原子間・分子間相互作用

山内 仁喬

2021 年 6 月 19 日

分子シミュレーションを行うために, 事前に計算を行う系をモデル化して相互作用の関数を定める必要がある. 本章では, 生体分子系に対するポテンシャル関数や力・ビリアルの計算方法を解説する.

1 生体分子に対する全原子モデル

現在, 生体分子のモデルには AMBER [1] や CHARMM [2], GROMOS, OPLS [3] といった様々なモデルが提案されている. タンパク質などの生体分子で広く使われるポテンシャルは一般に次のような関数形で与えられる.

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{total}} = & \sum_{\mathrm{bonds}} k_r (r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})^2 + \sum_{\mathrm{angles}} k_\theta (\theta_{jik} - \theta_{\mathrm{eq}})^2 + \sum_{\mathrm{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \gamma)] \\ & + \sum_{\mathrm{nonbonds}} \left[4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \end{aligned} \tag{1}$$

第 1 項から第 3 項までは結合性の相互作用を表し, 第 4 項目は非結合性の相互作用を表す. 第 1 項目は結合長, 2 項目は結合角, 第 3 項目は二面角に関するエネルギーである. 第 4 項目はファンデル・ワールス相互作用と静電相互作用エネルギーである. ファンデル・ワールス相互作用には通常レナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャルを使用する. 式 (1) で表される生体分子モデルを図 1 に示す. 以下, 各相互作用項について具体的に取り扱っていく. 静電相互作用については別途扱う.

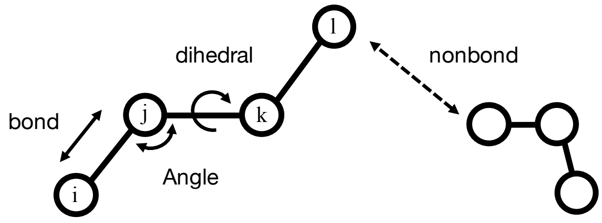

図 1: 生体分子の相互作用の模式図.

2　様々なポテンシャル関数: 力・ヴィリアルの表式

この章では, 様々なポテンシャル関数を詳しく見ている. また分子動力学シミュレーションの時間積分に必要な力や圧力計算に必要となるヴィリアルの表式を解説する. このノートでは位置ベクトルとして $\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i$ の定義を使用する.

2.1　結合長ポテンシャル: 調和振動子型

■結合長ポテンシャル

共有結合をしている 2 原子間の相互作用は, 調和振動子で近似したポテンシャル関数を用いる.

$$U_{\text{bond}}(r_{ij}) = k_r (r_{ij} - r_{\text{eq}})^2 \tag{2}$$

ここで, k_r はばね定数, r_{ij} は原子 i と原子 j の距離, r_{eq} は平衡結合距離である.

■結合長ポテンシャルの力

結合長による力は以下のように計算される.

$$\boldsymbol{F}_i^{\text{bond}} = -\frac{dU_{\text{bond}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_i} = \quad 2k_r (r_{ij} - r_{\text{eq}}) \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{3}$$

$$\boldsymbol{F}_j^{\text{bond}} = -\frac{dU_{\text{bond}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_j} = -2k_r (r_{ij} - r_{\text{eq}}) \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{4}$$

ただし,

$$\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i \tag{5}$$

と定義した.

■結合長ポテンシャルのヴィリアル

ヴィリアルは

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \frac{\partial U(\boldsymbol{r})}{\partial \boldsymbol{r}_i} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle \tag{6}$$

で定義される. したがって, 結合長ポテンシャルに由来するヴィリアルは

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{\text{bonds}} \left(\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\text{bond}} + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\text{bond}} \right) \right\rangle \tag{7}$$

$$= \left\langle \sum_{\text{bonds}} \left(\boldsymbol{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{F}_j^{\text{bond}} \right) \right\rangle \tag{8}$$

$$= \left\langle - \sum_{\text{bonds}} 2k_r (r_{ij} - r_{\text{eq}}) r_{ij} \right\rangle \tag{9}$$

と計算される.

2.2　結合角ポテンシャル: 調和振動子型

■結合角ポテンシャル

共有結合をしている 3 つの原子間に関しては調和振動子で近似したポテンシャル関数を用いる.

$$U_{\mathrm{angle}}(\theta_{ijk}) = k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})^2 \tag{10}$$

ここで, k_θ はばね定数, θ_{eq} は平衡結合角, θ_{ijk} は結合角である. また,

$$\boldsymbol{r}_{ji} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \tag{11}$$

$$\boldsymbol{r}_{jk} = \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j \tag{12}$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \tag{13}$$

と定義した.

■結合角ポテンシャルの力

結合角による力は以下のように計算される.

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{angle}} = -\frac{dU_{\mathrm{angle}}(\theta_{ijk})}{d\boldsymbol{r}_i} = 2k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})\frac{1}{r_{ji}\sin\theta_{ijk}}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}}\right) \tag{14}$$

$$\boldsymbol{F}_k^{\mathrm{angle}} = -\frac{dU_{\mathrm{angle}}(\theta_{ijk})}{d\boldsymbol{r}_k} = 2k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})\frac{1}{r_{jk}\sin\theta_{ijk}}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}}\right) \tag{15}$$

$$\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{angle}} = -\frac{dU_{\mathrm{angle}}(\theta_{ijk})}{d\boldsymbol{r}_j} = -\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{angle}} - \boldsymbol{F}_k^{\mathrm{angle}} \tag{16}$$

■結合角ポテンシャルのヴィリアル

結合角ポテンシャルに由来するヴィリアルは,

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{angle}} + \boldsymbol{r}_j\cdot\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{angle}} + \boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{angle}} &= (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\cdot\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{angle}} + (\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j)\cdot\boldsymbol{F}_k^{\mathrm{angle}} \\
&= 2k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})\frac{1}{\sin\theta_{ijk}} \\
&\quad\times\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} - \cos\theta_{ijk} + \frac{\boldsymbol{r}_{jk}\cdot\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{jk}r_{ji}} - \cos\theta_{ijk}\right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

であることからヴィリアルの値はゼロとなる.

