

# 응용역학 관점의 분자동역학

## Molecular Dynamics from the View of Applied Mechanics



임 세 영\*

\*정회원, 한국과학기술원 기계공학과 교수

화학분야에서 재료의 열역학적 평형물성 및 비평형 동적물성을 계산하는 도구로 시작한 분자동역학은 비평형분자동역학으로 확장되면서 화학, 재료 분야는 물론, 기계, 토목 분야에서도 응용되고 있다. 이 글에서는 기계·토목공학의 응용역학 관점에서 분자동역학을 쉽게 풀어본다. 나아가서 응용역학 특이 전산역학 분야의 전공자들에게 분자동역학 분야의 연구가 어떤 도전과 가능성을 제시하고 있는지 살펴보고자 한다.

### 1. 서 론

전통적으로 기계·토목공학 분야의 응용역학은 유체 혹은 고체재료로 되어 있는 시스템의 역학적 거동을 Newton의 운동방정식에 근거해서 해석하고 규명하는 학문이다. 상·하수도와 다리를 건설하여 시민의 삶을 개선하는 Civil Engineering과 성을 쌓고 무기를 만드는 병기 기술이 공학의 시발점이었기에 이런 영역과 긴밀한 관계에 있는 유체역학 및 고체역학은 일찍이 그 발전의 모멘텀을 마련할 수 있었다. 산업혁명 이후부터 20세기 산업사회를 거쳐 현재까지 유체·고체역학은 기존의 토목 및 병기 구조물의 해석·설계를 뛰어넘어 교통, 항공, 선박 등의 중공업 분야는 물론 일반 제품과 생산설비의 신뢰성 해석에 폭 넓게 응용되었고, 오늘날 기계, 조선, 항공 토목 공학의 중요한 교과목으로 자리 매김 되고 있다. 그런데 반도체 산업에 의해 대변되는 집적화 및 초소형화는 정보기술 및 통신기술 관련 제품 외에도 Bio, MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems), 기타 초 정밀 기기 관련 제품의 중요한 기술개발 흐름이 되었다. 이와 같은 집적화 및 초소형화로의 기술개발 외에도, 다양한 재료의 개발과 선택에 따른 경제성을 극대화하기 위해서 그 동안 현상론적으로만 고찰하던 재료의

물성에 대해 보다 근원적인 나노 스케일 수준에서의 고찰이 중요하게 되었다. 여기서 나노 스케일 수준은 분자 혹은 원자 수준의 관점과 더 아래 수준으로는 전자구조와 화학 결합을 고려하는 양자 역학적인 수준을 생각할 수 있다. 이와 같이해서 나노 수준의 관점에서 시스템을 해석하고 규명하는 연구개발의 중요성이 점점증하고 있으며, 이에 따라 기존의 연속체 관점만 지니고 있던 유체·고체 역학 연구자들도 나노 스케일 시스템의 역학적 거동 규명에 관심을 가져야 할 때가 되었다고 본다. 본 글에서는 원자 혹은 분자 수준의 중요한 해석 도구인 분자동역학을 기계·토목공학 분야의 응용역학 전공자 관점에서 고찰하고자 한다.

살펴 볼 내용의 순서는 다음과 같다. 먼저 본 서론에 이어 제2장에서는 분자동역학의 간단한 소개를 기술하고, 다음 장에서는 고체역학·유체역학 관점에서 분자동역학을 쉽게 풀이해본다. 나아가서 통계역학의 기본 개념인 앙상블(ensemble)과 평형분자동역학 및 비평형분자동역학에 관해 간단히 언급하여 응용역학 전공자에게 익숙하지 않은 개념을 소개하고자 한다. 또한 응용역학 전공자들도 왜 분자동역학과 같은 해석 도구에 관심을 갖고 연구를 할 필요가 있는지 나름대로 논리를 전개하고자 한다.

