

原子間・分子間相互作用

山内 仁喬

2024 年 3 月 6 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。

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

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、第 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。

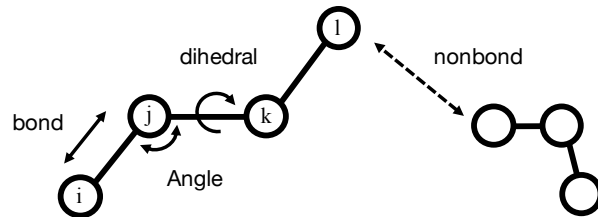


図 1: 生体分子の相互作用の模式図。

2 様々なポテンシャル関数: 力・ヴィリアルを表式

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な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 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ 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

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

を用いる. 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:

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

$$\mathbf{F}_j^{\text{bond}} = -\frac{dU_{\text{bond}}(r_{ij})}{dr_j} = -2k_r(r_{ij} - r_{\text{eq}})\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4)$$

ここで,

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad (5)$$

とした.

結合長ポテンシャルのヴィリアル

ヴィリアルは

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

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

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

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

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

と計算される.

2.2 結合長ポテンシャル: ガウス分布型

ガウス分布型結合長ポテンシャル

共有結合をしている 3 つの原子 i, j, k の結合角ポテンシャルを i, k 原子間の結合の相互作用として表すときにガウス分布型のポテンシャル関数

$$U_{\text{gauss}}(r_{ij}) = \epsilon e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \quad (10)$$

を用いることがある。ここで, r_{ij} は原子 i と原子 j の距離, r_0 は平行結合距離, ϵ はポテンシャルの深さ, σ はポテンシャルの幅を表す。

ガウス分布型結合長ポテンシャルの力

ガウス分布型結合長ポテンシャルの力は以下のように計算される:

$$\mathbf{F}_i^{\text{gauss}} = -\frac{\epsilon}{\sigma^2}(r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (11)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{gauss}} = -\frac{\epsilon}{\sigma^2}(r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (12)$$

ここで,

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad (13)$$

とした。

ガウス分布型結合長ポテンシャルのヴィリアル

ガウス分布型結合長ポテンシャルに由来するヴィリアルは

$$\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{gauss}} \rangle = \left\langle \sum_{\text{bonds}} \frac{\epsilon}{\sigma^2} r_{ij} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \right\rangle$$

と計算される。

2.3 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

$$U_{\text{angle}}(\theta_{ijk}) = k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (14)$$

を用いる。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、

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (15)$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j \quad (16)$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \quad (17)$$

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:

$$\mathbf{F}_i^{\text{angle}} = -\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\mathbf{r}_i} = 2k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}}) \frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \quad (18)$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{angle}} = -\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\mathbf{r}_k} = 2k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}}) \frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (19)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{angle}} = -\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\mathbf{r}_j} = -\mathbf{F}_i^{\text{angle}} - \mathbf{F}_k^{\text{angle}} \quad (20)$$

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、

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

であることからヴィリアルの値はゼロとなる。

2.4 角度に対するフィルター関数

特定の角度周辺でのみポテンシャルを課すために、次のようなフィルター関数をポテンシャル関数に乘じることがある:

$$f(K, \Delta\theta) = \begin{cases} 1 & (\text{when } \frac{-\pi}{2K} \leq \Delta\theta \leq \frac{\pi}{2K}) \\ 1 - \cos^2(K\Delta\theta) & (\text{when } \frac{-\pi}{K} < \Delta\theta < \frac{\pi}{2K} \text{ or } \frac{\pi}{2K} < \Delta\theta < \frac{\pi}{K}) \\ 0 & (\text{when } \Delta\theta \leq \frac{-\pi}{K} \text{ or } \Delta\theta \geq \frac{\pi}{K}) \end{cases} \quad (21)$$

ここで、 K はフィルター関数の幅を指定するパラメータ、 $\Delta\theta = \theta_{ijk} - \theta_0$ は目的の角度 θ_0 からのずれである。目的の角度周辺では 1, 離れた領域では 0, そしてそれらの領域の間を滑らかに繋いだ、丘のような形をした関数となっている。なお、ここでは角度を