2.3　二面角ポテンシャル: フーリエ級数型

■二面角ポテンシャル

共有結合した 4 原子が作る二面角に対するポテンシャルは次の関数形で与える.

$$U_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl}) = \frac{V}{2}[1+\cos(n\phi_{ijkl}-\gamma)] \tag{17}$$

ここで, V はエネルギーバリア, n は周期, γ は位相である. 二面角 ϕ_{ijkl} は

$$\boldsymbol{r}_{ji} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \tag{18}$$
$$\boldsymbol{r}_{kj} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k \tag{19}$$
$$\boldsymbol{r}_{lk} = \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_l \tag{20}$$
$$\boldsymbol{n}_j = \boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk} \tag{21}$$
$$\boldsymbol{n}_k = \boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl} \tag{22}$$
$$\phi_{ijkl} = -\mathrm{sign}\left[\arccos\left(\frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k}\right),\ \boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k\right] \tag{23}$$

で定義される. ただし, $\mathrm{sign}[a,b]$ は (b の符号) × (a の絶対値) と計算される.

■二面角ポテンシャルの力

二面角による力は以下のように計算される.

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{dihedral}} = -\frac{dU_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\boldsymbol{r}_i} = f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{\mathrm{kj}}) \tag{24}$$
$$\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{dihedral}} = -\frac{dU_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\boldsymbol{r}_j} = f_0\left(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{f}_{jk} - \boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{kj} - \boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{f}_{kj}\right) \tag{25}$$
$$\boldsymbol{F}_k^{\mathrm{dihedral}} = -\frac{dU_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\boldsymbol{r}_k} = f_0\left(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{f}_{kj} - \boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{f}_{jk} - \boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{jk}\right) \tag{26}$$
$$\boldsymbol{F}_l^{\mathrm{dihedral}} = -\frac{dU_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\boldsymbol{r}_l} = f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{jk}) \tag{27}$$

ただし,

$$f_0 = \frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi} \tag{28}$$
$$\boldsymbol{f}_{kj} = \frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k} - \cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right) \tag{29}$$
$$\boldsymbol{f}_{jk} = \frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j} - \cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right) \tag{30}$$

である. $\boldsymbol{f}_\alpha(\alpha = 1,2,3,4)$ を

$$\boldsymbol{f}_1 = f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{kj}) \tag{31}$$
$$\boldsymbol{f}_2 = f_0(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{f}_{jk}) \tag{32}$$
$$\boldsymbol{f}_3 = f_0(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{f}_{kj}) \tag{33}$$
$$\boldsymbol{f}_4 = f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{jk}) \tag{34}$$

のように定義すると, 二面角による力は

$$\boldsymbol{F}_i = \boldsymbol{f}_1 \tag{35}$$
$$\boldsymbol{F}_j = \boldsymbol{f}_2 - \boldsymbol{f}_1 - \boldsymbol{f}_3 \tag{36}$$
$$\boldsymbol{F}_k = \boldsymbol{f}_3 - \boldsymbol{f}_2 - \boldsymbol{f}_4 \tag{37}$$
$$\boldsymbol{F}_l = \boldsymbol{f}_4 \tag{38}$$

と書くことができる.

■二面角ポテンシャルのヴィリアル

ベクトル三重積の公式

$$\boldsymbol{A} \times (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{C})\boldsymbol{B} - (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B})\boldsymbol{C} \tag{39}$$

を用いると, $\boldsymbol{f}_{kj}$ と $\boldsymbol{f}_{jk}$ は

$$\boldsymbol{f}_{kj} = \frac{1}{n_j^3 n_k} \left\{ \boldsymbol{n}_j \times (\boldsymbol{n}_k \times \boldsymbol{n}_j) \right\} \tag{40}$$
$$\boldsymbol{f}_{jk} = \frac{1}{n_j n_k^3} \left\{ \boldsymbol{n}_k \times (\boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k) \right\} \tag{41}$$

と書き直せる. さらに, 右辺に 2 つある $\boldsymbol{n}_j$ あるいは $\boldsymbol{n}_k$ に定義式 (21), (22) を代入して, ベクトル三重積の公式を繰り返し適用させると,

$$\boldsymbol{n}_j \times (\boldsymbol{n}_k \times \boldsymbol{n}_j) = -(\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji}) \left\{ (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{ji} - (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{jk} \right\} \tag{42}$$
$$\boldsymbol{n}_k \times (\boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k) = -(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \left\{ (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl})\boldsymbol{r}_{kj} - (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj})\boldsymbol{r}_{kl} \right\} \tag{43}$$

が得られ,

$$\boldsymbol{f}_1 = \frac{f_0}{n_j^3 n_k} (\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{jk})(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{ji}) \tag{44}$$
$$\boldsymbol{f}_2 = \frac{-f_0}{n_j n_k^3} (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{r}_{kj}) \tag{45}$$
$$\boldsymbol{f}_3 = \frac{-f_0}{n_j^3 n_k} (\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk}) \tag{46}$$
$$\boldsymbol{f}_3 = \frac{f_0}{n_j n_k^3} (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj})(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl}) \tag{47}$$

と計算される. これらを用いると,

$$\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{dihedral}} + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\mathrm{dihedral}} + \boldsymbol{r}_k \cdot \boldsymbol{F}_k^{\mathrm{dihedral}} + \boldsymbol{r}_l \cdot \boldsymbol{F}_l^{\mathrm{dihedral}} = 0 \tag{48}$$

となることが確認できるため, 二面角ポテンシャルに由来するヴィリアルはゼロとなる.

