グランドカノニカル MD における tapering された分子間相互作用の導出

目次

1　Lennard-Jones 相互作用への tapering 関数の導入

1.1　相互作用計算の準備

サイト間距離の逆数 $1/r$ の関数である相互作用ポテンシャルは $r \ll 1$ で発散する. また, 有限の cutoff 距離における不連続性はランダムなノイズとして作用する. そこで, $1/r$ を modify した次の関数を代わりに用いることで, $r \ll 1$ における発散の防止と遠距離のスイッチングを導入する [1].

$$\mathrm{rinv\_m}(r) = \begin{cases} \displaystyle\sum_{n=0}^{8} a_n r^n & r < r_1 \\ \dfrac{1}{r} & r_1 \leq r < r_2 \\ \displaystyle\sum_{n=0}^{8} b_n (r - r_3)^n & r_2 \leq r < r_3 \\ b_0 & r_3 \leq r \end{cases} \tag{1.1}$$

ただし,

$$a_n = c_n(0, r_1) \tag{1.2}$$
$$b_n = c_n(r_3, r_2) \tag{1.3}$$
$$c_0(r_1, r_2) = \frac{70r_2^4 + 35r_2^3(r_2 - r_1) + 15r_2^2(r_2 - r_1)^2 + 5r_2(r_2 - r_1)^3 + (r_2 - r_1)^4}{70r_2^5} \tag{1.4}$$
$$c_1(r_1, r_2) = 0 \tag{1.5}$$
$$c_2(r_1, r_2) = 0 \tag{1.6}$$
$$c_3(r_1, r_2) = 0 \tag{1.7}$$
$$c_4(r_1, r_2) = 0 \tag{1.8}$$
$$c_5(r_1, r_2) = \frac{-35r_2^3 - 30r_2^2(r_2 - r_1) - 15r_2(r_2 - r_1)^2 - 4(r_2 - r_1)^3}{5r_2^5(r_2 - r_1)^4} \tag{1.9}$$
$$c_6(r_1, r_2) = \frac{14r_2^3 + 13r_2^2(r_2 - r_1) + 7r_2(r_2 - r_1)^2 + 2(r_2 - r_1)^3}{r_2^5(r_2 - r_1)^5} \tag{1.10}$$
$$c_7(r_1, r_2) = \frac{-70r_2^3 - 68r_2^2(r_2 - r_1) - 39r_2(r_2 - r_1)^2 - 12(r_2 - r_1)^3}{7r_2^5(r_2 - r_1)^6} \tag{1.11}$$
$$c_8(r_1, r_2) = \frac{5r_2^3 + 5r_2^2(r_2 - r_1) + 3r_2(r_2 - r_1)^2 + (r_2 - r_1)^3}{2r_2^5(r_2 - r_1)^7} \tag{1.12}$$

一方, 相互作用関数への tapering 関数 λ の導入でも近距離部分に手を加える. λ の値が小さい場合にはサイト間距離 r が非常に近づくことができ, なめらかな粒子挿入を実現するためにはポテンシャルが $r \ll 1$ で発散しないだけでは不十分である. tapering 関数と $1/r$ の近距離部分の補正は役割が重複するため, $\lambda < 1$ の場合は次式を用いるべきである.

$$\mathrm{rinv\_m}'(r) = \begin{cases} \dfrac{1}{r} & r < r_2 \\ \displaystyle\sum_{n=0}^{8} b_n (r - r_3)^n & r_2 \leq r < r_3 \\ b_0 & r_3 \leq r \end{cases} \tag{1.13}$$

以上をまとめて次の距離 R で表す. 距離の逆数でないのは, その方が tapering された相互作用関数を示す際に都合が良いためである. ただし, サイト i, j の間の距離を r_{ij}, tapering 関数の値を λ_i, λ_j とした.

$$R(r_{ij}) = \begin{cases} r_{ij} & \lambda_i\lambda_j < 1 \quad \text{and} \quad r_{ij} < r_1 \\ \dfrac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})} & \lambda_i\lambda_j = 1 \quad \text{or} \quad r_1 \le r_{ij} \end{cases} \tag{1.14}$$

関数 R は tapering 関数の積の値によって $r_{ij} < r_1$ における振る舞いが著しく変化する. これによる不連続性は tapering 領域の境界で現れる可能性があるため, 事前に RDF 等を用いてバルク中で $r_{ij} < r_1$ が発生しないことを確認する必要がある.

関数 R の微分を求めておく. $\lambda_i\lambda_j < 1$ かつ $r_{ij} < r_1$ のとき,

$$\frac{\partial R(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = 1 \tag{1.15}$$

$$\frac{\partial^2 R(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} = 0 \tag{1.16}$$

$$\frac{\partial^3 R(r_{ij})}{\partial r_{ij}^3} = 0 \tag{1.17}$$

それ以外のとき,

$$\frac{\partial R(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})^2}\mathrm{rinv\_m}^{(1)}(r_{ij}) \tag{1.18}$$

$$\frac{\partial^2 R(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} = 2\frac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})^3}\mathrm{rinv\_m}^{(1)}(r_{ij})^2 - \frac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})^2}\mathrm{rinv\_m}^{(2)}(r_{ij}) \tag{1.19}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^3 R(r_{ij})}{\partial r_{ij}^3} &= -6\frac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})^4}\mathrm{rinv\_m}^{(1)}(r_{ij})^3 + 6\frac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})^3}\mathrm{rinv\_m}^{(1)}(r_{ij})\mathrm{rinv\_m}^{(2)}(r_{ij}) \\ &\quad - \frac{1}{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij})^2}\mathrm{rinv\_m}^{(3)}(r_{ij})\end{aligned} \tag{1.20}$$

ただし, (1.1) の微分として以下の表記を用いた. その具体的な式の導出は割愛する.

$$\mathrm{rinv\_m}^{(1)}(r_{ij}) \equiv \frac{\partial \mathrm{rinv\_m}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \tag{1.21}$$

$$\mathrm{rinv\_m}^{(2)}(r_{ij}) \equiv \frac{\partial^2 \mathrm{rinv\_m}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \tag{1.22}$$

$$\mathrm{rinv\_m}^{(3)}(r_{ij}) \equiv \frac{\partial^3 \mathrm{rinv\_m}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^3} \tag{1.23}$$

また, 長距離における $1/r$ のスイッチングに関連して次の記号を用いる.

$$\mathrm{rinv\_max} = b_0 \tag{1.24}$$

$$R_{\mathrm{max}} = \frac{1}{b_0} \tag{1.25}$$

遠距離極限においてポテンシャルが 0 に収束しないが, これは rinv_max あるいは R_{max} におけるポテンシャルをあとで減算すれば問題ない.

1.2 通常の Lennard-Jones 相互作用

Lennard-Jones (LJ) 相互作用とは, Coulomb 相互作用を除いた分子間相互作用, すなわち分散力と交換反発を近似的に表す二体ポテンシャル関数である. 希ガス混合流体の系の分子間相互作用はこの LJ 相互作用のみで記述される.

通常の LJ 相互作用ポテンシャルは次式で与えられる.

$$U = \sum_i \sum_{j>i} 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\sigma_{ij} \mathrm{rinv\_m}(r_{ij})\right)^{12} - \left(\sigma_{ij} \mathrm{rinv\_m}(r_{ij})\right)^{6} \right\} - U_0 \tag{1.26}$$

ただし U_0 は r 無限大でポテンシャルを 0 に収束させるための補正項で,

$$U_0 = \sum_i \sum_{j>i} 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\sigma_{ij} \mathrm{rinv\_max}\right)^{12} - \left(\sigma_{ij} \mathrm{rinv\_max}\right)^{6} \right\} \tag{1.27}$$

サイトペアに対する LJ パラメータ $\varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ は通常, 各サイトの LJ パラメータから Lorentz-Berthelot 則により決められる [2, 3].

また, サイト i が感じる力は以下のようになる. p は x, y, z のいずれかとする.

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U \\
&= -\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k>j} 4\varepsilon_{jk} \left\{ \left(\sigma_{jk} \mathrm{rinv_m}(r_{jk})\right)^{12} - \left(\sigma_{jk} \mathrm{rinv_m}(r_{jk})\right)^{6} \right\} - \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} U_0 \\
&= -\sum_j \sum_{k>j} 4\varepsilon_{jk} \left\{ 12\sigma_{jk}^{12} \mathrm{rinv_m}(r_{jk})^{11} - 6\sigma_{jk}^{6} \mathrm{rinv_m}(r_{jk})^{5} \right\} \mathrm{rinv_m}^{(1)}(r_{jk}) \frac{\partial r_{jk}}{\partial r_{i,p}} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk} \left\{ 12\sigma_{jk}^{12} \mathrm{rinv_m}(r_{jk})^{11} - 6\sigma_{jk}^{6} \mathrm{rinv_m}(r_{jk})^{5} \right\} \mathrm{rinv_m}^{(1)}(r_{jk}) \boldsymbol{e}_{jk} \left(\delta_{ij} - \delta_{ik}\right) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{k\neq i} 4\varepsilon_{ik} \left\{ 12\sigma_{ik}^{12} \mathrm{rinv_m}(r_{ik})^{11} - 6\sigma_{ik}^{6} \mathrm{rinv_m}(r_{ik})^{5} \right\} \mathrm{rinv_m}^{(1)}(r_{ik}) \boldsymbol{e}_{ik} \cdot 1 \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{j\neq i} 4\varepsilon_{ji} \left\{ 12\sigma_{ji}^{12} \mathrm{rinv_m}(r_{ji})^{11} - 6\sigma_{ji}^{6} \mathrm{rinv_m}(r_{ji})^{5} \right\} \mathrm{rinv_m}^{(1)}(r_{ji}) \boldsymbol{e}_{ji} \cdot (-1) \\
&= -\sum_{j\neq i} 4\varepsilon_{ij} \left\{ 12\sigma_{ij}^{12} \mathrm{rinv_m}(r_{ij})^{11} - 6\sigma_{ij}^{6} \mathrm{rinv_m}(r_{ij})^{5} \right\} \mathrm{rinv_m}^{(1)}(r_{ij}) \boldsymbol{e}_{ij}
\end{aligned} \tag{1.28}$$

ただし, 以下の関係を用いた. $\boldsymbol{e}_{ij}$ はサイト j からサイト i に向かう向きの単位ベクトルである.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial r_{jk}}{\partial r_{i,p}} &= \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sqrt{\left(r_{j,x} - r_{k,x}\right)^2 + \left(r_{j,y} - r_{k,y}\right)^2 + \left(r_{j,z} - r_{k,z}\right)^2} \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\left(r_{j,x} - r_{k,x}\right)^2 + \left(r_{j,y} - r_{k,y}\right)^2 + \left(r_{j,z} - r_{k,z}\right)^2}} 2 \left(r_{j,p} - r_{k,p}\right) \left(\delta_{ij} - \delta_{ik}\right) \\
&= \frac{r_{j,p} - r_{k,p}}{r_{jk}} \left(\delta_{ij} - \delta_{ik}\right) \\
&= e_{jk,p} \left(\delta_{ij} - \delta_{ik}\right)
\end{aligned} \tag{1.29}$$

1.3 tapering された Lennard-Jones 相互作用

tapering 関数 λ を適用した LJ 相互作用の式は次のようになる.

$$U = \sum_i \sum_{j>i} 4\varepsilon_{ij}\lambda(q_i)\lambda(q_j)\left\{\xi_{ij}^6 - \xi_{ij}^3\right\} - U_0 \tag{1.30}$$

$$U_0 = \sum_i \sum_{j>i} 4\varepsilon_{ij}\lambda(q_i)\lambda(q_j)\left\{(\xi_{ij}^{\max})^6 - (\xi_{ij}^{\max})^3\right\} \tag{1.31}$$

ただし,

$$\xi_{ij} \equiv \frac{\sigma_{ij}^2}{R(r_{ij})^2 + \left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)\sigma_{ij}^2} \tag{1.32}$$

$$\xi_{ij}^{\max} \equiv \frac{\sigma_{ij}^2}{R_{\max}^2 + \left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)\sigma_{ij}^2} \tag{1.33}$$

また, 定義より,

$$\xi_{ij} = \xi_{ji} \tag{1.34}$$

$$\xi_{ij}^{\max} = \xi_{ji}^{\max} \tag{1.35}$$

全体を λ でスケーリングすると同時に, 分母の R にも補正を加えている. これは $\lambda < 1$ のとき, 距離 r が非常に近かったとしても実効的に σ 程度だけ引き離す効果がある.

次に力を求める. はじめに,

$$\begin{aligned}
\nabla_i \xi_{jk} &= \frac{\partial \xi_{jk}}{\partial r_{i,p}} \\
&= -\frac{\sigma_{jk}^2}{\left\{R(r_{jk})^2 + \left(1 - \lambda(q_j)\lambda(q_k)\right)\sigma_{jk}^2\right\}^2} \\
&\quad \times \left\{2R(r_{jk})R'(r_{jk})\frac{\partial r_{jk}}{\partial r_{i,p}} - \left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\right)\sigma_{jk}^2\right\} \\
&= \xi_{jk}^2\left\{-\frac{2}{\sigma_{jk}^2}R(r_{jk})R'(r_{jk})(\delta_{ij} - \delta_{ik})\boldsymbol{e}_{jk} + \lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\nabla_i q_k\right\}
\end{aligned} \tag{1.36}$$

$$\begin{aligned}
\nabla_i \xi_{jk}^{\max} &= \frac{\partial \xi_{jk}^{\max}}{\partial r_{i,p}} \\
&= -\frac{\sigma_{jk}^2}{\left\{R_{\max}^2 + \left(1 - \lambda(q_j)\lambda(q_k)\right)\sigma_{jk}^2\right\}^2}\left\{-\left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\right)\sigma_{jk}^2\right\} \\
&= (\xi_{jk}^{\max})^2\left\{\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\nabla_i q_k\right\}
\end{aligned} \tag{1.37}$$

従って, サイト i が感じる力は,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U \\
&= -\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k>j} 4\varepsilon_{jk}\lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{\left(\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3\right) - \left((\xi_{jk}^{\max})^6 - (\xi_{jk}^{\max})^3\right)\right\} \\
&= -\sum_j \sum_{k>j} 4\varepsilon_{jk}\left[\left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\right)\left\{\left(\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3\right) - \left((\xi_{jk}^{\max})^6 - (\xi_{jk}^{\max})^3\right)\right\}\right. \\
&\quad \left. +\lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{\left(6\xi_{jk}^5 - 3\xi_{jk}^2\right)\frac{\partial \xi_{jk}}{\partial r_{i,p}} - \left(6(\xi_{jk}^{\max})^5 - 3(\xi_{jk}^{\max})^2\right)\frac{\partial \xi_{jk}^{\max}}{\partial r_{i,p}}\right\}\right] \\
&= -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk}\left[\left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\nabla_i q_k\right)\left\{\left(\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3\right) - \left((\xi_{jk}^{\max})^6 - (\xi_{jk}^{\max})^3\right)\right\}\right. \\
&\quad +\lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{\left(6\xi_{jk}^5 - 3\xi_{jk}^2\right)\xi_{jk}^2\left(-\frac{2}{\sigma_{jk}^2}R(r_{jk})R'(r_{jk})(\delta_{ij}-\delta_{ik})\boldsymbol{e}_{jk} + \left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\nabla_i q_k\right)\right)\right. \\
&\quad \left.\left. -\left(6(\xi_{jk}^{\max})^5 - 3(\xi_{jk}^{\max})^2\right)(\xi_{jk}^{\max})^2\left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\nabla_i q_k\right)\right\}\right] \\
&= \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk}\lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{6\xi_{jk}^7 - 3\xi_{jk}^4\right\}\frac{2}{\sigma_{jk}^2}R(r_{jk})R'(r_{jk})(\delta_{ij}-\delta_{ik})\boldsymbol{e}_{jk} \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk}\left[\left\{\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3 - (\xi_{jk}^{\max})^6 + (\xi_{jk}^{\max})^3\right\} + \lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{6\xi_{jk}^7 - 3\xi_{jk}^4 - 6(\xi_{jk}^{\max})^7 + 3(\xi_{jk}^{\max})^4\right\}\right] \\
&\quad \times\left(\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j + \lambda(q_j)\lambda'(q_k)\nabla_i q_k\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{k\neq i} 4\varepsilon_{ik}\lambda(q_i)\lambda(q_k)\left\{6\xi_{ik}^7 - 3\xi_{ik}^4\right\}\frac{2}{\sigma_{ik}^2}R(r_{ik})R'(r_{ik})\cdot 1\cdot\boldsymbol{e}_{ik} \\
&\quad +\frac{1}{2}\sum_{j\neq i} 4\varepsilon_{ji}\lambda(q_j)\lambda(q_i)\left\{6\xi_{ji}^7 - 3\xi_{ji}^4\right\}\frac{2}{\sigma_{ji}^2}R(r_{ji})R'(r_{ji})\cdot(-1)\cdot\boldsymbol{e}_{ji} \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk}\left[\left\{\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3 - (\xi_{jk}^{\max})^6 + (\xi_{jk}^{\max})^3\right\} + \lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{6\xi_{jk}^7 - 3\xi_{jk}^4 - 6(\xi_{jk}^{\max})^7 + 3(\xi_{jk}^{\max})^4\right\}\right] \\
&\quad \times\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j \\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_k \sum_{j\neq k} 4\varepsilon_{kj}\left[\left\{\xi_{kj}^6 - \xi_{kj}^3 - (\xi_{kj}^{\max})^6 + (\xi_{kj}^{\max})^3\right\} + \lambda(q_k)\lambda(q_j)\left\{6\xi_{kj}^7 - 3\xi_{kj}^4 - 6(\xi_{kj}^{\max})^7 + 3(\xi_{kj}^{\max})^4\right\}\right] \\
&\quad \times\lambda(q_k)\lambda'(q_j)\nabla_i q_j \\
&= \sum_{j\neq i} 4\varepsilon_{ij}\lambda(q_i)\lambda(q_j)\left\{6\xi_{ij}^7 - 3\xi_{ij}^4\right\}\frac{2}{\sigma_{ij}^2}R(r_{ij})R'(r_{ij})\boldsymbol{e}_{ij} \\
&\quad -\sum_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk}\left[\left\{\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3 - (\xi_{jk}^{\max})^6 + (\xi_{jk}^{\max})^3\right\} + \lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{6\xi_{jk}^7 - 3\xi_{jk}^4 - 6(\xi_{jk}^{\max})^7 + 3(\xi_{jk}^{\max})^4\right\}\right] \\
&\quad \times\lambda'(q_j)\lambda(q_k)\nabla_i q_j \\
&= \boldsymbol{F}_i^1 + \boldsymbol{F}_i^2
\end{aligned}
\tag{1.38}
$$

$\boldsymbol{F}_i^2$ は以下のように変形できる.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i^2 = -\sum_j \lambda'(q_j)\nabla_i q_j \sum_{k\neq j} 4\varepsilon_{jk}\lambda(q_k)&\left[\left\{\xi_{jk}^6 - \xi_{jk}^3 - (\xi_{jk}^{\max})^6 + (\xi_{jk}^{\max})^3\right\}\right. \\
&\left. +\lambda(q_j)\lambda(q_k)\left\{6\xi_{jk}^7 - 3\xi_{jk}^4 - 6(\xi_{jk}^{\max})^7 + 3(\xi_{jk}^{\max})^4\right\}\right]
\end{aligned}
\tag{1.39}
$$

このように先に k についての和を計算すると実装上都合がよい. j は全サイトに渡って掃引するが, tapering 関数の勾配 $\lambda'(q_j)$ は j が溶質分子内サイトのときのみノンゼロとなりうるので, 実際に計算する項の数はより少なくなる. また $\nabla_i q_j$ の x, y 成分は常に 0 となるから, $\boldsymbol{F}_i^2$ は z 軸に平行な力である.

