静電相互作用の計算方法: Ewald の方法

山内 仁喬

2021 年 10 月 31 日

静電相互エネルギーは $1/r$ に比例し減衰が遅い相互作用であるので, その効果は長距離に及ぶ. そのため, LJ 相互作用のときのようにカットオフ半径を導入すると誤差が大きくなってしまう. Ewald の方法 [1, 2] では相互作用の項を実空間と逆空間に分割する. 遠方からの寄与を逆空間上で計算することで, 長距離に起因する相互作用を切断することなく取り入れることができる. このようにして, 精度よく静電相互作用を計算できる. しかし, Ewald の方法では計算量は依然として $\mathcal{O}(N^2)$ であり, 計算コストがかかる. Particle Mesh Ewald 法 [3, 4] では, 逆空間上の電荷を格子点上に内挿し, 高速フーリエ変換を使用することで, 逆空間における静電相互作用の計算量を $\mathcal{O}(N \log N)$ に減少させる.

1 Ewald の方法

ここでは, N 個の粒子から構成される系を考える. 各粒子 i は座標 $\boldsymbol{r}_i$ 上に部分電荷 q_i を持っているとする. 3 つの基本並進ベクトル $\boldsymbol{a}_1 = (a_{1x}, a_{1y}, a_{1z})^t$, $\boldsymbol{a}_2 = (a_{2x}, a_{2y}, a_{2z})^t$, $\boldsymbol{a}_3 = (a_{3x}, a_{3y}, a_{3z})^t$ で張られる平方六面体を基本セルとして, これに応じた周期境界条件を用いることを考える. このとき, 基本セル中の粒子 j のイメージセルにおける位置ベクトル $\boldsymbol{r}'_j$ は $\boldsymbol{L} = (\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_3)$ と, ある整数の組のベクトル $\boldsymbol{n} = (n_1, n_2, n_3)^{\mathrm{t}}$ を用いて

$$\boldsymbol{r}'_j = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{L}\boldsymbol{n} = \boldsymbol{r}_j - (n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_1 + n_3\boldsymbol{a}_3) \tag{1}$$

とかけるので, 全静電相互作用のエネルギーは

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{elec}}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\psi(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}'_j|) && (2)\\ &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\psi(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|) && (3)\\ \psi(r) &= \frac{1}{r} && (4) \end{aligned}$$

となる. ここで ϵ_0 は真空中の誘電率, $\sum'$ は $\boldsymbol{n} = 0$ の時に和から $i = j$ の場合を除くことを意味する. 以降, 便利のため全原子の座標をまとめて $\boldsymbol{r}^N$ と書く.

$\psi(r)$ は減衰の遅い関数であるので, $\psi(r)$ と同程度に減衰の遅い関数 $\psi_0(r)$ を導入することで, 式 (3) を次の

ように書き換える.

$$U_{\mathrm{elec}}(\boldsymbol{r}^N) = U_{\mathrm{elec}}^{(1)} + U_{\mathrm{elec}}^{(2)} + U_{\mathrm{elec}}^{(3)} \tag{5}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\left\{\psi(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|) - \psi_0(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)\right\} \tag{6}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\psi_0(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|) \tag{7}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(3)} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0}\psi_0(0) \tag{8}$$

ここで, $U_{\mathrm{elec}}^{(1)}$ は十分早く 0 に収束する関数の和となっている. よってポテンシャルカット r_{c} まで考慮すれば満足できる精度の計算が可能である. $U_{\mathrm{elec}}^{(1)}$ に $\psi_0(r)$ を導入した差分が $U_{\mathrm{elec}}^{(2)}$, $U_{\mathrm{elec}}^{(3)}$ の項として現れている. $U_{\mathrm{elec}}^{(2)}$ においては, $\boldsymbol{n} = 0$, $i = j$ の場合を考慮する. その差分が $U_{\mathrm{elec}}^{(3)}$ となっている. $U_{\mathrm{elec}}^{(2)}$ は周期的に並んでいる, 同じ構造を持つ粒子系についての和である. そこで, 実空間で収束の遅い関数を逆空間で計算しようという発想のもとで $U_{\mathrm{elec}}^{(2)}$ をフーリエ級数展開すると,

$$U_{\mathrm{elec}}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\int d\boldsymbol{k}\ \hat{\psi}_0(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n})} \tag{9}$$

となる. ただし, $\hat{\psi}_0(\boldsymbol{k})$ は $\psi_0(\boldsymbol{r})$ のフーリエ変換

$$\hat{\psi}_0(\boldsymbol{k}) = \int d\boldsymbol{r}\psi_0(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{10}$$

である. ここでポアンカレの和の公式

$$\sum_{\boldsymbol{n}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}} = \frac{(2\pi)^3}{\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}\sum_{\boldsymbol{m}}\delta(\boldsymbol{k} - 2\pi\boldsymbol{m}) \tag{11}$$

を用いると,

$$U_{\mathrm{elec}}^{(2)} = \frac{1}{2V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\boldsymbol{m}}\int d\boldsymbol{k}\hat{\psi}_0(\boldsymbol{k})\delta(\boldsymbol{k} - 2\pi\boldsymbol{m})e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \tag{12}$$

$$= \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{m}}\hat{\psi}_0(2\pi\boldsymbol{m})\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \tag{13}$$

を得る. ただし $\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3 = V$ と置き直した. 逆格子ベクトル $\boldsymbol{m}$ は, ある整数の組 (m_1, m_2, m_3) を用いて

$$\boldsymbol{m} = m_1\boldsymbol{a}_1^* + m_2\boldsymbol{a}_2^* + m_3\boldsymbol{a}_3^* \tag{14}$$

$$\boldsymbol{a}_1^* = \frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3},\quad \boldsymbol{a}_2^* = \frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3},\quad \boldsymbol{a}_3^* = \frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3} \tag{15}$$

で与えられる. ここで, $\boldsymbol{a}_\alpha\cdot\boldsymbol{a}_\beta^* = \delta_{\alpha\beta}$ の関係がある.

以上をまとめると,

$$V_N(\boldsymbol{r}^N) = U_{\mathrm{elec}}^{(1)} + U_{\mathrm{elec}}^{(2)} + U_{\mathrm{elec}}^{(3)} \tag{16}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\left\{\psi(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|) - \psi_0(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)\right\} \tag{17}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(2)} = \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{m}}\hat{\psi}_0(2\pi\boldsymbol{m})\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \tag{18}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(3)} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0}\psi_0(0) \tag{19}$$

となる.

1.1 $\psi_0(r)$ の導出

続いて, $\psi_0(r)$ の具体的な形を求める. Ewald の方法では, 差し引くポテンシャルエネルギーとして, ガウス関数型の電荷分布

$$\rho_0(r) = q'\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha^2 r^2} \tag{20}$$

が作り出す電位 ϕ_0 の中に電荷 q が置かれた時のポテンシャルエネルギーを使用する. そこでポアソン方程式

$$\nabla^2\phi_0 = -\frac{\rho_0}{\epsilon_0} \tag{21}$$

を用いて, 電位 ϕ_0 を計算する. $\rho_0(r)$ が動径方向のみに依存することから, 極座標表示の動径方向のみを考えると, ポアソン方程式は

$$\frac{\partial^2(r\phi_0)}{\partial r^2} = -\frac{q'}{\epsilon_0}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} r e^{-\alpha^2 r^2} \tag{22}$$

となる. この式を 1 回積分し, 適当な定数 a と積分定数 C_1 を導入すると,

$$\frac{\partial(r\phi_0)}{\partial r} = -\frac{q'}{\epsilon_0}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int_a^r r e^{-\alpha^2 r^2} dr + C_1 \tag{23}$$

となる. ガウス分布した電荷の作る電位についての境界条件

$$\left.\frac{\partial(r\phi_0)}{\partial r}\right|_{r=\infty} = \phi_0(\infty) + r\left.\frac{\partial\phi_0}{\partial r}\right|_{r=\infty} = 0 \tag{24}$$

であることから, $r \to \infty$ とした時に,

$$C_1 = -\frac{q'}{\epsilon_0}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int_\infty^a r e^{-\alpha^2 r^2} dr \tag{25}$$