2.4 ファンデル・ワールス相互作用: 12-6 型

■ファンデル・ワールス相互作用

ファンデル・ワールス相互作用によるポテンシャルは, レナード・ジョーンズポテンシャル用いて以下で与えられる.

$$U_{\mathrm{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}\left\{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\} \tag{49}$$

ϵ_{ij} はポテンシャルの深さ, σ_{ij} は粒子間の最小相互作用距離, r_{ij} は粒子間の距離を表している. 第 1 項目は電子雲の重なりに起因する反発項, 第 2 項目は分散力に起因する引力項である. ϵ_{ij} と σ_{ij} はローレンツ・ベルテロー則を用いて各原子についてのポテンシャルの深さ ϵ_i と粒子の直径 σ_i から

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i\epsilon_j} \tag{50}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{51}$$

で与えられることが多い. LJ 相互作用の計算は $\mathcal{O}(N^2)$ となり計算コストがかかる. しかし, 収束の速い関数であるため通常はカットオフを設定し, カットオフ半径内に存在する粒子対のみ計算することで計算コストを抑えることができる. カットオフ半径 r_c は系のボックスサイズの半分以下の大きさの値に設定する.

■ファンデル・ワールス相互作用の力

レナード・ジョーンズ相互作用による力は以下のように計算される.

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} = -\frac{dU_{\mathrm{LJ}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_i} = -24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \tag{52}$$

$$\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{LJ}} = -\frac{dU_{\mathrm{LJ}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_j} = \quad 24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \tag{53}$$

■ファンデル・ワールス相互作用のヴィリアル

ファンデル・ワールス相互作用に由来するヴィリアルは,

$$\left\langle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\right\rangle \tag{54}$$

$$=\left\langle\sum_{\mathrm{nonbonds}}24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\right\rangle \tag{55}$$

で計算される.

2.5　静電相互作用

■静電ポテンシャル

電磁気でよく知られるように静電ポテンシャルは

$$U_{\mathrm{elec}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}} \tag{56}$$

とかける．q_i と q_j はそれぞれ原子 i と原子 j の電荷, ϵ_0 は真空中の誘電率, r_{ij} は原子 i と原子 j の距離である．

静電相互作用はレナードジョーンズ相互作用と比較して, 減衰が遅いポテンシャル関数である．そのため計算コストを減少するためのカットオフをしてしまうと誤差を生み出す原因となる．このような問題を回避するための方法として, Ewald 法や Particle Mesh Ewald 法, 多極子展開法など様々な取扱方法がこれまでに提案されてきている [4].

■静電ポテンシャルによる力

静電相互作用による力は以下のように計算される．

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} = -\frac{dU_{\mathrm{elec}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_i} = -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{57}$$

$$\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{elec}} = -\frac{dU_{\mathrm{elec}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_j} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{58}$$

$$\tag{59}$$

■静電ポテンシャルによるヴィリアル

静電相互作用に由来するヴィリアルは,

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}}\right\rangle = \left\langle \sum_{\mathrm{nonbonds}}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}}\right\rangle \tag{60}$$

となる．

3　計算ノート: 力・ヴィリアルの導出

3.1　結合長ポテンシャル: 調和振動子型

■ポテンシャル

$$U_{\mathrm{bond}}(r_{ij}) = k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})^2 \tag{61}$$

■力の導出

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{bond}} = -\frac{dU_{\mathrm{bond}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_i} &= -\frac{dU_{\mathrm{bond}}(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{dr_{ij}}{d\boldsymbol{r}_i} \\
&= -2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})\left[\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\right] \\
&= -2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}}) \cdot \frac{1}{2}\frac{-2(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)}{\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \\
&= 2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{bond}} = -\frac{dU_{\mathrm{bond}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_j} &= -2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})\left[\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\right] \\
&= -2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}}) \cdot \frac{1}{2}\frac{2(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)}{\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \\
&= -2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

■ヴィリアルの導出

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{bond}} + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\mathrm{bond}} &= (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{bond}} \\
&= 2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})\frac{\boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \\
&= -2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})r_{ij}
\end{aligned}$$

であるので, ヴィリアルは,

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i \right\rangle = -\left\langle \sum_{\mathrm{bonds}} 2k_r(r_{ij} - r_{\mathrm{eq}})r_{ij} \right\rangle \tag{62}$$

3.2　結合角ポテンシャル: 調和振動子型

■ポテンシャル

$$U_{\mathrm{angle}}(\theta_{ijk}) = k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})^2 \tag{63}$$

ここで,

$$\boldsymbol{r}_{ji} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \tag{64}$$

$$\boldsymbol{r}_{jk} = \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j \tag{65}$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \tag{66}$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} = \frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j)}{\{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\}^{\frac{1}{2}}\{(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j)\}^{\frac{1}{2}}} \tag{67}$$

である.

■力の導出

$\alpha = i, j, k$ に対する結合角による力は

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{angle}} = -\frac{dU_{\mathrm{angle}}(\theta_{ijk})}{d\boldsymbol{r}_i} &= -\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})^2 \\ &= 2k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})\left\{-\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}})\right\}\end{aligned}$$

ここで,

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}(\theta_{ijk} - \theta_{\mathrm{eq}}) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\arccos\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right)^2}}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right)\right\} \\ &= -\frac{1}{\sin\theta_{ijk}}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right)\right\}\end{aligned} \tag{68}$$

第 2 式から第 3 式において, $\arccos(x)$ の微分公式

$$\frac{d}{dx}\arccos(x) = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \tag{69}$$

を用いた. 結局, 結合角の力の計算は

$$\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \tag{70}$$

の計算に帰着する.