2　Coulomb 相互作用への tapering 関数の導入

2.1　Ewald 法

遠距離力である Coulomb 相互作用を周期境界条件下の MD 計算に組み込む場合, cutoff 距離における収束が不十分のため Lennard-Jones 相互作用と同様の取り扱いができない．現在広く用いられる Ewald 法では, Coulomb 相互作用の式を実空間項と逆空間項に分割することでそれぞれが有限の cutoff 距離で十分に収束する．ここでは Ewald 法への tapering 関数の導入に先立ち, 通常の Ewald 法の導出を示す．以下, 直方体形のシミュレーションセルを想定する．

2.1.1　real term, reciprocal term

セル内の位置 $\boldsymbol{r}_i$ に点電荷 Q_i があるとき, それらの集合による位置 $\boldsymbol{r}$ の電荷密度はデルタ関数の和で表せる．ただし, $\boldsymbol{r}_i$ は原点からの minimum image をとる．

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{n} \sum_{i} Q_i \delta(\boldsymbol{r} - (\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{nL})) \tag{2.1}$$

$\boldsymbol{L}$ は各軸方向のセル長を表すベクトルである．また $\boldsymbol{n}$ は各成分が任意の整数値をとるベクトルで, 無限遠のイメージセルまで考えることを $\boldsymbol{n}$ に関する和で表現している．

$$\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{nL} = \begin{pmatrix} n_x L_x \\ n_y L_y \\ n_z L_z \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

この電荷密度によるポテンシャルエネルギーは次式のようになる．

$$U = \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{2.3}$$

$\boldsymbol{r}$ は中央セルの体積 V 全体に渡って積分する一方, $\boldsymbol{r}'$ については全空間 $\boldsymbol{R}$ に渡って積分している．これは中央セル内の電荷分布が, 当該セルを含めた全空間に存在する電荷分布から受ける相互作用エネルギーを表す．この式では明らかに係数が省略されているが, 導出の本筋には関わらないことから, 以降特に断らない限りは係数を省略した表式を示す. Ewald 法では, (2.3) を次のように分割して計算する．

$$\begin{aligned} U &= \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}') \left\{ \frac{1 - \mathrm{erf}\,(\alpha\,|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \frac{\mathrm{erf}\,(\alpha\,|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \right\} \\ &= \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}') \frac{1 - \mathrm{erf}\,(\alpha\,|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}') \frac{\mathrm{erf}\,(\alpha\,|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \end{aligned} \tag{2.4}$$

ただし α はパラメータであり, erf は誤差関数と呼ばれる関数である．

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \mathrm{e}^{-t^2} \mathrm{d}t \tag{2.5}$$

さて, (2.3) や (2.4) に電荷密度 (2.1) を代入して積分を実行するわけであるが, これに先立ち, この積分を次のように一般的に表す．

$$U = \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')\psi\,(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|) \tag{2.6}$$

ここに (2.1) を代入し, デルタ関数の性質を用いる.

$$
\begin{aligned}
U &= \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \left\{ \sum_n \sum_i Q_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{nL}) \right\} \left\{ \sum_m \sum_j Q_j \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}) \right\} \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&= \sum_i \sum_j \sum_n \sum_m Q_i Q_j \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{nL}) \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}) \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&= \sum_i \sum_j \sum_n \sum_m Q_i Q_j \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{nL}) \psi\left(\left|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right) \\
&= \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) \psi\left(\left|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right) \\
&= \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \psi\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right)
\end{aligned} \tag{2.7}
$$

途中, $\boldsymbol{n}$ に関する和で $\boldsymbol{n} = 0$ のみを採用したが, ここでは中央セル内に存在する $\boldsymbol{r}_i$ に対して $\boldsymbol{r}$ を中央セルの体積 V の中で掃引しており, デルタ関数のピークを与える $\boldsymbol{r}$ は $\boldsymbol{n} = 0$ でしか存在し得ないことを利用した. この結果を用いて (2.4) を変形すると,

$$
\begin{aligned}
U &= \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\alpha \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|} + \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \frac{\operatorname{erf}\left(\alpha \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|} \\
&= U^{\mathrm{real}} + U^{\mathrm{recip}}
\end{aligned} \tag{2.8}
$$

real term は収束が非常に速いため, $\boldsymbol{m} = 0$ のみ考えればよい.

$$
U^{\mathrm{real}} = \sum_i \sum_j Q_i Q_j \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\alpha \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \tag{2.9}
$$

一方 reciprocal term は, (2.5) を用いると,

$$
U^{\mathrm{recip}} = \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|} \mathrm{e}^{-t^2} \mathrm{d}t \tag{2.10}
$$

ここで次の変数変換を用いる.

$$
t = s\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|, \quad \frac{\partial t}{\partial s} = \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right| \tag{2.11}
$$

このとき,

$$
\begin{aligned}
U^{\mathrm{recip}} &= \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} \exp\left[-s^2 \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|^2\right] \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right| \mathrm{d}s \\
&= \sum_i \sum_j Q_i Q_j \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} \left\{ \sum_m \exp\left[-s^2 \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|^2\right] \right\} \mathrm{d}s
\end{aligned} \tag{2.12}
$$

被積分関数を成分で表すと,

$$\begin{aligned}
&\sum_{\boldsymbol{m}} \exp\left[-s^2 \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|^2\right] \\
&= \sum_{m_x}\sum_{m_y}\sum_{m_z} \exp\left[-s^2\left\{(r_{i,x} - r_{j,x} - m_x L_x)^2 + (r_{i,y} - r_{j,y} - m_y L_y)^2 + (r_{i,z} - r_{j,z} - m_z L_z)^2\right\}\right] \\
&= \prod_{p}^{x,y,z} \left\{\sum_{m_p} \exp\left[-s^2 (r_{i,p} - r_{j,p} - m_p L_p)^2\right]\right\}
\end{aligned} \tag{2.13}$$

$r_{ij,p} = r_{i,p} - r_{j,p}$ を用い, フーリエ級数展開を適用する.

$$\begin{aligned}
&\sum_{m_p} \exp\left[-s^2 (r_{ij,p} - m_p L_p)^2\right] \\
&= \sum_{h_p} \left\{\frac{1}{L_p}\int_0^{L_p} \left(\sum_{m_p} \exp\left[-s^2 (r_{ij,p} - m_p L_p)^2\right]\right) \exp\left[-i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \mathrm{d}r_{ij,p}\right\} \exp\left[i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \\
&= \frac{1}{L_p}\sum_{h_p} \exp\left[i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \sum_{m_p}\int_0^{L_p} \exp\left[-s^2 (r_{ij,p} - m_p L_p)^2 - i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \mathrm{d}r_{ij,p} \\
&= \frac{1}{L_p}\sum_{h_p} \exp\left[i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \sum_{m_p}\int_0^{L_p} \exp\left[-s^2 \left\{r_{ij,p} - \left(m_p L_p - i\frac{\pi}{s^2 L_p} h_p\right)\right\}^2 - 2\pi i h_p m_p - \frac{\pi^2}{s^2 L_p^2} h_p^2\right] \mathrm{d}r_{ij,p} \\
&= \frac{1}{L_p}\sum_{h_p} \exp\left[-2\pi i h_p m_p\right] \exp\left[-\frac{\pi^2}{s^2 L_p^2} h_p^2\right] \exp\left[i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \\
&\quad \times \sum_{m_p}\int_0^{L_p} \exp\left[-s^2 \left\{r_{ij,p} - \left(m_p L_p - i\frac{\pi}{s^2 L_p} h_p\right)\right\}^2\right] \mathrm{d}r_{ij,p} \\
&= \frac{1}{L_p}\sum_{h_p} \exp\left[-2\pi i h_p m_p\right] \exp\left[-\frac{\pi^2}{s^2 L_p^2} h_p^2\right] \exp\left[i\frac{2\pi}{L_p} h_p r_{ij,p}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-s^2 \left(r_{ij,p} + i\frac{\pi}{s^2 L_p} h_p\right)^2\right] \mathrm{d}r_{ij,p}
\end{aligned} \tag{2.14}$$

最後の変形では m_p に関する和が積分範囲をちょうど途切れなく結合することを利用した. この式はガウス積分に似た次の積分を含む. ただし a は実数, b は複素数とする.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-a(x+b)^2\right] \mathrm{d}x \tag{2.15}$$

これを b で偏微分すると,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial b}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-a(x+b)^2\right] \mathrm{d}x &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{\frac{\partial}{\partial b}\exp\left[-a(x+b)^2\right]\right\} \mathrm{d}x \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{-2a(x+b)\right\} \exp\left[-a(x+b)^2\right] \mathrm{d}x \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{\frac{\partial}{\partial x}\exp\left[-a(x+b)^2\right]\right\} \mathrm{d}x \\
&= \left[\exp\left[-a(x+b)^2\right]\right]_{-\infty}^{\infty} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.16}$$

すなわち, 積分 (2.15) の値は複素数 b に依存しない. そこで $b = 0$ を代入し, さらにガウス積分を用いて次式を得る.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-a(x+b)^2\right] \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-ax^2\right] \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{2.17}$$

また, オイラーの公式により,

$$\exp\left[-2\pi i h_p m_p\right] = \cos(2\pi h_p m_p) - i\sin(2\pi h_p m_p) = 1 \tag{2.18}$$

以上を用いて,

$$\sum_{m_p} \exp\left[-s^2(r_{ij,p} - m_p L_p)^2\right] = \frac{1}{L_p}\sum_{h_p}\exp\left[-\frac{\pi^2}{s^2 L_p^2}h_p^2\right]\exp\left[i\frac{2\pi}{L_p}h_p r_{ij,p}\right]\sqrt{\frac{\pi}{s^2}} \tag{2.19}$$

(2.13) に代入すると,

$$\begin{aligned}
&\sum_{\boldsymbol{m}} \exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{m}\boldsymbol{L}\right|^2\right] \\
&= \prod_{p}^{x,y,z}\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{L_p s}\sum_{h_p}\exp\left[-\frac{\pi^2}{s^2 L_p^2}h_p^2\right]\exp\left[i\frac{2\pi}{L_p}h_p r_{ij,p}\right]\right\} \\
&= \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3}\frac{1}{L_x L_y L_z}\sum_{h_x}\sum_{h_y}\sum_{h_z}\exp\left[-\frac{\pi^2}{s^2}\left(\frac{h_x^2}{L_x^2}+\frac{h_y^2}{L_y^2}+\frac{h_z^2}{L_z^2}\right)\right]\exp\left[2\pi i\left\{\frac{h_x}{L_x}r_{ij,x}+\frac{h_y}{L_y}r_{ij,y}+\frac{h_z}{L_z}r_{ij,z}\right\}\right] \\
&= \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3}\frac{1}{L_x L_y L_z}\sum_{G_x}\sum_{G_y}\sum_{G_z}\exp\left[-\frac{1}{4s^2}\left(G_x^2+G_y^2+G_z^2\right)\right]\exp\left[i\left\{G_x r_{ij,x}+G_y r_{ij,y}+G_z r_{ij,z}\right\}\right] \\
&= \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3 V}\sum_{\boldsymbol{G}}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4s^2}\right]\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right]
\end{aligned} \tag{2.20}$$

ただし, ベクトル $\boldsymbol{G}$ を次のように定義した.

$$G_p = 2\pi\frac{h_p}{L_p} \tag{2.21}$$

(2.12) に代入して,

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{recip}} &= \sum_i\sum_j Q_i Q_j \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\left\{\frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3 V}\sum_{\boldsymbol{G}}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4s^2}\right]\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right]\right\}\mathrm{d}s \\
&= \frac{2\pi}{V}\sum_i\sum_j\sum_{\boldsymbol{G}} Q_i Q_j \exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right]\int_0^{\alpha}\frac{1}{s^3}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4s^2}\right]\mathrm{d}s
\end{aligned} \tag{2.22}$$

ここで,

$$\frac{\partial}{\partial s}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4s^2}\right] = \frac{|\boldsymbol{G}|^2}{2}\cdot\frac{1}{s^3}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4s^2}\right] \tag{2.23}$$

より,

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{recip}} &= \frac{2\pi}{V}\sum_i\sum_j\sum_{\boldsymbol{G}} Q_i Q_j \exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right]\frac{2}{|\boldsymbol{G}|^2}\int_0^{\alpha}\left\{\frac{\partial}{\partial s}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4s^2}\right]\right\}\mathrm{d}s \\
&= \frac{4\pi}{V}\sum_i\sum_j\sum_{\boldsymbol{G}} Q_i Q_j \exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right]\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]
\end{aligned} \tag{2.24}$$

$|\boldsymbol{G}|^2 = 0$ で発散するので, これを除外して次式を得る.

$$U^{\mathrm{recip}} = \frac{4\pi}{V}\sum_i\sum_j\sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} Q_i Q_j \frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right] \tag{2.25}$$

すぐ後で係数を補完し, real term と reciprocal term の完全な表式を与える.

2.1.2 mask term, self term

(2.8) では i, j とも全サイトに渡り掃引していたが, 実際には自分自身とのペアは含めず, 同じ分子内で近接するサイトとの相互作用も除く必要がある (後者に該当するサイトを結合サイトと呼ぶことにする). しかし, reciprocal term についてはフーリエ級数展開を適用する都合上, これらの項を除外することはできない. そこで, real term では自分自身と結合サイトを飛ばして和を計算し, reciprocal term は全てのサイトペアについて和をとるかわりに後で自分自身と結合サイトとの相互作用の項を差し引く. すなわち, (2.8) は以下のように変更される.

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{1}{2}\sum_m\sum_i\sum_j{}' \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{mL}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{mL}\right|} + \frac{1}{2}\sum_m\sum_i\sum_j \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{mL}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{mL}\right|} \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_i\sum_j^{\mathrm{bond}} \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|} - \sum_i \frac{Q_i^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_i\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_i\right|} \\
&= U^{\mathrm{real}} + U^{\mathrm{recip}} + U^{\mathrm{mask}} + U^{\mathrm{self}}
\end{aligned}
\tag{2.26}
$$

この式はこれまで省略してきた係数を補った完全な表式である. $\sum_j{}'$ は $\boldsymbol{m}=0$ のとき i から見た自分自身と結合サイトを除いて和を計算することを, $\sum_j^{\mathrm{bond}}$ は i の結合サイトについて和をとることを意味する. reciprocal term から結合サイトとの相互作用を除くための項を mask term, 自分自身との相互作用を除くための項を self term と呼ぶ. real term, reciprocal term および mask term に 1/2 を掛けているのは, i, j を各々全サイトにわたって掃引した場合に $i \neq j$ の項をダブルカウントすることによる寄与を打ち消すためである.

real term は収束の速さを利用して $\boldsymbol{m} \neq 0$ を無視するので, 単に (2.9) から自分自身や結合サイトとのペアを除けばよい. self term については, このままでは分母が 0 となり計算できないため, 次のように極限を用いて書き直す.

$$
U^{\mathrm{self}} = -\sum_i \frac{Q_i^2}{4\pi\varepsilon_0}\lim_{r\to 0}\frac{\mathrm{erf}(\alpha r)}{r} \tag{2.27}
$$

ここで, $\mathrm{erf}(x)$ の $x=0$ まわりのテイラー展開を考える.

$$
\mathrm{erf}(x) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\mathrm{erf}^{(n)}(0)x^n \tag{2.28}
$$

$\mathrm{erf}(x)$ の微分を計算すると,

$$
\mathrm{erf}^{(0)}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t \tag{2.29}
$$

$$
\mathrm{erf}^{(1)}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\int_0^x \mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.30}
$$

$$
\mathrm{erf}^{(2)}(x) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}}4x\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.31}
$$

$$
\mathrm{erf}^{(3)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(-4+8x^2\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.32}
$$

$$
\mathrm{erf}^{(4)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(24x-16x^3\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.33}
$$

$$
\mathrm{erf}^{(5)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(24-96x^2+32x^4\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.34}
$$

$$\mathrm{erf}^{(6)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(-240x + 320x^3 - 64x^5\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.35}$$

$$\mathrm{erf}^{(7)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(-240 + 1440x^2 - 960x^4 + 128x^6\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.36}$$

$$\mathrm{erf}^{(8)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(3360x - 6720x^3 + 2688x^5 - 256x^7\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.37}$$

$$\mathrm{erf}^{(9)}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(3360 - 26880x^2 + 26880x^4 - 7168x^6 + 512x^8\right)\mathrm{e}^{-x^2} \tag{2.38}$$

すなわち,

$$\begin{aligned}\mathrm{erf}(x) &= \frac{1}{1!}\frac{2}{\sqrt{\pi}}x - \frac{1}{3!}\frac{4}{\sqrt{\pi}}x^3 + \frac{1}{5!}\frac{24}{\sqrt{\pi}}x^5 - \frac{1}{7!}\frac{240}{\sqrt{\pi}}x^7 + \frac{1}{9!}\frac{3360}{\sqrt{\pi}}x^9 + \cdots \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{10}x^5 - \frac{1}{42}x^7 + \frac{1}{216}x^9 + \cdots\right)\end{aligned} \tag{2.39}$$

これを (2.27) に用いれば,

$$U^{\mathrm{self}} = -\sum_i \frac{Q_i^2}{4\pi\varepsilon_0}\lim_{r\to 0}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{r}\left(\alpha r - \frac{1}{3}(\alpha r)^3 + \cdots\right)\right\} = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sum_i \frac{Q_i^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{2.40}$$

ここまで扱った 4 つの term に関して, 完全な表式を以下にまとめて示す. ただし $\sum_j^{\mathrm{nobond}}$ は $j = i$ と i から見た結合サイトを除いて和をとることを意味する.

$$U^{\mathrm{real}} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_j^{\mathrm{nobond}} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1 - \mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \tag{2.41}$$

$$U^{\mathrm{recip}} = \frac{2\pi}{V}\sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\right] \tag{2.42}$$

$$U^{\mathrm{mask}} = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_j^{\mathrm{bond}} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \tag{2.43}$$

$$U^{\mathrm{self}} = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sum_i \frac{Q_i^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{2.44}$$

2.1.3 neutralization term

reciprocal term の導出で除いた $\boldsymbol{G} = 0$ の項について考える. (2.20) の和におけるこの項は,

$$\sum_{\boldsymbol{m}}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|^2\right]\Bigg|_{G=0} = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3 V}\exp\left[-\frac{0}{4s^2}\right]\exp\left[i\cdot 0\right] = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3 V} \tag{2.45}$$

これに対応する (2.12) の項は次のようになる. ただし (2.12) で省略していたものと同じ係数をここでも省略している.

$$\begin{aligned}U^{\mathrm{recip}}\Big|_{G=0} &= \sum_i \sum_j Q_i Q_j \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3 V}\mathrm{d}s \\ &= \frac{2\pi}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_0^{\alpha}\frac{1}{s^3}\mathrm{d}s\end{aligned} \tag{2.46}$$

系の全電荷がゼロのときはこの項は消えるが, それ以外では積分の発散が問題となる.

いま, 系全体に一様に分布する background charge を仮定する [4]. すなわち, 電荷分布 (2.1) を次式で置き換える.

