma) \right| &= \left| \sum_{l=p+1}^{\infty} \frac{q\rho^{l}}{r^{l+1}} P_{l}(\cos\gamma) \right| \\ &\leqslant \sum_{l=p+1}^{\infty} \left| \frac{q\rho^{l}}{r^{l+1}} P_{l}(\cos\gamma) \right| \\ &\leqslant \sum_{l=p+1}^{\infty} \left| \frac{q\rho^{l}}{r^{l+1}} \right| \\ &\leqslant q \left( \left| \frac{\rho^{p+1}}{r^{p+2}} \right| + \left| \frac{\rho^{p+2}}{r^{p+3}} \right| + \dots \right) \\ &\leqslant q \left( \frac{\rho}{r} \right)^{p+1} \left( \frac{1}{r} + \frac{\rho}{r^{2}} + \frac{\rho^{2}}{r^{3}} \dots \right) \\ &\leqslant \left( \frac{\rho}{r} \right)^{p+1} \left( \frac{q}{r-\rho} \right). \end{aligned}$$

O teorema seguinte permite transladar uma expansão de multipolo e é importante para o desenvolvimento do método pois permite combinar expansões de multipolo feitas em origens diferentes em uma origem comum. **Teorema 4.1.8** (Translação de uma Expansão de Multipolos). Suponha que  $n \operatorname{cargas} q_1, q_2, \cdots, q_n$  estão localizadas dentro de uma esfera D de raio  $a \operatorname{com}$ centro em  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  cujas coordenadas referem-se a um sistemas de eixos com origem no ponto O, e que para pontos fora desta, o potencial devido aessas cargas é dado pela expansão de multipolos

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_l^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}}, \quad (4.37)$$

onde  $P-Q = (r', \theta', \phi')$  e  $r_i$  são as distâncias das cargas em relação ao ponto Q. Então para qualquer ponto  $P = (r, \theta, \phi)$  fora da esfera  $D_1$  de raio  $(a + \rho)$ centrada em O,

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} M_j^k \frac{Y_j^k(\theta, \phi)}{r^{j+1}},$$
(4.38)

onde

$$M_{j}^{k} = \sum_{l=0}^{j} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_{i} (r_{i})^{l} \frac{(4\pi)^{2}}{(2l+1)(2(j-l)+1)} Y_{l}^{-m}(\alpha_{i},\beta_{i}) \frac{J_{k-m}^{m} A_{j-l}^{k-m} A_{l}^{m} \rho^{j-l} Y_{j-l}^{-k+m}(\alpha,\beta)}{A_{j}^{k}},$$

$$(4.39)$$

e  $J_{k-m}^m$  é dado por (4.1.5). Além disso,

$$\left| V(P) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^p \sum_{k=-j}^j M_j^k \frac{Y_j^k(\theta, \phi)}{r^{j+1}} \right| \le \frac{\sum_{i=1}^n |q_i|}{r - (a+\rho)} \left( \frac{(a+\rho)}{r} \right)^{p+1}.$$
 (4.40)

Demonstração.

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_l^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}} = = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{n} \frac{4\pi}{0+1} q_i (r_i)^0 Y_0^0(\alpha, \beta) \frac{Y_0^0(\theta', \phi')}{r'^{0+1}} + + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-1}^{1} \sum_{i=0}^{n} \frac{4\pi}{2+1} q_i (r_i)^1 Y_1^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_1^m(\theta', \phi')}{r'^{1+1}} + \dots + + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} \frac{4\pi}{2l+1} q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_l^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}} + \dots$$



Figura 4.2: Translação de expansão de multipolo

Usando o teorema 4.1.5 em cada um dos termos, temos

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^n q_i (r_i)^0 \frac{4\pi}{0+1} Y_0^0(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^0 A_a^b A_0^0 \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+0}^{b+0}} \frac{Y_{a+0}^{b+0}(\theta, \phi)}{r^{a+0+1}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-1}^1 \sum_{i=0}^n q_i \frac{4\pi}{2+1} (r_i)^1 Y_1^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_1^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+1}^{b+m}} \frac{Y_{a+1}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+1+1}} + \dots + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^l \sum_{i=0}^n q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_1^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+1}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} + \dots + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^l \sum_{i=0}^n q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_1^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l+1}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} + \dots$$

Somando todos os termos,

$$V(P) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_l^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)(2a+1)} \frac{q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) J_b^m A_a^b A_l^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)(2a+1)} \frac{q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) J_b^m A_a^b A_l^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{a=0}^{n} \sum_{b=-a}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)(2a+1)} \frac{q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) J_b^m A_a^b A_l^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^{\infty} \sum_{a=0}^{n} \sum_{b=-a}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)(2a+1)} \frac{q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) J_b^m A_a^b A_l^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^{\infty} \sum_{a=0}^{n} \sum_{b=-a}^{n} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2l+1)(2a+1)} \frac{q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) J_b^m A_a^b A_l^m \rho^a Y_a^{-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b+m}} \frac{Y_{a+l}^{b+m}(\theta, \phi)}{r^{a+l+1}}$$

Fazendo a + l = j e m + b = k ficamos com

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} M_j^k \frac{Y_j^k(\theta, \phi)}{r^{j+1}},$$

onde

$$M_{j}^{k} = \sum_{l=0}^{j} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_{i} (r_{i})^{l} \frac{(4\pi)^{2}}{(2l+1)(2(j-l)+1)} Y_{l}^{-m}(\alpha_{i},\beta_{i}) \frac{J_{k-m}^{m} A_{j-l}^{k-m} A_{l}^{m} \rho^{j-l} Y_{j-l}^{-k+m}(\alpha,\beta)}{A_{j}^{k}}$$

A demonstração para o erro é análoga à feita no lema 4.1.1.

O teorema abaixo permite converter uma expansão de multipolo em uma expansão local. Será muito utilizado pois permite escrever várias expansões de multipolo como uma expansão local em uma única origem.

**Teorema 4.1.9.** Suponha que n cargas  $q_1, q_2, ...q_n$  estão localizadas dentro de uma esfera  $D_q$  de raio a com centro em  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  e que  $\rho > (c+1)a$ com c > 1. Então a correspondente expansão de multipolo converge dentro de uma esfera  $D_0$  de raio a centrada na origem de Q. Dentro de  $D_0$ , o potencial devido às cargas  $q_1, q_2, ...q_n$  é dado por

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} L_a^b Y_a^b(\theta, \phi) r^a,$$

onde

$$L_{a}^{b} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^{2} q_{i} (r_{i})^{l} Y_{l}^{-m}(\alpha_{i},\beta_{i})}{(2l+1)(2a+1)} \frac{J_{b}^{m} A_{a}^{b} A_{l}^{m} Y_{a+l}^{m-b}(\alpha,\beta)}{\rho^{a+l+1} A_{a+l}^{b-m}}.$$
 (4.41)

 $com J_b^m$  dado por 4.1.6. Além disso,

$$\left| V(P) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^p \sum_{k=-j}^j M_j^k \frac{Y_j^k(\theta, \phi)}{r^{j+1}} \right| \le \frac{\sum_{i=1}^n |q_i|}{ca-a} \left(\frac{1}{c}\right)^{p+1}.$$
 (4.42)



Figura 4.3: Conversão de uma exp. de multipolo para exp. local

Demonstração.