を得る. したがって

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(r\phi_0)}{\partial r} &= -\frac{q'}{\epsilon_0}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int_\infty^r r e^{-\alpha^2 r^2} dr \\
&= -\frac{q'}{\epsilon_0}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\left[-\frac{1}{2\alpha^2}e^{-\alpha^2 r^2}\right]_\infty^r \\
&= \frac{q'}{\epsilon_0}\frac{\alpha}{2\pi^{\frac{3}{2}}}e^{-\alpha^2 r^2}
\end{aligned} \tag{26}$$

と計算される．さらにもう 1 度この式を積分する．適当な定数 b と積分定数 C_2 を用いると，

$$r\phi_0 = \frac{q'}{\epsilon_0}\frac{\alpha}{2\pi^{\frac{3}{2}}}\int_b^r e^{-\alpha^2 r^2} dr + C_2 \tag{27}$$

となる．境界条件

$$r\phi_0(r)|_{r=0} = 0 \tag{28}$$

より，積分定数 C_2 は

$$C_2 = -\frac{q'}{\epsilon_0}\frac{\alpha}{2\pi^{\frac{3}{2}}}\int_b^0 e^{-\alpha^2 r^2} \tag{29}$$

であるので，

$$\begin{aligned} r\phi_0(r) &= \frac{q'}{\epsilon_0}\frac{\alpha}{2\pi^{\frac{3}{2}}}\left\{\int_b^r e^{-\alpha^2 r^2} dr + \int_0^b e^{-\alpha^2 r^2} dr\right\} \\ &= \frac{q'}{\epsilon_0}\frac{\alpha}{2\pi^{\frac{3}{2}}}\int_0^r e^{-\alpha^2 r^2} dr \end{aligned} \tag{30}$$

と計算される．さらに，積分変数に関して $\alpha r = r^{'}$ と変数変換を行うと，

$$\begin{aligned} r\phi_0(r) &= \frac{q'}{4\pi\epsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha r} e^{-r'^2}\ dr' \\ &= \frac{q'}{4\pi\epsilon_0}\mathrm{erf}(\alpha r) \end{aligned} \tag{31}$$

となる．ここで，関数 $\mathrm{erf}(\alpha r)$ は誤差関数と呼ばれ，

$$\mathrm{efr}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2} dt \tag{32}$$

で定義される．以上より電位は

$$\phi_0(r) = \frac{q'}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathrm{erf}(\alpha \mathrm{r})}{r} \tag{33}$$

と求まる．ゆえに差し引くポテンシャルエネルギー $\psi_0(r)$ は

$$\psi_0(r) = \frac{\mathrm{erf}(\alpha r)}{r} \tag{34}$$

で与えられる．

1.2 $U^{(1)}_{\mathrm{elec}}$ の具体的な形と $\boldsymbol{F}^{(1)}_i$ の導出

■$U^{(1)}_{\mathrm{elec}}$ の具体的な形

式 (34) を用いると，$U^{(1)}_{\mathrm{elec}}$ は

$$\begin{aligned} U^{(1)}_{\mathrm{elec}} &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\{\psi(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|) - \psi_0(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)\} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\left\{\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|} - \frac{\mathrm{erf}(\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}\right\} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathrm{erfc}(\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|} \end{aligned} \tag{35}$$

とかける．ここで, 補誤差関数

$$\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf(x)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-t^2}\ dt \tag{36}$$

を導入した．

■$\boldsymbol{F}_i^{(1)}$ の導出

ポテンシャルの位置微分から力 $\boldsymbol{F}_i^{(1)}$ が求まる．$\sum_i \sum_j'$ の和について, i に関する微分が 2 回出てくることに注意して計算すると,

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_i^{(1)} &= -\frac{dU_{\mathrm{elec}}^{(1)}}{d\boldsymbol{r}_i} \\ &= -\sum_{\boldsymbol{n}} {\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\mathrm{erfc}(\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|) \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i} \left\{ \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} \right\} \right. \\ &\qquad \left. + \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i} \mathrm{erfc}(\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|) \right]\end{aligned} \tag{37}$$

となる．式 (37) の右辺第 1 項目の微分は

$$\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i} \left\{ \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} \right\} = \left\{ (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln})^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} = -\frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln})}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|^3} \tag{38}$$

と計算される．また, 式 (37) の右辺第 2 項目の微分は,

$$\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i} \mathrm{erfc}(\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|) = \frac{d}{d\boldsymbol{r}_i} \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} e^{-t^2} dt \right\} \tag{39}$$

である．$x = \alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|$ と変数変換をすると

$$\frac{dx}{d\boldsymbol{r}_i} = \frac{\alpha\,(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln})}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|}$$

であるので,

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\boldsymbol{r}_i} \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} e^{-t^2} dt \right\} &= -\frac{d}{dx} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x} e^{-t^2} dt \right\} \frac{dx}{d\boldsymbol{r}_i} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \frac{\alpha\,(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln})}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} \\ &= \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|^2} \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|}\end{aligned}$$

と計算される．以上をまとめると, 力 $\boldsymbol{F}_i^{(1)}$ は

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_i^{(1)} &= \sum_{\boldsymbol{n}} {\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \\ &\quad \times \left[\frac{\mathrm{erfc}\{\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|\}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp\{-\alpha^2|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|^2\}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|} \right] \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{Ln}|}\end{aligned} \tag{40}$$

から求められる．

1.3　$U^{(2)}_{\mathrm{elec}}$ の具体的な形と $\boldsymbol{F}^{(2)}_i$ の導出

■$U^{(2)}_{\mathrm{elec}}$ の具体的な形

式 (18) 中の $\hat{\psi}_0(2\pi\boldsymbol{m})$ をポアソン方程式から直接求める．微分に対するフーリエ変換の公式

$$\int \nabla^2 \phi_0(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} = -\boldsymbol{G}^2 \hat{\phi}_0(\boldsymbol{G}) \tag{41}$$

にポアソン方程式 (22) を代入すると，

$$\hat{\phi}_0(2\pi\boldsymbol{m}) = \frac{q'}{\epsilon_0(2\pi\boldsymbol{m})^2}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\alpha^2 r^2} e^{-2\pi i \boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}}\ d\boldsymbol{r} \tag{42}$$

となる．この積分は次のように 3 次元のガウス積分を実行することで

$$\begin{aligned}
\hat{\phi}_0(2\pi\boldsymbol{m}) &= \frac{q'}{4\pi^2\epsilon_0\boldsymbol{m}^2}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int \exp\left[-\alpha^2\left\{\boldsymbol{r} - \frac{i\pi\boldsymbol{m}}{\alpha^2}\right\}^2 - \frac{\pi^2\boldsymbol{m}^2}{\alpha^2}\right]\ d\boldsymbol{r} \\
&= \frac{q'}{4\pi^2\epsilon_0\boldsymbol{m}^2}\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\pi^2\boldsymbol{m}^2}{\alpha^2}\right) \int \exp\left[-\alpha^2\left\{\boldsymbol{r} - \frac{i\pi\boldsymbol{m}}{\alpha^2}\right\}^2\right]\ d\boldsymbol{r} \\
&= \frac{q'}{4\pi^2\epsilon_0\boldsymbol{m}^2} \exp\left(-\frac{\pi^2\boldsymbol{m}^2}{\alpha^2}\right)
\end{aligned} \tag{43}$$

と求まる．ゆえに，

$$\hat{\psi}_0(\boldsymbol{r}) = \frac{4\pi\epsilon_0}{q'}\hat{\phi}_0(2\pi\boldsymbol{m}) = \frac{1}{\pi\boldsymbol{m}^2}\exp\left(-\frac{\pi^2\boldsymbol{m}^2}{\alpha^2}\right) \tag{44}$$

である．以上から $U^{(2)}_{\mathrm{elec}}$ は以下の表式で書くことができる．

$$U^{(2)}_{\mathrm{elec}} = \frac{1}{2\pi V}\sum_{\boldsymbol{m}} \frac{\exp(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} e^{2\pi i \boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \tag{45}$$

