

原子間・分子間相互作用

山内 仁喬

2021 年 6 月 27 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。

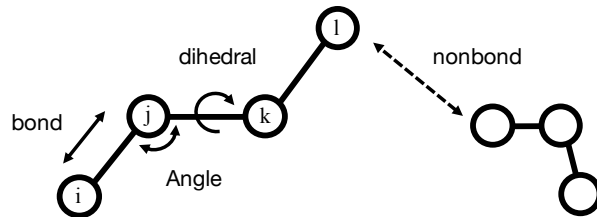


図 1: 生体分子の相互作用の模式図。

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を用いる.

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

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.

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

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

ただし,

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

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

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

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。

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

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,

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (11)$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j \quad (12)$$

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

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。

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

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

$$\mathbf{F}_j^{\text{angle}} = -\frac{dU_{\text{angle}}(\theta_{ijk})}{d\mathbf{r}_j} = -\mathbf{F}_i^{\text{angle}} - \mathbf{F}_k^{\text{angle}} \quad (16)$$

■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,

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

であることからヴィリアルの値はゼロとなる。

2.3 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.

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

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

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (18)$$

$$\mathbf{r}_{kj} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k \quad (19)$$

$$\mathbf{r}_{lk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l \quad (20)$$

$$\mathbf{n}_j = \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jk} \quad (21)$$

$$\mathbf{n}_k = \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kl} \quad (22)$$

$$\phi_{ijkl} = -\text{sign} \left[\arccos \left(\frac{\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{n}_k}{n_j n_k} \right), \mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{n}_j \times \mathbf{n}_k \right] \quad (23)$$

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.

$$\mathbf{F}_i^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_i} = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (24)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_j} = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (25)$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_k} = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj} - \mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk} - \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (26)$$

$$\mathbf{F}_l^{\text{dihedral}} = -\frac{dU_{\text{dihedral}}(\phi_{ijkl})}{d\mathbf{r}_l} = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (27)$$

ただし,

$$f_0 = \frac{nV}{2} \frac{\sin(n\phi - \gamma)}{\sin \phi} \quad (28)$$

$$\mathbf{f}_{kj} = \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \quad (29)$$

$$\mathbf{f}_{jk} = \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \quad (30)$$

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

$$\mathbf{f}_1 = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (31)$$

$$\mathbf{f}_2 = f_0(\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (32)$$

$$\mathbf{f}_3 = f_0(\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{f}_{kj}) \quad (33)$$

$$\mathbf{f}_4 = f_0(\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{f}_{jk}) \quad (34)$$

のように定義すると、二面角による力は

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{f}_1 \quad (35)$$

$$\mathbf{F}_j = \mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_3 \quad (36)$$

$$\mathbf{F}_k = \mathbf{f}_3 - \mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_4 \quad (37)$$

$$\mathbf{F}_l = \mathbf{f}_4 \quad (38)$$

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

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C} \quad (39)$$

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

$$\mathbf{f}_{kj} = \frac{1}{n_j^3 n_k} \{ \mathbf{n}_j \times (\mathbf{n}_k \times \mathbf{n}_j) \} \quad (40)$$

$$\mathbf{f}_{jk} = \frac{1}{n_j n_k^3} \{ \mathbf{n}_k \times (\mathbf{n}_j \times \mathbf{n}_k) \} \quad (41)$$

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 (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、

$$\mathbf{n}_j \times (\mathbf{n}_k \times \mathbf{n}_j) = -(\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji}) \{ (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk}) \mathbf{r}_{ji} - (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{ji}) \mathbf{r}_{jk} \} \quad (42)$$

$$\mathbf{n}_k \times (\mathbf{n}_j \times \mathbf{n}_k) = -(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r}_{kl}) \{ (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl}) \mathbf{r}_{kj} - (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl}) \mathbf{r}_{kl} \} \quad (43)$$

が得られ、

$$\mathbf{f}_1 = \frac{f_0}{n_j^3 n_k} (\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk}) (\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{ji}) \quad (44)$$

$$\mathbf{f}_2 = \frac{-f_0}{n_j n_k^3} (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{lk} \times \mathbf{r}_{kj}) \quad (45)$$

$$\mathbf{f}_3 = \frac{-f_0}{n_j^3 n_k} (\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{ji}) (\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jk}) \quad (46)$$

$$\mathbf{f}_4 = \frac{f_0}{n_j n_k^3} (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{kj} \cdot \mathbf{r}_{kl}) (\mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kl}) \quad (47)$$

と計算される。これらを用いると、

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{F}_k^{\text{dihedral}} + \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{F}_l^{\text{dihedral}} = 0 \quad (48)$$

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を用いて以下で与えられる。

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

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

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (50)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (51)$$

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上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。

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

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

■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、

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

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

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

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

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.

$$\mathbf{F}_i^{\text{elec}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_i} = -\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (57)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{elec}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_j} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (58)$$

$$(59)$$

■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,

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

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

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU}{d\mathbf{r}_\alpha} \quad (61)$$

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, 多くのポテンシャル関数は 2 体相互作用, 3 体相互作用, 4 体相互作用に分類される。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