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (22)$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \quad (23)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} = \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)}{\{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}} \{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}}} \quad (24)$$

と定義する。

フィルター関数に由来する力

フィルター関数に由来する力は

$$\mathbf{F}_i^{\text{filter}} = \frac{2K \sin(2K\Delta\theta)}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \quad (25)$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{filter}} = \frac{2K \sin(2K\Delta\theta)}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (26)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{filter}} = -\mathbf{F}_i^{\text{filter}} - \mathbf{F}_k^{\text{filter}} \quad (27)$$

のように計算することができる。

2.5 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を,

$$U_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl}) = \frac{V}{2} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \gamma)] \quad (28)$$

で表すことができる. 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

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (29)$$

$$\mathbf{r}_{kj} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k \quad (30)$$

$$\mathbf{r}_{lk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l \quad (31)$$

$$\mathbf{n}_j = \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jk} \quad (32)$$

$$\mathbf{n}_k = \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kl} \quad (33)$$

$$\phi_{ijkl} = -\text{sign} \left[\arccos \left(\frac{\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{n}_k}{n_j n_k} \right), \mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{n}_j \times \mathbf{n}_k \right] \quad (34)$$

で定義される. ただし, $\text{sign}[a, b]$ は (b の符号) \times (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:

$$\mathbf{F}_i^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_i} = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (35)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_j} = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (36)$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_k} = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (37)$$

$$\mathbf{F}_l^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_l} = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (38)$$

ただし,

$$f_0 = \frac{nV}{2} \frac{\sin(n\phi - \gamma)}{\sin \phi} \quad (39)$$

$$\mathbf{f}_{kj} = \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \quad (40)$$

$$\mathbf{f}_{jk} = \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \quad (41)$$

である. f_α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$) を

$$\mathbf{f}_1 = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (42)$$

$$\mathbf{f}_2 = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (43)$$

$$\mathbf{f}_3 = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (44)$$

$$\mathbf{f}_4 = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (45)$$

のように定義すると、二面角による力は

$$\mathbf{F}_i^{\text{dihedral}} = \mathbf{f}_1 \quad (46)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{dihedral}} = \mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_3 \quad (47)$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{dihedral}} = \mathbf{f}_3 - \mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_4 \quad (48)$$

$$\mathbf{F}_l^{\text{dihedral}} = \mathbf{f}_4 \quad (49)$$

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

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C} \quad (50)$$

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

$$\mathbf{f}_{kj} = \frac{1}{n_j^3 n_k} \{ \mathbf{n}_j \times (\mathbf{n}_k \times \mathbf{n}_j) \} \quad (51)$$

$$\mathbf{f}_{jk} = \frac{1}{n_j n_k^3} \{ \mathbf{n}_k \times (\mathbf{n}_j \times \mathbf{n}_k) \} \quad (52)$$

と書き直せる. さらに, 右辺に 2 つある \mathbf{n}_j あるいは \mathbf{n}_k に定義式 (32), (33) 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,

$$\mathbf{n}_j \times (\mathbf{n}_k \times \mathbf{n}_j) = -(\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji}) \{ (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk})\mathbf{r}_{ji} - (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{ji})\mathbf{r}_{jk} \} \quad (53)$$

$$\mathbf{n}_k \times (\mathbf{n}_j \times \mathbf{n}_k) = -(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r}_{kl}) \{ (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl})\mathbf{r}_{kj} - (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl})\mathbf{r}_{kl} \} \quad (54)$$

が得られ,

$$\mathbf{f}_1 = \frac{f_0}{n_j^3 n_k} (\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk}) (\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{ji}) \quad (55)$$

$$\mathbf{f}_2 = \frac{-f_0}{n_j n_k^3} (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{r}_{kj}) \quad (56)$$

$$\mathbf{f}_3 = \frac{-f_0}{n_j^3 n_k} (\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jk}) \quad (57)$$

$$\mathbf{f}_4 = \frac{f_0}{n_j n_k^3} (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kl}) \quad (58)$$

と計算される. これらを用いると,

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{F}_k^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{F}_l^{\text{dihedral}} = 0 \quad (59)$$

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.