$\alpha = i$ のときの $\boldsymbol{F}^{\text{angle}}$ の導出

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left[\frac{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)}{\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}}\right] \\
&= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left[(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\right] \\
&= \frac{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)}{r_{ji}r_{jk}} - \frac{1}{2}\frac{2(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)\}}{\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{3}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \\
&= \frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} - \frac{(\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}^3 r_{jk}} \\
&= \frac{1}{r_{ji}}\left\{\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}}\right\}
\end{aligned}
$$

であるので,

$$
\boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} = 2k_\theta(\theta_{ijk}-\theta_{\text{eq}})\frac{1}{r_{ji}\sin\theta_{ijk}}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}}\right) \tag{71}
$$

と求まる.

$\alpha = k$ のときの $\boldsymbol{F}^{\text{angle}}$ の導出

$\alpha = i$ と同様の計算により,

$$
\boldsymbol{F}_k = 2k_\theta(\theta_{ijk}-\theta_{\text{eq}})\frac{1}{r_{jk}\sin\theta_{ijk}}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}}\right) \tag{72}
$$

と求められる.

$\alpha = j$ のときの $\boldsymbol{F}^{\text{angle}}$ の導出

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) =& \frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left[\frac{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)}{\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}}\right] \\
=& \frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left[(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\right] \\
=& -\frac{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)}{r_{ji}r_{jk}} - \frac{1}{2}\frac{-2(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)\}}{\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{3}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \\
& -\frac{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)}{r_{ji}r_{jk}} - \frac{1}{2}\frac{-2(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\cdot(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)\}}{\left\{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\left\{(\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_j)^2\right\}^{\frac{3}{2}}} \\
=& -\left\{\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} - \frac{(\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}^3 r_{jk}}\right\} - \left\{\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}r_{ji}} - \frac{(\boldsymbol{r}_{ji}\cdot\boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}^3}\right\} \\
=& -\frac{1}{r_{ji}}\left\{\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}}\right\} - \frac{1}{r_{jk}}\left\{\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos\theta_{ijk}\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}}\right\}
\end{aligned}
$$

であるので,

$$
\boldsymbol{F}_j^{\text{angle}} = -\boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} - \boldsymbol{F}_k^{\text{angle}} \tag{73}
$$

が得られる.

■**ヴィリアルの導出**

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\text{angle}} + \boldsymbol{r}_k \cdot \boldsymbol{F}_k^{\text{angle}} \\
&= \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} + \boldsymbol{r}_j \cdot (-\boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} - \boldsymbol{F}_k^{\text{angle}}) + \boldsymbol{r}_k \cdot \boldsymbol{F}_k^{\text{angle}} \\
&= (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \cdot \boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} + (\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_j) \cdot \boldsymbol{F}_k^{\text{angle}} \\
&= \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i^{\text{angle}} + \boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{F}_k^{\text{angle}} \\
&= 2k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}}) \frac{1}{\sin\theta_{ijk}} \\
&\quad \times \left\{ \frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos\theta_{ijk} \frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) + \frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos\theta_{ijk} \frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \right\} \\
&= 2k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}}) \frac{1}{\sin\theta_{ijk}} \\
&\quad \times \left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{r}_{jk}}{r_{ji} r_{jk}} - \cos\theta_{ijk} + \frac{\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji}}{r_{jk} r_{ji}} - \cos\theta_{ijk} \right) \\
&= 0
\end{aligned}
$$

であることから, 結合角ポテンシャルに由来するヴィリアルはゼロである.

3.3 二面角ポテンシャル: フーリエ級数型

■ポテンシャル

$$U_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl}) = \frac{V}{2}[1+\cos(n\phi_{ijkl}-\gamma)]$$

ここで,

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_{ji} &= \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j \\
\boldsymbol{r}_{kj} &= \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k \\
\boldsymbol{r}_{lk} &= \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_l \\
\boldsymbol{n}_j &= \boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk} \\
\boldsymbol{n}_k &= \boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl} \\
\phi_{ijkl} &= -\mathrm{sign}\left[\arccos\left(\frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k}\right), \boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k\right]
\end{aligned}$$

である.

■力の導出

$\alpha = i, j, k, l$ に対する二面角による力は,

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_{\alpha}^{\mathrm{dihedral}} &= -\frac{dU_{\mathrm{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\boldsymbol{r}_\alpha} \\
&= -\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left[\frac{V}{2}\left\{1+\cos(n\phi-\gamma)\right\}\right] \\
&= -\frac{d}{d\phi}\left[\frac{V}{2}\left\{1+\cos(n\phi-\gamma)\right\}\right]\frac{d\phi}{d\boldsymbol{r}_\alpha} \\
&= \frac{nV}{2}\sin(n\phi-\gamma)\frac{d\phi}{d\boldsymbol{r}_\alpha}
\end{aligned}$$

ここで,

$$d\cos\phi = -\sin\phi d\phi$$

より

$$\frac{d\phi}{d\boldsymbol{r}_\alpha} = -\frac{1}{\sin\phi}\frac{d\cos\phi}{d\boldsymbol{r}_\alpha} = -\frac{1}{\sin\phi}\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k}\right)$$

であるので, 力の表式は

$$\boldsymbol{F}_{\alpha}^{\mathrm{dihedral}} = -\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k}\right)\right\}$$

となる. したがって, $\alpha = i, j, k, l$ に対する二面角の力の計算は

$$\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k}\right) = \frac{1}{n_j n_k}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k)\right\} + \frac{\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_k}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\frac{1}{n_j}\right\} + \frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_\alpha}\frac{1}{n_k}\right\}$$

を求めることに帰着する．ここで,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{n}_j &= \boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk} \\
&= \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k \\
\boldsymbol{n}_k &= \boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl} \\
&= \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_k \times \boldsymbol{r}_l \\
\frac{1}{n_j} &= \left\{ (\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \\
\frac{1}{n_k} &= \left\{ (\boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_k \times \boldsymbol{r}_l)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}
\end{aligned}
$$

と書き下せる．

いくつかの便利な公式　ベクトルの微分に関する公式を導出する．以下, ベクトル $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ を考える．

$$
\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{c} = \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} \tag{74}
$$