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{dU}{d\lambda} \frac{d\lambda}{d\mathbf{r}_\alpha} \quad (62)$$

となる。第 1 項目はポテンシャル関数形ごとに計算でき, 第 2 項目は相互作用の種類ごとに計算できる項である。

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

2 点間の距離を

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad (63)$$

と定義する。

3.2.2 座標ベクトル微分の計算

$$\frac{d\mathbf{r}_{ij}}{d\mathbf{r}_i} = \left[\frac{d}{d\mathbf{r}_i} \{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \frac{-2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}{\{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}}} = -\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (64)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_{ij}}{d\mathbf{r}_j} = \left[\frac{d}{d\mathbf{r}_j} \{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \frac{2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}{\{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}}} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (65)$$

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

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (66)$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j \quad (67)$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \quad (68)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} = \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)}{\{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}} \{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}}} \quad (69)$$

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 F^{angle} の導出

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

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,

$$\frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_i} = -\frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \quad (70)$$

$$\frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_j} = \frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) + \frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (71)$$

$$\frac{d\theta_{ijk}}{d\mathbf{r}_k} = -\frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (72)$$

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

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$$

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

$$\mathbf{r}_{lk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$$

$$\mathbf{n}_j = \mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jk}$$

$$\mathbf{n}_k = \mathbf{r}_{kj} \times \mathbf{r}_{kl}$$

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

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

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_i} = -\frac{1}{\sin \theta_{ijkl}} \mathbf{r}_{jk} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \quad (73)$$

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_j} = -\frac{1}{\sin \theta_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{kl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} + \mathbf{r}_{ki} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} \right] \quad (74)$$

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_k} = \frac{1}{\sin \theta_{ijkl}} \left[\mathbf{r}_{ji} \times \left\{ \frac{1}{n_j} \left(\frac{\mathbf{n}_k}{n_k} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_j}{n_j} \right) \right\} + \mathbf{r}_{jl} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \right] \quad (75)$$

$$\frac{d\phi_{ijkl}}{d\mathbf{r}_l} = \frac{1}{\sin \theta_{ijkl}} \mathbf{r}_{kj} \times \left\{ \frac{1}{n_k} \left(\frac{\mathbf{n}_j}{n_j} - \cos \phi \frac{\mathbf{n}_k}{n_k} \right) \right\} \quad (76)$$

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

$$U_{\text{bond}}(r_{ij}) = k_r(r_{ij} - r_{\text{eq}})^2 \quad (77)$$

■力の導出

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

■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,

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = - \left\langle \sum_{\text{bonds}} 2k_r(r_{ij} - r_{\text{eq}}) r_{ij} \right\rangle \quad (78)$$

3.6 結合角ポテンシャル: 調和振動子型

■ポテンシャル

$$U_{\text{angle}}(\theta_{ijk}) = k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (79)$$

ここで,

$$\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (80)$$

$$\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j \quad (81)$$

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}}\right) \quad (82)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ji}r_{jk}} = \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)}{\{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}} \{(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)\}^{\frac{1}{2}}} \quad (83)$$

である.

■力の導出

$\alpha = i, j, k$ に対する結合角による力は

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

と計算できる. ここで, 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 (70), (71), (72) より

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

と計算されるため, 各粒子 i, j, k にかかる力は

$$\mathbf{F}_i^{\text{angle}} = 2k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}}) \frac{1}{r_{ji} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} \right) \quad (84)$$

$$\mathbf{F}_k^{\text{angle}} = 2k_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{\text{eq}}) \frac{1}{r_{jk} \sin \theta_{ijk}} \left(\frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ji}} - \cos \theta_{ijk} \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}} \right) \quad (85)$$

$$\mathbf{F}_j^{\text{angle}} = -\mathbf{F}_i^{\text{angle}} - \mathbf{F}_k^{\text{angle}} \quad (86)$$

と求められる.

■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.

3.7 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

$\alpha = i, j, k, l$ に対する二面角による力は,

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

と計算される. ここで, 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 (73), (74), (75), (76) より

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

と計算されるので, 各粒子 i, j, k, l にかかる力は

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

$\mathbf{F}_j^{\text{dihedral}}$

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

$\mathbf{F}_k^{\text{dihedral}}$

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

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

と求められる。

■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 \mathbf{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、 f_4 は定数 C_4 を用いて

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

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。

3.8 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

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

■ヴィリアルの導出

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

したがって、ヴィリアルは

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{LJ}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\text{nonbonds}} 24\epsilon_{ij} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \right\rangle \quad (87)$$

と計算することができる。

3.9 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

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

$$\mathbf{F}_j^{\text{elec}} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{d\mathbf{r}_j} = -\frac{dU_{\text{elec}}(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{d\mathbf{r}_j}{dr_{ij}} \quad (88)$$

$$\begin{aligned}&= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2} \left[\frac{d}{d\mathbf{r}_j} \{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2\}^{\frac{1}{2}} \right] \\ &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}\end{aligned} \quad (89)$$

■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

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{elec}} \right\rangle = \left\langle \sum_{\text{nonbonds}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle \quad (90)$$

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.