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_l^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}} = = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{n} \frac{4\pi}{2*0+1} q_i (r_i)^0 Y_0^0(\alpha, \beta) \frac{Y_0^0(\theta', \phi')}{r'^{0+1}} + + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-1}^{1} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2+1} (r_i)^1 Y_1^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_1^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}} + \dots + + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_l^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}} + \dots$$

Usando o teorema 4.1.6 em cada um dos termos, temos

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^n q_i (r_i)^0 Y_0^0(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^0 A_a^b A_0^0 r^a Y_{a+0}^{0-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+0}^{b-0}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+0+1}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-1}^n \sum_{i=0}^n q_i \frac{4\pi}{2+1} (r_i)^1 Y_1^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_1^m r^a Y_{a+1}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+1}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+1+1}} + \dots + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^l \sum_{i=0}^n q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_1^m r^a Y_{a+1}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+1}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+l+1}} + \dots$$

Somando todos os termos,

$$V(P) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \frac{4\pi}{2a+1} \frac{J_b^m A_a^b A_l^m r^a Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{n} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2a+1)(2l+1)} q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{J_b^m A_a^b A_l^m r^a Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{n} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2a+1)(2l+1)} q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{J_b^m A_a^b A_l^m r^a Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{l=0}^{n} \sum_{m=-l}^{n} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2a+1)(2l+1)} q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{J_b^m A_a^b A_l^m r^a Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+l+1}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{n} \sum_{l=0}^{n} \sum_{m=-l}^{n} \sum_{i=0}^{n} \frac{(4\pi)^2}{(2a+1)(2l+1)} q_i (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{J_b^m A_a^b A_l^m r^a Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_{a+l}^{b-m}} \frac{Y_a^b(\theta, \phi)}{\rho^{a+l+1}}$$

A demonstração para o erro é análoga à feita no lema 4.1.1.

O seguinte teorema mostra como transladar a origem de uma expansão local truncada.

**Teorema 4.1.10** (Translação de uma expansão local). Seja  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  a origem de uma expansão local

$$V(P) = \sum_{a=0}^{p} \sum_{b=-a}^{a} O_a^b Y_a^b(\theta', \Phi') r'^a,$$

onde  $P = (r, \theta, \Phi)$  e, assim como Q, tem origem em O. Além disso  $P - Q = (r', \theta', \Phi')$ . Então,

$$V(P) = \sum_{a=0}^{p} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{l=0}^{a} \sum_{m=-l}^{l} O_{a}^{b} J_{l,m}^{b} \frac{A_{l}^{m} A_{a-l}^{b-m} \rho^{l} Y_{l}^{m}(\alpha,\beta)}{A_{a}^{b}} Y_{a}^{b}(\theta,\Phi) r^{a}.$$
 (4.43)



Figura 4.4: translação de uma exp. local

Demonstração.

$$V(P) = \sum_{a=0}^{p} \sum_{b=-a}^{a} O_{a}^{b} Y_{a}^{b}(\theta', \Phi') r'^{a}$$
  
=  $O_{0}^{0} Y_{0}^{0}(\theta', \Phi') r'^{0} + O_{1}^{-1} Y_{1}^{-1}(\theta', \Phi') r'^{-1} + \dots + O_{a}^{b} Y_{a}^{b}(\theta', \Phi') r'^{a} + \dots$ 

Utilizando o teorema 4.1.7 em cada um dos termos ficamos com

$$\begin{split} V(P) &= O_0^0 \sum_{l=0}^0 \sum_{m=-l}^l \frac{J_{l,m}^0 A_l^m A_{0-l}^{0-m} \rho^l Y_l^m(\alpha,\beta)}{A_0^0} Y_{0-l}^{0-m}(\theta,\phi) r^{0-l} + \\ &+ \sum_{b=-1}^1 O_1^b \sum_{l=0}^1 \sum_{m=-l}^l \frac{J_{l,m}^b A_l^m A_{1-l}^{b-m} \rho^l Y_l^m(\alpha,\beta)}{A_1^b} Y_{1-l}^{b-m}(\theta,\phi) r^{1-l} + \cdots \\ &+ \sum_{b=-a}^a O_a^b \sum_{l=0}^a \sum_{m=-l}^l \frac{J_{l,m}^b A_l^m A_{a-l}^{b-m} \rho^l Y_l^m(\alpha,\beta)}{A_a^b} Y_{a-l}^{b-m}(\theta,\phi) r^{a-l} + \cdots \end{split}$$

Assim,

$$V(P) = \sum_{a=0}^{p} \sum_{b=-a}^{a} \sum_{l=0}^{a} \sum_{m=-l}^{l} \frac{O_{a}^{b} J_{l,m}^{b} A_{l}^{m} A_{a-l}^{b-m} \rho^{l} Y_{l}^{m}(\alpha,\beta)}{A_{a}^{b}} Y_{a-l}^{b-m}(\theta,\phi) r^{a-l}.$$

#### 4.2 Algoritmo FMM em 3D

Para executar o Fast Multipole Method dividimos o sistema para o qual desejamos calcular a energia em oito partes iguais. Cada célula formada com a divisão recebe um índice *i*. Cada célula *i* é novamente dividida em oito partes e assim sucessivamente até que, depois da última divisão, cada célula contenha aproximadamente uma partícula. O algoritmo é construído segundo um esquema comumente conhecido como árvore, para o qual sistema original é definido como sendo o nível zero ou raiz.

Cada célula formada na n-ésima divisão será denominada "célula i do nível n" e as caixas formadas no processo imediatamente seguinte serão chamadas "células filhas". Do mesmo modo, quando falarmos em "célula-mãe" de alguma célula i estaremos nos referindo à célula pertencente a um nível acima e que contém i. Uma ilustração esquemática da divisão de um sistema em 2D é mostrada do na figura 4.5

Embora o algoritmo Fast Multipole tenha sido originalmente criado para calcular a energia de um sistema num espaço contínuo, podemos utilizá-lo para simulações na rede. Neste caso, consideramos a própria rede como sendo o último nível, chamado nível D e as células deste nível coincidirão com os sítios. Agrupando as células deste nível de oito em oito formamos o nível D - 1 e procedemos assim, sucessivamente, até obtermos uma única caixa. Devemos tomar cuidado no caso em que o tamanho dos sítios são tomados iguais ao diâmetro iônico. Quando este for o caso, as expansões devem começar em pelo menos um nível abaixo, ou seja D - 1. O restante do procedimento é análogo ao do caso contínuo.



Figura 4.5: Níveis de refinamento

Na descrição do algoritmo dada abaixo, a seguinte notação será usada:

 $Em_{i,qi}$  - Indica a tabela que contém os coeficientes da expansão de multipolo, de ordem p, formada para a carga  $q_i$  com posição j e centro na célula  $c_k$ .

 $EM_{n,i}$  - Indica a tabela que contém os coeficientes da expansão de multipolo (em torno do centro da célula *i*) de ordem *p*, criado pelas  $\eta$  partículas contidas dentro da célula i no nível n, ou seja

$$EM_{n,i} = \sum_{j=1}^{\eta} Em_{j,qj}.$$
 (4.44)

É usada para descrever o potencial fora da célula i, devido a todas as partículas dentro da célula i.

 $EL_{n,i}$  - Indica a tabela que contém os coeficientes da expansão local de ordem p em torno da célula *i* no nível l. É usado para descrever o potencial dentro da célula *i*, devido à todas as partículas fora da célula *i* e de suas vizinhas.