ここで注意しなければならないのは，$\boldsymbol{m} = 0$ のとき $U^{(2)}_{\mathrm{elec}}$ は $1/|\boldsymbol{m}|^2$ が原因で発散してしまうことである．そのため，$\boldsymbol{m} = 0$ は無視をしなければならない．もし $\sum_i q_i = 0$，つまり系が中性であるならば $\boldsymbol{m} = 0$ の項を消すことができる．Ewald 法を使用する際には，余分な電荷を付け加えるなどをして系を中性化することに気をつけなければならない．

数値計算を行う際には，$U^{(2)}_{\mathrm{elec}}$ を三角関数を用いて書き下した形を使う方が便利である．オイラーの公式を用いて指数関数を

$$e^{2\pi i \boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} = \cos\{2\pi\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\} + i\sin\{2\pi\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\} \tag{46}$$

と展開する． $\sum_{\boldsymbol{m}}$ において $\boldsymbol{m} = -\boldsymbol{m}'$ のような符号の異なる逆格子ベクトルのペアについては $\sin\{2\pi\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\}$ の項が打ち消しあうため，

$$U^{(2)}_{\mathrm{elec}} = \frac{1}{2\pi V}\sum_{\boldsymbol{m}} \frac{\exp(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cos\{2\pi\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\} \tag{47}$$

と表すことができる．更に，三角関数の加法定理を使うと

$$
\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} q_i q_j \cos\left\{2\pi \boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\right\}\\
&=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} q_i q_j \left\{\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j)+\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right\}\\
&=\sum_{i=1}^{N} q_i\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\sum_{j=1}^{N} q_j\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j)+\sum_{i=1}^{N} q_i\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\sum_{j=1}^{N} q_j\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j)\\
&=\left\{\sum_{i=1}^{N} q_i\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\right\}^2+\left\{\sum_{i=1}^{N} q_i\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\right\}^2 \qquad (48)
\end{aligned}
$$

であるので,

$$
\begin{aligned}
U_{\mathrm{elec}}^{(2)} =& \frac{1}{2\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{\exp(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2}\\
&\times\left[\left\{\sum_{i=1}^{N} q_i\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\right\}^2+\left\{\sum_{i=1}^{N} q_i\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\right\}^2\right] \qquad (49)
\end{aligned}
$$

と書き下せる．この形式では, あらかじめ $\sum q_i\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)$ と $\sum q_i\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)$ を計算しておくことができるため, 計算コストを削減することができる．

■$\boldsymbol{F}_i^{(2)}$ の導出

式 (45) を座標で微分する．$\sum_i\sum_j'$ に i に関する微分が 2 回出てくることに注意すると,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^{(2)} =& \frac{dU_{\mathrm{elec}}^{(2)}}{d\boldsymbol{r}_i}\\
=& -\frac{2}{2\pi V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{\exp(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}(2\pi i\boldsymbol{m})e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)}\\
=& \frac{2}{V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{i\boldsymbol{m}}{|\boldsymbol{m}|^2}\exp\left(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2}\right)\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)} \qquad (50)
\end{aligned}
$$

と求められる．更に, オイラーの公式を用いて指数関数を展開すると,

$$
\boldsymbol{F}_i^{(2)} = \frac{2}{V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{i\boldsymbol{m}}{|\boldsymbol{m}|^2}\exp\left(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2}\right)\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\sin\left\{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\right\} \qquad (51)
$$

と変形できる．これは式 (47) を微分した形と同じである．ここで, 三角関数の加法定理

$$
\begin{aligned}
&\sum_{j=1}^{N} q_i q_j\sin\left\{2\pi\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\right\}\\
&\quad = q_i\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\sum_{j=1}^{N} q_j\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j)-q_i\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\sum_{j=1}^{N} q_j\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j) \qquad (52)
\end{aligned}
$$

を用いることで,

$$\boldsymbol{F}_i^{(2)} = \frac{2}{V(4\pi\epsilon_0)} \sum_{\boldsymbol{m}} \frac{i\boldsymbol{m}}{|\boldsymbol{m}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2}\right) \times \left[q_i \sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i) \sum_{j=1}^{N} q_j \cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j) - q_i \cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i) \sum_{j=1}^{N} q_j \sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right] \tag{53}$$

と変形することができる.

1.4 $U_{\mathrm{elec}}^{(3)}$ の具体的な形と $\boldsymbol{F}_i^{(3)}$ の導出

■$U_{\mathrm{elec}}^{(3)}$ の具体的な形

誤差関数のべき級数展開は

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n!(2n+1)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x - \frac{x^3}{3} + \cdots\right) \tag{54}$$

であるので,

$$\psi_0(0) = \left.\frac{\mathrm{erf(x)}}{r}\right|_{r=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left.\frac{\alpha r - \frac{1}{3}(\alpha r)^3 + \cdots}{r}\right|_{r=0} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \tag{55}$$

と計算される. これを式 (19) に代入することで, $U_{\mathrm{elec}}^{(3)}$ の表式

$$U_{\mathrm{elec}}^{(3)} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{N} \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \tag{56}$$

が求まる.

■$\boldsymbol{F}_i^{(3)}$ の導出

$U_{\mathrm{elec}}^{(3)}$ が座標に依存しないことから

$$\boldsymbol{F}_i^{(3)} = 0 \tag{57}$$

となる.

1.5　Ewald 法による静電ポテンシャル項と力の計算のまとめ

以上で導出してきた結果をまとめる.

$$U_{\mathrm{elec}}^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathrm{erfc}(\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}$$

$$\begin{aligned}
U_{\mathrm{elec}}^{(2)} &= \frac{1}{2\pi V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{\exp(\frac{-\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \\
&= \frac{1}{2\pi V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{\exp(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\cos\{2\pi\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\} \\
&= \frac{1}{2\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{\exp(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2}\left[\left\{\sum_{i=1}^{N}q_i\cos(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\right\}^2 + \left\{\sum_{i=1}^{N}q_i\sin(2\pi\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i)\right\}^2\right]
\end{aligned}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(3)} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1}^{N}\frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^{(1)} &= \sum_{\boldsymbol{n}}{\sum_{j=1}^{N}}'\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \\
&\quad\times\left[\frac{\mathrm{erfc}\{\alpha|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|\}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{\exp\{-\alpha^2|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|^2\}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}\right]\frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|}
\end{aligned}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{(2)} = -\frac{2}{V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{i\boldsymbol{m}}{|\boldsymbol{m}|^2}\exp\left(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2}\right)\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{(3)} = 0$$

2 Particle Mesh Ewald(PME) 法

2.1 PME の数学的基礎:離散フーリエ変換

K_1,K_2,K_3 を正の整数とする．$0 \leq k_\alpha < K_\alpha$ について複素数の値を持つ配列 $A(k_1, k_2, k_3)$ を考える．この時, 離散フーリエ変換 $\mathcal{F}$ と逆離散フーリエ変換 $\mathcal{F}^{-1}$ は

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(A)(m_1, m_2, m_3) \quad &= \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} A(k_1, k_2, k_3) \\ &\times \exp\left[2\pi i \left(\frac{m_1 k_1}{K_1} + \frac{m_2 k_2}{K_2} + \frac{m_3 k_3}{K_3}\right)\right] \qquad (58)\\ \mathcal{F}^{-1}(A)(m_1, m_2, m_3) &= \frac{1}{K_1 K_2 K_3} \sum_{l_1=0}^{K_1-1} \sum_{l_2=0}^{K_2-1} \sum_{l_3=0}^{K_3-1} A(l_1, l_2, l_3) \\ &\times \exp\left[-2\pi i \left(\frac{m_1 l_1}{K_1} + \frac{m_2 l_2}{K_2} + \frac{m_3 l_3}{K_3}\right)\right] \qquad (59)\end{aligned}$$

とかかれる．定義より,

$$\mathcal{F}^{-1}\left[\mathcal{F}(A)\right] = \mathcal{F}\left[\mathcal{F}^{-1}(A)\right] = A \qquad (60)$$

が成立する．数値計算の便利のため, 以下の表記を導入する．

$$\hat{\mathcal{F}}^{-1}(A) = K_1 K_2 K_3 \mathcal{F}^{-1}(A)(m_1, m_2, m_3) \qquad (61)$$

フーリエ変換について以下の恒等式が成立する．

$$A * B = \mathcal{F}\left[\mathcal{F}^{-1}(A * B)\right] = K_1 K_2 K_3 \mathcal{F}\left[\mathcal{F}^{-1}(A) \cdot \mathcal{F}^{-1}(B)\right] \qquad (62)$$