2.6 二面角ポテンシャル: ガウス分布型

ガウス分布型二面角ポテンシャル

共有結合をしている 3 つの原子 i, j, k, l の二面角ポテンシャルをガウス分布型のポテンシャル関数

$$U_{\text{gauss}}(\phi_{ijkl}) = \epsilon e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\phi_{ijkl}-\phi_0)^2} \quad (60)$$

を用いて表すことがある。ここで, r_{ij} は原子 i と原子 j の距離, r_0 は平行結合距離, ϵ はポテンシャルの深さ, σ はポテンシャルの幅を表す。ここで二面角は

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

と定義する。

ガウス分布型二面角ポテンシャルの力

ガウス分布型二面角ポテンシャルの力は係数を除いて、フーリエ級数型ポテンシャルと同じように計算することができる。すなわち,

$$f_0 \equiv \frac{\epsilon(\phi_{ijkl} - \phi_0)}{\sigma^2 \sin \phi_{ijkl}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\phi_{ijkl}-\phi_0)^2} \quad (61)$$

$$\mathbf{f}_{kj} \equiv \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \quad (62)$$

$$\mathbf{f}_{jk} \equiv \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \quad (63)$$

と置いた時に、各粒子に加わる力は

$$\mathbf{F}_i = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (64)$$

$$\mathbf{F}_j = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{ki} \times \mathbf{f}_{kj}) = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (65)$$

$$\mathbf{F}_k = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{lj} \times \mathbf{f}_{jk}) = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (66)$$

$$\mathbf{F}_l = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (67)$$

と計算できる。

ガウス分布型二面角ポテンシャルのヴィリアル

ガウス分布型二面角ポテンシャルの力の表式が、係数 f_0 を除いてフーリエ級数型の二面角ポテンシャルと同じであることに注目すると、フーリエ級数型の二面角ポテンシャルの時と同様の計算によって

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{F}_k^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{F}_l^{\text{dihedral}} = 0 \quad (68)$$

となることが確認できる。すなわち、ガウス分布型二面角ポテンシャルのヴィリアルはゼロとなる。

2.7 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

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (69)$$

と与えられる。ここで、 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

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (70)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (71)$$

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:

$$\mathbf{F}_i^{\text{LJ}} = -\frac{dU_{\text{LJ}}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_i} = -24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (72)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{LJ}} = -\frac{dU_{\text{LJ}}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_j} = 24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (73)$$

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、

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N 24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \right\rangle \quad (74)$$

$$= \left\langle \sum_{\text{nonbonds}} 24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \right\rangle \quad (75)$$

で計算される。

2.8 モースポテンシャル

モースポテンシャル

モースポテンシャルは2原子の結合・解離を記述するときに使用されるポテンシャルである。具体的なポテンシャル関数は、

$$U_{\text{morse}}(r_{ij}) = \epsilon \left\{ 1 - e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\}^2 \quad (76)$$

とかける。ここで、 r_{ij} は2原子間の距離、 ϵ はポテンシャルの深さ、 α はポテンシャルの幅、 r_0 は2原子の平衡結合距離を表す。

モースポテンシャルによる力

モースポテンシャルによって原子がうける力は以下のように計算される。

$$\mathbf{F}_i^{\text{morse}} = -\frac{dU_{\text{morse}}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_i} = 2\epsilon\alpha \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (77)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{morse}} = -\frac{dU_{\text{morse}}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_j} = -2\epsilon\alpha \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (78)$$

ただし、

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad (79)$$

と定義した。

モースポテンシャルに由来するヴィリアル

モースポテンシャル相互作用に由来するヴィリアルは、

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{morse}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\text{nonbonds}} -2\epsilon\alpha r_{ij} \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \right\rangle \quad (80)$$

と計算できる。

2.9 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

$$U_{\text{elec}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \quad (81)$$

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.

$$\mathbf{F}_i^{\text{elec}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_i} = -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (82)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{elec}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_j} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (83)$$

$$(84)$$

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,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\text{nonbonds}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (85)$$

となる.