## 2. 해석도구로서의 분자동역학

초기의 분자동역학은 시스템을 구성하고 있는 개개의 원자나 분자에 Newton의 운동방정식을 적용하고, 이로부터 얻어진 모든 질점의 미시적인 거동을 통계적으로 처리하여 시스템의 평형(equilibrium)상태에서의 열역학적 변수를 구하는 방법이었다. 이와 같은 평형분자동역학(equilibrium molecular dynamics)은 비평형분자동역학(nonequilibrium molecular dynamics)으로 까지 발전되어 분자동역학의 응용 범위는 크게 확장되어 왔다. 분자동역학을 이용하여 정적 평형상태의 변수나 물성(equilibrium properties) - 예를 들면 온도, 압력, 에너지, 비열, 탄성계수 - 은 물론, 열전도계수, 매질확산계수, 점성과 같은 동적 물성을 계산해낼 수 있으며 나아가서 주어진 시스템의 다양한 구조와 거동을 파악할 수 있다. 보다 구체적으로는 결정 구조에서의 결함(defects), 파괴(fracture), 표면 및 계면 구조 및 이의 반응, 마찰(tribology), 단백질이나 생체분자의 거동 및 신약의 설계에 이르기 까지 실로 그 응용은 방대하다고 할 수 있다.

분자동역학의 시초는 Adler와 Wainwright의 강체구(hard sphere) 모델<sup>1)</sup>이며, 이후 실제 재료에 대해서는 Vineyard와 그의 공동 연구자들<sup>2)</sup>이 구리결정에서 방사능조사 결함(radiation damage)을 해석한 것이 최초이다. 1960년대에서부터 액상 아르곤(liquid argon)에 대해 분자동역학 시뮬레이션이 수행되는 등<sup>3)</sup> 보다 다양한 시뮬레이션 예가 보고 되었으며, 1970년대에는 디지털 컴퓨터의 발달에 힘입어 물리, 화학 분야에서 광범위한 응용이 이루어졌다. 1980년대에는 Anderson<sup>4)</sup> 및 Parrinello와 Rahman<sup>5)</sup>의 정압분자동역학(constant pressure MD) 및 Gillan과 Dixon의 비평형분자동역학<sup>6)</sup> 그리고 Nose의 정온분자동역학(constant temperature)<sup>7)</sup> 등이 보고되었다. 나아가서 Car와 Parrinello는 역장(force field)을 미리 가정하지 않고 전자구조계산으로부터 역장을 구하여 분자동역학 계산에 이용하는 소위 제일원리 분자동역학(*ab initio* molecular dynamics)을 고안해 냈다.<sup>8)</sup> 이 방법은 역장을 정확히 계산할 수 있게 함으로써 원자간 결합 고리의 형성과 분리까지 고려하여 유기물 등의 화학반응에 까지 분자동역학의 응용범위를 확장할 수 있는 길을 열어 놓았다. 이와 같이 꾸준히 발전을 거듭해온 분자동역학은 1990년대에 들어와 보다 정확한 역장이 다양하게 개발되어 보다 폭 넓은 이용이 이루어짐에 따라 상업용 코드까지 출현하게 되었다.

## 3. 분자동역학과 구조 및 고체역학

평형 분자동역학의 주요한 목적은 주어진 시스템의 정적 혹은 동적 평형상태를 찾는 점에서 고체/구조 동역학과 같다고 할 수 있다. 실제로 가장 간단한 Microcanonical Ensemble(에너지 E, 부피 V, 원자 혹은 분자 개수 N이 일정하게 유지되는 microstates의 총체적 집합을 나타냄)의 경우, 전체 에너지가 일정하게 유지되는 고립계(isolated system)의 평형을 찾아가는 문제로서 그 해의 과정은 구조동역학과 크게 다를 바가 없다고 볼 수 있다. 먼저 간단한 단원자 분자의 경우를 생각해보자. 이 경우 분자동역학은 다음과 같이 각 원자에 대해 Newton의 운동방정식을 수치 해석적으로 열역학적 평형상태에 다다를 때까지 풀어나가는 것이다.