ベクトルの内積は

$$
\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \tag{75}
$$

であることより,

$$
\frac{d}{d\boldsymbol{a}}(\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}) = \boldsymbol{b} \tag{76}
$$

$$
\frac{d}{d\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}) = \boldsymbol{a} \tag{77}
$$

また,

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{a}}(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) &= \begin{pmatrix} \frac{dA_x}{da_x} & \frac{dA_y}{da_x} & \frac{dA_z}{da_x} \\ \frac{dA_x}{da_y} & \frac{dA_y}{da_y} & \frac{dA_z}{da_y} \\ \frac{dA_x}{da_z} & \frac{dA_y}{da_z} & \frac{dA_z}{da_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -b_z & b_y \\ b_z & 0 & -b_x \\ -b_y & b_x & 0 \end{pmatrix} \\
\frac{d}{d\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) &= \begin{pmatrix} \frac{dA_x}{db_x} & \frac{dA_y}{db_x} & \frac{dA_z}{db_x} \\ \frac{dA_x}{db_y} & \frac{dA_y}{db_y} & \frac{dA_z}{db_y} \\ \frac{dA_x}{db_z} & \frac{dA_y}{db_z} & \frac{dA_z}{db_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -a_z & a_y \\ a_z & 0 & -a_x \\ -a_y & a_x & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

であることより,

$$
\begin{aligned}
\left\{ \frac{d}{d\boldsymbol{a}}(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) \right\} \cdot \boldsymbol{c} &= \begin{pmatrix} 0 & -b_z & b_y \\ b_z & 0 & -b_x \\ -b_y & b_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_y c_z - b_z c_y \\ b_z c_x - b_x c_z \\ b_x c_y - b_y c_x \end{pmatrix} = \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c} \\
\left\{ \frac{d}{d\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) \right\} \cdot \boldsymbol{c} &= \begin{pmatrix} 0 & -a_z & a_y \\ a_z & 0 & -a_x \\ -a_y & a_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_y a_z - c_z a_y \\ c_z a_x - c_x a_z \\ c_x a_y - c_y a_x \end{pmatrix} = \boldsymbol{c} \times \boldsymbol{a}
\end{aligned}
$$

を得る．

$\alpha = i$ のときの $\boldsymbol{F}^{\mathrm{dihedral}}$ の導出

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k)\cdot \boldsymbol{n}_k\right\} \\
&= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_{jk})\cdot \boldsymbol{n}_k\right\} \\
&= \left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_{jk})\right\}\cdot \boldsymbol{n}_k \\
&= \boldsymbol{r}_{jk} \times \boldsymbol{n}_k
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left(\frac{1}{n_j}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k)^2\right\}^{-\frac{1}{2}} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_j^3}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k)^2\right\} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_j^3}2\boldsymbol{n}_j \cdot \left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_{jk})\right\} \\
&= -\frac{1}{n_j^3}\boldsymbol{r}_{jk} \times \boldsymbol{n}_j
\end{aligned}
$$

$$
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left(\frac{1}{n_k}\right) = \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_k \times \boldsymbol{r}_l)^2\right\}^{-\frac{1}{2}} = 0
$$

であるので,

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k}\right) &= \frac{1}{n_j n_k}(\boldsymbol{r}_{jk} \times \boldsymbol{n}_k) - \frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j^3 n_k}(\boldsymbol{r}_{jk} \times \boldsymbol{n}_j) \\
&= \boldsymbol{r}_{jk} \times \left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k} - \cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

以上より,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{dihedral}} &= -\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi - \gamma)}{\sin\phi}\left[\boldsymbol{r}_{jk} \times \left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k} - \cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}\right] \\
&= \frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi - \gamma)}{\sin\phi}\left[\boldsymbol{r}_{kj} \times \left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k} - \cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}\right] \\
&\equiv f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{kj})
\end{aligned}
$$

$\alpha = j$ のときの $\boldsymbol{F}^{\mathrm{dihedral}}$ の導出

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k) &= \left(\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\boldsymbol{n}_j\right)\cdot \boldsymbol{n}_k + \left(\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\boldsymbol{n}_k\right)\cdot \boldsymbol{n}_j \\
&= \left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_i \times \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k)\right\}\cdot \boldsymbol{n}_k \\
&\quad + \left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_k \times \boldsymbol{r}_l)\right\}\cdot \boldsymbol{n}_j \\
&= \left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_{ki})\right\}\cdot \boldsymbol{n}_k + \left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{r}_j \times \boldsymbol{r}_{kl})\right\}\cdot \boldsymbol{n}_j \\
&= \boldsymbol{r}_{ki} \times \boldsymbol{n}_k + \boldsymbol{r}_{kl} \times \boldsymbol{n}_j
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left(\frac{1}{n_j}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left\{(\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_j^3}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left(\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k\right)^2\right\}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_j^3}2\boldsymbol{n}_j\cdot\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_{ki})\right\}\\
&= -\frac{1}{n_j^3}\boldsymbol{r}_{ki}\times\boldsymbol{n}_j
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left(\frac{1}{n_k}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left\{(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_k^3}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l\right)^2\right\}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_k^3}2\boldsymbol{n}_k\cdot\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_{kl})\right\}\\
&= -\frac{1}{n_k^3}\boldsymbol{r}_{kl}\times\boldsymbol{n}_k
\end{aligned}
$$

であるので,

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k}\right) &= \frac{1}{n_jn_k}(\boldsymbol{r}_{ki}\times\boldsymbol{n}_k+\boldsymbol{r}_{kl}\times\boldsymbol{n}_j)-\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_j^3n_k}(\boldsymbol{r}_{ki}\times\boldsymbol{n}_j)-\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k^3}(\boldsymbol{r}_{kl}\times\boldsymbol{n}_k)\\
&= \boldsymbol{r}_{kl}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}+\boldsymbol{r}_{ki}\times\left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