3 計算ノート：微分・力・ヴィリアルの導出

3.1 力の計算の基本的な手順

粒子 α に加わる力は、ポテンシャルを座標ベクトル \mathbf{r}_α に関して微分すれば良い。すなわち

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU}{d\mathbf{r}_\alpha} \quad (86)$$

と計算できる。代表的なポテンシャル関数として (1) 調和振動子, (2) ガウス関数, (3) フーリエ級数 (cos 関数, sin 関数), (4) レナード・ジョーンズポテンシャル, (5) モースポテンシャル, (6) 静電相互作用がある。さらに、多くの場合でポテンシャル関数は内部座標を用いて表されることが多い。例えば、2 体相互作用であれば、2 点間の距離 r_{ij} , 3 体相互作用であれば、3 点間の角度 θ_{ijk} , 4 体相互作用であれば 4 点間の二面角 ϕ_{ijkl} の関数で表されることが多い。

微分の連鎖率を用いると、力の計算は (i) ポテンシャルの変数に関する微分, (ii) ポテンシャルの変数の座標ベクトル微分の積で書くことができる。すなわち

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU}{d\lambda} \frac{d\lambda}{d\mathbf{r}_\alpha} \quad (87)$$

となる。第 1 項目はポテンシャル関数形ごとに計算される項である。第 2 項目は内部座標に依存する項で、力の向きに関係してくる。

3.2 2 点間の距離 r_{ij} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α で微分する

3.2.1 ベクトルの定義

質点の位置 \mathbf{r}_i から \mathbf{r}_j に向かうベクトルを

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad (88)$$

と定義する。2 点間の距離は

$$r_{ij} = (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij})^{\frac{1}{2}} \quad (89)$$

と計算される。

3.2.2 座標ベクトル微分の計算

$$\frac{dr_{ij}}{d\mathbf{r}_i} = \left[\frac{d}{d\mathbf{r}_i} \{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \frac{-2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}{\{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}}} = -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (90)$$

$$\frac{dr_{ij}}{d\mathbf{r}_j} = \left[\frac{d}{d\mathbf{r}_j} \{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \frac{2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}{\{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (91)$$

3.3 3点間の角度 θ_{ijk} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α で微分する

3.3.1 ベクトルと角度の定義

3点間の角度 θ_{ijk} を

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (92)$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j \quad (93)$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \quad (94)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} = \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)}{\{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}} \{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}}} \quad (95)$$

と定義する.

3.3.2 座標ベクトル微分の計算

3点間の角度 θ_{ijk} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α で微分すると

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

を得る. 第2式から第3式において, $\arccos(x)$ の微分公式

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

を用いた. 続いて

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

を各粒子 i, j, k について計算していく.

$\alpha = i$ のとき

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

と計算できる.

$\alpha = k$ のときの F^{angle} の導出

$\alpha = i$ と同様の計算により,

$$\frac{d}{d\mathbf{r}_k} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} \right) = \frac{1}{r_{jk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right)$$

と計算される.

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

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

と計算できる.

まとめ 以上をまとめると, 3 点間の角度 θ_{ijk} の粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α 微分は,

$$\frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_i} = -\frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \quad (96)$$

$$\frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_j} = \frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) + \frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (97)$$

$$\frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_k} = -\frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (98)$$

と計算される.

3.4 二面角 ϕ_{ijkl} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α で微分する

3.4.1 ベクトルと二面角の定義

二面角 ϕ_{ijkl} を

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

と定義する.

3.4.2 座標ベクトル微分の計算

cos の微分

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

から, 二面角 ϕ_{ijkl} の位置座標ベクトル微分は

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

と計算できる. よって, $\alpha = i, j, k, l$ に対する二面角 ϕ_{ijkl} の位置座標ベクトル微分は

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

を求めることに帰着する. ここで,

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

と書き下せる.

いくつかの便利な公式 今後の計算の便利のためにベクトルの微分に関する公式を導出する. ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を考える.

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

ベクトルの内積は

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$$

であるので,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\mathbf{a}} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) &= \mathbf{b} \\ \frac{d}{d\mathbf{b}} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) &= \mathbf{a} \end{aligned}$$

と計算できる。また,

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

であるので,

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

を得る。

$\alpha = i$ のとき

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

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

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

であるので,

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

を得る.

$\alpha = j$ のとき

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

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

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

であるので,

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

を得る.

$\alpha = k$ のとき

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

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

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

であるので,

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

を得る.

$\alpha = l$ のとき

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

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

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

であるので,

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

を得る.