$$m_k \ddot{\mathbf{x}}_k = \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{F}_k \quad (K=1 \sim N) \quad (1)$$

여기서, bold face문자는 벡터나 텐서량을 나타내고,  $m_k$ 는  $k$ 번째 원자의 질량,  $\mathbf{x}_k$ 는  $k$ 번째 원자의 위치 벡터,  $\mathbf{f}_{kj}$ 는  $j$ 번째 원자가  $k$ 번째 원자에 가하는 원자 상호간 힘(intermolecular force),  $\mathbf{F}_k$ 는  $\mathbf{f}_{kj}$ 를 제외한  $k$ 번째 원자에 작용하는 그 밖의 힘(body force or surface force) 그리고,  $N$ 은 전체 원자의 개수이다. 따라서 위 식은 동적 상태의 관점에서  $3N$ 개의 위치 벡터성분과  $3N$ 개의 속도벡터성분 도합  $6N$ 개의 자유도로 계의 동적거동을 기술하고 있다. 여기서 각 원자의 속도성분이 위치 벡터 성분의 일차 미분으로 주어진다. 이는  $3N$ 개의 관계식이  $3N$ 개의 식 (1)에 더해져서 전부  $6N$ 개의 식이 된다. 물론 외력이 없을 때 초기 운동량이 보존되어, 이로부터 3개의 구속조건이 성립하고,  $3(2N-1)$ 의 자유도를 갖는 계가 된다. 여기서 원자 상호간의 힘  $\mathbf{f}_{kj}$ 는 일반적으로 주어진, configuration 즉, 정적자유도  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \dots \mathbf{x}_N$ 의 함수이다:

$$\mathbf{f}_{kj} = \mathbf{f}_{kj}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2)$$

특히, two-body interatomic potential의 경우  $\mathbf{f}_{kj}$ 는 원자  $k$ 와  $j$  사이의 거리만의 함수로서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mathbf{f}_{kj} = \mathbf{f}_{kj}(|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j|) = \mathbf{f}_{kj}(r_{kj}) \quad \text{with } r_{kj} = |\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j| \quad (3)$$

위의 식 (1)을 Hamiltonian Dynamics 수식화로 바꾸면 다음과 같이 6N자유도에 6N개의 방정식을 얻는다.

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (\mathbf{q}_i = \mathbf{x}_i : \text{position vector}) \quad (4a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = \mathbf{F}_i \quad (\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{q}}_i, \text{momentum}) \quad (4b)$$

여기서,  $\mathbf{q}_i$ 는 원자의 위치벡터  $\mathbf{x}_i$ 이고,  $\mathbf{p}_i$ 는 원자  $i$ 의 모멘텀을 나타낸다. 또한,  $H$ 는 6N개의 변수  $\mathbf{q}_i$ 와  $\mathbf{p}_i$ 의 함수로 주어지는 Hamiltonian(보통의 경우 포텐셜 에너지와 운동에너지의 합)이다. 이와 같은 Hamiltonian Dynamics는 방정식이 시간에 대한 1차 미분만을 포함하고 있어 수식을 다루기가 용이한 까닭에 통계역학(statistical mechanics)에서 많이 이용되고 있다.

식 (1)에서 inertia term이 없을 경우는 다음과 같이 된다.

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{f}_{kj} + \mathbf{F}_k = 0 \quad (5)$$