以上より,

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{dihedral}}\\
&\quad= -\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi}\left[\boldsymbol{r}_{kl}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}+\boldsymbol{r}_{ki}\times\left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}\right]\\
&\quad=\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi}\left[\boldsymbol{r}_{lk}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}-\boldsymbol{r}_{ki}\times\left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}\right]\\
&\quad\equiv f_0(\boldsymbol{r}_{lk}\times\boldsymbol{f}_{jk}-\boldsymbol{r}_{ki}\times\boldsymbol{f}_{kj})\\
&\quad=f_0(\boldsymbol{r}_{lk}\times\boldsymbol{f}_{jk}-\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{f}_{kj}-\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{f}_{kj})
\end{aligned}
$$

$\alpha = k$ のときの $\boldsymbol{F}^{\mathrm{dihedral}}$ の導出

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k) &= \left(\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\boldsymbol{n}_j\right)\cdot\boldsymbol{n}_k+\left(\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\boldsymbol{n}_k\right)\cdot\boldsymbol{n}_j\\
&=\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k)\right\}\cdot\boldsymbol{n}_k\\
&\qquad+\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l)\right\}\cdot\boldsymbol{n}_j\\
&=\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{r}_k)\right\}\cdot\boldsymbol{n}_k+\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{r}_{jl}\times\boldsymbol{r}_k)\right\}\cdot\boldsymbol{n}_j\\
&=-\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{n}_k-\boldsymbol{r}_{jl}\times\boldsymbol{n}_j
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left(\frac{1}{n_j}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left\{(\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_j^3}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left(\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k\right)^2\right\}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_j^3}2\boldsymbol{n}_j\cdot\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{r}_k)\right\}\\
&= \frac{1}{n_j^3}\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{n}_j
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left(\frac{1}{n_k}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left\{(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_k^3}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l\right)^2\right\}\\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_k^3}2\boldsymbol{n}_k\cdot\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}(\boldsymbol{r}_{jl}\times\boldsymbol{r}_k)\right\}\\
&= \frac{1}{n_k^3}\boldsymbol{r}_{jl}\times\boldsymbol{n}_k
\end{aligned}
$$

であるので,

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k}\right) &= \frac{1}{n_jn_k}(-\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{n}_k-\boldsymbol{r}_{jl}\times\boldsymbol{n}_j)+\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_j^3n_k}(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{n}_j)+\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k^3}(\boldsymbol{r}_{jl}\times\boldsymbol{n}_k)\\
&= -\boldsymbol{r}_{ji}\times\left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}-\boldsymbol{r}_{jl}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

以上より,

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{F}_k^{\mathrm{dihedral}}\\
&=-\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi}\left[-\boldsymbol{r}_{ji}\times\left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}-\boldsymbol{r}_{jl}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}\right]\\
&=\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi}\left[\boldsymbol{r}_{ji}\times\left\{\frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right)\right\}-\boldsymbol{r}_{lj}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}\right]\\
&\equiv f_0(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{f}_{kj}-\boldsymbol{r}_{lj}\times\boldsymbol{f}_{jk})\\
&=f_0(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{f}_{kj}-\boldsymbol{r}_{lk}\times\boldsymbol{f}_{jk}-\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{f}_{jk})
\end{aligned}
$$

$\alpha=l$ のときの $\boldsymbol{F}^{\mathrm{dihedral}}$ の導出

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}(\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k) &=\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}\left\{\boldsymbol{n}_j\cdot(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l)\right\}\\
&=\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}(\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{r}_l)\right\}\cdot\boldsymbol{n}_j\\
&=-\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{n}_j
\end{aligned}
$$

$$
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}\left(\frac{1}{n_j}\right) = \frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}\left\{(\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_i\times\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}=0 \tag{78}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}\left(\frac{1}{n_k}\right) &= \frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}\left\{(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l)^2\right\}^{-\frac{1}{2}} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_k^3}\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}(\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_j\times\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{r}_k\times\boldsymbol{r}_l)^2\right\} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{n_k^3}2\boldsymbol{n}_k\cdot\left\{\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}(\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{r}_l)\right\} \\
&= \frac{1}{n_k^3}\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{n}_k
\end{aligned}
$$

であるので,

$$
\begin{aligned}
\frac{d}{d\boldsymbol{r}_l}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k}\right) &= \frac{1}{n_jn_k}(-\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{n}_j)+\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k^3}(\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{n}_k) \\
&= -\boldsymbol{r}_{kj}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}
\end{aligned}
$$

以上より,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_l^{\mathrm{dihedral}} &= -\frac{nV}{2}\frac{\sin(n\phi-\gamma)}{\sin\phi}\left[-\boldsymbol{r}_{kj}\times\left\{\frac{1}{n_k}\left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}\right)\right\}\right] \\
&\equiv f_0(\boldsymbol{r}_{kj}\times\boldsymbol{f}_{jk})
\end{aligned}
$$

■ヴィリアルの導出

f_{kj} の展開

f_{kj} を以下のように展開する.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{f}_{kj} &= \frac{1}{n_j}\left(\frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k}-\cos\phi\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j}\right) \\
&= \frac{\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k}-\frac{\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k}{n_jn_k}\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j^2} \\
&= \frac{1}{n_j^3n_k}\left\{(\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_j)\boldsymbol{n}_k-(\boldsymbol{n}_j\cdot\boldsymbol{n}_k)\boldsymbol{n}_j\right\} \\
&= \frac{1}{n_j^3n_k}\left\{\boldsymbol{n}_j\times(\boldsymbol{n}_k\times\boldsymbol{n}_j)\right\}
\end{aligned}
$$

