

インプロパーダイヘドラル角 χ の数式解説 (compute_improper_local.cpp)

Open DEM Japan

2025年6月30日

本プログラムは、分子内の **インプロパー** (原子 1-2-3-4 の順に接続される 4 体相互作用) に対して、第 2 原子が保持する局所情報として不斉角 χ を計算する。以下では、コードで用いられているアルゴリズムを完全に数式化し、教科書的な形式で示す。

1. 結合ベクトルの定義

原子位置ベクトルを \mathbf{r}_i ($i = 1, 2, 3, 4$) とし、周期境界条件下の最短距離は *minimum image convention* により補正されているものとする。計算に用いられる 3 本の結合ベクトルは

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (1)$$

$$\mathbf{b}_2 = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2, \quad (2)$$

$$\mathbf{b}_3 = \mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_3. \quad (3)$$

2. 正規化および内積の算定

各ベクトルの逆長さ $s_i = 1/|\mathbf{b}_i|^2$ から $\mathbf{r}_i = |\mathbf{b}_i|^{-1}$ とすると、単位ベクトルは $\hat{\mathbf{b}}_i = \mathbf{r}_i \mathbf{b}_i$ である。コード中で計算される 3 つの余弦値は

$$c_0 = \hat{\mathbf{b}}_1 \cdot \hat{\mathbf{b}}_3, \quad (4)$$

$$c_1 = \hat{\mathbf{b}}_1 \cdot \hat{\mathbf{b}}_2, \quad (5)$$

$$c_2 = -\hat{\mathbf{b}}_3 \cdot \hat{\mathbf{b}}_2. \quad (6)$$

ここで符号 “-” は、 \mathbf{b}_3 が \mathbf{r}_3 から \mathbf{r}_4 へ向かうため、文献における標準定義と整合させるために導入される。

3. 分母項の安定化

計算途中でゼロ割りを避けるため、プログラムでは $s_1 = 1 - c_1^2$ および $s_2 = 1 - c_2^2$ が閾値 $\text{SMALL} = 10^{-3}$ 未満になるときに SMALL へ置き換えられる。したがって

$$s_1 = \max(1 - c_1^2, \text{SMALL}), \quad (7)$$

$$s_2 = \max(1 - c_2^2, \text{SMALL}). \quad (8)$$

最終的な分母は

$$s_{12} = \sqrt{s_1 s_2}. \quad (9)$$

4. 不斉角 χ の余弦

二つの平面 $(1, 2, 3)$ と $(2, 3, 4)$ の成す角 χ は,

$$\cos \chi = \frac{c_1 c_2 + c_0}{s_{12}}, \quad (10)$$

で与えられる. 式 (??) は $\hat{\mathbf{b}}_1$ と $\hat{\mathbf{b}}_3$ の平面射影間の余弦定理に相当する (Wilson–Decius–Cross の公式).

5. 角度への変換

数値安定性のため $\cos \chi$ は $-1 \leq \cos \chi \leq 1$ にクリップされ, 度数法の角度に変換される. プログラムでは $180/\pi$ を掛けているため,

$$\chi [^\circ] = \frac{180}{\pi} \arccos(\cos \chi). \quad (11)$$

6. まとめ

以上の手順に従い, コードは各プロセスが保持するインプロパー毎に式 (??) の角度 χ を求め, `compute_improper_local` のローカル出力として格納する. 本アルゴリズムは標準的な平面間角度計算に対し, ベクトルの取り方を工夫することで避けがたい数値不安定性 ($s_1, s_2 \rightarrow 0$) を回避している点に特徴がある。