ここで, $A * B$ は畳み込みであり,

$$A * B(j_1, j_2, j_3) = \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} A(j_1 - k_1, j_2 - k_2, j_3 - k_3) \cdot B(k_1, k_2, k_3) \qquad (63)$$

と計算される．

2.2 PME の数学的基礎:B-spline 関数

任意の実数 u に対して, 0 次の B-spline 関数を

$$M_1^l(u) = \begin{cases} 1, & u \in (l,\ l+1] \\ 0, & u \notin (l,\ l+1] \end{cases} \qquad (64)$$

と定義する．ここで, l は 0 以上の整数とする．2 よりも大きい自然数 n に対して, $n-1$ 次の B-spline 関数 $M_n^l(u)$ は次の漸化式で定義される．

$$\begin{aligned}M_n^l(u) &= \frac{u-l}{n-1} M_{n-1}^l(u) + \frac{-u+n+l}{n-1} M_{n-1}^{l+1}(u) \qquad (65)\\ &= \frac{u-l}{n-1} M_{n-1}^l(u) + \frac{-u+n+l}{n-1} M_{n-1}^l(u-1) \qquad (66)\end{aligned}$$

B-spline 関数は以下の性質を持つ．

1. $l \leq u \leq l+n$ で $M_n^l(u) > 0$ である．$u < l,\ l+n < u$ では $M_n^l(u) = 0$ となる．
2. $M_n^l(u) = M_n^l(l+n-u)$ である．
3. $\sum_{j=-\infty}^{\infty} M_n^l(u-j) = 1$ である．

また $n > 2$ に対する B-spline 関数の微分は,

$$\frac{d}{du} M_n^l(u) = M_{n-1}^l(u) - M_{n-1}^{l+1}(u) \tag{67}$$

$$= M_{n-1}^l(u) - M_{n-1}^l(u-1) \tag{68}$$

のように, 解析的に求めることができる．この解析微分の式は式 (65) を使えば, 数学的帰納法により示すことができる．

2.3 PME 法

PME 法では $U_{\mathrm{elec}}^{(2)}$ を以下のように書き直す.

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{elec}}^{(2)} &= \frac{1}{2\pi V} \sum_{\boldsymbol{m}} \frac{\exp(-\pi^2|\boldsymbol{m}|^2/\alpha^2)}{|\boldsymbol{m}|^2} \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} e^{2\pi i \boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \\ &= \frac{1}{2\pi V(4\pi\epsilon_0)} \sum_{\boldsymbol{m}} \frac{\exp(-\pi^2|\boldsymbol{m}|^2/\alpha^2)}{|\boldsymbol{m}|^2} S(\boldsymbol{m})S(-\boldsymbol{m}) \end{aligned} \tag{69}$$

ここで,

$$S(\boldsymbol{m}) \equiv S(m_1, m_2, m_3) = \sum_{i=1}^{N} q_i e^{2\pi \boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{70}$$

を定義した．$S(\boldsymbol{m})$ は構造因子と呼ばれ, 電荷密度 $\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N} q_j \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j)$ のフーリエ変換に相当する．さらに, 座標 $\boldsymbol{r}_j$ に位置する点電荷 q_j について, 正の整数 K_1, K_2, K_3 を用いて逆格子空間における座標

$$u_{\alpha j} = K_\alpha \boldsymbol{a}_\alpha^* \cdot \boldsymbol{r}_j \qquad \text{for } \alpha = 1, 2, 3 \tag{71}$$

を定義する．周期境界条件のため $u_{\alpha j}$ の定義域は $0 \leq u_{\alpha j} < K_\alpha$ となる．この逆格子空間上における座標を用いると, 構造因子は

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{m}) &= \sum_{j=1}^{N} q_j e^{2\pi i \boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{r}_j} \\ &= \sum_{j=1}^{N} q_j e^{2\pi i (m_1 \boldsymbol{a}_1^* + m_2 \boldsymbol{a}_2^* + m_3 \boldsymbol{a}_3^*)\cdot\boldsymbol{r}_j} \\ &= \sum_{j=1}^{N} q_j \exp\left(2\pi i \frac{m_1 u_{1j}}{K_1}\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_2 u_{2j}}{K_2}\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_3 u_{3j}}{K_3}\right) \end{aligned} \tag{72}$$

と書き直せる．n が偶数であれば, B-spline 関数 $M_n^0(u)$ を用いて

$$\exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha}{K_\alpha} u_\alpha\right) \approx b_\alpha(m_\alpha) \sum_{k=-\infty}^{\infty} M_n^0(u_\alpha - k) \exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha}{K_\alpha} k\right) \tag{73}$$

$$b_\alpha(m_\alpha) = \exp\left\{2\pi i (n-1) \frac{m_\alpha}{K_\alpha}\right\} \left[\sum_{k=0}^{n-2} M_n^0(k+1) \exp\left(2\pi i \frac{m_\alpha}{K_\alpha} k\right)\right]^{-1} \tag{74}$$

と展開することができる．この展開を用いると構造因子 $S(\boldsymbol{m})$ は

$$\begin{aligned}
S(\boldsymbol{m}) &= \sum_{j=1}^{N} q_j b_1(m_1) b_2(m_2) b_3(m_3) \\
&\quad \times \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \sum_{k_2=-\infty}^{\infty} \sum_{k_3=-\infty}^{\infty} M_n^0(u_{1j}-k_1) M_n^0(u_{2j}-k_2) M_n^0(u_{3j}-k_3) \\
&\quad \times \exp\left(2\pi i \frac{m_1}{K_1} k_1\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_2}{K_2} k_2\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_3}{K_3} k_3\right) \\
&= \sum_{j=1}^{N} q_j b_1(m_1) b_2(m_2) b_3(m_3) \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \sum_{n_1,n_2,n_3} \\
&\quad \times M_n^0(u_{1j}-k_1-n_1K_1) M_n^0(u_{2j}-k_2-n_2K_2) M_n^0(u_{3j}-k_3-n_3K_3) \\
&\quad \times \exp\left(2\pi i \frac{m_1}{K_1} k_1\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_2}{K_2} k_2\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_3}{K_3} k_3\right)
\end{aligned} \tag{75}$$

と変形できる．逆空間に内挿された点電荷を

$$\begin{aligned}
Q(\boldsymbol{k}) \equiv Q(k_1,k_2,k_3) = \sum_{j=1}^{N} q_j \sum_{n_1,n_2,n_3} & M_n^0(u_{1j}-k_1-n_1K_1) \\
& \times M_n^0(u_{2j}-k_2-n_2K_2) M_n^0(u_{3j}-k_3-n_3K_3)
\end{aligned} \tag{76}$$

と定義すると，

$$\begin{aligned}
S(\boldsymbol{m}) &= b_1(m_1) b_2(m_2) b_3(m_3) \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \\
&\quad \times Q(\boldsymbol{k}) \exp\left(2\pi i \frac{m_1}{K_1} k_1\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_2}{K_2} k_2\right) \exp\left(2\pi i \frac{m_3}{K_3} k_3\right) \\
&= b_1(m_1) b_2(m_2) b_3(m_3) \mathcal{F}(Q)(\boldsymbol{m})
\end{aligned} \tag{77}$$

のように離散フーリエ変換 $\mathcal{F}$ を用いて構造因子 $S(\boldsymbol{m})$ を表すことができる．さらに，$b_\alpha(m_\alpha)$ と $b_\alpha(-m_\alpha)$ が複素共役であることを用いて，

$$B(\boldsymbol{m}) \equiv B(m_1,m_2,m_3) = |b_1(m_1)|^2 |b_2(m_2)|^2 |b_3(m_3)|^2 \tag{78}$$

を定義すると，

$$\begin{aligned}
S(\boldsymbol{m}) S(-\boldsymbol{m}) &= B(\boldsymbol{m}) \mathcal{F}(Q)(\boldsymbol{m}) \mathcal{F}(Q)(-\boldsymbol{m}) \\
&= B(\boldsymbol{m}) |\mathcal{F}(Q)(\boldsymbol{m})|^2 \\
&= B(\boldsymbol{m}) |\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(\boldsymbol{m})|^2
\end{aligned}$$