最後の変形において, ベクトル三重積の公式 $\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{B}-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{C}$ を用いた. 続いて, 最後の変形によって現れた 2 つの $\boldsymbol{n}_j$ に対して, その定義式を代入して, ベクトル三重積の公式を適用していく.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{n}_k\times\boldsymbol{n}_j &= \boldsymbol{n}_k\times(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{r}_{jk}) \\
&= (\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{ji}-(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{jk} \\
&= -(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{jk}
\end{aligned}
$$

$\boldsymbol{n}_k$ と $\boldsymbol{r}_{jk}$ は直交するベクトルのため, その内積がゼロになることを使用した. さらに計算を進めていくと,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{n}_j\times(\boldsymbol{n}_k\times\boldsymbol{n}_j) &= -\boldsymbol{n}_j\times(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{jk} \\
&= -(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{n}_j\times\boldsymbol{r}_{jk}) \\
&= -(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\left\{(\boldsymbol{r}_{ji}\times\boldsymbol{r}_{jk})\times\boldsymbol{r}_{jk}\right\} \\
&= -(\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\left\{(\boldsymbol{r}_{jk}\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{jk}-(\boldsymbol{r}_{jk}\cdot\boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{ji}\right\} \\
&= (\boldsymbol{n}_k\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\left\{(\boldsymbol{r}_{jk}\cdot\boldsymbol{r}_{jk})\boldsymbol{r}_{ji}-(\boldsymbol{r}_{jk}\cdot\boldsymbol{r}_{ji})\boldsymbol{r}_{jk}\right\} \qquad (79)
\end{aligned}
$$

を得る．したがって，

$$\boldsymbol{f}_{kj} = \frac{(\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})}{n_j^3 n_k} \left\{ (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{jk}) \boldsymbol{r}_{ji} - (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji}) \boldsymbol{r}_{jk} \right\} \tag{80}$$

と書き下すことができる．

f_{jk} の展開

f_{jk} を以下のように展開する．

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{f}_{jk} &= \frac{1}{n_k} \left(\frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j} - \cos\phi \frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k} \right) \\
&= \frac{\boldsymbol{n}_j}{n_j n_k} - \frac{\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k}{n_j n_k} \frac{\boldsymbol{n}_k}{n_k^2} \\
&= \frac{1}{n_j n_k^3} \left\{ (\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{n}_k) \boldsymbol{n}_j - (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{n}_k) \boldsymbol{n}_k \right\} \\
&= \frac{1}{n_j n_k^3} \left\{ \boldsymbol{n}_k \times (\boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k) \right\}
\end{aligned}$$

最後の変形において，ベクトル三重積の公式 $\boldsymbol{A} \times (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{C}) \boldsymbol{B} - (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B}) \boldsymbol{C}$ を用いた．続いて，最後の変形によって現れた 2 つの $\boldsymbol{n}_k$ に対して，その定義式を代入して，ベクトル三重積の公式を適用していく．

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k &= \boldsymbol{n}_j \times (\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl}) \\
&= (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj} - (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kj}) \boldsymbol{r}_{kl} \\
&= -(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj}
\end{aligned}$$

$\boldsymbol{n}_j$ と $\boldsymbol{r}_{kj}$ は直交するベクトルのため，その内積がゼロになることを使用した．さらに計算を進めていくと，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{n}_k \times (\boldsymbol{n}_j \times \boldsymbol{n}_k) &= \boldsymbol{n}_k \times (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj} \\
&= (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{n}_k \times \boldsymbol{r}_{kj}) \\
&= (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \left\{ (\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl}) \times \boldsymbol{r}_{kj} \right\} \\
&= (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \left\{ (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj}) \boldsymbol{r}_{kl} - (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj} \right\}
\end{aligned}$$

を得る．したがって，

$$\boldsymbol{f}_{jk} = \frac{(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})}{n_j n_k^3} \left\{ (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj}) \boldsymbol{r}_{kl} - (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj} \right\}$$

と書き下すことができる．

$\boldsymbol{f}_1 = f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{kj})$ の展開

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{kj} &= \boldsymbol{r}_{kj} \times \left[\frac{(\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})}{n_j^3 n_k} \left\{ (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{jk}) \boldsymbol{r}_{ji} - (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji}) \boldsymbol{r}_{jk} \right\} \right] \\
&= \frac{1}{n_j^3 n_k} (\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{jk})(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{ji})
\end{aligned}$$

と計算できる．ここで，第 2 式から第 3 式の展開で $\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{jk} = 0$ であることを使用した．したがって，f_1 は定数 C_1 を用いて

$$f_1 \equiv C_1 (\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{ji})$$

と書くことができる.

$\boldsymbol{f}_2 = f_0(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{f}_{jk})$ の展開

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{f}_{jk} &= \boldsymbol{r}_{lk} \times \left[\frac{(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})}{n_j n_k^3} \left\{ (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj}) \boldsymbol{r}_{kl} - (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj} \right\} \right] \\
&= -\frac{1}{n_j n_k^3} (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{r}_{kj})
\end{aligned}
$$

と計算できる. ここで, 第 2 式から第 3 式の展開で, $\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{r}_{kl} = 0$ であることを使用した. したがって, f_2 は定数 C_2 を用いて

$$
f_2 \equiv C_2(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{r}_{kj})
$$

と書くことができる.

$\boldsymbol{f}_3 = f_0(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{f}_{kj})$ の展開

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{f}_{kj} &= \boldsymbol{r}_{ji} \times \left[\frac{(\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})}{n_j^3 n_k} \left\{ (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{jk}) \boldsymbol{r}_{ji} - (\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji}) \boldsymbol{r}_{jk} \right\} \right] \\
&= -\frac{1}{n_j^3 n_k} (\boldsymbol{n}_k \cdot \boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{r}_{ji})(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk})
\end{aligned}
$$

と計算できる. ここで, 第 2 式から第 3 式の展開で, $\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{ji} = 0$ であることを使用した. したがって, f_3 は定数 C_3 を用いて

$$
f_3 \equiv C_3(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk})
$$

と書くことができる.