 $C\acute{e}lula \ m \widetilde{a} e(m(i))$  - Célula mãe da célula i.

 $TL_{n,i}$  - Indica a tabela que contém os coeficientes da expansão local de ordem p em torno da célula i no nível l. É usado para descrever o potencial dentro da célula i, devido à todas as partículas fora da célula i e de suas vizinhas. É o resultado da translação da expansão local  $EL_{n-1,m(i)}$ .

Lista de interação $(L_{i_n})$  - para a célula *i* no nível *n*, é o conjunto das células que são primeiras e segundas vizinhas da célula mãe de *i* e que não são primeiras e segundas vizinhas da célula *i*.

Suponha que o sistema com N partículas, seja dividido D vezes. O potencial em cada uma das  $8^D$  células do último nível será calculado como a soma de duas partes, o potencial "próximo"(Vp) e o potencial "afastado"(Va).

Assim, a energia do sistema pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = \sum_{i=1}^{N} (q_i V_i) = E = \sum_{i=1}^{N} q_i (V p_i + V a_i).$$
(4.45)

O potencial próximo é calculado diretamente, ou seja,

$$Vp_i = \sum_j \frac{q_j}{r_i - r_j},\tag{4.46}$$

onde o índice j indica todas as partículas que estão nas células que são primeiras e segundas vizinhas da célula i.

O cálculo do potencial afastado é feito em dois passos:

**Primeiro passo:** Para cada célula no maior nível de refinamento, determinase, os coeficientes da expansão de multipolo com origem no centro da própria célula.

Considere que em alguma dessas células, digamos C, contenha  $\eta$  partículas. O potencial para uma partícula i fora da célula C, devido às  $\eta$  partículas daquela célula, é

$$Va_{i} = \sum_{j=1}^{\eta} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} q_{j} \frac{4\pi}{2l+1} r_{j}^{l} Y_{l,m}^{*}(\alpha_{j},\beta_{j}) \frac{Y_{l,m}(\theta_{i},\phi_{i})}{R_{i}^{l+1}}, \qquad (4.47)$$

onde  $r_j, \alpha_j, \beta_j$  e  $R_i, \theta_i, \phi_i$  são as coordenadas da partícula j e i em relação ao centro da célula C.

Em seguida, para calcular os coeficientes da expansão de multipolo de uma célula mãe, são usadas as que já foram feitas para suas respectivas filhas, fazendo uma translação do centro da expansão para o centro da célula mãe (figura 4.6) usando o **teorema** 4.1.8. Deste modo, para uma partícula i, fora da célula mãe da célula C,

$$Va_{i} = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{j} M_{a}^{b} \frac{Y_{a}^{b}(\theta_{i}, \phi_{i})}{R_{i}^{a+1}},$$
(4.48)

onde

$$M_{a}^{b}(\rho,\alpha,\beta) = \sum_{l=0}^{a} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{j=0}^{n} q_{j} F_{1}(r_{j},\alpha_{j},\beta_{j}) F_{2}(\rho,\alpha,\beta), \qquad (4.49)$$

 $\rho, \alpha, \beta$ são as coordenadas do centro da célulaCem relação ao centro de sua célula mãe e

$$F_1(r_j, \alpha_j, \beta_j) = \frac{4\pi}{2l+1} (r_j)^l Y_l^{-m}(\alpha_j, \beta_j),$$
(4.50)

$$F_2(\rho, \alpha, \beta) = \frac{4\pi}{(2(a-l)+1)} \frac{J_{b-m}^m A_{a-l}^{b-m} A_l^m \rho^{a-l} Y_{a-l}^{-b+m}(\alpha, \beta)}{A_a^b}.$$
 (4.51)

Os fatores  $F_2(\rho, \alpha, \beta)$  ( e também os fatores  $F_1(r_j, \alpha_j, \beta_j)$  no caso de simulações na rede) são fixos para cada  $(\rho, \alpha, \beta)$  e podem ser previamente calculados.

Este processo é repetido do maior nível para o menor (figura 4.7) até que se atinja o nível 2. Assim, ao final deste processo, para cada célula em cada nível existirá uma tabela contendo os  $M_a^b$  coeficientes da expansão.



Figura 4.6: Esquema das translações de multipolo em 2D

**Segundo passo:** O passo seguinte é formar as expansões locais para todas as caixas em todos os níveis começando do menor nível de refinamento. Isto é feito utilizando o **teorema** 4.1.9 para converter as expansões de multipolo já feitas em expansões locais, com a finalidade de calcular a influência de cargas distantes sobre uma determinada carga. Isto só pode ser feito para células ditas " bem separadas" ou seja que não são primeiras nem segundas vizinhas de uma célula A.



Figura 4.7: Esquema das translações de multipolo sucessivas em 2D

Suponha que uma célula C faça parte da Lista de interação da célula A. Então para alguma partícula i contida em A, o potencial devido às partículas contidas em C é

$$Va_i = \sum_{a=0}^{\infty} \sum_{b=-a}^{a} L^b_a Y^b_a(\theta, \phi) r^a,$$

onde

$$L_{a}^{b} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} F_{1}(r_{1}, \alpha_{1}, \beta_{1}) F_{2}(\rho, \alpha, \beta), \qquad (4.52)$$

$$F_1(r_1, \alpha_1, \beta_1) = M_l^m(r_1, \alpha_1, \beta_1)$$
(4.53)

е

$$F_2(\rho, \alpha, \beta) = \frac{4\pi}{(2a+1)} \frac{J_b^m A_a^b A_l^m Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{\rho^{a+l+1} A_{a+l}^{b-m}}.$$
(4.54)



Figura 4.8: Lista de interação e conversão de multipolo: As exp. de multipolo das células na lista de interação (em azul) da célula A (em amarelo) são convertidas em exp. locais com centro na célula A e somadas

Aqui,  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  são as coordenadas da célula mãe de C em relação ao centro da célula A,  $(r_1, \alpha_1, \beta_1)$  são as coordenadas do centro da célula C em relação ao centro de sua célula mãe. As coordenadas  $(r, \theta, \phi)$  são as coordenadas da partícula i em relação ao centro da célula A. Como antes o fator  $F_2(\rho, \alpha, \beta)$ pode ser pré-determinado.

Este o procedimento é realizado para todas as células que estão na Lista de interação da célula A. Depois de convertidos todos os coeficientes da expansões de multipolo, todas as expansões têm a mesma origem (o centro da célula A) e podem ser somadas (figura 4.8).

Agora, a expansão resultante pode ser transladada usando o **teorema** 4.1.10 para cada uma das células filhas ou, no caso de ser o maior nível de refinamento, usada para calcular o potencial. Suponha que a célula A esteja num nível n, a soma das expansões convertidas de todas as células na lista

de interação da célula A, somada à expansão já transladada da célula mãe de A será transladada para todas as suas filhas (figura 4.9).



Figura 4.9: Translação de expansão local: As exp. locais somadas (contabilizando a influência de todas as partículas na lista de interação (em azul)) são transladadas para a célula filha (em branco)

No próximo passo, ela deverá ser somada junto com as expansões convertidas do nível seguinte (figuras 4.10 e 4.11).



Figura 4.10: Conversão de multipolo em níveis maiores: as exp. de multipolo da lista de interação (em cinza) são convertidas em exp. locais com centro em B (em branco) e somadas.