である．第 1 式から第 2 式の変形おいて，$F(Q)(\boldsymbol{m})$ と $F(Q)(-\boldsymbol{m})$ が複素共役であることを使用した．すると，式 (69) は

$$\begin{aligned}
U_{\mathrm{elec}}^{(2)} &= \frac{1}{2\pi V (4\pi\epsilon_0)} \sum_{\boldsymbol{m}} \frac{\exp(-\pi^2 |\boldsymbol{m}|^2/\alpha^2)}{|\boldsymbol{m}|^2} B(\boldsymbol{m}) S(\boldsymbol{m}) S(-\boldsymbol{m}) \\
&= \frac{1}{2\pi V (4\pi\epsilon_0)} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} C(\boldsymbol{m}) B(\boldsymbol{m}) |\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(\boldsymbol{m})|^2
\end{aligned} \tag{79}$$

と計算される．ただし，

$$C(\boldsymbol{m}) = C(m_1, m_2, m_3) = \frac{\exp(-\pi^2|\boldsymbol{m}|^2/\alpha^2)}{|\boldsymbol{m}|^2} \quad \text{for } \boldsymbol{m} \neq 0, \quad C(0,0,0) = 0 \tag{80}$$

を定義した．ただし，$\boldsymbol{m} \equiv m'_1\boldsymbol{a}^*_1 + m'_2\boldsymbol{a}^*_2 + m'_3\boldsymbol{a}^*_3$ であり，m'_i は $0 \leq m_i \leq K_i/2$ の範囲で $m'_i = m_i$，その他の範囲では $m'_i = m_k - K_i$ となる．

続いて力の表式を求める．座標 $\boldsymbol{r}_j$ で微分すると，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}^{(2)}_j &= -\frac{1}{2\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{\boldsymbol{m}} C(\boldsymbol{m})B(\boldsymbol{m}) \\
&\qquad\qquad \times \left\{ \frac{\partial \mathcal{F}(Q)(\boldsymbol{m})}{\partial \boldsymbol{r}_j}\mathcal{F}(Q)(-\boldsymbol{m}) + \mathcal{F}(Q)(\boldsymbol{m})\frac{\partial \mathcal{F}(Q)(-\boldsymbol{m})}{\partial \boldsymbol{r}_j} \right\} \\
&= -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{\boldsymbol{m}} C(\boldsymbol{m})B(\boldsymbol{m}) \left\{ \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} \sum_{\boldsymbol{l}} Q(\boldsymbol{l}) e^{2\pi i \frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{K}}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{l})} \right\} \\
&= -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} \sum_{\boldsymbol{l}} Q(\boldsymbol{l}) \sum_{\boldsymbol{m}} C(\boldsymbol{m})B(\boldsymbol{m}) e^{2\pi i \frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{K}}\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{l})} \\
&= -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} \sum_{\boldsymbol{l}} Q(\boldsymbol{l}) \mathcal{F}(B\cdot C)(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{l}) \\
&= -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{k_1=0}^{K_1-1}\sum_{k_2=0}^{K_2-1}\sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} \left\{\mathcal{F}(B\cdot C) * Q\right\}(k_1,k_2,k_3)
\end{aligned} \tag{81}$$

と変形される．第 3 式から第 4 式で $\boldsymbol{m}$ に関するフーリエ変換の定義式，続く第 4 式から第 5 式において畳み込みの定義を用いた．さらに，フーリエ変換と畳み込みの関係式 (62) を用いると，

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(B\cdot C) * Q &= K_1K_2K_3\mathcal{F}\left[\mathcal{F}^{-1}\mathcal{F}(B\cdot C)\cdot\mathcal{F}^{-1}(Q)\right] \\
&= K_1K_2K_3\mathcal{F}\left[B\cdot C\cdot\mathcal{F}^{-1}(Q)\right] \\
&= \mathcal{F}\left[B\cdot C\cdot\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)\right]
\end{aligned} \tag{82}$$

であるので，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}^{(2)}_j &= -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{k_1=0}^{K_1-1}\sum_{k_2=0}^{K_2-1}\sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j}\mathcal{F}\left[B\cdot C\cdot\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)\right] \\
&= -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)}\sum_{k_1=0}^{K_1-1}\sum_{k_2=0}^{K_2-1}\sum_{k_3=0}^{K_3-1} \left\{\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial u_{\alpha j}}\frac{\partial u_{\alpha j}}{\partial \boldsymbol{r}_j}\right\}\mathcal{F}\left[B\cdot C\cdot\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)\right]
\end{aligned} \tag{83}$$

と計算される．ここで，B-spline 関数の解析的微分の公式 (67) を用いると，

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial u_{\alpha j}}\right|_{\alpha=1} &= \sum_{j=1}^{N}\sum_{n_1,n_2,n_3} q_j \frac{\partial M^0_n(u_{1j}-k_1-n_1K_1)}{\partial u_{1j}} \\
&\qquad\qquad \times M^0_n(u_{2j}-k_2-n_2K_2)M^0_n(u_{3j}-k_3-n_3K_3) \\
&= \sum_{j=1}^{N}\sum_{n_1,n_2,n_3} q_j \left\{M^0_{n-1}(u_{1j}-k_1-n_1K_1) - M^0_{n-1}(u_{1j}-k_1-n_1K_1-1)\right\} \\
&\qquad\qquad \times M^0_n(u_{2j}-k_2-n_2K_2)M^0_n(u_{3j}-k_3-n_3K_3)
\end{aligned} \tag{84}$$

と計算される．また，式 (71) より

$$u_{\alpha j} = K_\alpha \boldsymbol{a}^*_\alpha\cdot\boldsymbol{r}_j = K_\alpha(a^*_{\alpha 1}r_{j1} + a^*_{\alpha 2}r_{j2} + a^*_{\alpha 3}r_{j3}) \tag{85}$$

であるので,

$$\frac{\partial u_{\alpha j}}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \left[\frac{\partial u_{\alpha j}}{\partial r_{j1}},\ \frac{\partial u_{\alpha j}}{\partial r_{j2}},\ \frac{\partial u_{\alpha j}}{\partial r_{j3}}\right]^t = [K_\alpha a^*_{\alpha 1},\ K_\alpha a^*_{\alpha 2},\ K_\alpha a^*_{\alpha 3}]^t = K_\alpha \boldsymbol{a}^*_\alpha \tag{86}$$

と求まる. これより,

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \sum_{j=1}^{N} q_j \Big[& K_1 \boldsymbol{a}^*_1 \sum_{n_1,n_2,n_3} \left\{M^0_{n-1}(u_{1j}-k_1-n_1K_1) - M^0_{n-1}(u_{1j}-k_1-n_1K_1-1)\right\} \\ & \qquad \times M^0_n(u_{2j}-k_2-n_2K_2) M^0_n(u_{3j}-k_3-n_3K_3) \\ & + K_2 \boldsymbol{a}^*_2 \sum_{n_1,n_2,n_3} \left\{M^0_{n-1}(u_{2j}-k_2-n_2K_2) - M^0_{n-1}(u_{2j}-k_2-n_2K_2-1)\right\} \\ & \qquad \times M^0_n(u_{1j}-k_1-n_1K_1) M^0_n(u_{3j}-k_3-n_3K_3) \\ & + K_3 \boldsymbol{a}^*_3 \sum_{n_1,n_2,n_3} \left\{M^0_{n-1}(u_{3j}-k_3-n_3K_3) - M^0_{n-1}(u_{3j}-k_3-n_3K_3-1)\right\} \\ & \qquad \times M^0_n(u_{1j}-k_1-n_1K_1) M^0_n(u_{2j}-k_2-n_2K_2) \Big]\end{aligned} \tag{87}$$

と計算される.

2.4 PME 法を用いた計算手順

Step 0 シミュレーションを始める前にあらかじめ, 式 (74),(80) から $C(m_1, m_2, m_3)$ と $|b_\alpha(m_\alpha)|^2$ を計算する.
これらを用いて, $B(m_1, m_2, m_3) \cdot C(m_1, m_2, m_3)$ を計算する.