이 식은 원자나 분자의 열적 요동(thermal vibration)을 동결시켰을 때, 즉 절대온도가 0°K에 가까이 접근했을 때 원자들의 평형상태를 나타내는 식으로, 분자정역학(molecular statics, or molecular mechanics)의 지배방정식이다. 이 식을 고체역학의 트러스(truss) 구조물의 평형을 다루는 정적평형 방정식과 비교해 보자. 식(2)에서 각 원자를 나타내는 첨자 “k”와 “j”를 트러스 구조물에서 트러스 요소(truss member)들 간의 접합점(junction 혹은 node)을 나타내는 첨자로 보면,  $\mathbf{f}_{kj}$ 는 접합점 k와 j를 잇는 트러스 요소가 접합점 k에 작용하는 힘이 되고,  $\mathbf{F}_k$ 는 접합점 k에 작용하는 그 외의 힘(외력)을 나타낸다. 이와 같이 이 식은 정확히 트러스 구조물 접합점의 평형을 나타내는 평형방정식이다. 일반적으로 분자 정역학의 원자 간 힘  $\mathbf{f}_{kj}$ 는  $r_{kj}$ 의 복잡한 비선형 함수이며, 이런 점에서 식 (5)는 재료-비선형 트러스의 평형방정식에 상응한다고 할 수 있다. 트러스 구조물에서 각 접합점에 대한 평형방정식은 해당 접합 점과 연결되어 있는 접합점의 자유도와만 연결되어 있어 방정식이 국부화(localize) 되어 있다. 이는 유한요소법 관점에서 보면 형상함수의 국부화 [형상함수의 support가(형상함수가 0이 아닌 영역) 해당 노드와 요소로 연결되는 구역에 국한되는 것]로 부터 유래한다. 마찬가지로

가치로 식(5)도 원자 k에 작용하는 힘  $\mathbf{f}_{kj}$ 를 생각할 때, 보통 원자 k로부터 소위 절삭반경(cutoff radius) 바깥에 있는 원자들에 의해 원자 k에 작용하는 힘들을 무시하며, 이로서 분자정역학 식 (5)도 트러스 평형방정식이나 유한요소 방정식처럼 국부화 된다. 분자정역학 평형방정식과 트러스의 평형방정식이 같은 이유는 변형 모드가 두 경우 모두 축 방향 모드이며, 힘은 노드 간 직선 거리 혹은 신장(extension) - 분자정역학의 경우 원자와 원자 사이의 거리, 트러스의 경우는 접합점 사이의 거리 즉 요소의 신장 - 에 의해 결정되기 때문이다.

폴리머나 단백질과 같이 다원자 분자의 경우 원자와 원자 사이의 신장 모드(extension mode) 뿐만 아니라, 결합 각 굽힘(bond angle bending) 및 비틀(torsion) 모드가 포텐셜 에너지와 이의 구배(gradient)로 주어지는 역장(force field)에 기여하게 된다. 따라서 이 경우 주어진 원자에 작용하는 힘은 여러 원자의 위치 벡터들이 결합되어 연계된 함수로 나타나게 되고, 식 (5)는 다체역장(many-body force field)을 고려하는 평형식으로 수정되어야 한다. 즉 결합각 굽힘에 의한 역장에의 기여는 3체항(three-body term)으로 비틀각에 의한 기여는 4체항(four-body term)으로 나타나고, 그 외에 비결합력인 van der Waals 힘이나 전하 간의 Coulomb force는 신장 모드 경우와 마찬가지로 2체항(two-body term)으로 나타난다. 구체적인 예로서 Methyl Acetate 폴리머의 간단한 포텐셜 에너지 표현식을 써보면 다음과 같다.<sup>15)</sup>

$$U = \sum K_R (R - R_0)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum K_\phi \{1 + \cos(n\phi - \phi_0)\} + \sum (A_{ij}/r_{ij}^{12} - B_{ij}/r_{ij}^6) + \sum q_i q_j / (4\pi\epsilon r_{ij}) \quad (6)$$