まとめ 以上をまとめると, 二面角 ϕ_{ijkl} の粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α 微分は

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_i} = -\frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \mathbf{r}_{jk} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \quad (99)$$

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_j} = -\frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{kl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} + \mathbf{r}_{ki} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \right] \quad (100)$$

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_k} = \frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{ji} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} + \mathbf{r}_{jl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \right] \quad (101)$$

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_l} = \frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \mathbf{r}_{kj} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \quad (102)$$

と計算できる.

3.5 結合長ポテンシャル: 調和振動子型

ポテンシャル

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

力の導出 $\alpha = i, j$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{bond}} = -\frac{dU_{\text{bond}}(r_{ij})}{dr_{\alpha}} = -\frac{dU_{\text{bond}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dr_{\alpha}}$$

となる. 具体的に計算をすると,

$$\frac{dU_{\text{bond}}(r_{ij})}{dr_i} = 2k_r(r_{ij} - r_{\text{eq}})$$

を得る. また 2 点間の距離を座標ベクトル \mathbf{r}_{α} で微分すると, 式 (90), (91) より

$$\begin{aligned}\frac{dr_{ij}}{dr_i} &= -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{dr_{ij}}{dr_j} &= \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}\end{aligned}$$

であるので, 粒子 i, j に加わる力はそれぞれ

$$\mathbf{F}_i^{\text{bond}} = -2k_r(r_{ij} - r_{\text{eq}})\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{bond}} = 2k_r(r_{ij} - r_{\text{eq}})\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

と計算される.

ヴィリアルの導出

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

であるので, ヴィリアルは,

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

3.6 結合長ポテンシャル: ガウス分布型

ポテンシャル

$$U_{\text{gauss}}(r_{ij}) = \epsilon e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2}$$

力の導出 $\alpha = i, j$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU_{\text{gauss}}(r_{ij})}{dr_\alpha} = -\frac{dU_{\text{gauss}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dr_\alpha}$$

となる. 具体的に計算すると

$$\begin{aligned} \frac{dU_{\text{gauss}}(r_{ij})}{dr_{ij}} &= -\frac{1}{2\sigma^2} \cdot 2(r_{ij} - r_0) \cdot \epsilon e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \\ &= -\frac{\epsilon}{\sigma^2} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \end{aligned}$$

を得る. また 2 点間の距離を座標ベクトル \mathbf{r}_α で微分すると, 式 (90), (91) より

$$\begin{aligned} \frac{dr_{ij}}{dr_i} &= -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{dr_{ij}}{dr_j} &= \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned}$$

であるので, 粒子 i, j に加わる力はそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{gauss}} &= -\frac{\epsilon}{\sigma^2} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \mathbf{F}_j^{\text{gauss}} &= \frac{\epsilon}{\sigma^2} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned}$$

と計算される.

ヴィリアルの導出

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{gauss}} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j^{\text{gauss}} &= (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_i^{\text{gauss}} \\ &= \mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{F}_i^{\text{gauss}} \\ &= -\frac{\epsilon}{\sigma^2} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ &= -\frac{\epsilon}{\sigma^2} r_{ij} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \end{aligned}$$

と計算できるので, ヴィリアルは

$$\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{gauss}} \rangle = \left\langle \sum_{\text{bonds}} \frac{\epsilon}{\sigma^2} r_{ij} (r_{ij} - r_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(r_{ij}-r_0)^2} \right\rangle$$

と計算できる.

3.7 結合角ポテンシャル: 調和振動子型

ポテンシャル

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

ここで,

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

である.

力の導出

$\alpha = i, j, k$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{angle}} = -\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\mathbf{r}_{\alpha}} = -\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\theta_{ijk}} \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_{\alpha}}$$

となる. 具体的に計算すると,

$$\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\theta_{ijk}} = 2k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}})$$

となる. また, 3 点間の角度 θ_{ijk} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_{α} で微分すると, 式 (96), (97), (98) より

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \\ \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_j} &= \frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) + \frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \\ \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_k} &= -\frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \end{aligned}$$

であるため, 各粒子 i, j, k にかかる力は

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

と計算できる.

ヴィリアルの導出

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

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.