Step 1 式 (76) を用いて, 配列 $Q(k_1, k_2, k_3)$ を計算する. B-spline 関数 $M_n(u)$ は $0 < u < n$ のみで値を持つ関数である. そのため, 粒子 j の持つ電荷 q_j を各グリッド上に配分する際には, $j = 1 \cdots N$, $\alpha = 1, 2, 3$, $l = 0, \cdots, n$ に対して $M_n(u_{\alpha j} - l)$ を計算すれば十分である.

Step 2 $Q(k_1, k_2, k_3)$ の配列を逆フーリエ変換することで $\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(m_1, m_2, m_3)$ を求める.

Step 3 Step 2 で求めた $\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(m_1, m_2, m_3)$ と Step 0 で求めた $B(m_1, m_2, m_3) \cdot C(m_1, m_2, m_3)$ を用いることで, 式 (79) から逆空間からの静電相互作用ポテンシャルエネルギーを計算することができる.

Step 4 $B(m_1, m_2, m_3) \cdot C(m_1, m_2, m_3) \cdot \hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)$ を離散フーリエ変換する. これを, 式 (83) に代入することで逆空間に由来する静電相互作用力を計算することができる.

3 Particle Mesh Ewald 法を実装をした時のメモ

3.1 平行六面体セルの数学的基礎

3.2 分子系に対する Ewald 法の表式

実際の分子系に対して LJ 相互作用や静電相互作用の計算では, 2 つ隣までの原子との相互作用 (いわゆる 1-2, 1-3 相互作用) を取り除くことがある. 1-2, 1-3 相互作用の原子ペア (i,j) の集合 (Masked pairlist) を M と書く. 式 (3) には, このような相互作用も含まれているので, $\sum_{(i,j)\in M} q_i q_j/|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$ を実空間, 逆空間ポテンシャルから計算されるエネルギーから差し引かなくてはいけない. さらに, 1-4 相互作用に対する静電相互作用はスケール倍されることがある. このスケールファクターを s とする. このような場合, Ewald 法による静電ポテンシャル項と力は以下のように修正される.

$$U_{\mathrm{elec}}^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}{\sum_{j=1}^{N}}^{*}\frac{q_iq_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{s-\mathrm{erf}(\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|} \tag{88}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(2)} = \frac{1}{2\pi V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{\exp(\frac{-\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2})}{|\boldsymbol{m}|^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_iq_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)} \tag{89}$$

$$U_{\mathrm{elec}}^{(3)} = -\frac{1}{2}\sum_{(i,j)\in M}\frac{q_iq_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathrm{erf}(\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1}^{N}\frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \tag{90}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_i^{(1)} = &\sum_{\boldsymbol{n}}{\sum_{j=1}^{N}}^{*}\frac{q_iq_j}{4\pi\epsilon_0}\\ &\times\left[\frac{s-\mathrm{erf}\{\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|\}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|^2}+\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{\exp\{-\alpha^2|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|^2\}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|}\right]\\ &\times\frac{\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{Ln}|}\end{aligned} \tag{91}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{(2)} = -\frac{2}{V}\sum_{\boldsymbol{m}}\frac{i\boldsymbol{m}}{|\boldsymbol{m}|^2}\exp\left(-\frac{\pi^2|\boldsymbol{m}|^2}{\alpha^2}\right)\sum_{j=1}^{N}\frac{q_iq_j}{4\pi\epsilon_0}e^{2\pi i\boldsymbol{m}\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)} \tag{92}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{(3)} = \sum_{(i,j)\in M}\frac{q_iq_j}{4\pi\epsilon_0}\left[-\frac{\mathrm{erf}\{\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|\}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^2}+\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{\exp\{-\alpha^2|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^2\}}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}\right]\frac{\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \tag{93}$$

式 (88) の $*$ は $\boldsymbol{n}=0$ における $i=j$ の場合, あるいは $(i,j)\in M$ の場合の項を取り除くことを意味する.

3.3 実空間の計算について

■実空間の表式

実空間に由来する静電相互作用は, 多くの場合単位セル内で収束してしまう. このように実空間の相互作用

を単位セル内のみで計算される時は

$$
\begin{aligned}
U_{\mathrm{elec}}^{(1)} &= \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{n}}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}{}^{*}\ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{s-\mathrm{erf}(\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{L}\boldsymbol{n}|} \\
&= \sum_{\mathrm{nonbond}}\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{s-\mathrm{erf}(\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}
\end{aligned}
$$

と書き直すことができる．

$|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|$ を無次元化した座標を用いて計算することを考える．無次元化した座標 $\tilde{\boldsymbol{r}}_i$ を以下のように定める．

$$
\boldsymbol{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = (\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3)\begin{pmatrix} \xi_i \\ \eta_i \\ \zeta_i \end{pmatrix} \equiv \boldsymbol{L}\tilde{\boldsymbol{r}}_i \tag{94}
$$

ここで計量テンソル

$$
\boldsymbol{L}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_1 & \boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2 & \boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_3 \\ \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{a}_1 & \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{a}_2 & \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{a}_3 \\ \boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{a}_1 & \boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{a}_2 & \boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{a}_3 \end{pmatrix} \equiv \boldsymbol{G} \tag{95}
$$

を定めると，

$$
\begin{aligned}
|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j| &= |\boldsymbol{L}(\tilde{\boldsymbol{r}}_i-\tilde{\boldsymbol{r}}_j)| \\
&= \left\{(\tilde{\boldsymbol{r}}_i-\tilde{\boldsymbol{r}}_j)^{\mathrm{t}}\boldsymbol{L}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{L}(\tilde{\boldsymbol{r}}_i-\tilde{\boldsymbol{r}}_j)\right\}^{\frac{1}{2}} \\
&= \left\{G_{11}\xi_{ji}^2+G_{22}\eta_{ji}^2+G_{33}\zeta_{ji}^2+2(G_{12}\xi_{ji}\eta_{ji}+G_{13}\xi_{ji}\zeta_{ji}+G_{23}\eta_{ji}\zeta_{ji})\right\}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{96}
$$

と原子間の距離を計算することができる．

■単位セルが立方体の時

単位セルが 1 辺の長さが L の立方体の時，計量テンソルは

$$
\boldsymbol{G} = \begin{pmatrix} L^2 & 0 & 0 \\ 0 & L^2 & 0 \\ 0 & 0 & L^2 \end{pmatrix}
$$

であるので，

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{erfc}\,(\alpha|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} &= \frac{\mathrm{erfc}\left\{\alpha L\left(\xi_{ji}^2+\eta_{ji}^2+\zeta_{ji}^2\right)^{\frac{1}{2}}\right\}}{\alpha L\left(\xi_{ji}^2+\eta_{ji}^2+\zeta_{ji}^2\right)^{\frac{1}{2}}} \\
&= \frac{\mathrm{erfc}\left\{\kappa\left(\xi_{ji}^2+\eta_{ji}^2+\zeta_{ji}^2\right)^{\frac{1}{2}}\right\}}{\kappa\left(\xi_{ji}^2+\eta_{ji}^2+\zeta_{ji}^2\right)^{\frac{1}{2}}}
\end{aligned}
$$

とかける．

3.4 PME を用いた逆空間の静電相互作用の計算アルゴリズム

PME を用いて逆空間の静電ポテンシャルと力を計算する手順を示す．

■Step 0-1 $B(m_1,m_2,m_3)$ の計算

$$
B(m_1,m_2,m_3) = |b_1(m_1)|^2|b_2(m_2)|^2|b_3(m_3)|^2
$$

ここで, $0 \leq m_\alpha \leq K_\alpha - 1$ であり,

$$b_\alpha(m_\alpha) = \exp\left\{2\pi i(n-1)\frac{m_\alpha}{K_\alpha}\right\}\left[\sum_{k=0}^{n-2} M_n^0(k+1)\exp\left(2\pi i\frac{m_\alpha}{K_\alpha}k\right)\right]^{-1}$$

で求められる. オイラーの公式を用いて指数関数を三角関数で書き直すと,

$$b_\alpha(m_\alpha) = \frac{\cos\left\{2\pi\frac{m_\alpha}{K_\alpha}(n-1)\right\} + i\sin\left\{2\pi\frac{m_\alpha}{K_\alpha}(n-1)\right\}}{\sum_{k=0}^{n-2} M_n^0(k+1)\cos\left(2\pi\frac{m_\alpha}{K_\alpha}k\right) + i\sum_{k=0}^{n-2} M_n^0(k+1)\sin\left(2\pi\frac{m_\alpha}{K_\alpha}k\right)}$$

であるので,

$$|b_\alpha(m_\alpha)|^2 = \left[\left\{\sum_{k=0}^{n-2} M_n^0(k+1)\cos\left(2\pi\frac{m_\alpha}{K_\alpha}k\right)\right\}^2 + \left\{\sum_{k=0}^{n-2} M_n^0(k+1)\sin\left(2\pi\frac{m_\alpha}{K_\alpha}k\right)\right\}^2\right]^{-1}$$

と計算される.