여기서,  $R, \theta, \phi, r_{ij}$ 는 체인 신장, 결합 각 굽힘, 비틀, 비결합 원자간 거리를 나타내는 일반 자유도이다.  $K_R, K_\theta, K_\phi, A_{ij}, B_{ij}$ 는 물질 상수이고,  $q_i$ 는 전하,  $\epsilon$ 은 유전상수(absolute permittivity)이다. 편의상 하나의 단체(monomer)내에서 일반자유도  $R, \theta, \phi$ 에는 서로 다른 자유도를 나타내는 하첨자를 생략했지만,  $\sum$  기호가 이들 모든 자유도에 대해 총합을 취해야 함을 나타낸다. 이로부터  $k$ 번째 원자에 작용하는 힘  $\mathbf{f}_k$ 와 평형방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\mathbf{f}_k = -\nabla_m U = -\sum_m \frac{\partial U}{\partial \varphi_m} \nabla \varphi_m \quad (7)$$

$$\mathbf{f}_k + \mathbf{F}_k = 0 \quad (k=1 \sim N) \quad (8)$$

여기서,  $\varphi_m$ 은 일반자유도  $R, \theta, \phi, r$ 를 나타내고, 따라서  $m$ 은 1부터 일반자유도 총 개수까지의 첨자이다. 비틀림 각  $\phi$ 가 4개의 분자 위치 함수로 주어지므로  $k$ 번째 원자에 작용하는 힘  $\mathbf{f}_k$ 는 2체 항으로 되어 있는  $\mathbf{f}_{kj}$ 와는 달리 4체 항까지 포함하고 있다. 조금 복잡하기는 하지만, 식 (7)로 주어지는 보다 일반적인 경우의 분자 역학 지배방정식도(트리스 보다) 복잡한 일반자유도를 갖는 비선형 구조물의 정적 유한요소 방정식과 동등하다고 볼 수 있다.

Inertia항을 고려해야 하는 분자동역학의 경우 식 (7)의 우변에 inertia항을 추가하면 되는데, 이 때의 운동방정식은 비선형 구조물의 이산화 된 구조동역학 운동방정식 즉, 동적 유한요소 방정식과 유사하다고 할 수 있다. 한가지 유념할 점은 내력  $\mathbf{f}_k$ 가 자유도의  $\mathbf{x}_k$ 의 강한 비선형성을 나타내는 함수이고, 원자 질량이 작아 특성시간(characteristic time)이 femto( $10^{-15}$ ) sec scale의 짧은 시간이라는 점이다. 따라서 분자동역학의 경우 원자의 궤적(trjectory)을 정확히 쫓아 가기 위해서는 femto scale의 time step을 써서 explicit하게 적분을 해야 한다. 즉, Newmark scheme과 같은 implicit scheme은 이와 같은 고주파 응답 문제에는 비효율적이기 때문에 특별한 경우가 아니면 쓰지 않는다. 실제로 가장 많이 쓰이는 방법은 중앙차분법(central difference method)으로 분자동역학 영역에서는 Verlet scheme으로 불린다.

지금까지 microcanonical ensemble로 나타나는 고립계의 분자동역학에 대해 설명을 해왔는데, 이 경우만 보면 이산화 된 비선형 구조물의 동역학, 즉 동적 유한요소 방정식과 크게 다를 바가 없어 보인다. 이는 분자동역학의 경우도 Newton의 고전적인 운동방정식을 적용하기에 고전역학의 일부로서 당연한 귀결이다. 실제로 계산화학 분야에서는 양자역학(quantum mechanics:QM)과 차별적인 차원에서 분자동역학을 고전 역학적인 접근방법(classical mechanics:CM)으로 분류한다. 그렇다면 이것이 분자동역학의 전부인가? 이에 대한 대답을 위해 다음 장에서 앙상블(ensemble)과 비평형 분자동역학(non-equilibrium molecular dynamics:NEMD)을 간단히 언급하고자 한다.