Figura 4.11: somando expansão local com translação local: As contribuições para o potencial na caixa B (em branco), devido às partículas nas caixas em azul e em cinza são contabilizadas depois de somar as exp. local (círculo vermelho) com a exp. local transladada (círculo verde).

Denotando por  $C[EM_{l,k}](r_j)$  o processo de converter uma expansão de multipolo e determinar o potencial em  $r_j$ ,  $Tl[EL_{l,a}](r_j)$  o processo de transladar uma expansão local e determinar o potencial em alguma posição  $r_j$ , podemos escrever a energia do sistema na forma

$$E = \sum_{ce=1}^{8^{D}} \sum_{j \in ce} \left( \sum_{v \in V_{ce}} \sum_{q_v \in v} \frac{q_v q_j}{|r_s - r_j|} \right) + q_j \sum_{k \in L_{ce}} C[EM_{D,k}](r_j) + q_j Tl \left[ \sum_{a \in L_{m(ce)}} C[EM_{(D-1,a)}] + Tl[...] \right] (r_j)$$
(4.55)

Em linguagem de programação o algoritmo pode ser escrito assim:

**Passo1** Sendo *D* o número de divisões feitas no sistema, então

• do  $i = 1, ...8^{D}$ 

Formar uma expansão de multipolo de ordem p,  $EM_{D,i}$ , usando a expressão (4.4). enddo

• do l = D - 1, D - 2, ...2do  $i = 1, ...8^{l}$ 

formar  $EM_{l-1,i}$  a partir da  $Em_{l,i}$  mudando o centro de expansão através do **teorema** (4.1.8) e adicionado-os.

enddo enddo

#### Passo2

• do l = 2...(D-1)do  $i = 1, 2, ...8^{l}$ 

Formar  $EL_{l,i}$  usando o **teorema** 4.1.9 para converter a  $EM_{l,j}$  de cada caixa j em uma lista de interação da caixa i para uma expansão local em torno do centro da caixa i, adicionando estes termos e adicionar $TL_{l,i}$ .

do j = 1, ...8

Formar a expansão  $TL_{l+1,i}$  para as j filhas usando o **teorema** (4.1.10) para expandir  $EL_{l,i}$  em torno do centro das caixas filhas. enddo

enddo

enddo

• do  $i = 1...8^{l}$ 

Criar  $EL_{l,i}$  usando o **teorema** 4.1.9 para converter a expansão  $EM_{l,i}$  de cada j na lista de interação da caixa i para uma expansão local em torno da caixa i, adicionando-as e adicionando o resultado a  $EL_{l,i}$ . enddo

- Para toda partícula  $p_j$  calcular  $EL_{l,i}(P_j)$ do  $i=1,...8^l$   $EL_{l,i}(P_j)$ enddo
- do  $i = 1...8^{l}$

calcular a interação das partículas na caixa e das primeiras vizinhas. enddo

• do  $i = 1...8^l$ 

Somar o potencial próximo e distante. enddo

## 4.3 Simulações de Monte Carlo usando o FMM - Fast Multiple Monte Carlo (FMMC)

Os coeficientes determinados durante o FMM podem ser aproveitados para calcular as diferenças de energia provenientes de trocas de partículas realizadas em simulações de Monte Carlo no ensemble canônico.

Depois de calculada a energia inicial do sistema, teremos armazenadas, para célula em cada nível, tabelas com os coeficientes das expansões de multipolo, expansões locais e os valores da energia devido às partículas internas a cada célula e os valores das energias devido à interação das partículas da célula com as células vizinhas.

No diagrama abaixo mostramos esquematicamente o algoritmo para trocar os coeficientes das expansões depois de uma troca.



Após o sorteio de duas partículas  $(q_1 e q_2)$  de cargas diferentes, ou uma partícula e um sítio vazio, calculamos os novos coeficientes das expansões de multipolos no maior nível para  $q_1$  na posição de  $q_2$  e para  $q_2$  na posição de  $q_1$ . Todos os coeficientes de todas as expansões geradas a partir de agora serão armazenados em tabelas provisórias. Essas tabelas provisórias poderão

substituir as criadas inicialmente ou ser zeradas dependendo se, no algoritmo de Metropolis, a troca for aceita ou não.

Ao determinarmos os novos coeficientes das expansões para  $q_1 \in q_2$ , verificamos se elas pertencem à mesma célula, digamos  $c_1$ . Em caso positivo, criamos uma nova tabela para  $EM_{D,c_1}$  substituindo os antigos coeficientes das expansões de  $q_1 \in q_2$  pelos novos:

$$(EM_{D,c_1})_{novo} = EM_{D,c_1} - Em_{1,q_1} + Em_{2,q_1} - Em_{2,q_2} + Em_{1,q_2}$$
$$= \sum_{j=1}^n Em_{j,q_j} - Em_{1,q_1} + Em_{2,q_1} - Em_{2,q_2} + Em_{1,q_2}$$

E em caso contrário,

$$(EM_{D,c_1})_{novo} = \sum_{j=1}^{n} Em_{j,qj} - Em_{1,q1} + Em_{1,q2}$$
$$(EM_{D,c_2})_{novo} = \sum_{j=1}^{n} Em_{j,qj} - Em_{2,q2} + Em_{2,q1}.$$

Agora estas expansões devem devem ser transladadas para os níveis menores e substituir as antigas. Ao fazer isso devemos verificar se as expansões transladadas pertencem à mesma célula, ou seja se elas têm a mesma mãe. Portanto devemos ter

$$(EM_{(D-1,m(c_1))})_{novo} = EM_{(D-1,m(c_1))} - T[EM_{(D,c1)}] + T[(Em_{(D,c1)})_{novo}]$$
  
$$-T[Em_{(D,c2)}] + T[(EM_{(D,c2)})_{novo}]$$
  
$$(EM_{(D-1,m(c_1))})_{novo} = \sum_{ce=1}^{8} T[EM_{(D,ce)}] - T[EM_{(D,c1)}] + T[(Em_{(D,c1)})_{novo}]$$
  
$$-T[Em_{(D,c2)}] + T[(EM_{(D,c2)})_{novo}],$$

caso elas pertençam à mesma célula mãe e

$$(EM_{(D-1,m(c_1))})_{novo} = EM_{(D-1,m(c_1))} - T[EM_{(D,c1)}] + T[(EM_{(D,c1)})_{novo}]$$
$$(EM_{(D-1,m(c_2))})_{novo} = EM_{(D-1,m(c_2))} - T[EM_{(D,c2)}] + T[(EM_{(D,c2)})_{novo}].$$

Aqui,  $T[EM_{(l,i)}]$  indica a translação da expansão de multipolo da expansão  $EM_{l,i}$ . Este processo é repetido até que se atinja o nível 2.

Depois de atualizar as tabelas expansões de multipolo é necessário atualizar também as tabelas de conversão e translação local. Durante este processo uma lista com as tabelas alteradas é criada. Assim, no processo de conversão, somente as células que tem a tabela alterada na lista de interação precisam ser mudadas. Note que, uma vez alterada a tabela de conversão de uma célula, a tabela de conversão de suas filhas (até o maior nível) também devem ser alteradas. Assim sendo A a lista de células que contem a célula alterada temos

$$(El_{(l,c)})_{novo} = EM_{(l,c)} - El_{(l,c\in A)} + (El_{(D,c\in A)})_{novo}$$
$$(El_{(l,c)})_{novo} = \sum_{ce\in L_{c_l}} EM_{(l,ce)} - El_{(l,c\in A)} + (El_{(D,c\in A)})_{novo}.$$

Então, depois de atualizar esta tabela, ela é transladada para as filhas da célula e o processo se repete até atingir o maior nível de refinamento.