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_n \sum_i Q_i \delta(\boldsymbol{r} - (\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{nL})) - \frac{1}{V} \sum_i Q_i \tag{2.47}$$

これをセル全体で積分すると, セルの全電荷が常にゼロになることが分かる. さて, これをポテンシャルエネルギーの一般的な表式 (2.6) に代入する.

$$\begin{aligned}
U &= \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')\psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&= \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \left\{ \sum_n \sum_i Q_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{nL}) \right\} \left\{ \sum_m \sum_j Q_j \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}) \right\} \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&\quad + \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \left\{ \sum_n \sum_i Q_i \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{nL}) \right\} \left\{ -\frac{1}{V} \sum_j Q_j \right\} \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&\quad + \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \left\{ -\frac{1}{V} \sum_i Q_i \right\} \left\{ \sum_m \sum_j Q_j \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}) \right\} \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&\quad + \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \left\{ -\frac{1}{V} \sum_i Q_i \right\} \left\{ -\frac{1}{V} \sum_j Q_j \right\} \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&= U^1 + U^2 + U^3 + U^4
\end{aligned} \tag{2.48}$$

デルタ関数の性質を利用して簡単にする.

$$U^1 = \sum_i \sum_j \sum_m Q_i Q_j \psi\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right) \tag{2.49}$$

$$\begin{aligned}
U^2 &= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_j Q_j \right\} \sum_n \sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{nL}) \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_j Q_j \right\} \sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) \psi\left(|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|\right) \\
&= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_j Q_j \right\} \sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \psi\left(|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_i|\right)
\end{aligned} \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned}
U^3 &= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_i Q_i \right\} \sum_m \sum_j Q_j \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}) \psi\left(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|\right) \\
&= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_i Q_i \right\} \sum_j Q_j \sum_m \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \psi\left(\left|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right) \\
&= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_i Q_i \right\} \sum_j Q_j \sum_{m_x} \sum_{m_y} \sum_{m_z} \int_0^{L_x} \mathrm{d}r_x \int_0^{L_y} \mathrm{d}r_y \int_0^{L_z} \mathrm{d}r_z \\
&\quad \times \psi\left(\sqrt{(r_x - r_{j,x} - m_x L_x)^2 + (r_y - r_{j,y} - m_y L_y)^2 + (r_z - r_{j,z} - m_z L_z)^2} \right) \\
&= -\frac{1}{V} \left\{ \sum_i Q_i \right\} \sum_j Q_j \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}r_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}r_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}r_z \psi\left(\sqrt{(r_x - r_{j,x})^2 + (r_y - r_{j,y})^2 + (r_z - r_{j,z})^2} \right)
\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi\left(\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|\right) \tag{2.51}$$

$$U^4 = \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi\left(|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|\right) \tag{2.52}$$

reciprocal term について, background charge の導入による項を求める. 第一項は background charge がない場合の reciprocal term と同じであるため, 割愛する. まず,

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{recip},2} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\,|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|\right)}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|} \\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{1}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|} \mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t \\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{1}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha} \exp\left[-s^2\,|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|^2\right]|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|\,\mathrm{d}s \\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\left\{\int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\exp\left[-s^2\,|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|^2\right]\right\}\mathrm{d}s
\end{aligned} \tag{2.53}$$

ここで, $\boldsymbol{r}'$ 全領域での積分を計算すると,

$$\begin{aligned}
\int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\exp\left[-s^2\,|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i|^2\right] &= \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}r'_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}r'_y\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}r'_z\exp\left[-s^2\left\{(r'_x-r_{i,x})^2+(r'_y-r_{i,y})^2+(r'_z-r_{i,z})^2\right\}\right] \\
&= \prod_p^{x,y,z}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}R_p\exp\left[-s^2R_p^2\right]\right\} \\
&= \left(\sqrt{\frac{\pi}{s^2}}\right)^3 = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3}
\end{aligned} \tag{2.54}$$

ただし, 次の変数変換を用いた.

$$R_p = r'_p - r_{i,p}, \quad \frac{\partial R_p}{\partial r'_p} = 1 \tag{2.55}$$

よって, (2.53) は,

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{recip},2} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3}\mathrm{d}s \\
&= -\frac{2\pi}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_0^{\alpha}\frac{1}{s^3}\mathrm{d}s
\end{aligned} \tag{2.56}$$

次に,

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{recip},3} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|} \\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|}\mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t \\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\exp\left[-t^2\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|^2\right]\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|\mathrm{d}s
\end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\left\{\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|^2\right]\right\}\mathrm{d}s \tag{2.57}$$

$\boldsymbol{r}$ 全領域での積分は (2.54) と同様であり,

$$\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|^2\right] = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3} \tag{2.58}$$

よって, (2.57) は,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{recip},3} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3}\mathrm{d}s \\ &= -\frac{2\pi}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_0^{\alpha}\frac{1}{s^3}\mathrm{d}s \end{aligned} \tag{2.59}$$

最後に,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{recip},4} &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|} \\ &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|}\mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t \\ &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|^2\right]\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|\mathrm{d}s \\ &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int_0^{\alpha}\left\{\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|^2\right]\right\}\mathrm{d}s \end{aligned} \tag{2.60}$$

$\boldsymbol{r}'$ 全領域での積分は (2.54) と同様であり,

$$\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|^2\right] = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3} \tag{2.61}$$

よって, (2.60) は,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{recip},4} &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int_0^{\alpha}\frac{\pi\sqrt{\pi}}{s^3}\mathrm{d}s \\ &= \frac{2\pi}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\int_0^{\alpha}\frac{1}{s^3}\mathrm{d}s \end{aligned} \tag{2.62}$$

以上 (2.46), (2.56), (2.59), (2.62) により,

$$U^{\mathrm{recip},1}\Big|_{G=0} + U^{\mathrm{recip},2} + U^{\mathrm{recip},3} + U^{\mathrm{recip},4} = 0 \tag{2.63}$$

従って, reciprocal term に background charge を導入することは, $\boldsymbol{G} = 0$ での発散を防ぐためにその項を除くことと同じ働きをする. $\boldsymbol{G} = 0$ の項を除いた時点で background charge を導入したことになっている, と言ってもよい.

一方, real term について, background charge の導入による項を求める. 第一項は background charge を考えない場合と同じであるから, 今回も割愛する. まず,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{real},2} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_i\right|} \\ &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_j Q_j\right\}\sum_i Q_i \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|} \\ &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|} \end{aligned} \tag{2.64}$$

ただし, 次の変数変換を用いた.

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_i, \quad \frac{\partial \boldsymbol{R}}{\partial \boldsymbol{r}'} = 1 \tag{2.65}$$

次に,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{real},3} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|} \\ &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}\sum_j Q_j \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|} \\ &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|} \end{aligned} \tag{2.66}$$

ただし, 次の変数変換を用いた.

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j, \quad \frac{\partial \boldsymbol{R}}{\partial \boldsymbol{r}} = 1 \tag{2.67}$$

最後に,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{real},4} &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right|} \\ &= \frac{1}{V^2}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_V \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|} \\ &= \frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_{\boldsymbol{R}^3} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|} \end{aligned} \tag{2.68}$$

ただし, 次の変数変換を用いた.

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}, \quad \frac{\partial \boldsymbol{R}}{\partial \boldsymbol{r}'} = 1 \tag{2.69}$$

以上により,

$$U^{\mathrm{real},2}+U^{\mathrm{real},3}+U^{\mathrm{real},4} = -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\frac{1-\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{R}\right|}$$
$$= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\frac{1}{\left|\boldsymbol{R}\right|}\left\{1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha\left|\boldsymbol{R}\right|}\mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t\right\}$$
$$= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\frac{1}{\left|\boldsymbol{R}\right|}\left\{1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{R}\right|^2\right]\left|\boldsymbol{R}\right|\mathrm{d}s\right\}$$
$$= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 \left\{\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\frac{1}{\left|\boldsymbol{R}\right|}-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha}\mathrm{d}s\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{R}\right|^2\right]\right\} \tag{2.70}$$

第一の積分には極座標への変換を適用して,

$$\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\frac{1}{\left|\boldsymbol{R}\right|} = \int_0^{\infty}\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi r^2\sin\theta\frac{1}{r}$$
$$= \left\{\int_0^{\infty}r\mathrm{d}r\right\}\left\{\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\right\}\left\{\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\right\}$$
$$= 4\pi\int_0^{\infty}r\mathrm{d}r \tag{2.71}$$

第二の積分は成分で表して,

$$\int_0^{\alpha}\mathrm{d}s\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{R}\right|^2\right] = \int_0^{\alpha}\mathrm{d}s\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}R_x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}R_y\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}R_z\exp\left[-s^2\left(R_x^2+R_y^2+R_z^2\right)\right]$$
$$= \int_0^{\alpha}\mathrm{d}s\prod_p^{x,y,z}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}R_p\exp\left[-s^2R_p^2\right]\right\}$$
$$= \int_0^{\alpha}\mathrm{d}s\left(\sqrt{\frac{\pi}{s^2}}\right)^3$$
$$= \pi\sqrt{\pi}\int_0^{\alpha}\frac{1}{s^3}\mathrm{d}s \tag{2.72}$$

ここで, 以下の変数変換を適用する.

$$r=\frac{1}{\sqrt{2}s},\quad \frac{\partial s}{\partial r}=-\frac{1}{\sqrt{2}r^2} \tag{2.73}$$

すると,

$$\int_0^{\alpha}\mathrm{d}s\int_{\boldsymbol{R}^3}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\exp\left[-s^2\left|\boldsymbol{R}\right|^2\right] = \pi\sqrt{\pi}\int_{\infty}^{\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}}\left(\sqrt{2}r\right)^3\left(-\frac{1}{\sqrt{2}r^2}\right)\mathrm{d}r$$
$$= -2\pi\sqrt{\pi}\int_{\infty}^{\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}}r\mathrm{d}r$$
$$= 2\pi\sqrt{\pi}\int_{\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}}^{\infty}r\mathrm{d}r \tag{2.74}$$

従って, (2.70) は,

$$
\begin{aligned}
U^{\mathrm{real},2}+U^{\mathrm{real},3}+U^{\mathrm{real},4} &= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\left\{4\pi\int_0^\infty r\mathrm{d}r-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot 2\pi\sqrt{\pi}\int_{\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}}^\infty r\mathrm{d}r\right\}\\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 4\pi\left\{\int_0^\infty r\mathrm{d}r-\int_{\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}}^\infty r\mathrm{d}r\right\}\\
&= -\frac{1}{V}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2 4\pi\int_0^{\frac{1}{\sqrt{2}\alpha}} r\mathrm{d}r\\
&= -\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\frac{\pi}{\alpha^2 V}
\end{aligned}
\tag{2.75}
$$

これが background charge を導入したことでポテンシャルエネルギーに新たに加わる項である. そこで, これを neutralization term と呼ぶことにする. 省略していた係数を補うと, 以下が neutralization term の最終的な表式となる.

$$
U^{\mathrm{neut}} = -\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\sum_i Q_i\right\}^2\frac{\pi}{\alpha^2 V} \tag{2.76}
$$

2.2 相互作用テンソルによる表記

点電荷と点双極子からなる系の相互作用は, 電荷-電荷, 電荷-双極子, 双極子-電荷, 双極子-双極子, の間の相互作用で構成される. ここでは, これらを対称性よく表現することを可能とする一連の相互作用テンソルを定義する [1]. 後の tapering 関数の導入では, これら相互作用テンソルの間の関係を基盤として見通しのよい定式化を与えることになる.

2.2.1 電荷-双極子系のポテンシャルエネルギー

点電荷間の静電相互作用は Coulomb の法則で与えられる.

$$
U_{ij}^{\mathrm{CC}} = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|} \tag{2.77}
$$

ここで, 0 階の相互作用テンソルを次式で定義する.

$$
T_{ij}^{(0)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|} \tag{2.78}
$$

これを用いると, 点電荷間のポテンシャルエネルギーは,

$$
U_{ij}^{\mathrm{CC}} = Q_i T_{ij}^{(0)} Q_j \tag{2.79}
$$

次に, 電荷サイト i と双極子サイト j の間の相互作用を考える. 双極子 j を $\boldsymbol{r}_j+\boldsymbol{a}/2$ にある点電荷 $+Q_j$ と $\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{a}/2$ にある点電荷 $-Q_j$ を合わせたものとみなすことにすると,

$$
\begin{aligned}
U_{ij}^{\mathrm{CD}} &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\left(\boldsymbol{r}_j+\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)\right|}+\frac{-Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\left(\boldsymbol{r}_j-\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)\right|}\\
&= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\left(\boldsymbol{r}_j+\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)\right|}-\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\left(\boldsymbol{r}_j-\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)\right|}\right\}
\end{aligned}
\tag{2.80}
$$

この式を一般化した以下の変形を考える.

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-(\boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{v})|} &= \frac{1}{\sqrt{|(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)-\boldsymbol{v}|^2}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2-2(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2)\cdot\boldsymbol{v}+|\boldsymbol{v}|^2}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2-2\,|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|\,|\boldsymbol{v}|\cos\theta+|\boldsymbol{v}|^2}} \\
&= \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\frac{1}{\sqrt{1-2\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\cos\theta+\frac{|\boldsymbol{v}|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2}}} \qquad (2.81)\\
\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{v})|} &= \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\frac{1}{\sqrt{1+2\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\cos\theta+\frac{|\boldsymbol{v}|^2}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2}}} \qquad (2.82)
\end{aligned}
$$

ただし, θ はベクトル $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$ がなす角である. ここで, 関数 $f(x)$ を次のように定義する.

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{x}} \qquad (2.83)$$

$f(x)$ の x_0 まわりのテイラー展開は, 変位を d として,

$$f(x_0+d)=\frac{1}{0!}f(x_0)d^0+\frac{1}{1!}f'(x_0)d^1+\frac{1}{2!}f''(x_0)d^2+\frac{1}{3!}f'''(x_0)d^3+\cdots \qquad (2.84)$$

ただし,

$$f'(x)=-\frac{1}{2}x^{-\frac{3}{2}} \qquad (2.85)$$

$$f''(x)=\frac{3}{4}x^{-\frac{5}{2}} \qquad (2.86)$$

$$f'''(x)=-\frac{15}{8}x^{-\frac{7}{2}} \qquad (2.87)$$

$x_0=1$ のとき,

$$f(1+d)=1-\frac{1}{2}d+\frac{3}{8}d^2-\frac{5}{16}d^3+\cdots \qquad (2.88)$$

さて, この式に以下を代入する.

$$d=-2\cos\theta\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}+\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)^2 \qquad (2.89)$$

展開すると,

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{1-2\cos\theta\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}+\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)^2}} \\
&=1+\cos\theta\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)+\left(-\frac{1}{2}+\frac{3}{2}\cos^2\theta\right)\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)^2+\left(-\frac{3}{2}\cos\theta+\frac{5}{2}\cos^3\theta\right)\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)^3+\cdots \\
&=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(\cos\theta)\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)^l \qquad (2.90)
\end{aligned}
$$

P_l はルジャンドル多項式である. 同様に, (2.88) に次式を代入する.

$$d = 2\cos\theta \frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} + \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^2 \tag{2.91}$$

展開すると,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{1 + 2\cos\theta \frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} + \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^2}} \\
&= 1 - \cos\theta \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right) + \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\cos^2\theta\right)\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^2 - \left(-\frac{3}{2}\cos\theta + \frac{5}{2}\cos^3\theta\right)\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^3 + \cdots \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l P_l(\cos\theta) \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^l
\end{aligned} \tag{2.92}$$

これらを (2.81), (2.82) に代入すれば,

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - (\boldsymbol{r}_2 + \boldsymbol{v})|} = \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta) \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^l \tag{2.93}$$

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - (\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{v})|} = \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l P_l(\cos\theta) \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^l \tag{2.94}$$

すなわち,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - (\boldsymbol{r}_2 + \boldsymbol{v})|} - \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - (\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{v})|} \\
&= \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \left\{ 2\cos\theta \left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right) + \left(-3\cos\theta + 5\cos^3\theta\right)\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}\right)^3 + \cdots \right\}
\end{aligned} \tag{2.95}$$

これより, (2.80) は以下のようになる. この θ はベクトル $\frac{\boldsymbol{a}}{2}$ と $\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$ がなす角である.

$$U_{ij}^{\mathrm{CD}} = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \left\{ 2\cos\theta \left(\frac{\left|\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right|}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}\right) + \left(-3\cos\theta + 5\cos^3\theta\right)\left(\frac{\left|\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right|}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}\right)^3 + \cdots \right\} \tag{2.96}$$

$\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|$ が $|\boldsymbol{a}|$ に比べて十分大きければ, 高次の項は無視できて,

$$\begin{aligned}
U_{ij}^{\mathrm{CD}} &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \cos\theta \left(\frac{|\boldsymbol{a}|}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}\right) \\
&= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{|\boldsymbol{a}| \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right| \cos\theta}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\boldsymbol{a} \cdot \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&= \frac{Q_i \boldsymbol{\mu}_j}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3}
\end{aligned} \tag{2.97}$$

$\boldsymbol{\mu}_j = Q_j \boldsymbol{a}$ はサイト j 上の双極子モーメントである. ここまでの変形により, $\boldsymbol{r}_j$ の周囲に 2 つの点電荷がある状況を, ちょうど $\boldsymbol{r}_j$ の位置に 1 つの双極子がある状況に置き換えた. この変換は多重極展開と呼ばれる. ここで,

1 階の相互作用テンソルを次式で定義する.

$$T_{ij}^{(1)} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \tag{2.98}$$

これを用いると,

$$U_{ij}^{\mathrm{CD}} = -Q_i T_{ij}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \tag{2.99}$$

続いて, 双極子サイト i と電荷サイト j の間の相互作用を考える. 双極子 i を $\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{a}/2$ にある点電荷 $+Q_i$ と $\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{a}/2$ にある点電荷 $-Q_i$ を合わせたものとみなすと,

$$\begin{aligned} U_{ij}^{\mathrm{DC}} &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{a}}{2}\right) - \boldsymbol{r}_j\right|} + \frac{-Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i - \frac{\boldsymbol{a}}{2}\right) - \boldsymbol{r}_j\right|} \\ &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j - \left(\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)\right|} - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j - \left(\boldsymbol{r}_i - \frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)\right|}\right\} \end{aligned} \tag{2.100}$$

(2.95) の展開を適用する. θ をベクトル $\frac{\boldsymbol{a}}{2}$ と $\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i$ がなす角とし, 高次の項を無視すれば,

$$\begin{aligned} U_{ij}^{\mathrm{DC}} &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i\right|} 2\cos\theta\left(\frac{\left|\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right|}{\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i\right|}\right) \\ &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{|\boldsymbol{a}|\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i\right|\cos\theta}{\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i\right|^3} \\ &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{a}\cdot\left(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i\right)}{\left|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_i\right|^3} \\ &= -\frac{\boldsymbol{\mu}_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\ &= \boldsymbol{\mu}_i \cdot T_{ij}^{(1)} Q_j \end{aligned} \tag{2.101}$$

$\boldsymbol{\mu}_i = Q_i \boldsymbol{a}$ はサイト i 上の双極子モーメントである.