3.8 角度に対するフィルター関数

ポテンシャル

$$f(K, \Delta\theta) = \begin{cases} 1 & (\text{when } \frac{-\pi}{2K} \leq \Delta\theta \leq \frac{\pi}{2K}) \\ 1 - \cos^2(K\Delta\theta) & (\text{when } \frac{-\pi}{K} < \Delta\theta < \frac{\pi}{2K} \text{ or } \frac{\pi}{2K} < \Delta\theta < \frac{\pi}{K}) \\ 0 & (\text{when } \Delta\theta \leq \frac{-\pi}{K} \text{ or } \Delta\theta \geq \frac{\pi}{K}) \end{cases}$$

ここで, K はフィルター関数の幅を指定するパラメータ, $\Delta\theta = \theta_{ijk} - \theta_0$ は目的の角度 θ_0 からのずれである. 角度については,

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

と定義する.

力の導出 $\alpha = i, j, k$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{df(K, \Delta\theta)}{d\mathbf{r}_\alpha} = \frac{df(K, \Delta\theta)}{d\Delta\theta} \frac{d\Delta\theta}{d\mathbf{r}_\alpha}$$

となる. $\frac{-\pi}{K} < \Delta\theta < \frac{\pi}{2K}$, あるいは $\frac{\pi}{2K} < \Delta\theta < \frac{\pi}{K}$ の場合について, 具体的に計算すると

$$\begin{aligned} \frac{df(K, \Delta\theta)}{d\mathbf{r}_\alpha} &= \frac{d}{d\Delta\theta} [1 - \cos^2(K\Delta\theta)] \\ &= -2K \{-\sin(K\Delta\theta) \cos(K\Delta\theta)\} \\ &= 2K \sin(K\Delta\theta) \cos(K\Delta\theta) \\ &= 2K \sin(2K\Delta\theta) \end{aligned}$$

を得る. 一方,

$$\frac{d\Delta\theta}{d\mathbf{r}_\alpha} = \frac{d(\theta_{ijk} - \theta_0)}{d\mathbf{r}_\alpha} = \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_\alpha}$$

である. 3点間の角度 θ_{ijk} に対する粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α 微分は, 式 (96), (97), (98) より

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \\ \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_j} &= \frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) + \frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \\ \frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_k} &= -\frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \end{aligned}$$

であるため、各粒子 i, j, k にかかる力は

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_i^{\text{filter}} &= \frac{2K \sin(2K\Delta\theta)}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \\ \boldsymbol{F}_k^{\text{filter}} &= \frac{2K \sin(2K\Delta\theta)}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\boldsymbol{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \\ \boldsymbol{F}_j^{\text{filter}} &= -\boldsymbol{F}_i^{\text{filter}} - \boldsymbol{F}_k^{\text{filter}}\end{aligned}$$

と計算できる。

3.9 二面角ポテンシャル: フーリエ級数型

ポテンシャル

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

ここで,

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

である.

力の導出 $\alpha = i, j, k, l$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU_{\text{gauss}}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_\alpha} = -\frac{dU_{\text{gauss}}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_\alpha}$$

となる. 具体的に計算すると

$$\begin{aligned} \frac{dU_{\text{gauss}}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} &= \frac{d}{d\phi_{ijkl}} \left[\frac{V}{2} \{1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \gamma)\} \right] \\ &= -\frac{nV}{2} \sin(n\phi_{ijkl} - \gamma) \end{aligned}$$

と計算される. さらに, 二面角 ϕ_{ijkl} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α で微分すると, 式 (99), (100), (101), (102) より

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \mathbf{r}_{jk} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \\ \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_j} &= -\frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{kl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} + \mathbf{r}_{ki} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \right] \\ \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_k} &= \frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{ji} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} + \mathbf{r}_{jl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \right] \\ \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_l} &= \frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \mathbf{r}_{kj} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \end{aligned}$$

と計算される. ここで

$$\begin{aligned} f_0 &\equiv \frac{nV}{2} \frac{\sin(n\phi - \gamma)}{\sin \phi} \\ \mathbf{f}_{kj} &\equiv \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \\ \mathbf{f}_{jk} &\equiv \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \end{aligned}$$

を定義する。各粒子 i, j, k, l にかかる力はそれぞれ

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

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

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

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

と計算される。

ヴィリアルの導出

\mathbf{f}_{kj} の展開

\mathbf{f}_{kj} を以下のように展開する。

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

最後の変形において、ベクトル三重積の公式 $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$ を用いた。続いて、最後

の変形によって現れた 2 つの 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.