Depois disto só resta atualizar a soma da energia entre as partículas das células vizinhas e as partículas sorteadas e a energia entre partículas que estão dentro da mesma célula que as partículas sorteadas.

#### 4.4 Simulações e Resultados

Realizamos testes dos dois algoritmos. Nas duas subseções a seguir apresentamos:

 uma comparação dos resultados do cálculo de energia através do algoritmo FMM com os resultados de cálculo direto;  testes das propriedades termodinâmicas do LRPM obtidas através do FMMC.

#### Comparação com o cálculo direto

Executamos os algoritmos citados acima para sistemas em redes com  $8^4$ ,  $8^5$  e  $8^6$  sítios. Nas tabelas abaixo comparamos o FMM e o cálculo direto em sistemas com  $8^4$ ,  $8^5$  e  $8^6$  sítios e Np partículas distribuídas aleatoriamente. Nos resultados obtidos com o FMM foram utilizadas expansões de multipolo com termos até l = 10. Os testes foram realizados em uma máquina Philco, core I5, com 4Gb de RAM.

	Direto		$\operatorname{FMM}$	
Np	tempo(s)	Energia	tempo(s)	Energia
100	0.01	5.979515849	0.11	5.979515846
200	0.02	-13.36413993	0.13	-13.36413991
300	0.04	-20.86615769	0.17	-20.86615762
500	0.06	-66.4204434	0.25	-66.42044343
1000	0.20	-239.1652669	0.35	-239.1652669
1500	0.40	-855.3074	0.39	-855.3075
1800	0.58	533.43399	0.4	533.43390
2000	0.71	1288.524251	0.43	1288.524251
2500	1.11	-37.34600096	0.45	-37.34600090
3000	1.52	-80.75501536	0.51	-80.75501533
3500	2.02	-2384.61752	0.56	-2384.61753
4000	2.65	-50.2022778	0.66	-50.2022776

Tabela: Energias determinadas pelo cáculo direto e FMM com  $8^4$  sítios.



Figura 4.12: Comparação de tempo de execução entre FMM e cálculo direto. Sistema com  $8^4$  sítios

	Direto		FMM	
Np	tempo(s)	Energia	tempo(s)	Energia
500	0.2	16.90895	12	16.90894
1000	0.4	-59.1919698	22	-59.1919697
2000	1.13	-46.00247	30	-46.00244
3000	2.19	-156.03027	31	-156.03026
5000	5.4	36.9084	31	36.9084
8000	12.1	-693.0600	32	-693.0602
10000	18.1	-109.73923	32	-109.73921
12000	26	-244.98161	33	-244.98161
150000	40	22.80355	33	22.80358
20000	69	-406.5697	35	-406.5697
25000	106	-2384.61752	36	-2384.61753
30000	151	-458.2738	37	-458.2737

Tabela: Energias determinadas pelo cáculo direto e FMM com  $8^5$  sítios.



FMM x C. Direto

Figura 4.13: Comparação de tempo de execução entre FMM e cálculo direto. Sistema com  $8^5$  sítios

	Direto		FMM	
Np	tempo(s)	Energia	tempo(s)	Energia
500	2	3.508380	19	3.508389
1000	3	-22.207877	48	-22.207878
2000	7	3.105283	106	3.105283
10000	47	-287.63165	438	-287.63163
20000	122	448.48697	511	448.48696
50000	539	-855.3074	519	-855.3075
100000	1874	533.43399	526	533.43390
120000	2620	-1587.0037	532	-1587.0038
150000	4015	1001.70315	540	1001.70316
180000	5621	-1075.72291	545	-1075.72293
200000	6888	-2384.61752	551	-2384.61753
250000	10558	-5932.02582	556	-5932.02584

Tabela: Energias determinadas pelo cáculo direto e FMM com 8<sup>6</sup> sítios.



FMM x C. Direto

Figura 4.14: Comparação de tempo de execução entre FMM e cálculo direto. Sistema com 8<sup>6</sup> sítios

Podemos ver nos gráficos acima a eficiência do método quando comparado a um algoritmo que realiza  $O((Np)^2)$  operações. Notamos ainda que não é eficiente utilizar o FMM com sistemas de muitos sítios e poucas partículas. Isto ocorre principalmente devido ao grande número de tabelas pré-calculadas utilizadas pelo programa que devem ser carregadas antes de executar o algoritmo.

Quanto aos valores obtidos notamos são consistentes e lembramos que uma melhor precisão pode ser obtida aumentando o valor de l. Entretanto ressaltamos que aumentar o valor de l acarretará num aumento no tempo de execução do programa.

Um outro teste que efetuamos foi o cálculo da energia com a rede cheia e ordenada para um cristal do tipo NaCl, para a qual obtivemos energias cada vez mais próximas à de Madelung na medida em que aumentamos o tamanho da caixa. O valor teórico da energia de Madelung é -0,87378

Np	Energia
84	-0.86099
$8^{5}$	-0.86753
86	-0.87069

#### Testes no LRPM

O LRPM foi muito explorado nos últimos anos em simulações de Monte Carlo no ensemble canônico e grande canônico [32, 33, 22, 23, 34]. Com excessão do trabalho de Stell e Dickman [32], que utilizam expansões de multipolo, os textos conhecidos adotam a Soma de Ewald. Estudado sempre sob condições periódicas de contorno o LRPM apresenta transição líquido-gás e transição ordem-desordem[32, 33].

Em nossos testes foram feitas simulações de Monte Carlo para o LRPM no ensemble canônico na região de baixas densidades. Definimos os seguintes parâmetros adimensionais:

$$T^* = \frac{k_B T}{J}, U^* = \frac{U}{J} \text{ com } J = \frac{4\pi\epsilon d^2}{e^2} e \rho = \frac{Np}{V}$$

onde e é a carga elétrica, d é o tamanho da aresta de um sítio e  $\epsilon$  é a constante dielétrica.

A cada sítio da rede associamos um número de 1 a  $8^D$  (D=4, 5 ou 6) que indica a posição do sítio na caixa. Para as tentativas de movimento criamos três listas: uma com os números que indicam as posições das cargas positivas, uma com os números que indicam posições das cargas negativas e outra para os sítios vazios. Para realizar o sorteio executamos o seguinte procedimento:

Primeiro sorteamos dois números  $a \in b$  no intervalo [0, 1[. Em seguida fazemos uma das seguintes escolhas:

- − Caso  $a \ge 0.5$  e  $b \ge 0.5$  sorteamos um número da lista de cargas positivas e um número da lista de cargas negativas.
- − Caso  $a \ge 0.5$  e b < 0.5 sorteamos um número da lista de cargas positivas e um número da lista de sítios vazios.
- − Caso a < 0.5 e  $b \ge 0.5$  sorteamos um número da lista de cargas negativas e um número da lista de cargas positivas.
- Caso a < 0.5 e b < 0.5 sorteamos um número da lista de cargas negativas e um número da lista de sítios vazios.