最後に, 双極子サイト i と双極子サイト j の間の相互作用を考える. 双極子 i は $\boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{a}_i/2$ にある点電荷 $+Q_i$ と $\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{a}_i/2$ にある点電荷 $-Q_i$ を合わせたもの, 双極子 j は $\boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{a}_j/2$ にある点電荷 $+Q_j$ と $\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{a}_j/2$ にある点電荷 $-Q_j$ を合わせたものとみなすと,

$$\begin{aligned} U_{ij}^{\mathrm{DD}} &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j + \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|} + \frac{-Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i - \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j + \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|} \\ &\quad + \frac{-Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j - \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|} + \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i - \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j - \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|} \\ &= \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j + \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|} - \frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i + \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j - \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|}\right\} \\ &\quad - \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i - \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j + \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|} - \frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i - \frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right) - \left(\boldsymbol{r}_j - \frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right)\right|}\right\} \end{aligned} \tag{2.102}$$

(2.95) の展開を適用する. θ はベクトル $\boldsymbol{a}_j/2$ と $(\boldsymbol{r}_i+\boldsymbol{a}_i/2)-\boldsymbol{r}_j$ がなす角, ϕ はベクトル $\boldsymbol{a}_j/2$ と $(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{a}_i/2)-\boldsymbol{r}_j$ がなす角とし, 高次の項を無視すれば,

$$
\begin{aligned}
U_{ij}^{\mathrm{DD}} &= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i+\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right|}2\cos\theta\left(\frac{\left|\frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right|}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i+\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right|}\right)-\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i-\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right|}2\cos\phi\left(\frac{\left|\frac{\boldsymbol{a}_j}{2}\right|}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i-\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right|}\right) \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{a}_j\cdot\left\{\left(\boldsymbol{r}_i+\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right\}}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i+\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right|^3}-\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{a}_j\cdot\left\{\left(\boldsymbol{r}_i-\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right\}}{\left|\left(\boldsymbol{r}_i-\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)-\boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_j\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\left\{\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\left(\boldsymbol{r}_i+\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)\right|^3}-\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\left(\boldsymbol{r}_i-\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)\right|^3}\right\} \\
&\quad+\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_j\cdot\boldsymbol{a}_i\left\{\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\left(\boldsymbol{r}_i+\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)\right|^3}+\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\left(\boldsymbol{r}_i-\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right)\right|^3}\right\}
\end{aligned}
\tag{2.103}
$$

ここで (2.93), (2.94) の両辺を三乗する. 二次以上の項を無視することにすれば,

$$
\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-(\boldsymbol{r}_2+\boldsymbol{v})|^3}=\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^3}\left\{1+3\cos\theta\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)\right\}
\tag{2.104}
$$

$$
\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{v})|^3}=\frac{1}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^3}\left\{1-3\cos\theta\left(\frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\right)\right\}
\tag{2.105}
$$

これを用いると,

$$
\begin{aligned}
U_{ij}^{\mathrm{DD}} &= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_j\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\frac{6}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^3}\cos\theta\left(\frac{\left|\frac{\boldsymbol{a}_i}{2}\right|}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|}\right)+\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\boldsymbol{a}_j\cdot\boldsymbol{a}_i\frac{2}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^3} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_j\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\frac{3\left|\boldsymbol{a}_i\right|\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|\cos\theta}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^5}+\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_j\cdot\boldsymbol{a}_i\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^3} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_j\cdot(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\frac{3\boldsymbol{a}_i\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i)}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^5}+\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_j\cdot\boldsymbol{a}_i\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^3} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}a_{j,p}\left(r_{i,p}-r_{j,p}\right)\frac{3a_{i,q}\left(r_{j,q}-r_{i,q}\right)}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^5}+\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}a_{j,p}a_{i,p}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i\right|^3} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}a_{i,q}a_{j,p}\frac{-3\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\left(r_{i,p}-r_{j,p}\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^5}+\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}a_{i,q}a_{j,p}\delta_{qp}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}a_{i,q}\left\{\frac{-3\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\left(r_{i,p}-r_{j,p}\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^5}+\delta_{qp}\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^3}\right\}a_{j,p} \\
&= \frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{a}_i\cdot\left\{-3\frac{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\otimes(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^5}+\frac{\boldsymbol{I}}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^3}\right\}\cdot\boldsymbol{a}_j \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\boldsymbol{\mu}_i\cdot\left\{3\frac{(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)\otimes(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^5}-\frac{\boldsymbol{I}}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|^3}\right\}\cdot\boldsymbol{\mu}_j
\end{aligned}
\tag{2.106}
$$

$\boldsymbol{I}$ は単位行列, $\boldsymbol{\mu}_i=Q_i\boldsymbol{a}_i$ はサイト i 上の双極子モーメント, $\boldsymbol{\mu}_j=Q_j\boldsymbol{a}_j$ はサイト j 上の双極子モーメントである. ここで, 2 階の相互作用テンソルを次式で定義する.

$$T_{ij}^{(2)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{3\frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)\otimes\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^5} - \frac{\boldsymbol{I}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3}\right\} \tag{2.107}$$

これを用いると,

$$U_{ij}^{\mathrm{DD}} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot T_{ij}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \tag{2.108}$$

以上より, 電荷-双極子系の全ポテンシャルエネルギーは次のようになる. ただし, サイトペアの重複を考慮して 1/2 を掛けた.

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i}\left(U_{ij}^{\mathrm{CC}} + U_{ij}^{\mathrm{CD}} + U_{ij}^{\mathrm{DC}} + U_{ij}^{\mathrm{DD}}\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} Q_i T_{ij}^{(0)} Q_j - \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} Q_i T_{ij}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot T_{ij}^{(1)} Q_j - \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot T_{ij}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \\
&= U^{\mathrm{CC}} + U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DC}} + U^{\mathrm{DD}}
\end{aligned} \tag{2.109}$$

ここで, 0 階, 1 階, 2 階の相互作用テンソルの定義 (2.78), (2.98), (2.107) より, サイト i, j の交換に関して次式が成り立つ.

$$T_{ij}^{(0)} = T_{ji}^{(0)} \tag{2.110}$$

$$T_{ij}^{(1)} = -T_{ji}^{(1)} \tag{2.111}$$

$$T_{ij}^{(2)} = T_{ji}^{(2)} \tag{2.112}$$

これより,

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{DC}} &= \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot T_{ij}^{(1)} Q_j \\
&= -\frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot T_{ji}^{(1)} Q_j \\
&= -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{i\neq j} Q_j T_{ji}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\mu}_i = U^{\mathrm{CD}}
\end{aligned} \tag{2.113}$$

すなわち,

$$U = U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} \tag{2.114}$$

また, サイト i の周囲の電荷による静電ポテンシャル ϕ_i^{C} と電場 $\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}}$, および双極子による静電ポテンシャル ϕ_i^{D} と電場 $\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}}$ を導入すると, ポテンシャルエネルギーは以下のように書ける.

$$U^{\mathrm{CC}} = \frac{1}{2}\sum_i Q_i \phi_i^{\mathrm{C}} \tag{2.115}$$

$$U^{\mathrm{CD}} = \frac{1}{2}\sum_i Q_i \phi_i^{\mathrm{D}} \tag{2.116}$$

$$U^{\mathrm{DC}} = -\frac{1}{2}\sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} \tag{2.117}$$

$$U^{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2}\sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} \tag{2.118}$$

ただし，

$$\phi_i^{\mathrm{C}} = \sum_{j \neq i} T_{ij}^{(0)} Q_j \tag{2.119}$$

$$\phi_i^{\mathrm{D}} = -\sum_{j \neq i} T_{ij}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \tag{2.120}$$

$$\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} = -\nabla_i \phi_i^{\mathrm{C}} = -\sum_{j \neq i} T_{ij}^{(1)} Q_j \tag{2.121}$$

$$\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} = -\nabla_i \phi_i^{\mathrm{D}} = \sum_{j \neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \tag{2.122}$$

2.2.2 電荷-双極子系の力

サイト i が感じる力は次式で求められる．

$$\boldsymbol{F}_i = -\nabla_i U = -\nabla_i U^{\mathrm{CC}} - 2\nabla_i U^{\mathrm{CD}} - \nabla_i U^{\mathrm{DD}} \tag{2.123}$$

ただし，

$$\nabla_i = \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,x}} \quad \frac{\partial}{\partial r_{i,y}} \quad \frac{\partial}{\partial r_{i,z}} \right)^{\mathrm{T}} \tag{2.124}$$

この力を計算するため，相互作用テンソルの微分を求める．ただし $r_{ij,p} = r_{i,p} - r_{j,p}$ を用いた．

$$\begin{aligned}
\nabla_i T_{ij}^{(0)} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \nabla_i \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \frac{1}{\sqrt{\sum_q r_{ij,q}^2}} \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{1}{\left\{\sqrt{\sum_q r_{ij,q}^2}\right\}^3} 2 r_{ij,p} \frac{\partial r_{ij,p}}{\partial r_{i,p}} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&= T_{ij}^{(1)}
\end{aligned} \tag{2.125}$$

$$\begin{aligned}
\nabla_i \otimes T_{ij}^{(1)} &= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \nabla_i \otimes \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \frac{r_{ij,q}}{\left\{\sqrt{\sum_r r_{ij,r}^2}\right\}^3} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left\{ -\frac{3}{2} \frac{r_{ij,q}}{\left\{\sqrt{\sum_r r_{ij,r}^2}\right\}^5} 2 r_{ij,p} + \frac{\delta_{pq}}{\left\{\sqrt{\sum_r r_{ij,r}^2}\right\}^3} \right\} \frac{\partial r_{ij,p}}{\partial r_{i,p}} \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left\{ 3 \frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \otimes (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^5} - \frac{\boldsymbol{I}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \right\} \\
&= T_{ij}^{(2)}
\end{aligned} \tag{2.126}$$

$$\nabla_i \otimes T_{ij}^{(2)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \nabla_i \otimes \left\{ 3 \frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \otimes (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^5} - \frac{\boldsymbol{I}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \right\}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\left\{3\frac{r_{ij,q}r_{ij,r}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^5} - \frac{\delta_{qr}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^3}\right\} \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{3\left(-\frac{5}{2}\right)\frac{r_{ij,q}r_{ij,r}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^7}2r_{ij,p} + 3\frac{\delta_{pq}r_{ij,r} + r_{ij,q}\delta_{pr}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^5} - \left(-\frac{3}{2}\right)\frac{\delta_{qr}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^5}2r_{ij,p}\right\}\frac{\partial r_{ij,p}}{\partial r_{i,p}} \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{-15\frac{r_{ij,p}r_{ij,q}r_{ij,r}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^7} + 3\frac{\delta_{pq}r_{ij,r} + \delta_{qr}r_{ij,p} + \delta_{rp}r_{ij,q}}{\left\{\sqrt{\sum_s r_{ij,s}^2}\right\}^5}\right\}
\end{aligned}
\tag{2.127}
$$

ここで, 次のような 2 階テンソル $\boldsymbol{A}$ と 1 階テンソル $\boldsymbol{b}$ の積を定義する.

$$
[\boldsymbol{A} * \boldsymbol{b}]_{pqr} = A_{pq}b_r + A_{qr}b_p + A_{rp}b_q \tag{2.128}
$$

これを用いると,

$$
\nabla_i \otimes T_{ij}^{(2)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{-15\frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\otimes(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\otimes(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^7} + 3\frac{\boldsymbol{I} * (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^5}\right\} \tag{2.129}
$$

ここまでの相互作用テンソル同士の関係性にならい, 3 階の相互作用テンソルを次式で定義することにする.

$$
T_{ij}^{(3)} = \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2)} \tag{2.130}
$$

すなわち,

$$
T_{ij}^{(3)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{-15\frac{(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\otimes(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)\otimes(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^7} + 3\frac{\boldsymbol{I} * (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|^5}\right\} \tag{2.131}
$$

また, 定義より,

$$
T_{ji}^{(3)} = -T_{ij}^{(3)} \tag{2.132}
$$

さらに, 相互作用テンソル間の関係から次式が成り立つ.

$$
T_{ij,pq}^{(2)} = \frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\frac{\partial}{\partial r_{i,q}}T_{ij}^{(0)} = \frac{\partial}{\partial r_{i,q}}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}T_{ij}^{(0)} = T_{ij,qp}^{(2)} \tag{2.133}
$$

$$
T_{ij,pqr}^{(3)} = \frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\frac{\partial}{\partial r_{i,q}}\frac{\partial}{\partial r_{i,r}}T_{ij}^{(0)} = \frac{\partial}{\partial r_{i,q}}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\frac{\partial}{\partial r_{i,r}}T_{ij}^{(0)} = T_{ij,qpr}^{(3)} = T_{ij,prq}^{(3)} = \cdots \tag{2.134}
$$

以上を用いてサイト i が感じる力を求める.

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{CC}} &= -\frac{1}{2}\nabla_i \sum_j \sum_{k\neq j} Q_j T_{jk}^{(0)} Q_k \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{k\neq i} Q_i \left(\nabla_i T_{ik}^{(0)}\right) Q_k - \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} Q_j \left(\nabla_i T_{ji}^{(0)}\right) Q_i \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{k\neq i} Q_i \left(\nabla_i T_{ik}^{(0)}\right) Q_k - \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} Q_j \left(\nabla_i T_{ij}^{(0)}\right) Q_i \\
&= -\sum_{j\neq i} Q_i T_{ij}^{(1)} Q_j \\
&= \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CC}}
\end{aligned}
\tag{2.135}
$$

$$
\begin{aligned}
-2\nabla_i U^{\mathrm{CD}} &= \nabla_i \sum_j \sum_{k\neq j} Q_j T^{(1)}_{jk} \cdot \boldsymbol{\mu}_k \\
&= \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} Q_j T^{(1)}_{jk,q} \mu_{k,q} \\
&= \sum_{k\neq i} Q_i \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(1)}_{ik,q} \right) \mu_{k,q} + \sum_{j\neq i} Q_j \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(1)}_{ji,q} \right) \mu_{i,q} \\
&= \sum_{k\neq i} Q_i \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(1)}_{ik,q} \right) \mu_{k,q} - \sum_{j\neq i} Q_j \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(1)}_{ij,q} \right) \mu_{i,q} \\
&= \sum_{k\neq i} Q_i T^{(2)}_{ik,pq} \mu_{k,q} - \sum_{j\neq i} Q_j T^{(2)}_{ij,pq} \mu_{i,q} \\
&= \sum_{k\neq i} Q_i T^{(2)}_{ik,pq} \mu_{k,q} - \sum_{j\neq i} \mu_{i,q} T^{(2)}_{ij,qp} Q_j \\
&= \sum_{j\neq i} Q_i T^{(2)}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j - \sum_{j\neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot T^{(2)}_{ij} Q_j \\
&= \boldsymbol{F}^{\mathrm{CD}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{DC}}_i
\end{aligned}
\tag{2.136}
$$

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{DD}} &= \frac{1}{2} \nabla_i \sum_j \sum_{k\neq j} \boldsymbol{\mu}_j \cdot T^{(2)}_{jk} \cdot \boldsymbol{\mu}_k \\
&= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} \mu_{j,q} T^{(2)}_{jk,qr} \mu_{k,r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k\neq i} \mu_{i,q} \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(2)}_{ik,qr} \right) \mu_{k,r} + \frac{1}{2} \sum_{j\neq i} \mu_{j,q} \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(2)}_{ji,qr} \right) \mu_{i,r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k\neq i} \mu_{i,q} \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(2)}_{ik,qr} \right) \mu_{k,r} + \frac{1}{2} \sum_{j\neq i} \mu_{j,q} \left(\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} T^{(2)}_{ij,qr} \right) \mu_{i,r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k\neq i} \mu_{i,q} T^{(3)}_{ik,pqr} \mu_{k,r} + \frac{1}{2} \sum_{j\neq i} \mu_{j,q} T^{(3)}_{ij,pqr} \mu_{i,r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{k\neq i} \mu_{i,q} T^{(3)}_{ik,qpr} \mu_{k,r} + \frac{1}{2} \sum_{j\neq i} \mu_{i,r} T^{(3)}_{ij,rpq} \mu_{j,q} \\
&= \sum_{j\neq i} \boldsymbol{\mu}_i \cdot T^{(3)}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \\
&= \boldsymbol{F}^{\mathrm{DD}}_i
\end{aligned}
\tag{2.137}
$$

サイト i が感じる力はこれらの合力である．

$$
\boldsymbol{F}_i = \boldsymbol{F}^{\mathrm{CC}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{CD}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{DC}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{DD}}_i \tag{2.138}
$$

ここで, サイト i の周囲の電荷による電場の勾配 $\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}^{\mathrm{C}}_i$ と双極子による電場の勾配 $\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}^{\mathrm{D}}_i$ を導入する．これらは (2.121), (2.122) により,

$$
\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}^{\mathrm{C}}_i = -\sum_{j\neq i} \left(\nabla_i \otimes T^{(1)}_{ij} \right) Q_j = -\sum_{j\neq i} T^{(2)}_{ij} Q_j \tag{2.139}
$$

$$
\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}^{\mathrm{D}}_i = \sum_{j\neq i} \left(\nabla_i \otimes T^{(2)}_{ij} \right) \cdot \boldsymbol{\mu}_j = \sum_{j\neq i} T^{(3)}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \tag{2.140}
$$

これより, 力の各項は以下のように書ける.

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CC}} = Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} \tag{2.141}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CD}} = Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} \tag{2.142}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DC}} = \boldsymbol{\mu}_i \cdot \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}}\right) \tag{2.143}$$

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DD}} = \boldsymbol{\mu}_i \cdot \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}}\right) \tag{2.144}$$

2.2.3 cutoff 計算の式

0 階の相互作用テンソル (2.78) は収束の遅い関数であり, またサイト間距離が非常に近い場合に発散する. Coulomb 相互作用に単純な cutoff を適用する場合には, modify された距離の逆数 (1.1) を導入した次の相互作用テンソルを用いる.

$$T_{ij}^{(0)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\mathrm{rinv\_m}\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right) - \mathrm{rinv\_max}\right\} \tag{2.145}$$

関数 rinv_m の遠距離での収束値 rinv_max を引くことで, (2.145) は滑らかに 0 に収束する.

