

# グループ間相互作用エネルギーの数式解説 (compute\_group\_group.cpp)

Open DEM Japan

2025年6月30日

本稿では、`compute_group_group.cpp` に実装されている二つの粒子グループ（以下、グループ A, B）間の相互作用エネルギーおよび力の計算を数式で詳述する。記号の定義は文中で行い、コード変数の具体的な説明は省く。

まず、グループ A に属する粒子集合を  $\mathcal{A}$ 、グループ B を  $\mathcal{B}$  とする。粒子  $i \in \mathcal{A}$  と  $j \in \mathcal{B}$  の距離を  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  とし、対間ポテンシャルを  $\phi_{ij}(r_{ij})$  で表す。特殊結合によるスケール係数を  $S_{ij}^{(\text{LJ})}$ （Lennard-Jones などの短距離項）、 $S_{ij}^{(\text{C})}$ （クーロン項）とする。

$$E_{AB}^{\text{pair}} = \sum_{i \in \mathcal{A}} \sum_{j \in \mathcal{B}} \left[ S_{ij}^{(\text{LJ})} \phi_{ij}^{(\text{LJ})}(r_{ij}) + S_{ij}^{(\text{C})} \phi_{ij}^{(\text{C})}(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

がペア相互作用エネルギーである。コードではニュートン式の通信に応じて片側リスト（half neighbor list）を用いるため、重複計算を避ける係数 1 または  $\frac{1}{2}$  を適宜掛けている。

ポテンシャル勾配は

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \phi_{ij}(r_{ij}) = -\phi'_{ij}(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (2)$$

で定義され、グループ A が受ける総ペア力は

$$\mathbf{F}_A^{\text{pair}} = \sum_{i \in \mathcal{A}} \sum_{j \in \mathcal{B}} \mathbf{f}_{ij}, \quad \mathbf{F}_B^{\text{pair}} = -\mathbf{F}_A^{\text{pair}}. \quad (3)$$

■Ewald / PPPM ( $k$  - space) 寄与 電荷相互作用を Ewald 分割した場合のグループ間エネルギー  $E_{AB}^k$  と力  $\mathbf{F}_A^k$  は

$$E_{AB}^k = \sum_{i \in \mathcal{A}} \sum_{j \in \mathcal{B}} q_i q_j \psi(\mathbf{r}_{ij}; \alpha), \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_A^k = \sum_{i \in \mathcal{A}} \sum_{j \in \mathcal{B}} q_i q_j \Psi(\mathbf{r}_{ij}; \alpha), \quad (5)$$

で与えられる。 $\psi, \Psi$  は Ewald グリーン関数およびその勾配であり、実装上は `KSpace::compute_group_group()` が 2 回呼ばれ、

- (i)  $E_{AB}^k$  と  $\mathbf{F}_A^k$  を計算、
- (ii)  $E_{AA}^k$  の余剰を差し引き

る操作を行う。

■自己エネルギー補正 同一粒子が A と B の両方に属する場合（重複セット）を考慮し，自己エネルギー

$$E_{\text{self}} = \frac{q_{\text{scale}} \alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i \in A \cap B} q_i^2, \quad (6)$$

を減算する．ここで  $q_{\text{scale}} = e^2/(4\pi\epsilon_0)$ ， $\alpha = g_{\text{ewald}}$  は Ewald パラメータである．

■ $k = 0$  境界補正 系が全体で電荷を持つとき， $k = 0$  成分の補正エネルギー

$$E_{\text{corr}} = \frac{2\pi q_{\text{scale}}}{\alpha^2} (Q_A Q_B - \frac{1}{2} Q_{A \cap B}^2), \quad (7)$$

が発生する．ここで  $Q_A = \sum_{i \in A} q_i$ ， $Q_B = \sum_{i \in B} q_i$ ， $Q_{A \cap B}$  は重複粒子の電荷和．コードでは体積  $V$  で除して  $E_{\text{corr}}/V$  がエネルギーに加わる．

■最終的な出力量 `compute_group/group` が返すスカラー（総エネルギー）とベクトル（グループ A への力）は

$$E_{AB} = E_{AB}^{\text{pair}} + 2E_{AB}^k - E_{AA}^k - E_{\text{self}} - \frac{E_{\text{corr}}}{V}, \quad (8)$$

$$\mathbf{F}_A = \mathbf{F}_A^{\text{pair}} + \mathbf{F}_A^k, \quad (9)$$

である．式 (??) はコード中の `scalar` 変数に対応し，(??) は `vector[0:2]` に格納される．ベクトルは A が受ける力として定義され，B に働く力は  $-\mathbf{F}_A$  である．

■カットオフおよびスケーリング係数 実装ではポテンシャルのカットオフ距離  $r_{c, \text{type}(i), \text{type}(j)}$  に対応する判定  $r_{ij}^2 < r_c^2$  を行い，さらに結合距離に応じたスケール  $S_{ij}^{(LJ)}$ ， $S_{ij}^{(C)}$  が `special_lj`，`special_coul` により与えられる．これらは 1-2, 1-3, 1-4 などの内部結合をペア相互作用から二重に数えないための装置である．

■おわりに 以上に示した式 (??)-(??) が `compute_group_group.cpp` の数値計算と一対一に対応する．グループ選択の柔軟性を保ちつつ，ペアポテンシャルと長距離電荷相互作用を正確に評価するための補正項が段階的に組み込まれている点が特徴である．