$\boldsymbol{f}_4 = f_0(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{jk})$ の展開

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{f}_{jk} &= \boldsymbol{r}_{kj} \times \left[\frac{(\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})}{n_j n_k^3} \left\{ (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj}) \boldsymbol{r}_{kl} - (\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kl}) \boldsymbol{r}_{kj} \right\} \right] \\
&= \frac{1}{n_j n_k^3} (\boldsymbol{n}_j \cdot \boldsymbol{r}_{kl})(\boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{r}_{kj})(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl})
\end{aligned}
$$

と計算できる. ここで, 第 2 式から第 3 式の展開で, $\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kj} = 0$ であることを使用した. したがって, f_4 は定数 C_4 を用いて

$$
f_4 \equiv C_4(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl})
$$

と書くことができる.

ヴィリアルの計算

以上の展開を利用すると,

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{dihedral}} \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\mathrm{dihedral}} \boldsymbol{r}_k \cdot \boldsymbol{F}_k^{\mathrm{dihedral}} \boldsymbol{r}_l \cdot \boldsymbol{F}_l^{\mathrm{dihedral}} \\
&\qquad = \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{f}_1 + \boldsymbol{r}_j \cdot \{\boldsymbol{f}_2 - \boldsymbol{f}_1 - \boldsymbol{f}_3\} + \boldsymbol{r}_k \cdot \{\boldsymbol{f}_3 - \boldsymbol{f}_2 - \boldsymbol{f}_4\} + \boldsymbol{r}_l \cdot \boldsymbol{f}_4 \\
&\qquad = \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{f}_1 + \boldsymbol{r}_{kj} \cdot \boldsymbol{f}_2 + \boldsymbol{r}_{jk} \cdot \boldsymbol{f}_3 + \boldsymbol{r}_{kl} \cdot \boldsymbol{f}_4 \\
&\qquad = \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \{C_1(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{ji})\} + \boldsymbol{r}_{kj} \cdot \{C_2(\boldsymbol{r}_{lk} \times \boldsymbol{r}_{kj})\} \\
&\qquad\qquad + \boldsymbol{r}_{jk} \cdot \{C_3(\boldsymbol{r}_{ji} \times \boldsymbol{r}_{jk})\} + \boldsymbol{r}_{kl} \cdot \{C_4(\boldsymbol{r}_{kj} \times \boldsymbol{r}_{kl})\} \\
&\qquad = 0
\end{aligned}
$$

と計算される．ここで, 全ての項において直交するベクトルの内積がゼロであることを利用した．したがって, 二面角に由来するヴィリアルはゼロである．

3.4 ファンデル・ワールスポテンシャル: 12-6 型

■ポテンシャル

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

■力の導出

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} &= -\frac{dU_{\mathrm{LJ}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_i} = -\frac{dU_{\mathrm{LJ}}(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{dr_{ij}}{d\boldsymbol{r}_i} \\
&= -4\epsilon_{ij}\left(-12\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{13}} + 6\frac{\sigma_{ij}^{6}}{r_{ij}^{7}}\right)\left[\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\right] \\
&= -\frac{24\epsilon_{ij}}{\sigma_{ij}}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{7}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \\
&= -24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{LJ}} &= -\frac{dU_{\mathrm{LJ}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_j} = \frac{24\epsilon_{ij}}{\sigma_{ij}}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{7}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \\
&= 24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^2}
\end{aligned}$$

■ヴィリアルの導出

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\mathrm{LJ}} &= \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} - \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} \\
&= \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} \\
&= \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \left[-24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^2}\right] \\
&= 24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}
\end{aligned}$$

したがって, ヴィリアルは

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{LJ}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\mathrm{nonbonds}} 24\epsilon_{ij}\left\{2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right\}\right\rangle \tag{81}$$

と計算することができる.

3.5　静電ポテンシャル

■ポテンシャル

$$U_{\mathrm{elec}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}}$$

■力の導出

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} = -\frac{dU_{\mathrm{elec}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_i} &= -\frac{dU_{\mathrm{elec}}(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dr_{ij}} \\
&= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}^2}\left[\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i}\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\right] \\
&= -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}^2}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_j^{\mathrm{elec}} = -\frac{dU_{\mathrm{elec}}(r_{ij})}{d\boldsymbol{r}_j} &= -\frac{dU_{\mathrm{elec}}(r_{ij})}{dr_{ij}}\frac{d\boldsymbol{r}_j}{dr_{ij}} &(82)\\
&= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}^2}\left[\frac{d}{d\boldsymbol{r}_j}\left\{(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\right] &(83)\\
&= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}^2}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

■ヴィリアルの導出

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} + \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_j^{\mathrm{elec}} &= \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} - \boldsymbol{r}_j \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} \\
&= \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} \\
&= \boldsymbol{r}_{ji} \cdot \left[-\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{ij}^2}\frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}\right] \\
&= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
\end{aligned}$$

したがって, ヴィリアルは

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{elec}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\mathrm{nonbonds}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle \tag{84}$$

と計算することができる.

参考文献

[1] Wendy D. Cornell, Piotr Cieplak, Christopher I. Bayly, Ian R. Gould, Jr. Kenneth M. Merz, David M. Ferguson, David C. Spellmeyer, Thomas Fox, ames W. Caldwell, and Peter A. Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J Am Chem Soc*, Vol. 117, pp. 5179–5197, 1995.

[2] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. Charmm: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J Comput Chem*, Vol. 4, No. 2, pp. 187–217, 1983.

[3] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. The opls [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J Am Chem Soc*, Vol. 110, No. 6, pp. 1657–66, 1988.

[4] G. A. Cisneros, M. Karttunen, P. Ren, and C. Sagui. Classical electrostatics for biomolecular simulations. *Chem Rev*, Vol. 114, No. 1, pp. 779–814, 2014.