続いてより高階の相互作用テンソルの式を導くが, 先により一般の場合で成り立つ式を与えておく. ある 0 階の相互作用テンソルが次のように $r_{ij} = \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|$ のみの関数の積で書けたとする.

$$T_{ij}^{(0)} = f^{(0)}\left(r_{ij}\right) h^{(0)}\left(r_{ij}\right) \tag{2.146}$$

すると, これに対応するより高次の相互作用テンソルは以下のように求められる. ただし $f^{(n)}, h^{(n)}$ はそれぞれ $f^{(0)}, h^{(0)}$ の n 階微分であり, $f^{(0)}\left(r_{ij}\right)$ を $f_{ij}^{(0)}$, $h^{(0)}\left(r_{ij}\right)$ を $h_{ij}^{(0)}$, $r_{i,p} - r_{j,p}$ を $r_{ij,p}$ とそれぞれと略記する.

$$\begin{aligned}
T_{ij}^{(1)} &= \nabla_i T_{ij}^{(0)} \\
&= \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(0)} \\
&= \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \\
&= \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sqrt{\sum_q r_{ij,q}^2} \\
&= \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}
\end{aligned} \tag{2.147}$$

$$\begin{aligned}
T_{ij}^{(2)} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1)} \\
&= \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \frac{r_{ij,q}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \\
&= \left\{f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)}\right\} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \frac{r_{ij,q}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} + \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \left\{\frac{\delta_{pq}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} - \frac{r_{ij,q}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}}\right\} \\
&= \left\{f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)}\right\} \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \frac{r_{ij,q}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} + \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \left\{\frac{\delta_{pq}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} - \frac{r_{ij,q}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}\right\} \\
&= \left[\left\{f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)}\right\} - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\}\right] \frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \\
&\quad + \left\{f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)}\right\} \frac{I}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}
\end{aligned} \tag{2.148}$$

$$
\begin{aligned}
T_{ij}^{(3)} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2)} \\
&= \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} + \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \frac{\delta_{qr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \\
&= \left\{ f_{ij}^{(3)} h_{ij}^{(0)} + 3 f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(1)} + 3 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(2)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(3)} \right\} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \\
&\quad + \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} \left\{ \frac{\delta_{pq} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} + \frac{r_{ij,q} \delta_{pr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} - 2 \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \right\} \\
&\quad - \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&\quad - \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \left\{ \frac{\delta_{pq} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} + \frac{r_{ij,q} \delta_{pr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} - 3 \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^4} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \right\} \\
&\quad + \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \frac{\delta_{qr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} - \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \frac{\delta_{qr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \frac{\partial \left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}} \\
&= \left\{ f_{ij}^{(3)} h_{ij}^{(0)} + 3 f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(1)} + 3 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(2)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(3)} \right\} \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \\
&\quad + \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} \left\{ \frac{\delta_{pq} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} + \frac{r_{ij,q} \delta_{pr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} + \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \frac{\delta_{qr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} - 3 \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \right\} \\
&\quad - \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \left\{ \frac{\delta_{pq} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} + \frac{r_{ij,q} \delta_{pr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} + \frac{\delta_{qr}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} - 3 \frac{r_{ij,q} r_{ij,r}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^4} \frac{r_{ij,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \right\} \\
&= \Bigg[\left\{ f_{ij}^{(3)} h_{ij}^{(0)} + 3 f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(1)} + 3 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(2)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(3)} \right\} - \frac{3}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} \\
&\quad + \frac{3}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \Bigg] \frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^3} \\
&\quad + \left[\frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \right] \frac{I * \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|}
\end{aligned} \tag{2.149}
$$

関数 $f^{(n)}, h^{(n)}$ として以下を用いれば, 既に導出した相互作用テンソル (2.78), (2.98), (2.107), (2.131) に帰着する.

$$f^{(0)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \tag{2.150}$$

$$f^{(1)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial f^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2} \tag{2.151}$$

$$f^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial f^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{2}{r_{ij}^3} \tag{2.152}$$

$$f^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial f^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{6}{r_{ij}^4} \tag{2.153}$$

$$h^{(0)}\left(r_{ij}\right) = 1 \tag{2.154}$$

$$h^{(1)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial h^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = 0 \tag{2.155}$$

$$h^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial h^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = 0 \tag{2.156}$$

$$h^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial h^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = 0 \tag{2.157}$$

cutoff 計算の場合の相互作用テンソルを求めるには, (2.145) より, 代わりに以下を代入すればよい.

$$f^{(0)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\mathrm{rinv\_m}(r_{ij}) - \mathrm{rinv\_max}\right\} \tag{2.158}$$

$$f^{(1)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial f^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_m}^{(1)}(r_{ij}) \tag{2.159}$$

$$f^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial f^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_m}^{(2)}(r_{ij}) \tag{2.160}$$

$$f^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial f^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_m}^{(3)}(r_{ij}) \tag{2.161}$$

$$h^{(0)}\left(r_{ij}\right) = 1 \tag{2.162}$$

$$h^{(1)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial h^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = 0 \tag{2.163}$$

$$h^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial h^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = 0 \tag{2.164}$$

$$h^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{\partial h^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} = 0 \tag{2.165}$$

2.2.4 Ewald 法の式

電荷-電荷相互作用に関する Ewald 法の式の導出では, サイト i, j 間の相互作用を (2.8) のように分割することが最初であった. これを, (2.109) が成り立つように 0 階の相互作用テンソル (2.78) の分割として書き直すと以下のようになる.

$$T_{ij}^{(0)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1 - \mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{m}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{mL}\right|} \tag{2.166}$$

第一項は収束が速いためレプリカ $\boldsymbol{m}$ に関する和を省略した. (2.8) から (2.26) への変形に従えば, 第一項は real term そのものであり, 第二項はさらに reciprocal term, mask term および self term に分かれる. ところで, これら 4 項のうち real term は $\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right| \to 0$ で発散する. そこで (2.166) の第一項のみを (1.1) を用いて書き換え, これを 0 階の相互作用テンソルの real term として定義する.

$$T_{ij}^{(0),\mathrm{real}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{1 - \mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)\right\}\mathrm{rinv\_m}\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)\delta_{\mathrm{nobond}} \tag{2.167}$$

クロネッカーのデルタ δ_{nobond} は自分自身と結合サイトを除くペアで 1, それ以外では 0 をとり, (2.41) における和の記号 $\sum_j^{\mathrm{nobond}}$ に対応する. この関数は収束が速いため, rinv_m が遠距離で 0 に収束しない効果を打ち消すために差し引かれる定数項は省略している. 次に reciprocal term, mask term および self term については, それぞれの完全な表式 (2.42), (2.43), (2.44) より対応する 0 階の相互作用テンソルを以下のように定義すれば辻

褄が合う.

$$T_{ij}^{(0),\mathrm{recip}} = \frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right] \tag{2.168}$$

$$T_{ij}^{(0),\mathrm{mask}} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}\delta_{\mathrm{bond}} \tag{2.169}$$

$$T_{ij}^{(0),\mathrm{self}} = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\delta_{ij} \tag{2.170}$$

δ_{bond} は結合サイト同士のペアで 1, それ以外では 0 をとり, (2.43) における和の記号 $\sum_j^{\mathrm{bond}}$ に対応する. 最後に neutralization term に関して, (2.76) は次のように変形できる.

$$U^{\mathrm{neut}} = -\frac{1}{2}\frac{\pi}{\alpha^2 V}\sum_i\sum_j\frac{Q_iQ_j}{4\pi\varepsilon_0} \tag{2.171}$$

これより, 0 階の相互作用テンソルの neutralization term を次のように定義すればよい.

$$T_{ij}^{(0),\mathrm{neut}} = -\frac{\pi}{\alpha^2 V}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \tag{2.172}$$

以上により, 0 階の相互作用テンソル (2.78) は 5 つの項に分割された.

$$T_{ij}^{(0)} = T_{ij}^{(0),\mathrm{real}} + T_{ij}^{(0),\mathrm{recip}} + T_{ij}^{(0),\mathrm{mask}} + T_{ij}^{(0),\mathrm{self}} + T_{ij}^{(0),\mathrm{neut}} \tag{2.173}$$

各項に対応するより高階の相互作用テンソルは関係 (2.125), (2.126), (2.130) で定義される. すなわち,

$$\begin{aligned}
T_{ij}^{(1)} &= \nabla_i T_{ij}^{(0),\mathrm{real}} + \nabla_i T_{ij}^{(0),\mathrm{recip}} + \nabla_i T_{ij}^{(0),\mathrm{mask}} + \nabla_i T_{ij}^{(0),\mathrm{self}} + \nabla_i T_{ij}^{(0),\mathrm{neut}} \\
&= T_{ij}^{(1),\mathrm{real}} + T_{ij}^{(1),\mathrm{recip}} + T_{ij}^{(1),\mathrm{mask}} + T_{ij}^{(1),\mathrm{self}} + T_{ij}^{(1),\mathrm{neut}} && (2.174)\\
T_{ij}^{(2)} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\mathrm{real}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\mathrm{recip}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\mathrm{mask}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\mathrm{self}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\mathrm{neut}} \\
&= T_{ij}^{(2),\mathrm{real}} + T_{ij}^{(2),\mathrm{recip}} + T_{ij}^{(2),\mathrm{mask}} + T_{ij}^{(2),\mathrm{self}} + T_{ij}^{(2),\mathrm{neut}} && (2.175)\\
T_{ij}^{(3)} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{real}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{recip}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{mask}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{self}} + \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{neut}} \\
&= T_{ij}^{(3),\mathrm{real}} + T_{ij}^{(3),\mathrm{recip}} + T_{ij}^{(3),\mathrm{mask}} + T_{ij}^{(3),\mathrm{self}} + T_{ij}^{(3),\mathrm{neut}} && (2.176)
\end{aligned}$$

あとは, 電荷-双極子系のポテンシャルエネルギーは (2.79), (2.99), (2.101), (2.108) により, 各サイトが感じる力は (2.135), (2.136), (2.137) により求めればよい. これにより, 電荷-電荷相互作用に関する Ewald 法は電荷-双極子および双極子-双極子相互作用へと拡張された.

以下では Ewald 法の各 term に対応する 1 階, 2 階, 3 階の相互作用テンソルを導出する. まず real term に関して, (2.167) は (2.146) の形で書けるので, 以下の関数 $f^{(n)}, h^{(n)}$ を用いれば (2.147), (2.148), (2.149) により全ての相互作用テンソルが定まる.

$$f^{(0)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\text{rinv\_m}\left(r_{ij}\right)\delta_{\text{nobond}} \tag{2.177}$$
$$f^{(1)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\text{rinv\_m}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\delta_{\text{nobond}} \tag{2.178}$$
$$f^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\text{rinv\_m}^{(2)}\left(r_{ij}\right)\delta_{\text{nobond}} \tag{2.179}$$
$$f^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\text{rinv\_m}^{(3)}\left(r_{ij}\right)\delta_{\text{nobond}} \tag{2.180}$$
$$h^{(0)}\left(r_{ij}\right) = 1 - \text{erf}\left(\alpha r_{ij}\right) \tag{2.181}$$
$$h^{(1)}\left(r_{ij}\right) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\partial}{\partial r_{ij}}\int_0^{\alpha r_{ij}} \mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.182}$$
$$h^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}r_{ij}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.183}$$
$$h^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} - \frac{8\alpha^5}{\sqrt{\pi}}r_{ij}^2\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.184}$$

mask term に関しては (2.169) より, 以下を用いれば同様に求まる.

$$f^{(0)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{ij}}\delta_{\text{bond}} \tag{2.185}$$
$$f^{(1)}\left(r_{ij}\right) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{ij}^2}\delta_{\text{bond}} \tag{2.186}$$
$$f^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{r_{ij}^3}\delta_{\text{bond}} \tag{2.187}$$
$$f^{(3)}\left(r_{ij}\right) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{6}{r_{ij}^4}\delta_{\text{bond}} \tag{2.188}$$
$$h^{(0)}\left(r_{ij}\right) = -\text{erf}\left(\alpha r_{ij}\right) \tag{2.189}$$
$$h^{(1)}\left(r_{ij}\right) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\partial}{\partial r_{ij}}\int_0^{\alpha r_{ij}} \mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.190}$$
$$h^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}r_{ij}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.191}$$
$$h^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} - \frac{8\alpha^5}{\sqrt{\pi}}r_{ij}^2\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.192}$$

reciprocal term は (2.146) の形で表せないので, (2.168) を普通に微分する.

$$\begin{aligned}
T_{ij}^{(1),\text{recip}} &= \nabla_i T_{ij}^{(0),\text{recip}} \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\exp\left[i\sum_q G_q\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\right] \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]iG_p\exp\left[i\sum_q G_q\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\right] \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right]i\boldsymbol{G}\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right]
\end{aligned} \tag{2.193}$$

$$T_{ij}^{(2),\text{recip}} = \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\text{recip}}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right] iG_q \frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\exp\left[i\sum_r G_r\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right)\right] \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right] i^2 G_p G_q \exp\left[i\sum_r G_r\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right)\right] \\
&= -\frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right] \boldsymbol{G}\otimes\boldsymbol{G}\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right] \qquad (2.194)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
T_{ij}^{(3),\mathrm{recip}} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{recip}} \\
&= -\frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right] G_q G_r \frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\exp\left[i\sum_s G_s\left(r_{i,s}-r_{j,s}\right)\right] \\
&= -\frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right] iG_p G_q G_r \exp\left[i\sum_s G_s\left(r_{i,s}-r_{j,s}\right)\right] \\
&= -\frac{1}{\varepsilon_0 V}\sum_{G\neq 0}\frac{1}{|\boldsymbol{G}|^2}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{G}|^2}{4\alpha^2}\right] i\boldsymbol{G}\otimes\boldsymbol{G}\otimes\boldsymbol{G}\exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right] \qquad (2.195)
\end{aligned}
$$

self term については (2.170) を微分する代わりに, (2.40) の導出の過程に基づき, 先に次の関数の微分を計算しておき, $r_{ij} \to 0$ の極限により各階の相互作用テンソルを得る.

$$
\begin{aligned}
T_{ij}^{(0),\mathrm{self}'} &= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{r_{ij}}\left(\alpha r_{ij}-\frac{1}{3}(\alpha r_{ij})^3+\frac{1}{10}(\alpha r_{ij})^5-\frac{1}{42}(\alpha r_{ij})^7+\frac{1}{216}(\alpha r_{ij})^9+\cdots\right)\right\}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\alpha-\frac{\alpha^3}{3}r_{ij}^2+\frac{\alpha^5}{10}r_{ij}^4-\frac{\alpha^7}{42}r_{ij}^6+\frac{\alpha^9}{216}r_{ij}^8+\cdots\right)\delta_{ij} \qquad (2.196)
\end{aligned}
$$

当然, 次の関係が成り立っている.

$$
\lim_{r_{ij}\to 0} T_{ij}^{(0),\mathrm{self}'} = T_{ij}^{(0),\mathrm{self}} \qquad (2.197)
$$

(2.196) の微分を計算すると,

$$
\begin{aligned}
T_{ij}^{(1),\mathrm{self}'} &= \nabla_i T_{ij}^{(0),\mathrm{self}'} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\left(\alpha-\frac{\alpha^3}{3}r_{ij}^2+\frac{\alpha^5}{10}r_{ij}^4-\frac{\alpha^7}{42}r_{ij}^6+\frac{\alpha^9}{216}r_{ij}^8+\cdots\right)\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(-\frac{2\alpha^3}{3}r_{ij}+\frac{4\alpha^5}{10}r_{ij}^3-\frac{6\alpha^7}{42}r_{ij}^5+\frac{8\alpha^9}{216}r_{ij}^7+\cdots\right)\frac{\partial\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(-\frac{2\alpha^3}{3}r_{ij}+\frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^3-\frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^5+\frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^7+\cdots\right)\frac{r_{i,p}-r_{j,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(-\frac{2\alpha^3}{3}+\frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^2-\frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^4+\frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^6+\cdots\right)\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\delta_{ij} \qquad (2.198)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
T_{ij}^{(2),\mathrm{self}'} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(1),\mathrm{self}'} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\left(-\frac{2\alpha^3}{3}+\frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^2-\frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^4+\frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^6+\cdots\right)\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(\frac{4\alpha^5}{5}r_{ij}-\frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^3+\frac{6\alpha^9}{27}r_{ij}^5+\cdots\right)\frac{\partial\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}}\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\right. \\
&\qquad \left.+\left(-\frac{2\alpha^3}{3}+\frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^2-\frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^4+\frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^6+\cdots\right)\delta_{pq}\right\}\delta_{ij}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(\frac{4\alpha^5}{5}r_{ij} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^3 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^5 + \cdots\right)\frac{r_{i,p}-r_{j,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\right. \\
&\quad \left. + \left(-\frac{2\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^2 - \frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^4 + \frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^6 + \cdots\right)\delta_{pq}\right\}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(\frac{4\alpha^5}{5} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^2 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^4 + \cdots\right)\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\otimes\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right. \\
&\quad \left. + \left(-\frac{2\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^2 - \frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^4 + \frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^6 + \cdots\right)I\right\}\delta_{ij} \qquad (2.199)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
T_{ij}^{(3),\mathrm{self}'} &= \nabla_i \otimes T_{ij}^{(2),\mathrm{self}'} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\left\{\left(\frac{4\alpha^5}{5} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^2 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^4 + \cdots\right)\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right)\right. \\
&\quad \left. + \left(-\frac{2\alpha^3}{3} + \frac{2\alpha^5}{5}r_{ij}^2 - \frac{\alpha^7}{7}r_{ij}^4 + \frac{\alpha^9}{27}r_{ij}^6 + \cdots\right)\delta_{qr}\right\}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(-\frac{8\alpha^7}{7}r_{ij} + \frac{8\alpha^9}{9}r_{ij}^3 + \cdots\right)\frac{\partial\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}}\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right)\right. \\
&\quad + \left(\frac{4\alpha^5}{5} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^2 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^4 + \cdots\right)\left(\delta_{pq}\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right) + \left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\delta_{pr}\right) \\
&\quad \left. + \left(\frac{4\alpha^5}{5}r_{ij} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^3 + \frac{6\alpha^9}{27}r_{ij}^5 + \cdots\right)\frac{\partial\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}{\partial r_{i,p}}\delta_{qr}\right\}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(-\frac{8\alpha^7}{7}r_{ij} + \frac{8\alpha^9}{9}r_{ij}^3 + \cdots\right)\frac{r_{i,p}-r_{j,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}\left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right)\right. \\
&\quad + \left(\frac{4\alpha^5}{5} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^2 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^4 + \cdots\right)\left(\delta_{pq}\left(r_{i,r}-r_{j,r}\right) + \left(r_{i,q}-r_{j,q}\right)\delta_{pr}\right) \\
&\quad \left. + \left(\frac{4\alpha^5}{5}r_{ij} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^3 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^5 + \cdots\right)\frac{r_{i,p}-r_{j,p}}{\left|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right|}\delta_{qr}\right\}\delta_{ij} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left\{\left(-\frac{8\alpha^7}{7} + \frac{8\alpha^9}{9}r_{ij}^2 + \cdots\right)\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\otimes\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\otimes\left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{4\alpha^5}{5} - \frac{4\alpha^7}{7}r_{ij}^2 + \frac{2\alpha^9}{9}r_{ij}^4 + \cdots\right)I * \left(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j\right)\right\}\delta_{ij} \qquad (2.200)
\end{aligned}
$$

従って, 高階の相互作用テンソルの self term は,

$$T_{ij}^{(1),\mathrm{self}} = \lim_{r_{ij}\to 0} T_{ij}^{(1),\mathrm{self}'} = 0 \qquad (2.201)$$

$$T_{ij}^{(2),\mathrm{self}} = \lim_{r_{ij}\to 0} T_{ij}^{(2),\mathrm{self}'} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\alpha^3}{3\sqrt{\pi}}I\delta_{ij} \qquad (2.202)$$

$$T_{ij}^{(3),\mathrm{self}} = \lim_{r_{ij}\to 0} T_{ij}^{(3),\mathrm{self}'} = 0 \qquad (2.203)$$

最後に neutralization term について, (2.172) は定数であるから,

$$T_{ij}^{(1),\mathrm{neut}} = 0 \qquad (2.204)$$

$$T_{ij}^{(2),\mathrm{neut}} = 0 \qquad (2.205)$$

$$T_{ij}^{(3),\mathrm{neut}} = 0 \qquad (2.206)$$

2.3 誘起双極子と外部電場

2.3.1 reorganization energy

電場中に置かれた分子は電子雲を歪ませ分極する．MD 計算ではこの効果を誘起双極子の生成として扱う．誘起双極子の形成に必要なエネルギーは, 先に電場のない状態で分極し (過程 a), その後で電場と相互作用する (過程 b), という 2 段階に分けて考えることができる．このうち過程 b のエネルギーはこれまで扱ってきた電荷-双極子系の相互作用に含まれている．よって, 誘起双極子を取り扱うには新たに過程 a のエネルギーを計算する必要がある．これを reorganization energy と呼ぶ.