#### 4. 평형분자동역학(equilibrium molecular dynamics)과 비평형분자동역학(non equilibrium molecular dynamics:NEMD)

분자동역학의 중요한 응용 중의 하나는 재료의 물성 계산이다. 재료물성은 bulk의 거시적(macroscopic) 물성을 의미하며, 원자나 분자의 개수로 따지면 아보가드로 수 ( $6.02 \times 10^{23}$ ) order의 많은 분자를 포함하고 있을 때의 물성을 의미한다. 재료의 물성을 열역학적인 변수나 이의 미분 값으로 볼 때, 분자동역학에서 기술하는 원자 하나하나의 거동이 평균적으로 종합되어 계의 열역학적인 거시적(macroscopic) 물성으로 나타난다. 이 때 원자의 개수가 엄청나게 많아서 개개 원자의 동역학적인 자유도가 달라져도 평균적인 의미에서의 값이 같다면 겉으로 드러나는 시스템의 열역학적 변수는 같아진다. 여기서 자유도라 함은 원자의 동역학적 특성을 나타내는 변수로서 Hamiltonian formulation의 경우 각 원자의 위치와 모멘텀을 변수로 취한다. 예로서 앞에서 설명한 것처럼  $N$ 개의 단원자 분자의 경우  $3N$ 개의 위치 자유도와  $3N$ 개의 모멘텀이 있어 전부  $6N$ 개의 자유도가 있다. 이와 같이  $N$ 개의 같은 원자로 이뤄진 동일 계 A와 B가 있다고 하자. 계 A의 개개 원자와 계 B의 개개 원자가 정확히 같은 동역학적 자유도를 가질 때, 즉, 두 계 A와 B의  $6N$ 개의 자유도가 모두 같을 때 미시적(microscopic)으로 같은 상태에 있다. 그러나 거시적인 열역학적 상태가 같기 위해서 미시적으로까지 같을 필요는 없다. 거시적으로는, 상 평균(phase average) 혹은 앙상블 평균(ensemble average)이 같으면 미시적으로 달라도 같은 상태의 시스템이다. 이와 같이 미시적으로는 달라도 거시적으로는 같은 계의 총체적 집합(collection)을 앙상블(ensemble)이라 한다. 예로서 microcanonical ensemble( $(E, V, N)$  ensemble)은 거시적인 변수인 에너지  $E$ , 부피  $V$ , 원자 개수  $N$ 이 일정 값으로 주어진다. 하지만, 미시적으로는 다를 수 있는 계의 총체적 집합이다. Canonical ensemble( $(T, V, N)$  ensemble)에서는  $T$ (온도),  $V$ ,  $N$ 이 일정하게 주어지고,  $(N, P, T)$  ensemble에서는  $N$ ,  $P$ (pressure),  $T$ 가 일정하게 주어진다. 이와 같이 거시적 변수를 구속 함으로서 다양한 앙상블을 만들 수 있다. 개개 원자의 미시적 거동을 열역학적인 거시적 변수와 연결시키는 것은 통계역학(statistical mechanics)의 핵심적인 주제인바, 분자동역학에서도 계의 열역학적 물성을 계산하기 위해서는 이와 같은 앙상블의 도입이 필요하다. 예로서 온도에 따른 물성 변화를 분자동역학을 이용해서 구하고자 할 때 일정온도 앙상블(constant temperature ensemble:  $(T, V, N)$  ensemble 혹은  $(N, P, T)$  ensemble)을 취해서 전산모사를 해야 한다.

Microcanonical ensemble 즉,  $(E, V, N)$  앙상블 이외의 앙상블을 취해 분자동역학 계산을 할 경우에는 주어진 계

가 고립계로 존재할 수 없고, 정온(constant temperature), 정압(constant pressure)등의 구속조건을 만족시키기 위해 열(thermal) bath나 압력(pressure) bath를 연결해서 확장계(extended system)를 구성해야 한다. 그러나 확장계에서 원자 개개의 평균적 거동을 거시적인 열역학 변수와 연결시키는 것은 고립계인 microcanonical ensemble에서 처럼 해밀토니안 동역학(Hamiltonian formalism)으로 간단하게 기술되지는 않는다. 이 경우 고전 역학과 열역학을 연결시키는 일은 다소 복잡하며, Non-Hamiltonian 동역학 수식화 과정을 밟아야 한다. 이와 같은 Non-Hamiltonian 동역학은 1980년대와 1990년대에서야 그 핵심적인 내용이 정립되었다.<sup>16)</sup> Non-Hamiltonian 동역학의 자세한 내용은 참고문헌<sup>16)</sup>을 참조 바란다.