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

\mathbf{n}_k と \mathbf{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,

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

を得る. したがって,

$$\mathbf{f}_{kj} = \frac{(\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji})}{n_j^3 n_k} \{(\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk})\mathbf{r}_{ji} - (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{ji})\mathbf{r}_{jk}\}$$

と書き下すことができる.

\mathbf{f}_{jk} の展開

\mathbf{f}_{jk} を以下のように展開する.

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

最後の変形において, ベクトル三重積の公式 $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$ を用いた. 続いて, 最後の変形によって現れた 2 つの \mathbf{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.

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

\mathbf{n}_j と \mathbf{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,

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

を得る. したがって,

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

と書き下すことができる.

$f_1 = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj})$ の展開

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

と計算できる. ここで, 第 2 式から第 3 式の展開で $\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{jk} = 0$ 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

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

と書くことができる.

$f_2 = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk})$ の展開

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

と計算できる. ここで, 第 2 式から第 3 式の展開で, $\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{r}_{kl} = 0$ 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

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

と書くことができる.

$f_3 = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj})$ の展開

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

と計算できる. ここで, 第 2 式から第 3 式の展開で, $\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{ji} = 0$ 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

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

と書くことができる.

$f_4 = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk})$ の展開

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

と計算できる。ここで、第 2 式から第 3 式の展開で、 $\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kj} = 0$ であることを使用した。したがって、 \mathbf{f}_4 は定数 C_4 を用いて

$$\mathbf{f}_4 \equiv C_4(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kl})$$

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、

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

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。

3.10 二面角ポテンシャル: ガウス分布型

ポテンシャル

$$U_{\text{gauss}}(\phi_{ijkl}) = \epsilon e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\phi_{ijkl}-\phi_0)^2}$$

ただし,

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

と定義する.

力の導出 $\alpha = i, j, k, l$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU_{\text{gauss}}(\mathbf{r}_{ij})}{d\mathbf{r}_\alpha} = -\frac{dU_{\text{gauss}}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_\alpha}$$

となる. 具体的に計算すると

$$\begin{aligned} \frac{dU_{\text{gauss}}(\phi_{ijkl})}{d\phi_{ijkl}} &= -\frac{1}{2\sigma^2} \cdot 2(\phi_{ijkl} - \phi_0) \cdot \epsilon e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\phi_{ijkl}-\phi_0)^2} \\ &= -\frac{\epsilon}{\sigma^2} (\phi_{ijkl} - \phi_0) \cdot e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\phi_{ijkl}-\phi_0)^2} \end{aligned}$$

を得る. また, 二面角 ϕ_{ijkl} を粒子の位置ベクトル \mathbf{r}_α で微分すると, 式 (99), (100), (101), (102) より

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \mathbf{r}_{jk} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \\ \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_j} &= -\frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{kl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} + \mathbf{r}_{ki} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \right] \\ \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_k} &= \frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{ji} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} + \mathbf{r}_{jl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \right] \\ \frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_l} &= \frac{1}{\sin \phi_{ijkl}} \mathbf{r}_{kj} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \end{aligned}$$

と計算される. ここで, フーリエ級数型の二面角ポテンシャルと同じように

$$\begin{aligned} f_0 &\equiv \frac{\epsilon(\phi_{ijkl} - \phi_0)}{\sigma^2 \sin \phi_{ijkl}} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(\phi_{ijkl}-\phi_0)^2} \\ \mathbf{f}_{kj} &\equiv \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \\ \mathbf{f}_{jk} &\equiv \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \end{aligned}$$

と定義すると、各粒子 i, j, k, l にかかる力は

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj}) \\ \mathbf{F}_j &= f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{ki} \times \mathbf{f}_{kj}) = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj}) \\ \mathbf{F}_k &= f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{lj} \times \mathbf{f}_{jk}) = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \\ \mathbf{F}_l &= f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \end{aligned}$$