サイト i の分極の reorganization energy を U_i^{reorg} と表す．このとき, 過程 a, b のエネルギー $U^{\mathrm{a}}, U^{\mathrm{b}}$ および誘起双極子形成の全エネルギー U^{tot} は以下の関係式を満たす．ただしサイト i が感じる電場を $\boldsymbol{E}_i$, このとき i に誘起される双極子を $\boldsymbol{\mu}_i(\boldsymbol{E}_i)$ とした.

$$U^{\mathrm{a}} = U_i^{\mathrm{reorg}} \tag{2.207}$$

$$U^{\mathrm{b}} = -\int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{\mu}_i(\boldsymbol{E}_i)\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}'_i \tag{2.208}$$

$$U^{\mathrm{tot}} = -\int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{\mu}_i\left(\boldsymbol{E}'_i\right)\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}'_i \tag{2.209}$$

U^{b} の積分は計算できて,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{b}} &= -\int_0^{E_{i,p}} \mu_{i,p}(\boldsymbol{E}_i)\,\mathrm{d}E'_{i,p} \\ &= -\mu_{i,p}(\boldsymbol{E}_i)\,E_{i,p} \\ &= -\boldsymbol{\mu}_i(\boldsymbol{E}_i)\cdot\boldsymbol{E}_i \end{aligned} \tag{2.210}$$

よって, reorganization energy に関して次式が成り立つ.

$$\begin{aligned} U_i^{\mathrm{reorg}} &= U^{\mathrm{tot}} - U^{\mathrm{b}} \\ &= -\int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{\mu}_i\left(\boldsymbol{E}'_i\right)\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}'_i + \boldsymbol{\mu}_i(\boldsymbol{E}_i)\cdot\boldsymbol{E}_i \end{aligned} \tag{2.211}$$

ここで, 誘起双極子 $\boldsymbol{\mu}_i$ について次の比例関係の成立を仮定する．スカラー α_i はサイト i の分極率である.

$$\boldsymbol{\mu}_i(\boldsymbol{E}_i) = \alpha_i\boldsymbol{E}_i \tag{2.212}$$

このとき (2.209) の積分も計算できて,

$$\begin{aligned} U^{\mathrm{tot}} &= -\alpha_i\int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{E}'_i\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}'_i \\ &= -\alpha_i\int_0^{E_{i,p}} E'_{i,p}\mathrm{d}E'_{i,p} \\ &= -\frac{1}{2}\alpha_i E_{i,p}^2 \\ &= -\frac{1}{2}\alpha_i\left|\boldsymbol{E}_i\right|^2 \end{aligned} \tag{2.213}$$

一方 (2.210) は,

$$U^{\mathrm{b}} = -\alpha_i\boldsymbol{E}_i\cdot\boldsymbol{E}_i = -\alpha_i\left|\boldsymbol{E}_i\right|^2 \tag{2.214}$$

従って, reorganization energy (2.211) は以下のようになる.

$$\begin{aligned} U_i^{\text{reorg}} &= -\frac{1}{2}\alpha_i \left|\boldsymbol{E}_i\right|^2 + \alpha_i \left|\boldsymbol{E}_i\right|^2 \\ &= \frac{1}{2}\alpha_i \left|\boldsymbol{E}_i\right|^2 \\ &= \frac{\left|\boldsymbol{\mu}_i\right|^2}{2\alpha_i} \end{aligned} \tag{2.215}$$

つまり, 誘起双極子は電場との相互作用によって安定化されるが, 同時にその 1/2 の大きさで逆符号の reorganization energy による不安定化を受ける.

一方, 比例関係 (2.212) を仮定する代わりに, reorganization energy の表式 (2.215) を仮定する. このとき誘起双極子の全エネルギー U^{tot} は,

$$\begin{aligned} U^{\text{tot}} &= U_i^{\text{reorg}} + U^{\text{b}} \\ &= \frac{\left|\boldsymbol{\mu}_i\right|^2}{2\alpha_i} - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{E}_i \end{aligned} \tag{2.216}$$

ただし (2.210) を用いた. ここで, 各サイトの分極はポテンシャルエネルギーを最小化するように定まると考え, 次の誘起双極子が満たすべき条件を導入する.

$$\frac{\partial U^{\text{tot}}}{\partial \boldsymbol{\mu}_i} = 0 \tag{2.217}$$

いま (2.216) より,

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{\text{tot}}}{\partial \boldsymbol{\mu}_i} &= \frac{\partial}{\partial \mu_{i,p}} \left\{ \frac{1}{2\alpha_i} \sum_q^{x,y,z} \mu_{i,q}^2 - \sum_q^{x,y,z} \mu_{i,q} E_{i,q} \right\} \\ &= \frac{1}{\alpha_i} \mu_{i,p} - E_{i,p} \\ &= \frac{1}{\alpha_i} \boldsymbol{\mu}_i - \boldsymbol{E}_i \end{aligned} \tag{2.218}$$

これを条件式 (2.217) に代入することで, 次式を得る.

$$\boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i\right) = \alpha_i \boldsymbol{E}_i \tag{2.219}$$

これは (2.212) に他ならない. 以上により, 誘起双極子と電場の比例関係 (2.212) を仮定することと reorganization energy の表式 (2.215) を仮定することは等価である.

以下では (2.212) 並びに (2.215) を認める. 全系の reorganization energy は各サイトの reorganization energy の単純な足し合わせで定義される.

$$\begin{aligned} U^{\text{reorg}} &= \sum_i U_i^{\text{reorg}} \\ &= \sum_i \frac{\left|\boldsymbol{\mu}_i\right|^2}{2\alpha_i} = \sum_i \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{E}_i}{2} = \sum_i \frac{\alpha_i \left|\boldsymbol{E}_i\right|^2}{2} \end{aligned} \tag{2.220}$$

電荷-誘起双極子系の全エネルギーは, これと (2.109) あるいは (2.114) の和である.

$$\begin{aligned} U &= U^{\text{CC}} + U^{\text{CD}} + U^{\text{DC}} + U^{\text{DD}} + U^{\text{reorg}} \\ &= U^{\text{CC}} + 2U^{\text{CD}} + U^{\text{DD}} + U^{\text{reorg}} \end{aligned} \tag{2.221}$$

またサイト i が感じる電場 $\boldsymbol{E}_i$ は他のサイト上の電荷と誘起双極子による電場の総和, すなわち相互作用テンソルで書かれた (2.121) と (2.122) の和である.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_i &= \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} \\ &= -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)} Q_j + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \end{aligned} \tag{2.222}$$

これを (2.212) に代入すると,

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \left\{ -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)} Q_j + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j \right\} \tag{2.223}$$

誘起双極子は (2.223) を満たすように決まる. これは各々の誘起双極子の形成に対する他の誘起双極子との相互作用の寄与を含んでおり, (2.223) は self consistent に解く必要がある.

2.3.2 分極による力

各サイトに掛かる力を考える際, これまでは双極子 $\boldsymbol{\mu}$ を位置に依存しないものとして扱ってきた. いま, これはサイト位置での局所的な電場による誘起双極子であるから, その位置依存性を考慮することにする. このとき, reorganization energy (2.220) による力は,

$$\begin{aligned}-\nabla_i U^{\mathrm{reorg}} &= -\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \frac{\mu_{j,q} E_{j,q}}{2} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_j \left\{ \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} E_{j,q} + \mu_{j,q} \frac{\partial E_{j,q}}{\partial r_{i,p}} \right\} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_j \left\{ \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} E_{j,q} + \alpha_j E_{j,q} \cdot \frac{1}{\alpha_j} \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} \right\} \\ &= -\sum_j \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot \boldsymbol{E}_j \end{aligned} \tag{2.224}$$

また, これまで扱ってきた電荷-双極子系のポテンシャルエネルギーからも誘起双極子の位置依存性に由来する項が生じる. (2.221) の残りの項による力を以下に示す. ただし, 双極子を定数とみなした微分による項を下付きの $\boldsymbol{\mu}$ で表す.

$$\begin{aligned}-\nabla_i U^{\mathrm{CC}} &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} Q_j T_{jk}^{(0)} Q_k \\ &= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CC}} \right)_{\boldsymbol{\mu}} \end{aligned} \tag{2.225}$$

$$\begin{aligned}-\nabla_i U^{\mathrm{CD}} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} Q_j T_{jk,q}^{(1)} \mu_{k,q} \\ &= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CD}} \right)_{\boldsymbol{\mu}} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{k\neq j} Q_j T_{jk,q}^{(1)} \frac{\partial \mu_{k,q}}{\partial r_{i,p}} \\ &= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CD}} \right)_{\boldsymbol{\mu}} - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{k\neq j} \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} T_{jk,q}^{(1)} Q_k \\ &= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CD}} \right)_{\boldsymbol{\mu}} - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot T_{jk}^{(1)} Q_k \end{aligned} \tag{2.226}$$

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{DD}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\sum_j\sum_{k\neq j}\mu_{j,q}T^{(2)}_{jk,qr}\mu_{k,r} \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} + \frac{1}{2}\left\{\sum_j\sum_{k\neq j}\frac{\partial\mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}}T^{(2)}_{jk,qr}\mu_{k,r} + \sum_j\sum_{k\neq j}\mu_{j,q}T^{(2)}_{jk,qr}\frac{\partial\mu_{k,r}}{\partial r_{i,p}}\right\} \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} + \frac{1}{2}\left\{\sum_j\sum_{k\neq j}\frac{\partial\mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}}T^{(2)}_{jk,qr}\mu_{k,r} + \sum_j\sum_{k\neq j}\frac{\partial\mu_{j,r}}{\partial r_{i,p}}T^{(2)}_{jk,rq}\mu_{k,q}\right\} \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j\sum_{k\neq j}\left(\nabla_i\otimes\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot T^{(2)}_{jk}\cdot\boldsymbol{\mu}_k
\end{aligned}
\tag{2.227}
$$

よって, サイト i が感じる全ての力は以下のようになる.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U \\
&= -\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}}\right) \\
&= \left\{-\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j\left(\nabla_i\otimes\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\left\{-\sum_{k\neq j}T^{(1)}_{jk}Q_k + \sum_{k\neq j}T^{(2)}_{jk}\cdot\boldsymbol{\mu}_k\right\} - \sum_j\left(\nabla_i\otimes\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\boldsymbol{E}_j \\
&= \left\{-\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j\left(\nabla_i\otimes\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\boldsymbol{E}_j - \sum_j\left(\nabla_i\otimes\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\boldsymbol{E}_j \\
&= \left\{-\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}}
\end{aligned}
\tag{2.228}
$$

ここで (2.222) を用いた. つまり, 誘起双極子の位置依存性に由来する項は打ち消し合うため, 電荷-双極子系の力 (2.138) のみを考えればよい.

2.3.3 外部電場

系全体に渡って一様な電場 $\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}}$ をサイト i に掛けることを考える. 一様な電場の場合, 全サイトに同じ電場が掛かるのが普通だと思われるが, その場合は最後に $\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} = \boldsymbol{E}^{\mathrm{ext}}$ などとおけばよい. ここで, 外部電場による静電ポテンシャルへの寄与は次式で定まる.

$$
\phi_i^{\mathrm{ext}} = \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}}\cdot\boldsymbol{r}_i \tag{2.229}
$$

このとき静電ポテンシャルの勾配は電場に等しくなる. ただし外部電場が一様, すなわち位置に依存しないことを用いた.

$$
\nabla_i\phi_i^{\mathrm{ext}} = \frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\sum_q E^{\mathrm{ext}}_{i,q}r_{i,q} = E^{\mathrm{ext}}_{i,p} = \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \tag{2.230}
$$

外部電場による系のポテンシャルエネルギーは次式で定義される.

$$
U^{\mathrm{ext}} = -\sum_i Q_i\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}}\cdot\boldsymbol{r}_i - \sum_i\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \tag{2.231}
$$

加えて, 分子の分極に対する外部電場の寄与も考慮しなければならない. これには reorganization energy の表式に含まれていた電場 (2.222) を, 外部電場の項を加えた次式で置き換えればよい.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{E}_i &= \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \\
&= -\sum_{j\neq i}T^{(1)}_{ij}Q_j + \sum_{j\neq i}T^{(2)}_{ij}\cdot\boldsymbol{\mu}_j + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}}
\end{aligned}
\tag{2.232}
$$

これを (2.220) に代入すれば外部電場の寄与を含む reorganization energy が得られる. また, 誘起双極子の決定にはこれを (2.212) に代入した次式を self consistent に解けばよい.

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \left\{ -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)} Q_j + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_j + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \right\} \tag{2.233}$$

一様な外部電場を掛けた電荷-誘起双極子系の全エネルギーは (2.221) に外部電場による項 (2.231) を加えたものとなる.

$$\begin{aligned} U &= U^{\mathrm{CC}} + U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DC}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{ext}} \\ &= U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{ext}} \end{aligned} \tag{2.234}$$

外部電場による力は, ポテンシャルエネルギー (2.231) の微分により求まる.

$$\begin{aligned} -\nabla_i U^{\mathrm{ext}} &= -\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \left\{ -\sum_j Q_j E_{j,q}^{\mathrm{ext}} r_{j,q} - \sum_j \mu_{j,q} E_{j,q}^{\mathrm{ext}} \right\} \\ &= Q_i E_{i,p}^{\mathrm{ext}} + \sum_j \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} E_{j,q}^{\mathrm{ext}} \\ &= Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} + \sum_j \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \end{aligned} \tag{2.235}$$

また外部電場の寄与を含む分極による力は, (2.224) に電場 (2.232) を代入したものとなる. (2.234) の残りの項による力は (2.225), (2.226), (2.227) を用いればよいから, サイト i が感じる全ての力は以下のようになる.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U \\ &= -\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{ext}} \right) \\ &= \left\{ -\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} \right) \right\}_{\boldsymbol{\mu}} \\ &\quad + \sum_j \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot \left\{ -\sum_{k\neq j} T_{jk}^{(1)} Q_k + \sum_{k\neq j} T_{jk}^{(2)} \cdot \boldsymbol{\mu}_k + \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \right\} - \sum_j \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot \boldsymbol{E}_j + Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \\ &= \left\{ -\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} \right) \right\}_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot \boldsymbol{E}_j - \sum_j \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j \right) \cdot \boldsymbol{E}_j + Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \\ &= \left\{ -\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} \right) \right\}_{\boldsymbol{\mu}} + Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \end{aligned} \tag{2.236}$$

ここで (2.232) を用いたが, 誘起双極子の位置依存性に由来する項はここでも打ち消し合う. 電荷-双極子系の力 (2.138) に加え, 外部電場による力を明示的に取り扱う必要がある.

2.4 tapering された Coulomb 相互作用

2.4.1 相互作用テンソルの関数形に依存しない部分の導出

相互作用テンソル $T_{ij}^{(0)}$ はサイト間距離 r_{ij} に加え, tapering 関数を通して溶質座標 q_i, q_j に依存してよいものとする. 具体的な関数系は後に回し, ここでは一般的な説明を与える.

0 階の相互作用テンソルを性質 (2.110) を満たすように定義したものとする. このとき, より高階の相互作用

テンソルは以下の関係により定義される．ただし，下付きの q_i, q_j は q_i と q_j を定数とみなした微分を意味する．

$$T^{(1)}_{ij,p} = \left(\frac{\partial T^{(0)}_{ij}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_i,q_j} \tag{2.237}$$

$$T^{(2)}_{ij,pq} = \left(\frac{\partial T^{(1)}_{ij,q}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_i,q_j} \tag{2.238}$$

$$T^{(3)}_{ij,pqr} = \left(\frac{\partial T^{(2)}_{ij,qr}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_i,q_j} \tag{2.239}$$

これらも性質 (2.111),(2.112),(2.132) を満たすものとする．また定義より，性質 (2.133),(2.134) も成り立つ．以上の相互作用テンソルを用いて，tapering 関数 $\lambda(q)$ を適用したポテンシャルエネルギーを次式で定義する．

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} (\lambda(q_i)Q_i)\, T^{(0)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) - \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} (\lambda(q_i)Q_i)\, T^{(1)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot T^{(1)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) - \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot T^{(2)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \\
&= U^{\mathrm{CC}} + U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DC}} + U^{\mathrm{DD}} \\
&= U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}
\end{aligned} \tag{2.240}$$

これは (2.109) に含まれる全ての電荷と双極子をそれぞれ tapering された電荷と双極子で置き換えたものである．双極子に関しては，$\boldsymbol{a}$ だけ離れた二つの点電荷のそれぞれに tapering 関数を掛けたと考えてもよい．なお，ポテンシャルエネルギーは各サイト上の静電ポテンシャルと電場を用いて書くこともできる．

$$U^{\mathrm{CC}} = \frac{1}{2}\sum_i (\lambda(q_i)Q_i)\, \phi^{\mathrm{C}}_i \tag{2.241}$$

$$U^{\mathrm{CD}} = \frac{1}{2}\sum_i (\lambda(q_i)Q_i)\, \phi^{\mathrm{D}}_i \tag{2.242}$$

$$U^{\mathrm{DC}} = -\frac{1}{2}\sum_i \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot \boldsymbol{E}^{\mathrm{C}}_i \tag{2.243}$$

$$U^{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2}\sum_i \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot \boldsymbol{E}^{\mathrm{D}}_i \tag{2.244}$$

ただし，

$$\phi^{\mathrm{C}}_i = \sum_{j\neq i} T^{(0)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \tag{2.245}$$

$$\phi^{\mathrm{D}}_i = -\sum_{j\neq i} T^{(1)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \tag{2.246}$$

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{C}}_i = -\sum_{j\neq i} T^{(1)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \tag{2.247}$$

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{D}}_i = \sum_{j\neq i} T^{(2)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \tag{2.248}$$

続いて, サイト i が感じる力を求める.