동역학에서 주어진 계의 동적 상태를 효과적으로 나타내는 방법은 상공간(phase space)을 이용하는 것이다. 즉, 해밀토니안 동역학에서 자유도로 취하는 질점의 위치벡터 값과 모멘텀벡터 값을 자유도 개수에 해당하는 고차원 직교좌표계(3 차원 이상의 경우에는 일종의 thought experiment)로 주어진 상공간에 표기하는 것이다. 이와 같은 상공간의 도입은 고전역학(classical mechanics)을 열역학과 연계 시키기 위한 출발점이다. 가장 간단한 상공간 표기의 예는 선형스프링에 매달린 질점의 harmonic motion이다. 이 스프링-질량 시스템의 동적 상태는 질량의 위치  $q$ 와 모멘텀  $p$ 로 기술되는데, 만약 이 계의 에너지  $E$ (포텐셜 에너지와 운동에너지의 합)가 일정하게 주어지는 상공간의 영역을 보면 다음과 같은 타원이 될 것이다.

$$\frac{1}{2} Kq^2 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = E \tag{9}$$

여기서,  $K$ 는 스프링 상수이고,  $m$ 은 질량이다.

위와 같이 해당 상공간이 도입되면 거시적인 평형 파라미터(equilibrium parameters) 즉, 열역학적 변수는 미시적인 변수의 상공간 평균 혹은 앙상블 평균으로 주어진다. 먼저 열역학적 평형 변수(equilibrium parameters)의 예로서 주어진 계의 내부 에너지를 들어보자. 내부에너지  $U$ 는 각 원자가 지니고 있는 해밀토니안의 앙상블 평균으로 주어지고 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$U = \frac{1}{N!} \int P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}^{3N} d\mathbf{p}^{3N} \tag{10}$$

여기서,  $N$ 은 원자의 총 개수이고,  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ 는 원자의 위치 벡터

와 모멘텀 벡터를,  $P(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 는 원자의 동적 상태가  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 로 주어질 확률밀도함수(probability density)를,  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 는 원자의 해밀토니안 즉, 운동에너지와 포텐셜 에너지의 합을,  $\langle H \rangle$ 은 해밀토니안의 앙상블 평균을 나타낸다. 적분기호 앞의  $1/N!$ 은 이 계를 구성하고 있는 원자들이 모두 같아서 구분할 수 없기 때문에 발생하는 경우의 수 감소를 고려한 것이다.

$d\mathbf{q}^{3N} d\mathbf{p}^{3N}$ 은  $6N$ 차원의 상공간에서의 적분을 위한 미소 상공간 부피 요소  $d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N \dots d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 \dots d\mathbf{p}_N$ 을 의미한다. 주어진 앙상블이 어떤 앙상블이냐에 따라 확률밀도함수  $P(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 이 달라지고, 보통  $\langle \cdot \rangle$ 에 첨자를 붙여 평균을 취한 앙상블을 나타낸다. 평형물성(equilibrium property)의 예로서 정적비열(constant volume specific heat)  $C_v$ 는 다음과 같이 앙상블 평균으로 주어진다.

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \{ \langle H^2 \rangle_{TVN} - \langle H \rangle_{TVN}^2 \} \tag{11}$$

위의 식 (10)이나 (11)의 앙상블 평균을 분자동역학에서는 ergodic hypothesis하에 시간평균으로 대체하여 계산한다. 여기서, ergodic hypothesis란 충분한 시간이 흐를 경우 어느 특정 초기 조건에 해당하는 microstate의 시간에 따른 동적 거동이 상공간의 모든 점을 거치게 된다는 가정이며, 이 가정이 성립하면 앙상블 평균은 시간 평균으로 대체할 수 있다. 열팽창계수(thermal expansion coefficient)나 등온압축계수(isothermal compressibility), 탄성계수와 같은 다른 평형물성도 위의 표현식과 같이 열역학적 변수의 fluctuation에 대한 앙상블 평균으로 주어진다. 그러나 열전도도, 점성, 확산계수 등과 같은 물성은 각각 에너지, 모멘텀, 물질의 전달에 관계되는 물성으로 열역학적 평형상태에서 거시적으로는 정의 되지 않는 비평형 동적물성(nonequilibrium property)이다. 이를 계산하기 위해서는 다음과 같이 Green-Kubo관계식을 이용한다.