Realizado o sorteio, a mudança na energia é avaliada e o algoritmo de Metropolis[35] executado, ou seja, configurações tentativa que tem energia menor são aceitas com probabilidade 1, enquanto aquelas que aumentam a energia ( $\Delta U^* > 0$ ) são aceitas com probabilidade  $e^{-\Delta U^*/T^*}$ .

Na figura 4.15 mostramos o resultado de simulações do FMMC para a energia como função da temperatura para densidades  $\rho = 0.04$  e  $\rho = 0.3$  em um sistema neutro com 8<sup>4</sup> sítios. O aumento abrupto da energia indica uma transição da região de coexistência para a fase homogênea. Os resultados da simulação apresentam boa concordância com os resultados obtidos por Henrique Guidi para redes com L = 16, através de cálculo direto sob condições periódicas de contorno em seu trabalho de doutorado em andamento[6]. A pequena discrepância em baixas temperaturas provavelmente deve-se a condições de contorno diferentes, questão que está sendo analisada em mais detalhes.



Figura 4.15: Comparação com o cálculo direto[6]: energia por partícula versus temperatura para diferentes densidades. Os resultados de FMM são indicados por símbolos e os do cálculo direto por linhas contínuas, ambos para L=16.

#### Capítulo 5

#### Conclusão

Neste trabalho realizamos uma revisão sistemática dos fundamentos teóricos do método de Ewald. Procuramos esclarecer o texto de Leeuw e Perram [18], uma referência muito citada que analisa a convergência da série constituídas pela energia eletrostática de um sistema de muitos corpos, mas que é de difícil compreensão, o que acaba obscurecendo as condições sob as quais é necessário incluir o termo de dipolo, ausente na dedução original de Ewald, própria para sais cristalinos.

Esclarecemos o motivo pelo qual é importante buscar um fator de convergência para transformar séries condicionalmente convergentes em séries uniformemente convergentes quando desejamos tomar o limite termodinâmico em sistemas coulombianos.

Verificamos que o método de Ewald foi demonstrado para sistemas isotrópicos e que o termo de dipolo corresponde à interação entre as cargas pontuais e as distribuições gaussianas na caixa central. Notamos que ele deve ser utilizado apenas quando se recorre à soma de Ewald, mas não no cálculo direto ou de expansão em multipolos da energia coulombiana.

Revisamos os fundamentos teóricos do Fast Multipole Method procurando deixar claros quais os coeficientes a ser utilizados nos algoritmos que realizam translação de expansão de multipolo e de expansão local. Construímos programas em linguagem C para o Fast Multipole Method que se mostraram eficientes quando comparados com o cálculo direto. Seus resultados se mostraram compatíveis com o cálculo direto, com uma precisão que consideramos razoável para nossos interesses futuros.

O algoritmo e programa que criamos para propriedades térmicas também apresentou resultados compatíveis com os resultados obtidos pelo trabalho independente de Henrique Guidi[6]

Esperamos poder produzir em breve resultados de simulações para membranas lipídicas em solução iônica, um sistema anisotrópico para o qual algoritmos usuais, como a soma de Ewald são inadequados.

#### **Referências Bibliográficas**

- V. B. Henriques, R. Germano, M. T. Lamy and M. N. Tamashiro, *Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: theory versus experiments*, Langmuir 27, 13130 (2011)
- [2] M. N. Tamashiro, C. Barbetta, R. Germano e V. B. Henriques, Phase transitions and spatially ordered counterion association in ionic-lipid membranes: A statistical model, Phys. Rev. E 84, 031909 (2011)
- [3] Barroso, Rafael P.; Riske, Karin A.; Henriques, V. B.; Lamy, M. Teresa. Ionization and Structural Changes of the DMPG Vesicle along Its Anomalous Gel Fluid Phase Transition: A Study with Different Lipid Concentrations. Langmuir, v. 26, p. 13805-13814 (2010)
- [4] Riske, Karin A.; Barroso, Rafael P.; Vequi-Suplicy, Cíntia C.; Germano, Renato; Henriques, Vera B.; Lamy, M. Teresa .*Lipid bilayer pre-transition as the beginning of the melting process.* Biochemica et Biophysica Acta. Biomembranes, v. 1788, p. 954-963 (2009)

- [5] Tamashiro, M ; Henriques, V. B. ; Lamy, M T . Aqueous suspensions of charged spherical colloids: dependence on surface charge on ionic-strength, acidity, and colloid concentration. Langmuir , v. 21, p. 11005-11016 (2005)
- [6] Guidi, H.S. Modelo estatístico para a transição gel-fluido de membrana carregada em andamento 2112.
- [7] Nunes, Renato,G.R. Transição de fase ordem-desordem em membranas na presença de dissociação: Modelos estatísticos, USP 2011
- [8] Leslie Greengard The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems, MIT Press(1987).
- [9] Gumerov, Nail A e Duraiswami, R. Fast Multipole Methods for the Helmholtz equation in Three Dimensions Elsevier, 2004.
- [10] Schlick, T. Molecular Modeling and Simulation Springer 2010.
- [11] Frenkel, D Smit, B. Understanding Molecular Simulation. Academic Press, 2002.
- [12] Figueiredo, F. and Levy R. M.Large scale simulation of macromolecules in solution: Combining the periodic fast multipole method with multiple time step integrators Journal of Chem Phys., 106:9835 - 9849, 1997.
- [13] Allen, M.P. Tildesley, D.J. Computer Simulation of Liquids Oxford Press, 1987.
- [14] Landau, D. P. and Binder, K. A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics Cambridge University Press, 2005
- [15] Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotential Ann. Phys. 1921 369, 253-287.

- [16] Ziman, J.M. Principles of the theory of solids Cambridge Press, 1972.
- [17] Hansen, J.P. Molecular Dynamics simulations in two and three dimensions in Enrico Fermi School of Physics 97,1986, "Molecular Dynamics simulations in Statistical Mechanics systems ",Amsterdam, C. Cergigane, 1987 pg 89-129.
- [18] Leeuw, S.W, Perram, J.W. e Smith, E.R Simulation of eletrostatic systems in periodic boundary conditions I. Lattice sums and dielectric constants, Proc.R.Soc.Lond.A 373, 27-56 (1980).
- [19] L. Greengard and V. Rokhlin, A fast algorithm for particle simulations J. Com- put. Phys., 73 (1987), pp. 325-348.
- [20] Hill, T. L. An introduction to statistical termodynamics Dover, 1986.
- [21] Esselink, K. A comparison of algorithms for long range interactions. Computer Phys. Commu. 87 (1995) pp 375-395
- [22] Panagiotopoulos, Z.A. Simulations of phase transitions in ionic systems J.Phys.: Condes Matter 17 (2005) 3205-3213
- [23] Panagiotopoulos, Z.A. Critical parameters of the restricted primitive model J. Chem. Phys. 116, 3007 (2002).
- [24] Kobolev, V., Kolomeisky, A.B. and Fisher M. lattice model s of ionic systems J. Chem. Phys. 116, 7589 (2002).
- [25] Wittaker, E.T. e Watson, G.N. A course of Modern Analysis, Cambrige Mathematical Library, 1996.
- [26] Schmidt, K.E. e Lee, M A. Implementing the Fast Multipole Method in three Dimensions, Journal of Statistical Physics, Vol 63, 1991.