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{CC}} &= -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \\
&= -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial r_{i,p}} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial r_{i,p}} Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\frac{\partial \lambda(q_k)}{\partial r_{i,p}} Q_k\right) \\
&= -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \left\{ \left(\frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_j,q_k} + \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_j}\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \right\} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial q_j}\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\frac{\partial \lambda(q_k)}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} Q_k\right) \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{k\neq i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) \left(\frac{\partial T^{(0)}_{ik}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_i,q_k} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) - \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \left(\frac{\partial T^{(0)}_{ji}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_j,q_i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda'(q_k)Q_k\right) \frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_k} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \\
&= -\frac{1}{2}\sum_{k\neq i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) T^{(1)}_{ik,p} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) - \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) T^{(1)}_{ij,p} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda'(q_k)Q_k\right) T^{(0)}_{kj} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \\
&\quad - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \frac{\partial T^{(0)}_{kj}}{\partial q_k} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \\
&= -\sum_{j\neq i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) T^{(1)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \\
&\quad - \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j - \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j
\end{aligned}
\tag{2.249}
$$

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{CD}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(1)}_{jk,q} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial r_{i,p}} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right) \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial r_{i,p}} Q_j\right) T^{(1)}_{jk,q} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right) + \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(1)}_{jk,q} \left(\frac{\partial \lambda(q_k)}{\partial r_{i,p}} \mu_{k,q}\right) \\
&= \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \left\{ \left(\frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_j,q_k} + \frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial q_j}\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \right\} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\frac{\partial\lambda(q_j)}{\partial q_j}\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}Q_j\right)T^{(1)}_{jk,q}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)T^{(1)}_{jk,q}\left(\frac{\partial\lambda(q_k)}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\mu_{k,q}\right)\\
&=\frac{1}{2}\sum_{k\neq i}\left(\lambda(q_i)Q_i\right)\left(\frac{\partial T^{(1)}_{ik,q}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_i,q_k}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\left(\frac{\partial T^{(1)}_{ji,q}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_j,q_i}\left(\lambda(q_i)\mu_{i,q}\right)\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda'(q_j)Q_j\right)T^{(1)}_{jk,q}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)T^{(1)}_{jk,q}\left(\lambda'(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial q_j}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial q_k}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\\
&=\frac{1}{2}\sum_{k\neq i}\left(\lambda(q_i)Q_i\right)T^{(2)}_{ik,pq}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)-\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\left(\lambda(q_i)\mu_{i,q}\right)T^{(2)}_{ij,qp}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda'(q_j)Q_j\right)T^{(1)}_{jk,q}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}-\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda'(q_k)\mu_{k,q}\right)T^{(1)}_{kj,q}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\frac{\partial T^{(1)}_{jk,q}}{\partial q_j}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}-\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\frac{\partial T^{(1)}_{kj,q}}{\partial q_k}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\\
&=\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\left(\lambda(q_i)Q_i\right)T^{(2)}_{ij}\cdot\left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)-\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right)\cdot T^{(2)}_{ij}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda'(q_j)Q_j\right)T^{(1)}_{jk}\cdot\left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right)\nabla_i q_j-\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot T^{(1)}_{jk}\left(\lambda(q_k)Q_k\right)\nabla_i q_j\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)Q_j\right)\frac{\partial T^{(1)}_{jk}}{\partial q_j}\cdot\left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right)\nabla_i q_j-\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\frac{\partial T^{(1)}_{jk}}{\partial q_j}\left(\lambda(q_k)Q_k\right)\nabla_i q_j
\end{aligned}
\tag{2.250}
$$

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}&=\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)\\
&=\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)\frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial r_{i,p}}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\frac{\partial\lambda(q_j)}{\partial r_{i,p}}\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\frac{\partial\lambda(q_k)}{\partial r_{i,p}}\mu_{k,r}\right)\\
&=\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)\left\{\left(\frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_j,q_k}+\frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial q_j}\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}+\frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\right\}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\frac{\partial\lambda(q_j)}{\partial q_j}\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\frac{\partial\lambda(q_k)}{\partial q_k}\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\mu_{k,r}\right)\\
&=\frac{1}{2}\sum_{k\neq i}\left(\lambda(q_i)\mu_{i,q}\right)\left(\frac{\partial T^{(2)}_{ik,qr}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_i,q_k}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)\left(\frac{\partial T^{(2)}_{ji,qr}}{\partial r_{i,p}}\right)_{q_j,q_i}\left(\lambda(q_i)\mu_{i,r}\right)\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda'(q_j)\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)T^{(2)}_{jk,qr}\left(\lambda'(q_k)\mu_{k,r}\right)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}\\
&+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)\frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial q_j}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)\frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}}+\frac{1}{2}\sum_j\sum_{k\neq j}\left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right)\frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial q_k}\left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right)\frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \left(\lambda(q_i)\mu_{i,q}\right) T^{(3)}_{ik,qpr} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\lambda(q_i)\mu_{i,r}\right) T^{(3)}_{ij,rpq} \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)\mu_{j,q}\right) T^{(2)}_{jk,qr} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_k)\mu_{k,r}\right) T^{(2)}_{kj,rq} \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) \frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) \frac{\partial T^{(2)}_{jk,qr}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} + \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) \frac{\partial T^{(2)}_{kj,rq}}{\partial q_k} \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) \frac{\partial q_k}{\partial r_{i,p}} \\
&= \sum_{j \neq i} \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot T^{(3)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \\
&\quad + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot T^{(2)}_{jk} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T^{(2)}_{jk}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j
\end{aligned}
\tag{2.251}
$$

以上をまとめると,

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U^{\mathrm{CC}} - 2\nabla_i U^{\mathrm{CD}} - \nabla_i U^{\mathrm{DD}} \\
&= -\sum_{j \neq i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) T^{(1)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) + \sum_{j \neq i} \left(\lambda(q_i)Q_i\right) T^{(2)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \\
&\quad - \sum_{j \neq i} \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot T^{(2)}_{ij} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) + \sum_{j \neq i} \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot T^{(3)}_{ij} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(1)}_{jk} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot T^{(1)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot T^{(2)}_{jk} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(1)}_{jk}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T^{(1)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T^{(2)}_{jk}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&= \boldsymbol{F}^{\mathrm{CC}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{CD}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{DC}}_i + \boldsymbol{F}^{\mathrm{DD}}_i \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) T^{(1)}_{jk} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot T^{(1)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot T^{(2)}_{jk} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(0)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T^{(1)}_{jk}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T^{(1)}_{jk}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_{j} \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T^{(2)}_{jk}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j
\end{aligned}
\tag{2.252}
$$

これらも各サイト上の静電ポテンシャルと電場, および電場の勾配を用いて表すことができる. すなわち,

$$
\boldsymbol{F}^{\mathrm{CC}}_i = \left(\lambda(q_i)Q_i\right) \boldsymbol{E}^{\mathrm{C}}_i \tag{2.253}
$$

$$
\boldsymbol{F}^{\mathrm{CD}}_i = \left(\lambda(q_i)Q_i\right) \boldsymbol{E}^{\mathrm{D}}_i \tag{2.254}
$$

$$
\boldsymbol{F}^{\mathrm{DC}}_i = \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}^{\mathrm{C}}_i\right) \tag{2.255}
$$

$$\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DD}} = \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}}\right) \tag{2.256}$$

また,

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i &= \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CC}} + \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CD}} + \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DC}} + \boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DD}} \\
&\quad - \sum_j \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) \phi_j^{\mathrm{C}} \nabla_i q_j - \sum_j \left(\lambda'(q_j)Q_j\right) \phi_j^{\mathrm{D}} \nabla_i q_j + \sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{C}} \nabla_i q_j + \sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{D}} \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_j \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T_{jk}^{(0)}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_j \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \frac{\partial T_{jk}^{(1)}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j \\
&\quad - \sum_j \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T_{jk}^{(1)}}{\partial q_j} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \nabla_i q_j + \sum_j \sum_{k \neq j} \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \frac{\partial T_{jk}^{(2)}}{\partial q_j} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \nabla_i q_j
\end{aligned} \tag{2.257}$$

ただし,

$$\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} = -\sum_{j \neq i} T_{ij}^{(2)} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) \tag{2.258}$$

$$\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} = \sum_{j \neq i} T_{ij}^{(3)} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \tag{2.259}$$

以上の力のうち $\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CC}}$, $\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{CD}}$, $\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DC}}$, $\boldsymbol{F}_i^{\mathrm{DD}}$ の 4 項は, (2.135), (2.136), (2.137) などで電荷と双極子をそれぞれ tapering された電荷と双極子で置き換えたものである. 残りの項は $\nabla_i q_j$ を含み, z 成分以外必ずゼロとなる. また $\partial T_{jk}^{(0)}/\partial q_j$ などを含む 4 項は相互作用テンソルが tapering 関数を含む場合のみノンゼロの値をもつことができる. 一部の項には静電ポテンシャル $\phi_i^{\mathrm{C}}, \phi_i^{\mathrm{D}}$ が含まれるが, これは力が静電ポテンシャルの原点に依存することを意味しており, 取り扱いに注意が必要となる可能性がある.

2.4.2 cutoff 計算への tapering 関数の導入

グランドカノニカル MD では, 特に溶質分子が OFF から ON へ移動する際に $r \ll 1$ における発散が問題となるため, 単に電荷や誘起双極子に tapering 関数を掛けるよりも強力な tapering が必要となる. そこで, 0 階の相互作用テンソル (2.78) を次のように変更する.

$$T_{ij}^{(0)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right) + \sigma\left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)} \tag{2.260}$$

ただし R は modify された距離 (1.14) である. 実用的には遠距離で 0 に収束させるために定数項を差し引く必要があるが, これについては後述する. いずれかのサイトの tapering 関数 λ が 1 よりも小さいとき, 実効的なサイト間距離は実際の距離よりもパラメータ σ 程度だけ引き離され, OFF から ON へ移動時の分子間相互作用が緩和される.

ここで, tapering された距離の逆数 rinv_t を次式で定義する.

$$\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{R\left(r_{ij}\right) + \sigma\left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)} \tag{2.261}$$

これを用いて, (2.146) で導入した関数 $f^{(0)}, h^{(0)}$ を以下のように定める.

$$f^{(0)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \tag{2.262}$$

$$h^{(0)}\left(r_{ij}\right) = 1 \tag{2.263}$$

tapering 関数を含むとき, より高階の相互作用テンソルは (2.237), (2.238), (2.239) のように, q_i, q_j を固定した微分で定義されるのであった．つまり, $f^{(0)}, h^{(0)}$ は r_{ij} だけを通じてサイト i, j の座標に依存するかのように扱ってよいため, $f^{(0)}, h^{(0)}$ およびその n 階微分 $f^{(n)}, h^{(n)}$ による高階の相互作用テンソルの表記 (2.147), (2.148), (2.149) は tapering 関数適用後もそのまま成立する．以下にこれら関数の q_i, q_j を固定した微分を導出するが, これにより 3 階までの相互作用テンソルが完全に決定されたことになる.

$$
\begin{aligned}
\mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) &\equiv \left(\frac{\partial \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} \\
&= -\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^2 \frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}
\end{aligned}
\tag{2.264}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) &\equiv \left(\frac{\partial \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} \\
&= -2\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} - \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^2 \frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2} \\
&= 2\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^3 \left(\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)^2 - \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^2 \frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2}
\end{aligned}
\tag{2.265}
$$

$$
\begin{aligned}
\mathrm{rinv\_t}^{(3)}\left(r_{ij}\right) &\equiv \left(\frac{\partial \mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} \\
&= 6\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^2 \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \left(\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)^2 + 4\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^3 \frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2} \\
&\quad - 2\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2} - \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^2 \frac{\partial^3 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^3} \\
&= -6\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^4 \left(\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)^3 + 6\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^3 \frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2} - \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)^2 \frac{\partial^3 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^3}
\end{aligned}
\tag{2.266}
$$

$$
f^{(1)}\left(r_{ij}\right) \equiv \left(\frac{\partial f^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \tag{2.267}
$$

$$
f^{(2)}\left(r_{ij}\right) \equiv \left(\frac{\partial f^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) \tag{2.268}
$$

$$
f^{(3)}\left(r_{ij}\right) \equiv \left(\frac{\partial f^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}^{(3)}\left(r_{ij}\right) \tag{2.269}
$$

$$
h^{(1)}\left(r_{ij}\right) \equiv \left(\frac{\partial h^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} = 0 \tag{2.270}
$$

$$
h^{(2)}\left(r_{ij}\right) \equiv \left(\frac{\partial h^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} = 0 \tag{2.271}
$$

$$
h^{(3)}\left(r_{ij}\right) \equiv \left(\frac{\partial h^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)_{q_i,q_j} = 0 \tag{2.272}
$$

続いて, 各サイトが感じる力を求めるために必要な相互作用テンソルの溶質座標による微分の式を与える.

ただし $f^{(0)}\left(r_{ij}\right), h^{(0)}\left(r_{ij}\right)$ をそれぞれ $f_{ij}^{(0)}, h_{ij}^{(0)}$ と略記することにする．まず，

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} &= -\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)^2\left(-\sigma\frac{\partial\lambda(q_i)}{\partial q_i}\lambda(q_j)\right)\\
&= \sigma\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)^2\lambda(q_i)'\lambda(q_j) &(2.273)\\
\frac{\partial \mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} &= -2\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)\frac{\partial \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\\
&= -2\sigma\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)^3\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\lambda(q_i)'\lambda(q_j)\\
&= 2\sigma\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)\mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\lambda(q_i)'\lambda(q_j) &(2.274)\\
\frac{\partial \mathrm{rinv_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} &= 6\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)^2\frac{\partial \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\left(\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)^2 - 2\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)\frac{\partial \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2}\\
&= 2\sigma\left\{3\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)^4\left(\frac{\partial R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}}\right)^2 - \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)^3\frac{\partial^2 R\left(r_{ij}\right)}{\partial r_{ij}^2}\right\}\lambda(q_i)'\lambda(q_j)\\
&= 2\sigma\left\{\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)\mathrm{rinv_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)^2\right\}\lambda(q_i)'\lambda(q_j) &(2.275)\\
\frac{\partial f_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\\
&= \sigma f_{ij}^{(0)}\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)\lambda(q_i)'\lambda(q_j) &(2.276)\\
\frac{\partial f_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\\
&= 2\sigma f_{ij}^{(0)}\mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\lambda(q_i)'\lambda(q_j)\\
&= 2\sigma\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)f_{ij}^{(1)}\lambda(q_i)'\lambda(q_j)\\
&= \sigma\left\{f_{ij}^{(0)}\mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)f_{ij}^{(1)}\right\}\lambda(q_i)'\lambda(q_j) &(2.277)\\
\frac{\partial f_{ij}^{(2)}}{\partial q_i} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \mathrm{rinv_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\\
&= 2\sigma\left\{f_{ij}^{(0)}\mathrm{rinv_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) + f_{ij}^{(1)}\mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\right\}\lambda(q_i)'\lambda(q_j)\\
&= 2\sigma\left\{\mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)f_{ij}^{(2)} + f_{ij}^{(1)}\mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\right\}\lambda(q_i)'\lambda(q_j)\\
&= \sigma\left\{f_{ij}^{(0)}\mathrm{rinv_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv_t}\left(r_{ij}\right)f_{ij}^{(2)} + 2f_{ij}^{(1)}\mathrm{rinv_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\right\}\lambda(q_i)'\lambda(q_j) &(2.278)\\
\frac{\partial h_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} &= 0 &(2.279)\\
\frac{\partial h_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} &= 0 &(2.280)\\
\frac{\partial h_{ij}^{(2)}}{\partial q_i} &= 0 &(2.281)
\end{aligned}$$

これらを用いて (2.146), (2.147), (2.148) の微分を計算すると，

$$\frac{\partial T_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} = \frac{\partial f_{ij}^{(0)}}{\partial q_i}h_{ij}^{(0)}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sigma f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&= \sigma T_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \lambda(q_i)' \lambda(q_j)
\end{aligned}
\tag{2.282}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial T_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} &= \left\{ \frac{\partial f_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(0)} + \frac{\partial f_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(1)} \right\} \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \\
&= \sigma \left\{ \left(f_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) f_{ij}^{(1)} \right) h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \right\} \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&= \sigma \left\{ T_{ij}^{(1)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) + T_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \right\} \lambda(q_i)' \lambda(q_j)
\end{aligned}
\tag{2.283}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial T_{ij}^{(2)}}{\partial q_i} &= \left[\left\{ \frac{\partial f_{ij}^{(2)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(0)} + 2 \frac{\partial f_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(1)} + \frac{\partial f_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(2)} \right\} - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \left\{ \frac{\partial f_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(0)} + \frac{\partial f_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(1)} \right\} \right] \frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \\
&\quad + \left\{ \frac{\partial f_{ij}^{(1)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(0)} + \frac{\partial f_{ij}^{(0)}}{\partial q_i} h_{ij}^{(1)} \right\} \frac{I}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \\
&= \sigma \left[\left\{ \left(f_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) f_{ij}^{(2)} + 2 f_{ij}^{(1)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \right) h_{ij}^{(0)} \right. \right. \\
&\quad \left. + 2 \left(f_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) f_{ij}^{(1)} \right) h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \right\} \\
&\quad \left. - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \left\{ \left(f_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) f_{ij}^{(1)} \right) h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \right\} \right] \\
&\quad \times \frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&\quad + \sigma \left\{ \left(f_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) f_{ij}^{(1)} \right) h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \right\} \frac{I}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&= \sigma \left[\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \left\{ f_{ij}^{(2)} h_{ij}^{(0)} + 2 f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(1)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(2)} \right\} - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} \right. \\
&\quad \left. + 2 \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(0)} \left\{ \mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \right\} \right] \\
&\quad \times \frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&\quad + \sigma \left[\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) \left\{ f_{ij}^{(1)} h_{ij}^{(0)} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(1)} \right\} + f_{ij}^{(0)} h_{ij}^{(0)} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \right] \frac{I}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&= \sigma \left[T_{ij}^{(2)} \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right) + 2 \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) T_{ij}^{(1)} \otimes \frac{\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \right. \\
&\quad + T_{ij}^{(0)} \left\{ \left(\mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right) - \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) \right) \frac{\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right) \otimes \left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|^2} \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|} \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right) I \right\} \right] \lambda(q_i)' \lambda(q_j)
\end{aligned}
\tag{2.284}
$$

ところで, 0 階の相互作用テンソル (2.260) は収束が遅いため, スイッチング関数が遠距離で 0 に収束しないことによる影響をなくすために定数項を差し引く必要がある.

$$T_{ij}^{(0)} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1}{R\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right) + \sigma\left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)} - \frac{1}{R_{\max} + \sigma\left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)}\right\} \tag{2.285}$$

このとき, 定数項が tapering 関数を含むことによってサイトペアごとに異なっていることに注意が必要である. これは実装上の困難を伴うため, プログラムでは tapering された cutoff 計算はサポートされていない.