■**Step 0-2 $C(m_1, m_2, m_3)$ の計算**

$$C(\boldsymbol{m}) = C(m_1, m_2, m_3) = \frac{\exp(-\pi^2|\boldsymbol{m}|^2/\alpha^2)}{|\boldsymbol{m}|^2} \quad \text{for } \boldsymbol{m} \neq 0, \quad C(0,0,0) = 0$$

$\boldsymbol{m} \equiv m'_1\boldsymbol{a}_1^* + m'_2\boldsymbol{a}_2^* + m'_3\boldsymbol{a}_3^*$ であり, m'_i は $0 \leq m_i \leq K_i/2$ の範囲で $m'_i = m_i$, その他の範囲では $m'_i = m_k - K_i$ である.

したがって $\boldsymbol{m}^2$ は

$$\begin{aligned}\boldsymbol{m}^2 &= (m'_1\boldsymbol{a}_1^* + m'_2\boldsymbol{a}_2^* + m'_3\boldsymbol{a}_3^*)(m'_1\boldsymbol{a}_1^* + m'_2\boldsymbol{a}_2^* + m'_3\boldsymbol{a}_3^*) \\ &= m_1'^2\boldsymbol{a}_1^*\cdot\boldsymbol{a}_1^* + m_2'^2\boldsymbol{a}_2^*\cdot\boldsymbol{a}_2^* + m_3'^2\boldsymbol{a}_3^*\cdot\boldsymbol{a}_3^* \\ &\quad + 2(m_1'^2m_2'^2\boldsymbol{a}_1^*\cdot\boldsymbol{a}_2^* + m_1'^2m_3'^2\boldsymbol{a}_1^*\cdot\boldsymbol{a}_3^* + m_2'^2m_3'^2\boldsymbol{a}_2^*\cdot\boldsymbol{a}_3^*)\end{aligned}$$

と計算される.

単位ユニットが 1 辺 L の立方体の時

逆格子ベクトルが

$$\boldsymbol{a}_\alpha^* = \frac{1}{L}(1,0,0)^{\mathrm{t}}$$

であるので

$$\boldsymbol{m}^2 = \frac{1}{L^2}(m_1'^2 + m_2'^2 + m_3'^2)^2$$

と求められる. ゆえに $C(\boldsymbol{m})$ は

$$\begin{aligned}\frac{1}{\pi V}C(m_1, m_2, m_3) &= \frac{1}{\pi V}\frac{\exp\left\{\pi^2(m_1'^2 + m_2'^2 + m_3'^2)^2/(\alpha L)^2\right\}}{(m_1'^2 + m_2'^2 + m_3'^2)/L^2} \\ &= \frac{1}{\pi L}\frac{\exp\left\{\pi^2(m_1'^2 + m_2'^2 + m_3'^2)^2/\kappa^2\right\}}{m_1'^2 + m_2'^2 + m_3'^2}\end{aligned}$$

と計算される. このような表式を使用すると, L に依存しない形になる (つまり無次元化されている). したがって Andersen の方法のような立方体のシミュレーションボックスの圧力を制御するときに, 体積変化のたびに $C(m_1, m_2, m_3)$ を更新する必要がなくなる.

■Step 0-3 $B \cdot C(m_1, m_2, m_3)$ **の計算**

Step 0-1, Step 0-2 で計算した $B(m_1, m_2, m_3)$ と $C(m_1, m_2, m_3)$ から, $B \cdot C(m_1, m_2, m_3)$ を計算する.

■Step 1 $u_{\alpha j}$ **の計算**

$$u_{\alpha j} = K_\alpha \boldsymbol{a}^*_\alpha \cdot \boldsymbol{r}_j = K_\alpha \boldsymbol{a}^*_\alpha \cdot \boldsymbol{L}\tilde{\boldsymbol{r}}_j = K_\alpha \boldsymbol{a}^*_\alpha \cdot (\xi_j \boldsymbol{a}_1 + \eta_j \boldsymbol{a}_2 + \zeta_j \boldsymbol{a}_3)$$

であるので, スケールされた座標系 $\tilde{\boldsymbol{r}}_j = (\xi_j,\ \eta_j,\ \zeta_j)$ を用いて

$$\begin{aligned} u_{1j} &= K_1 \xi_j \\ u_{2j} &= K_2 \eta_j \\ u_{3j} &= K_3 \zeta_j \end{aligned}$$

と計算できる.

■Step 2 $Q(k_1, k_2, k_3)$ **の計算**

$$\begin{aligned} Q(\boldsymbol{k}) \equiv Q(k_1, k_2, k_3) = \sum_{j=1}^{N} q_j & \sum_{n_1, n_2, n_3} M_n^0(u_{1j} - k_1 - n_1 K_1) \\ & \times M_n^0(u_{2j} - k_2 - n_2 K_2) M_n^0(u_{3j} - k_3 - n_3 K_3) \end{aligned}$$

ここで M_n^0 は B-Spline 関数である.

B-Spline 関数 $M_n^0(u)$ の定義域は $0 \leq u \leq n$ であるので, $M_n^0(u_{\alpha j} - k_\alpha - n_\alpha K_\alpha)$ の定義域は $0 \leq u_{\alpha j} - k_\alpha - n_\alpha K_\alpha \leq n$ となる. したがって

$$\begin{aligned} -n \qquad & \leq k_\alpha + n_\alpha K_\alpha - u_\alpha \leq 0 \\ -n + u_{\alpha j} & \leq k_\alpha + n_\alpha K_\alpha \qquad \leq u_{\alpha j} \end{aligned} \tag{97}$$

と変化される. $u_{\alpha j}$ の定義域は $0 \leq u_{\alpha j} \leq K_\alpha$ であることから,

$$-n < k_\alpha + n_\alpha K_\alpha \leq K_\alpha \tag{98}$$

という不等式を得る. これより $n_\alpha = -1,\ 0$ を考えれば十分であることが分かる. 逆格子空間における座標 $u_{\alpha j}$ を整数部分 $u_{\alpha j}^{\text{int}}$ と小数部分 $u_{\alpha j}^{\text{frac}}$ に分割する. B-spline 関数の定義域を考えれば, 粒子 j の電荷は $k_\alpha = u_{\alpha j}^{\text{int}},\ u_{\alpha j}^{\text{int}} - 1,\ \cdots,\ u_{\alpha j}^{\text{int}} - (n-1)$ のみに内挿されることが分かる.

■Step 3 $Q(k_1, k_2, k_3)$ **のフーリエ変換を実行**

$$\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(m_1, m_2, m_3) = \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} Q(k_1, k_2, k_3) e^{-2\pi i \left(\frac{m_1}{K_1} k_1 + \frac{m_2}{K_2} k_2 + \frac{m_3}{K_3} k_3 \right)}$$

を計算する

■Step 4 **逆空間におけるポテンシャル** $U_{\text{elec}}^{(2)}$ **の計算**

$\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(\boldsymbol{m})$ と Step 0 で求めた $B \cdot C(\boldsymbol{m})$ を用いることで, 逆空間からの静電ポテンシャルを

$$U_{\text{elec}}(2) = \frac{1}{2\pi V (4\pi\epsilon_0)} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} B \cdot C(m_1, m_2, m_3) |\hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)(m_1, m_2, m_3)|^2$$

と計算することができる.