- [27] Machado, D.K. Teoria do Eletromagnetismo. Vol 1 1 ed. UEPG, 2004.
- [28] P.R. Wallace Analysis of Physical Problems., Dover, New York, 1984
- [29] Rushbrooke, G.S.e Carlson, B.C. On the Expansion of a Coulomb Potential In Spherical Harmonics, Proc Cambridge Phil. Soc, 46, (pp 626-633) 1950.
- [30] Jackson, John David. Classical Electrodynamics. 3 ed, New York: John Wiley and Sons, 1999.
- [31] Rose, M. E, The Eletrostatic Interaction of Two Arbitrary Charge Distributions, J Math and Phys, vol 37(1958) pp 215-222.
- [32] Dickman R, and Stell G. Phase Diagram of the Lattice Restrictive Primitive Model 1999
- [33] Diehl, A. and Panagiotopoulos, Z.A. Phase diagrams in the lattice restricted primitive model: From order-disorder to gas-liquid phase transition Phys. Rev. E 71, 046118 (2005).
- [34] Khopolov, E.V. Convergence problems of Coulomb and sums in crystals Uspekhi, 2004 vol 47, pg 965-990.
- [35] Tomé, T. e Oliveira, M.J. Dinâmica Estocástica e Irreverssibilidade Edusp, 2001.
- [36] Lima, Elon Lages. Análise real Impa, 2002.
- [37] Press, W. Teukolsky S. Numerical recipes in C Cambridge University Press. 1997.
- [38] Toukmaji, A. and Board J.A. Ewald summation tecnicques in perspective: a survey Computer. Phys. Commu., 95 (1996), pp. 73-92.

### Apêndice A

# Séries Condicionalmente Convergentes e simulações numéricas

Neste apêndice vamos mostrar que a série

$$S = \sum_{\boldsymbol{n}}' \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{|\boldsymbol{r}_{ij} + \boldsymbol{n}|}$$
(A.1)

é condicionalmente convergente. Uma série é dita condicionalmente convergente quando  $\sum a_n$  é convergente mas  $\sum |a_n|$  é divergente. Trabalhar com séries deste tipo exige um certo cuidado pois o valor para o qual ela converge depende da ordem em que seus fatores são somados. Ou seja, dado um número real qualquer podemos escolher uma ordem tal que a série convirja para ele (ver[36]). O teorema abaixo (devido à Riemann) ratifica esta afirmação.

**Teorema A.O.1.** Seja  $\sum a_n$  uma série condicionalmente convergente. Existe uma reordenação  $(b_n)$  dos termos de  $\sum a_n$ , tal que  $\sum b_n = c$ ,

#### para qualquer número real c.

Demonstração. Sejam  $p_n$  a parte positiva e  $q_n$  a parte negativa de  $a_n$ . Como  $a_n$  converge condicionalmente, temos lim  $a_n = 0$ , o que implica lim  $p_n = \lim q_n = 0$ , mas  $\sum p_n = \sum q_n = \infty$ . Reordenamos os termos da série  $\sum a_n$  tomando  $p_1, p_2, p_3, ..., p_{n1}$ , onde  $n_1$  é o menor índice tal que  $p_1 + p_2 + ... p_{n_1} > c$ . Em seguida, tomaremos os termos negativos de  $a_n, -q_1, -q_2, ..., -q_{n_2}$ , onde  $n_2$  é o menor índice tal que  $p_1 + p_2 + \dots p_{n_1} - q_1 - q_2 - \dots - q_{n_2} < c$ . As escolhas de  $n_1$  e  $n_2$  são possíveis porque  $\sum p_n = \sum q_n = \infty$ . Repetimos o processo escolhendo o menor  $n_3$  tal que  $p_1 + p_2 + \dots + p_{n_1} - q_1 - q_2 - \dots - q_{n_2} + p_{n_1+1} + \dots + p_{n_3} > c$ , e depois o menor  $n_4$  tal que  $p_1 + p_2 + ... + p_{n_1} - q_1 - q_2 - ... - q_{n_2} + p_{n_1+1} +$  $\dots p_{n_3} - q_{n_2+1} - \dots - q_{n_4} < c$ . Desta maneira conseguimos uma nova ordem dos  $a_n$  tal que as reduzidas  $s_n$  da nova série converge para c. De fato, para todo *i* ímpar temos  $s_{n_i+1} < c < s_{n_i}, 0 < s_{n_i} - c \leq p_{n_i}$  $0 < c - s_{n_i+1} < q_{n_i+1}$ . Daí resulta (levando em que  $\lim p_{n_i} = \lim q_{n_i} = 0$ ) que  $\lim_{i\to\infty} s_{n_i} = c$ . Resta provar que vale para todo n. Para isto note que, para *i* ímpar  $n_i < n < n_{i+1} \Rightarrow s_{n_i+1} \leqslant s_n \leqslant s_{n_i}$  e, para *i* par  $n_i < n < n_{i+1} \Rightarrow s_{n_i} \leqslant s_n \leqslant s_{n_i+1}$ . Assim  $\lim s_n = c$ . 

Agora mostramos que a série (A.1) é condicionalmente convergente. Para isto vamos somar em os termos desta série em "cascas esféricas", ou seja  $|\boldsymbol{n}| = 0$ ,  $|\boldsymbol{n}| = L$ ,  $|\boldsymbol{n}| = \sqrt{L}$ , ... Dessa forma, a série acima pode ser reescrita como,

$$S = \sum_{k} a_k (-1)^k \tag{A.2}$$

onde

$$a_k = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j (-1)^k}{|\boldsymbol{r}_{ij} + s_k|}$$

e  $s_0=0,\,s_1=L\ldots$ . Já que para  $|\boldsymbol{r}_{ij}|\leqslant L\;\forall k\neq 0$ , temos $\lim_{s_k\to\infty}a_k=0$ e pelo critério de leibniz a série A.2 converge. Além disso, podemos ver que

$$S = \sum_{k} |a_k(-1)^k| \tag{A.3}$$

diverge, pois a sequência  $a_k$  contém uma subsequência formada por termos da forma  $1/n, n \in \mathbb{N}$ , cuja soma diverge.

É importante ressaltar ainda que, no caso de simulações numéricas sempre trabalharemos com um número finito de termos e, nesse caso, o problema da convergência não existe. É de interesse comum em física, ao analisarmos certos problemas, observar o comportamento do sistema no limite termodinâmico  $(n \to \infty)$ . Deste modo, se a série determinada pelo problema é condicionalmente convergente, os cuidados descritos acima devem ser tomados em tratamentos analíticos destes problemas. Contudo, em simulações, não trabalhamos com séries, mas com somas finitas e nesse caso qualquer ordem escolhida ao somar seus termos deve ter o mesmo resultado.