2.4.3 Ewald 法への tapering 関数の導入

0 階の相互作用テンソルの Ewald 法による分割では, まず (2.166) のように 2 項に分け, 続いて発散の可能性のある real term だけを modify された距離の逆数を含む (2.167) に変更した. 同様に, 相互作用テンソルへの tapering 関数の導入についても real term に対してのみ行う.

$$\begin{aligned} T_{ij}^{(0),\mathrm{real}} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1 - \mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)}{R\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right) + \sigma\left(1 - \lambda(q_i)\lambda(q_j)\right)}\delta_{\mathrm{nobond}} \\ &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{1 - \mathrm{erf}\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)\right\}\mathrm{rinv\_t}\left(\left|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\right|\right)\delta_{\mathrm{nobond}} \end{aligned} \tag{2.286}$$

tapering された距離の逆数 (2.261) を用いた. また (2.146) の関数 $f^{(0)}, h^{(0)}$ は以下のようになる.

$$f^{(0)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)\delta_{\mathrm{nobond}} \tag{2.287}$$

$$h^{(0)}\left(r_{ij}\right) = 1 - \mathrm{erf}\left(\alpha r_{ij}\right) \tag{2.288}$$

これらは tapering 関数適用前の (2.177),(2.181) で関数 rinv_m を rinv_t に置き換えただけである. よって, q_i, q_j を固定した微分についても (2.177) や (2.181) を微分した結果をそのまま利用できる.

$$f^{(1)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\delta_{\mathrm{nobond}} \tag{2.289}$$

$$f^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right)\delta_{\mathrm{nobond}} \tag{2.290}$$

$$f^{(3)}\left(r_{ij}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\mathrm{rinv\_t}^{(3)}\left(r_{ij}\right)\delta_{\mathrm{nobond}} \tag{2.291}$$

$$h^{(1)}\left(r_{ij}\right) = -\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.292}$$

$$h^{(2)}\left(r_{ij}\right) = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}}r_{ij}\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.293}$$

$$h^{(3)}\left(r_{ij}\right) = -\frac{8\alpha^5}{\sqrt{\pi}}r_{ij}^2\mathrm{e}^{-\alpha^2 r_{ij}^2} \tag{2.294}$$

これにより 3 階までの相互作用テンソルの real term が決定された. 次に溶質座標での微分を求める.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\delta_{\mathrm{nobond}} \\ &= \sigma f^{(0)}\left(r_{ij}\right)\mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)\lambda(q_i)'\lambda(q_j) \end{aligned} \tag{2.295}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\partial \mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i}\delta_{\mathrm{nobond}} \\ &= 2\sigma f^{(0)}\left(r_{ij}\right)\mathrm{rinv\_t}^{(1)}\left(r_{ij}\right)\lambda(q_i)'\lambda(q_j) \\ &= 2\sigma \mathrm{rinv\_t}\left(r_{ij}\right)f^{(1)}\left(r_{ij}\right)\lambda(q_i)'\lambda(q_j) \end{aligned}$$

$$= \sigma \left\{ f^{(0)} \left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv\_t}^{(1)} \left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv\_t} \left(r_{ij}\right) f^{(1)} \left(r_{ij}\right) \right\} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \tag{2.296}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\partial \mathrm{rinv_t}^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} \delta_{\mathrm{nobond}} \\
&= 2\sigma \left\{ f^{(0)} \left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv_t}^{(2)} \left(r_{ij}\right) + f^{(1)} \left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv_t}^{(1)} \left(r_{ij}\right) \right\} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&= 2\sigma \left\{ \mathrm{rinv_t} \left(r_{ij}\right) f^{(2)} \left(r_{ij}\right) + f^{(1)} \left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv_t}^{(1)} \left(r_{ij}\right) \right\} \lambda(q_i)' \lambda(q_j) \\
&= \sigma \left\{ f^{(0)} \left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv_t}^{(2)} \left(r_{ij}\right) + \mathrm{rinv_t} \left(r_{ij}\right) f^{(2)} \left(r_{ij}\right) + 2 f^{(1)} \left(r_{ij}\right) \mathrm{rinv_t}^{(1)} \left(r_{ij}\right) \right\} \lambda(q_i)' \lambda(q_j)
\end{aligned} \tag{2.297}$$

$$\frac{\partial h^{(0)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} = 0 \tag{2.298}$$

$$\frac{\partial h^{(1)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} = 0 \tag{2.299}$$

$$\frac{\partial h^{(2)}\left(r_{ij}\right)}{\partial q_i} = 0 \tag{2.300}$$

ただし (2.273), (2.274), (2.275) を用いた．以上の関係は cutoff 計算に関する (2.276), (2.277), (2.278) および (2.279), (2.280), (2.281) と一致する．よって, 相互作用テンソルの溶質座標による微分の式 (2.282), (2.283), (2.284) は real term に対してもそのまま成り立つ．

一方, 相互作用テンソルの reciprocal term, mask term, self term および neutralization term については tapering 関数を組み込まない．つまり既に導出した 0 階の相互作用テンソル (2.168), (2.169), (2.170), (2.172) およびそれらの微分をそのまま使い, 相互作用テンソルの溶質座標 q による微分はすべて 0 とする．以上により, tapering 関数を適用した Ewald 法の相互作用テンソルが完全に決定された．

2.4.4 誘起双極子の形成

全ての電荷と双極子に tapering 関数が掛かるものとする．誘起双極子の形成を, まず電場のない状態で分極し (過程 a), 続いて電場と相互作用する (過程 b), という 2 段階の過程とみなしたとき, 過程 a のエネルギーを reorganization energy と呼ぶのであった．いま, 過程 b のエネルギー (2.208) および分極の全エネルギー (2.209) は以下のように変更される．

$$\begin{aligned}
U^{\mathrm{b}} &= -\lambda\left(q_i\right) \int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i\right) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}_i' \\
&= -\lambda\left(q_i\right) \int_0^{E_{i,p}} \mu_{i,p} \left(\boldsymbol{E}_i\right) \mathrm{d}E_{i,p}' \\
&= -\lambda\left(q_i\right) \mu_{i,p} \left(\boldsymbol{E}_i\right) E_{i,p} \\
&= -\lambda\left(q_i\right) \boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i\right) \cdot \boldsymbol{E}_i
\end{aligned} \tag{2.301}$$

$$U^{\mathrm{tot}} = -\lambda\left(q_i\right) \int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i'\right) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}_i' \tag{2.302}$$

これと (2.207) より, reorganization energy に関して次式が成立する．

$$\begin{aligned}
U_i^{\mathrm{reorg}} &= U^{\mathrm{tot}} - U^{\mathrm{b}} \\
&= -\lambda\left(q_i\right) \int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i'\right) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}_i' + \lambda\left(q_i\right) \boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i\right) \cdot \boldsymbol{E}_i
\end{aligned} \tag{2.303}$$

ここで次の比例関係を仮定する．これは以前考えた関係 (2.212) と同一である．

$$\boldsymbol{\mu}_i \left(\boldsymbol{E}_i\right) = \alpha_i \boldsymbol{E}_i \tag{2.304}$$

このとき (2.302) は,

$$
\begin{aligned}
U^{\mathrm{tot}} &= -\alpha_i \lambda(q_i) \int_0^{\boldsymbol{E}_i} \boldsymbol{E}'_i \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{E}'_i \\
&= -\alpha_i \lambda(q_i) \int_0^{E_{i,p}} E'_{i,p} \mathrm{d}E'_{i,p} \\
&= -\frac{1}{2} \alpha_i \lambda(q_i) E_{i,p}^2 \\
&= -\frac{1}{2} \alpha_i \lambda(q_i) |\boldsymbol{E}_i|^2
\end{aligned} \tag{2.305}
$$

また (2.301) は,

$$
U^{\mathrm{b}} = -\alpha_i \lambda(q_i) \boldsymbol{E}_i \cdot \boldsymbol{E}_i = -\alpha_i \lambda(q_i) |\boldsymbol{E}_i|^2 \tag{2.306}
$$

すなわち, reorganization energy (2.303) は以下のようになる.

$$
\begin{aligned}
U_i^{\mathrm{reorg}} &= -\frac{1}{2} \alpha_i \lambda(q_i) |\boldsymbol{E}_i|^2 + \alpha_i \lambda(q_i) |\boldsymbol{E}_i|^2 \\
&= \frac{1}{2} \alpha_i \lambda(q_i) |\boldsymbol{E}_i|^2 \\
&= \lambda(q_i) \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i}
\end{aligned} \tag{2.307}
$$

次に, 比例関係 (2.304) の代わりに reorganization energy (2.307) を仮定する. 誘起双極子の全エネルギー U^{tot} は, (2.301) を用いると,

$$
\begin{aligned}
U^{\mathrm{tot}} &= U_i^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{b}} \\
&= \lambda(q_i) \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i} - \lambda(q_i) \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{E}_i
\end{aligned} \tag{2.308}
$$

ここで,

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial U^{\mathrm{tot}}}{\partial \boldsymbol{\mu}_i} &= \frac{\partial}{\partial \mu_{i,p}} \left\{ \lambda(q_i) \frac{1}{2\alpha_i} \sum_q^{x,y,z} \mu_{i,q}^2 - \lambda(q_i) \sum_q^{x,y,z} \mu_{i,q} E_{i,q} \right\} \\
&= \lambda(q_i) \frac{1}{\alpha_i} \mu_{i,p} - \lambda(q_i) E_{i,p} \\
&= \lambda(q_i) \frac{1}{\alpha_i} \boldsymbol{\mu}_i - \lambda(q_i) \boldsymbol{E}_i
\end{aligned} \tag{2.309}
$$

誘起双極子が満たすべき条件 (2.217) により,

$$
\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \boldsymbol{E}_i \tag{2.310}
$$

これは (2.304) に他ならない.

(2.304) および (2.307) を認めると, 全系の reorganization energy は以下のように定義される.

$$
\begin{aligned}
U^{\mathrm{reorg}} &= \sum_i U_i^{\mathrm{reorg}} \\
&= \sum_i \lambda(q_i) \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i} = \sum_i \lambda(q_i) \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{E}_i}{2} = \sum_i \lambda(q_i) \frac{\alpha_i |\boldsymbol{E}_i|^2}{2}
\end{aligned} \tag{2.311}
$$

電荷-誘起双極子系の全エネルギーはこれと (2.240) の和である.

$$
\begin{aligned}
U &= U^{\mathrm{CC}} + U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DC}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} \\
&= U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}}
\end{aligned}
\tag{2.312}
$$

また, 電場 $\boldsymbol{E}_i$ には tapering 関数を含む (2.247) と (2.248) の和を用いる.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{E}_i &= \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} \\
&= -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)} \left(\lambda(q_j) Q_j\right) + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)
\end{aligned}
\tag{2.313}
$$

これを (2.304) に代入すれば,

$$
\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \left\{ -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)} \left(\lambda(q_j) Q_j\right) + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \right\}
\tag{2.314}
$$

誘起双極子の決定では, この式を self consistent に解く.

(2.311) および (2.314) は, それぞれ以下のように変形できる.

$$
U^{\mathrm{reorg}} = \sum_i \frac{\left|\lambda\left(q_i\right)\boldsymbol{\mu}_i\right|^2}{2\lambda\left(q_i\right)\alpha_i}
\tag{2.315}
$$

$$
\lambda\left(q_i\right)\boldsymbol{\mu}_i = \lambda\left(q_i\right)\alpha_i \left\{ -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)} \left(\lambda(q_j) Q_j\right) + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \right\}
\tag{2.316}
$$

これらは (2.220) および (2.223) について, Q_i を $\lambda\left(q_i\right)Q_i$ に, $\boldsymbol{\mu}_i$ を $\lambda\left(q_i\right)\boldsymbol{\mu}_i$ に, α_i を $\lambda\left(q_i\right)\alpha_i$ に, それぞれ置き換えることで得られる. すなわち, tapering された reorganization energy の導出では電荷や双極子に加えて分極率にも tapering 関数を掛けたことになっている.

次に, 分極による力を求める. 誘起双極子の位置依存性を認めるとき, reorganization energy (2.311) による力は,

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{reorg}} &= -\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \lambda(q_j) \frac{\mu_{j,q} E_{j,q}}{2} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_j \left\{ \lambda(q_j) \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} E_{j,q} + \lambda(q_j)\mu_{j,q} \frac{\partial E_{j,q}}{\partial r_{i,p}} + \frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial r_{i,p}} \mu_{j,q} E_{j,q} \right\} \\
&= -\frac{1}{2} \sum_j \left\{ \lambda(q_j) \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} E_{j,q} + \lambda(q_j)\alpha_j E_{j,q} \cdot \frac{1}{\alpha_j} \frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}} + \frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial q_j} \frac{\partial q_j}{\partial r_{i,p}} \mu_{j,q} E_{j,q} \right\} \\
&= -\sum_j \lambda(q_j) \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j - \frac{1}{2} \sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j \nabla_i q_j
\end{aligned}
\tag{2.317}
$$

また (2.312) の残りの項による力は, 双極子を定数とみなした微分を下付きの $\boldsymbol{\mu}$ で示すと,

$$
\begin{aligned}
-\nabla_i U^{\mathrm{CC}} &= -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(0)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CC}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} \qquad (2.318) \\
-\nabla_i U^{\mathrm{CD}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(1)}_{jk,q} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right) \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} + \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)Q_j\right) T^{(1)}_{jk,q} \left(\lambda(q_k)\frac{\partial \mu_{k,q}}{\partial r_{i,p}}\right) \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)\frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}}\right) T^{(1)}_{jk,q} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{CD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} - \frac{1}{2}\sum_j \sum_{k\neq j} \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot T^{(1)}_{jk} \left(\lambda(q_k)Q_k\right) \qquad (2.319) \\
-\nabla_i U^{\mathrm{DD}} &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r_{i,p}} \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) T^{(2)}_{jk,qr} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} \\
&\quad + \frac{1}{2}\left\{\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)\frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}}\right) T^{(2)}_{jk,qr} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) + \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) T^{(2)}_{jk,qr} \left(\lambda(q_k)\frac{\partial \mu_{k,r}}{\partial r_{i,p}}\right)\right\} \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} \\
&\quad + \frac{1}{2}\left\{\sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)\frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}}\right) T^{(2)}_{jk,qr} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,r}\right) + \sum_j \sum_{k\neq j} \left(\lambda(q_j)\frac{\partial \mu_{j,r}}{\partial r_{i,p}}\right) T^{(2)}_{jk,rq} \left(\lambda(q_k)\mu_{k,q}\right)\right\} \\
&= \left(-\nabla_i U^{\mathrm{DD}}\right)_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j \sum_{k\neq j} \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot T^{(2)}_{jk}\cdot\left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) \qquad (2.320)
\end{aligned}
$$

以上より, サイト i が感じる全ての力は以下のようになる.

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U \\
&= -\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}}\right) \\
&= \left\{-\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\left\{-\sum_{k\neq j} T^{(1)}_{jk}\left(\lambda(q_k)Q_k\right) + \sum_{k\neq j} T^{(2)}_{jk}\cdot\left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right)\right\} \\
&\quad - \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot \boldsymbol{E}_j - \frac{1}{2}\sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot \boldsymbol{E}_j \nabla_i q_j \\
&= \left\{-\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} + \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot \boldsymbol{E}_j \\
&\quad - \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot \boldsymbol{E}_j - \frac{1}{2}\sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot \boldsymbol{E}_j \nabla_i q_j \\
&= \left\{-\nabla_i\left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} - \frac{1}{2}\sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\left\{-\sum_{k\neq j} T^{(1)}_{jk}\left(\lambda(q_k)Q_k\right) + \sum_{k\neq j} T^{(2)}_{jk}\cdot\left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right)\right\}\nabla_i q_j \qquad (2.321)
\end{aligned}
$$

ここで (2.313) を用いた. 誘起双極子の位置依存性に由来する項は打ち消し合い, 電荷-双極子系の力 (2.252) に加えて 1 項のみが残った.

2.4.5 外部電場との相互作用

全ての電荷と双極子に tapering 関数が掛かるとき, 一様な外部電場による系のポテンシャルエネルギーは次式で定義される.

$$U^{\mathrm{ext}} = -\sum_i \left(\lambda(q_i)Q_i\right)\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \cdot \boldsymbol{r}_i - \sum_i \left(\lambda(q_i)\boldsymbol{\mu}_i\right) \cdot \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \tag{2.322}$$

また, reorganization energy の表式に含まれる電場 (2.313) を次式で置き換える.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_i &= \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{C}} + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{D}} + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} \\ &= -\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)}\left(\lambda(q_j)Q_j\right) + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}}\end{aligned} \tag{2.323}$$

これを (2.311) に代入すれば, 外部電場の寄与を含む reorganization energy が得られる. 誘起双極子の決定ではこれを (2.304) に代入した次式を self consistent に解く.

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \left\{-\sum_{j\neq i} T_{ij}^{(1)}\left(\lambda(q_j)Q_j\right) + \sum_{j\neq i} T_{ij}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) + \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}}\right\} \tag{2.324}$$

一様な外部電場を掛けた電荷-誘起双極子系の全エネルギーは (2.312) に (2.322) を加えたものである.

$$\begin{aligned}U &= U^{\mathrm{CC}} + U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DC}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{ext}} \\ &= U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{ext}}\end{aligned} \tag{2.325}$$

外部電場による力は, (2.322) を微分することで求まる.

$$\begin{aligned}-\nabla_i U^{\mathrm{ext}} &= -\frac{\partial}{\partial r_{i,p}}\left\{-\sum_j \left(\lambda(q_j)Q_j\right) E_{j,q}^{\mathrm{ext}} r_{j,q} - \sum_j \left(\lambda(q_j)\mu_{j,q}\right) E_{j,q}^{\mathrm{ext}}\right\} \\ &= \left(\lambda(q_i)Q_i\right) E_{i,p}^{\mathrm{ext}} + \sum_j \left(\lambda(q_j)\frac{\partial \mu_{j,q}}{\partial r_{i,p}}\right) E_{j,q}^{\mathrm{ext}} + \sum_j \left(\frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial r_{i,p}} Q_j\right) E_{j,q}^{\mathrm{ext}} r_{j,q} + \sum_j \left(\frac{\partial \lambda(q_j)}{\partial r_{i,p}} \mu_{j,q}\right) E_{j,q}^{\mathrm{ext}} \\ &= \lambda(q_i)Q_i\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} + \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} + \sum_j \left(\lambda'(q_j)Q_j\right)\boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \cdot \boldsymbol{r}_j \nabla_i q_j + \sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \nabla_i q_j\end{aligned} \tag{2.326}$$

分極による力は (2.317) に電場 (2.323) を代入したものとなる. (2.325) の残りの項による力として (2.318), (2.319), (2.320) を用いると, サイト i が感じる全ての力は以下のように定まる.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_i &= -\nabla_i U \\ &= -\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}} + U^{\mathrm{reorg}} + U^{\mathrm{ext}}\right) \\ &= \left\{-\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} \\ &\quad + \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \left\{-\sum_{k\neq j} T_{jk}^{(1)}\left(\lambda(q_k)Q_k\right) + \sum_{k\neq j} T_{jk}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_k)\boldsymbol{\mu}_k\right) + \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}}\right\} - \sum_j \lambda(q_j)\left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j \\ &\quad + \lambda(q_i)Q_i\boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} - \frac{1}{2}\sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j \nabla_i q_j + \sum_j \left(\lambda'(q_j)Q_j\right)\boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \cdot \boldsymbol{r}_j \nabla_i q_j + \sum_j \left(\lambda'(q_j)\boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \nabla_i q_j\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left\{-\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} \\
&\quad + \sum_j \lambda(q_j) \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j - \sum_j \lambda(q_j) \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \boldsymbol{E}_j \\
&\quad + \lambda(q_i) Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} + \sum_j \left(\lambda'(q_j) Q_j\right) \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \cdot \boldsymbol{r}_j \nabla_i q_j - \frac{1}{2} \sum_j \left(\lambda'(q_j) \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \left(\boldsymbol{E}_j - 2\boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}}\right) \nabla_i q_j \\
&= \left\{-\nabla_i \left(U^{\mathrm{CC}} + 2U^{\mathrm{CD}} + U^{\mathrm{DD}}\right)\right\}_{\boldsymbol{\mu}} + \lambda(q_i) Q_i \boldsymbol{E}_i^{\mathrm{ext}} + \sum_j \left(\lambda'(q_j) Q_j\right) \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \cdot \boldsymbol{r}_j \nabla_i q_j \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_j \left(\lambda'(q_j) \boldsymbol{\mu}_j\right) \cdot \left\{ -\sum_{k \neq j} T_{jk}^{(1)} \left(\lambda(q_k) Q_k\right) + \sum_{k \neq j} T_{jk}^{(2)} \cdot \left(\lambda(q_k) \boldsymbol{\mu}_k\right) - \boldsymbol{E}_j^{\mathrm{ext}} \right\} \nabla_i q_j
\end{aligned} \tag{2.327}
$$

誘起双極子の位置依存性による項はまたしても打ち消し合う．$\boldsymbol{\mu}$ を固定した微分による電荷-双極子系の力は (2.252) で与えられる．ここで, 力の表式 (2.327) がサイト座標 $\boldsymbol{r}_i$ (あるいは外部電場による静電ポテンシャル (2.229)) をあらわに含むことに注意が必要である．これは周期境界条件下で大きな問題となる．(2.257) では力が静電ポテンシャルの原点に依存していたが, ここでの静電ポテンシャルはサイト間相互作用によって自然に決まるものであり, 全てのレプリカは常に同じ静電ポテンシャルを感じる．一方, (2.327) に含まれる静電ポテンシャルは原点からの距離に比例して増大し続けるから, 全てのレプリカが同じ力を感じるためには周期境界条件下での外部電場の取り扱いを定義しなければならない．静電ポテンシャルを含む力の項がノンゼロになるのは tapering 関数の値が変化している間だけであるから, イメージセルの境界をまたいだときに静電ポテンシャルが不連続になるような取り扱いを採用しても問題ないと考えられる．

参考文献

[1] Kikkawa, N.; Wang, L.; Morita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8022-8025.
[2] Lorentz, H. A. *Ann. Phys.* **1881**, *248*, 127-136.
[3] Berthelot, D. *Compt. Rendus* **1898**, *126*, 1703-1706.
[4] Figueirido, F.; DelBuono, G. S.; Levy, R. M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6133-6142.