となる。係数 f_0 を除いてフーリエ級数型の二面角ポテンシャルと同じ表式になっていることが分かる。

ヴィリアルを表す力の表式が、係数 f_0 を除いてフーリエ級数型の二面角ポテンシャルと同じであるので、フーリエ級数型の二面角ポテンシャルの時と同様の計算によって

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

と計算される。最後の式変形で、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。このように、二面角に由来するヴィリアルはガウス型のポテンシャルを用いた時も、ゼロとなることが分かった。

3.11 ファンデル・ワールスポテンシャル: 12-6 型

ポテンシャル

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

力の導出

$\alpha = i, j$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{LJ}} = -\frac{dU_{\text{LJ}}(r_{ij})}{dr_{\alpha}} = -\frac{dU_{\text{LJ}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dr_{\alpha}}$$

となる. 具体的に計算すると,

$$\begin{aligned} \frac{dU_{\text{LJ}}(r_{ij})}{dr_i} &= 4\epsilon_{ij} \left(-12 \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{13}} + 6 \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^7} \right) \\ &= \frac{-24\epsilon_{ij}}{r_{ij}} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \end{aligned}$$

を得る. また 2 点間の距離を座標ベクトル \mathbf{r}_{α} で微分すると, 式 (90), (91) より

$$\begin{aligned} \frac{dr_{ij}}{dr_i} &= -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{dr_{ij}}{dr_j} &= \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned}$$

であるので, 粒子 i, j に加わる力はそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{LJ}} &= -24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \\ \mathbf{F}_j^{\text{LJ}} &= 24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \end{aligned}$$

ヴィリアル法の導出

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

したがって、ヴィリアルは

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

と計算することができる.

3.12 モースポテンシャル

ポテンシャル

$$U_{\text{morse}}(r_{ij}) = \epsilon \left\{ 1 - e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\}^2$$

力の導出 $\alpha = i, j$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_\alpha = - \frac{dU_{\text{morse}}(r_{ij})}{dr_\alpha} = - \frac{dU_{\text{morse}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dr_\alpha}$$

となる. 具体的に計算すると

$$\frac{dU_{\text{morse}}(r_{ij})}{dr_{ij}} = 2\epsilon \left\{ 1 - e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \cdot \alpha e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)}$$

を得る. また 2 点間の距離を座標ベクトル r_α で微分すると, 式 (90), (91) より

$$\begin{aligned} \frac{dr_{ij}}{dr_i} &= - \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{dr_{ij}}{dr_j} &= \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned}$$

と計算されるので, 粒子 i, j に加わる力はそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= 2\epsilon\alpha \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \mathbf{F}_j &= -2\epsilon\alpha \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned}$$

と計算できる.

ヴィリアルの導出

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{LJ}} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j^{\text{LJ}} &= \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{LJ}} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_i^{\text{LJ}} \\ &= \mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{F}_i^{\text{LJ}} \\ &= \mathbf{r}_{ji} \cdot \left[2\epsilon\alpha \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right] \\ &= -2\epsilon\alpha r_{ij} \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \end{aligned}$$

したがって, ヴィリアルは

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{morse}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\text{nonbonds}} -2\epsilon\alpha r_{ij} \left\{ e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} - e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} \right\} \right\rangle$$

と計算することができる.

3.13 静電ポテンシャル

ポテンシャル

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

力の導出 $\alpha = i, j$ について, ポテンシャルを座標ベクトルで微分する. 連鎖律を使うと

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{elec}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_{\alpha}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dr_{\alpha}}$$

となる. 具体的に計算をすると,

$$\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_i} = -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2}$$

を得る. また 2 点間の距離を座標ベクトル r_{α} で微分すると, 式 (90), (91) より

$$\begin{aligned}\frac{dr_{ij}}{dr_i} &= -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \frac{dr_{ij}}{dr_j} &= \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}\end{aligned}$$

であるので, 粒子 i, j に加わる力はそれぞれ

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_i^{\text{elec}} &= -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \\ \mathbf{F}_j^{\text{elec}} &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}\end{aligned}$$

と計算される.

ヴィリアルの導出

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

したがって, ヴィリアルは

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

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, James 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.