■Step 4 **逆空間に由来する力** $F_j^{(2)}$ **の計算**

$B \cdot C \cdot \hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)$ をフーリエ変換した $\mathcal{F}\left\{B \cdot C \cdot \hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)\right\}$ を計算することで, 逆空間の静電相互ポテンシャルに由来する力を計算することができる.

$$\boldsymbol{F}_j^{(2)} = -\frac{1}{\pi V(4\pi\epsilon_0)} \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} \frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} \mathcal{F}\left[B \cdot C \cdot \hat{\mathcal{F}}^{-1}(Q)\right] \tag{99}$$

ここで,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial Q(\boldsymbol{k})}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \sum_{j=1}^{N} q_j \Big[& K_1 \boldsymbol{a}_1^* \sum_{n_1,n_2,n_3} \left\{ M_{n-1}^0(u_{1j} - k_1 - n_1 K_1) - M_{n-1}^0(u_{1j} - k_1 - n_1 K_1 - 1) \right\} \\
& \qquad \times M_n^0(u_{2j} - k_2 - n_2 K_2) M_n^0(u_{3j} - k_3 - n_3 K_3 \\
& + K_2 \boldsymbol{a}_2^* \sum_{n_1,n_2,n_3} \left\{ M_{n-1}^0(u_{2j} - k_2 - n_2 K_2) - M_{n-1}^0(u_{2j} - k_2 - n_2 K_2 - 1) \right\} \\
& \qquad \times M_n^0(u_{1j} - k_1 - n_1 K_1) M_n^0(u_{3j} - k_3 - n_3 K_3) \\
& + K_3 \boldsymbol{a}_3^* \sum_{n_1,n_2,n_3} \left\{ M_{n-1}^0(u_{3j} - k_3 - n_3 K_3) - M_{n-1}^0(u_{3j} - k_3 - n_3 K_3 - 1) \right\} \\
& \qquad \times M_n^0(u_{1j} - k_1 - n_1 K_1) M_n^0(u_{2j} - k_2 - n_2 K_2) \Big]
\end{aligned} \tag{100}$$

と計算される.

単位セルが 1 **辺の長さ** L **の立方体の時**

$$\frac{\partial u_{\alpha j}}{\partial \boldsymbol{r}_j} = K_\alpha \boldsymbol{a}_\alpha^*$$

であるので,

$$\frac{\partial u_{1j}}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \frac{K_1}{L} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{\partial u_{2j}}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \frac{K_2}{L} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{\partial u_{3j}}{\partial \boldsymbol{r}_j} = \frac{K_3}{L} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

と計算される.

4　付録

4.1　B-spline 関数の具体例

4.1.1　1 次の B-spline 関数

$$M_2^l(u) = \begin{cases} u-l, & u \in (l,\ l+1] \\ 2-(u-l), & u \in (l+1,\ l+2] \\ 0, & u \notin (l,\ l+2] \end{cases} \tag{101}$$

4.1.2　2 次の B-spline 関数

$$M_3^l(u) = \begin{cases} \frac{1}{2}(u-l)^2, & u \in (l,\ l+1] \\ -(u-l)^2+3(u-l)-\frac{3}{2}, & u \in (l+1,\ l+2] \\ \frac{1}{2}\{(u-l)-3\}^2, & u \in (l+2,\ l+3] \\ 0, & u \notin (l,\ l+3] \end{cases} \tag{102}$$

4.1.3　3 次の B-spline 関数

$$M_4^l(u) = \begin{cases} \frac{1}{6}(u-l)^3, & u \in (l,\ l+1] \\ \frac{1}{6}\{-3(u-l)^3+12(u-l)^2-12(u-l)+4\}, & u \in (l+1,\ l+2] \\ \frac{1}{6}\{3(u-l)^3-24(u-l)^2-60(u-l)-44\}, & u \in (l+2,\ l+3] \\ -\frac{1}{6}\{(u-l)-4\}^2, & u \in (l+3,\ l+4] \\ 0, & u \notin (l,\ l+4] \end{cases} \tag{103}$$

4.2 B-spline 関数の解析微分の証明

数学的帰納法によって証明できる. まず $n=3$ の時,

$$\frac{d}{du}M_3^l(u) = \begin{cases} u-l, & u \in (l,\ l+1] \\ -2(u-l)+3, & u \in (l+1,\ l+2] \\ (u-l)-3, & u \in (l+2,\ l+3] \\ 0, & u \notin (l,\ l+3] \end{cases} \tag{104}$$

と計算できる.

$$M_2^l(u) = \begin{cases} u-l, & u \in (l,\ l+1] \\ 2-(u-l), & u \in (l+1,\ l+2] \\ 0, & u \notin (l,\ l+2] \end{cases} \tag{105}$$

かつ,

$$M_2^{l+1}(u) = \begin{cases} u-(l+1), & u \in (l+1,\ l+2] \\ 2-\{u-(l+1)\}, & u \in (l+2,\ l+3] \\ 0, & u \notin (l+1,\ l+3] \end{cases} \tag{106}$$

であるので, $n=3$ の時

$$\frac{d}{du}M_3^l(u) = M_2^l(u) - M_2^{l+1}(u) \tag{107}$$

が成立. 一般の n について式 (67) が成り立つと仮定する. 漸化式 (65) より,

$$M_{n+1}^l(u) = \frac{u-l}{n}M_n^l(u) + \frac{-u+n+l+1}{n}M_n^{l+1}(u) \tag{108}$$

となる．u について微分すると，

$$\begin{aligned}
\frac{d}{du}M_{n+1}^{l}(u) &= \frac{d}{du}\left\{\frac{u-l}{n}M_n^l(u) + \frac{-u+n+l+1}{n}M_n^{l+1}(u)\right\} \\
&= \frac{1}{n}M_n^l(u) + \frac{u-l}{n}\frac{dM_n^l(u)}{du} - \frac{1}{n}M_n^{l+1}(u) + \frac{-u+n+l+1}{n}\frac{dM_n^{l+1}(u)}{du} \\
&= \frac{1}{n}M_n^l(u) - \frac{1}{n}M_n^{l+1}(u) \\
&\quad + \frac{u-l}{n}\{M_{n-1}^l - M_{n-1}^{l+1}(u)\} + \frac{-u+n+l+1}{n}\{M_{n-1}^{l+1} - M_{n-1}^{l+2}(u)\} \\
&= \frac{1}{n}M_n^l(u) - \frac{1}{n}M_n^{l+1}(u) \\
&\quad + \frac{1}{n}\left\{(u-l)M_{n-1}^l(u) + (-u+n+l)M_{n-1}^{l+1}(u) - nM_{n-1}^{l+1}(u)\right\} \\
&\quad + \frac{1}{n}\left\{-(u-n-l-1)M_{n-1}^{l+1}(u) - (-u+n+l+1)M_{n-1}^{l+2}(u)\right\} \\
&= \frac{1}{n}M_n^l(u) - \frac{1}{n}M_n^{l+1}(u) \\
&\quad + \frac{n-1}{n}\left\{\frac{u-l}{n-1}M_{n-1}^l(u) + \frac{-u+n+l}{n-1}M_{n-1}^{l+1}(u)\right\} \\
&\quad - \frac{n-1}{n}\left\{\frac{-u-(l+1)}{n-1}M_{n-1}^{l+1}(u) - \frac{-u+n+(l+1)}{n-1}M_{n-1}^{l+2}(u)\right\} \\
&= \frac{1}{n}M_n^l(u) - \frac{1}{n}M_n^{l+1}(u) + \frac{n-1}{n}M_n^l(u) - \frac{n-1}{n}M_n^{l+1} \\
&= M_n^l(u) - M_n^{l+1}(u)
\end{aligned}$$

以上より，

$$\frac{d}{du}M_n^l(u) = M_{n-1}^l(u) - M_{n-1}^{l+1}(u)$$

が成立．

参考文献

[1] 岡崎進, 吉井範行. コンピュータ・シミュレーションの基礎 第 2 版: 分子のミクロな性質を解明するために. 科学同人, 2000.

[2] 上田顯. 分子シミュレーション: 古典系から量子系の手法まで. 裳華房, 2003.

[3] T. Darden, D. York, and L. Pedersen. Particle mesh ewald: An n·log(n) method for ewald sums in large systems. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 98, No. 12, pp. 10089–10092, 1993.

[4] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 103, No. 19, pp. 8577–8593, 1995.