### Apêndice B

### Fator de convergência

Nesta seção vamos verificar que o fator de convergência realmente torna a série 1.1 absolutamente e uniformemente convergente. Para isto tomemos a série condicionalmente convergente

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k = l$$

e uma sequência de funções com as seguintes propriedades

- i f(k,s) contínua para  $s \ge 0$
- ii  $f(k,0) = 1 \ \forall k$

iii 
$$f(k+1,s) \leq f(k,s) \; \forall s \ge 0, \; \forall k$$

iv  $0 \leq f(k,s) \leq 1 \ \forall s \geq 0, \ \forall k$ 

Vejamos que a série

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k f(k,s) \tag{B.1}$$

é uniformemente convergente para  $s \ge 0$ . Usando a identidade de Abel, a série acima pode ser reescrita como

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k f(k,s) = \sum_{k=m}^{p-1} \left( \sum_{j=m}^k a_j \right) \left[ f(k,s) - f(k+1,s) \right] + \left( \sum_{j=m}^p a_j \right) f(p,s)$$
(B.2)

Já que  $\sum_{k=1}^\infty a_k$  é convergente, existe um  $N(\epsilon),\,\forall \epsilon>0$  tal que

$$\left|\sum_{k=N}^{\infty} a_k\right| < \epsilon \qquad \forall N > N(\epsilon)$$

Assim para  $p > N(\epsilon)$ 

$$|\sum_{k=N(\epsilon)}^{p} a_k| < 2\epsilon$$

Utilizando a propriedade (iii), podemos reescrever (B.2) como

$$\begin{aligned} |\sum_{k=N(\epsilon)}^{p} a_k f(k,s)| &\leqslant \sum_{k=m}^{p-1} 2\epsilon \left[ f(k,s) - f(k+1,s) \right] + 2\epsilon f(p,s) = \\ &= 2\epsilon (\sum_{k=m}^{p-1} \left[ f(k,s) - f(k+1,s) \right] + f(p,s)) = \\ &= 2\epsilon (f(m,s) - f(m+1,s) + f(m+1,s) - \dots - f(p,s) + f(p,s)) = \\ &= 2\epsilon (f(p,s)) \leqslant 2\epsilon \end{aligned}$$

Pois  $0 \leq f(k,s) \leq 1$ . Assim a série B.1 é uma série uniformemente convergente de funções contínuas para  $s \ge 0$ . Logo

$$L(s) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k f(k, s)$$

existe e é contínua para  $s \ge 0$  e  $L(0) = \lim_{s \to 0} L(s) = l$ . Desta maneira avaliando L(s), por algum método, podemos então avaliar l. O fator de convergência torna a série absoluta e uniformemente convergente, o que permite uma ampla variedade de operações .

## Apêndice C

# Equação de Poisson no espaço de Fourier

Nesta seção vamos escrever a equação de Poisson

$$\nabla^2 \Phi\left(\boldsymbol{R}\right) = -4\pi\rho\left(\boldsymbol{R}\right) \tag{C.1}$$

para o sistema considerado no espaço de Fourier. Como o sistema é periódico, o potencial devido à distribuição gaussiana  $\Phi_{nuvem}(\mathbf{R})$  pode ser escrita como.

$$\Phi_{nuvem}\left(\boldsymbol{R}\right) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n}\left(\boldsymbol{k}\right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$$
(C.2)

Onde  $\mathbf{k} = \frac{2\pi \boldsymbol{\eta}}{L}$  é um vetor da rede no espaço de Fourier e os coeficientes  $\hat{\Phi}_n(\mathbf{k})$  são dados por

$$\hat{\Phi}_n(\boldsymbol{k}) = \int_V d\boldsymbol{R} \Phi_{nuvem}(\boldsymbol{R}) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}.$$
(C.3)

Logo, o Laplaciano de  $\Phi$ no espaço de Fourier é dado por:

$$\nabla^{2} \Phi_{nuvem} \left( \boldsymbol{R} \right) = \nabla^{2} \left( \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n} \left( \boldsymbol{k} \right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \right)$$

$$\nabla^{2} \Phi_{nuvem} \left( \boldsymbol{R} \right) = \left( \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n} \left( \boldsymbol{k} \right) \nabla^{2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \right)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n} \left( \boldsymbol{k} \right) \left[ \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} \right] e^{i(xk_{x} + yk_{y} + zk_{z})}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n} \left( \boldsymbol{k} \right) \left[ i^{2}k_{x}^{2} + i^{2}k_{y}^{2} + i^{2}k_{z}^{2} \right] e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}$$

$$= -\frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n} \left( \boldsymbol{k} \right) |\boldsymbol{k}|^{2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}. \quad (C.4)$$

Do mesmo modo, a densidade de carga no espaço de Fourier pode ser escrita na forma:

$$\rho(\mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} p(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}.$$
 (C.5)

Para o caso que estamos estudando a distribuição de cargas consiste de uma soma periódica de gaussianas, então:

$$\rho_g(\boldsymbol{R}) = \sum_{\boldsymbol{N}} \sum_{i=1}^N q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha |\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_i + \boldsymbol{N}L|^2}, \quad (C.6)$$

que no espaço de Fourier é escrita como

$$\hat{\rho}_{g}(\boldsymbol{k}) = \int_{V} d\boldsymbol{R} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \rho_{g}(\boldsymbol{R}) = \int_{V} d\boldsymbol{R} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \sum_{\boldsymbol{N}} \sum_{i=1}^{N} q_{i} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_{i}+\boldsymbol{N}L|^{2}}.$$
 (C.7)

Fazendo a substituição  $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{R} + \boldsymbol{N} \mathcal{L}$ e reescrevendo os limites daquela integral,

$$oldsymbol{R} = oldsymbol{0} o oldsymbol{N}L$$
 $oldsymbol{R} = oldsymbol{L} o (oldsymbol{N}+1)L,$ 

podemos escrever (C.7) como

$$\begin{split} & \int_{N_x}^{(N_x+1)L} \int_{N_y}^{(N_y+1)L} \int_{N_z}^{(N_z+1)L} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{u}-\mathbf{N}L)} \sum_{N} \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} = \\ &= \sum_{N=-\infty}^{\infty} \int_{N_x}^{(N_x+1)L} \int_{N_y}^{(N_y+1)L} \int_{N_z}^{(N_z+1)L} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}L} \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} = \\ &= \sum_{N=-\infty}^{\infty} \int_{N_x}^{(N_x+1)L} \int_{N_y}^{(N_y+1)L} \int_{N_z}^{(N_z+1)L} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}+i\frac{2\pi N}{L}\cdot\vec{N}L} \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} = \\ &= \sum_{N=-\infty}^{\infty} \int_{N_x}^{(N_x+1)L} \int_{N_y}^{(N_y+1)L} \int_{N_z}^{(N_z+1)L} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}} \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}} \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} = \\ &= \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{u}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} = \\ &= \sum_{i=1}^{N} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{u} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{u}-\mathbf{R}_i)} e^{-\alpha|\mathbf{u}-\mathbf{R}_i|^2} \end{split}$$

Lembrando que a transformada de Fourier de uma gaussiana é outra gaussiana, segue que

$$\hat{\rho}_g = \sum_{i=1}^N q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} = \sum_{i=1}^N q_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \qquad (C.8)$$

Assim, substituindo  $(C.4) \in (C.8) \text{ em} (C.1)$  temos

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\Phi}_{n}\left(\boldsymbol{k}\right) |\boldsymbol{k}|^{2} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} = 4\pi \sum_{\boldsymbol{k}} \hat{\rho}_{g}\left(\boldsymbol{k}\right) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}} \Rightarrow \qquad (C.9)$$

$$\hat{\Phi}_{n}(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi}{k^{2}} \hat{\rho}_{g}(\boldsymbol{k}) = \frac{4\pi}{k^{2}} \sum_{i=1}^{N} q_{i} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{i}} e^{-\frac{k^{2}}{4\alpha^{2}}}.$$
 (C.10)