확산계수:

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{3} \int_0^T \langle V^{(i)}(\tau) \cdot V^{(i)}(0) \rangle d\tau \tag{12}$$

(N: 원자 개수)

점성:

$$\mu = \frac{V}{k_B T} \int_0^T \langle P_{xy}(\tau) \cdot P_{xy}(0) \rangle d\tau \tag{13}$$

$$P_{xy} = \frac{1}{V} \left( \sum_i m v_x^{(i)} v_y^{(i)} + \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ix} r_{jy} f_{ij} \right)$$

여기서, 적분범위 T는 적분치가 수렴하는 충분히 큰 시간을 의미하며,  $v^{(i)}(\tau)$ 는 원자  $i$ 의 시간  $\tau$ 에서의 속도,  $P_{xp}(\tau)$ 는 시간  $\tau$ 에서의 압력텐서(응력과 크기가 같고 부호가 반대인 양) 성분이고,  $r_{ijx}, f_{ijx}$ 는 원자  $i$ 와  $j$ 간 거리의  $x$ 성분 및 힘의  $y$ 성분을 나타낸다. 위의 식들 (11), (12), (13)과 같이 평형물성이나 비평형 동적물성을 평형상태에서 계산하는 것이 평형분자동역학(Equilibrium Molecular Dynamics:EMD)이다. 즉, 평형분자동역학에서는 평형상태에 다다를 때까지 시간적분을 수행해 각 원자의 위치와 속도를 구하고 이로부터 평형물성이나 비평형 동적물성을 계산한다.

식 (12)와 (13)의 표현식에서 알 수 있는 바와 같이 비평형 동적 물성은 평형상태의 시간 상관 함수(time correlation function)로 주어진다. 실제로 동적 물성은 온도 구배나 농도 구배 혹은 속도 구배와 같이 외부의 장에 의해 평형상태가 섭동 될 때의 flux를 결정하는 속성이며, 평형 상태에서는 항상 flux가 0이 된다. 이렇게 볼 때 일견, 동적 물성과 평형 상태와는 아무 상관 관계가 없는 것처럼 보이지만 실제로 식 (12)와 (13)은 동적 물성이 평형상태의 시간상관함수로 주어진다는 것을 보여주고 있다. 즉, 비평형 상태에서 나타나는 동적물성이 평형분자동역학에 의해 계산된다는 사실을 보여주고 있다. 이와 같은 수수께끼는 Onsager's regression hypothesis<sup>17)</sup>에 의해 다음과 같이 설명된다. 즉, 평형상태에서 속도나 압력텐서 요동의 이완(relaxation of fluctuation)은 외부 장에 의해 평형상태가 섭동 될 때의 속도나 압력텐서의 이완(relaxation)현상과 물리적으로 차이가 없다는 것이다. 이와 같이 충분히 작은 외부 교란으로 인한 변수의 이완거동이 평형상태에서 발생하는 자연스런 fluctuation과 같은 방식으로 일어난다는 이론을 선형응답이론(linear response theory)이라 하며, 평형상태의 상관함수와 외부섭동으로 인한 물질의 거동 사이의 관계를 설정해 준다. 이 때, 외부 교란은 모든 고차항을 무시할 수 있을 만큼 충분히 작아야 한다. 위의 식 (12) 및 (13)에 의해 평형상태를 구해 비평형 동적물성을 계산할 수 있지만, 경우에 따라서는 이 식이 편리하지 않다. 특히 적분 표현식이 수렴하기까지의 시간 T가 클 경우 계산이 번거롭게 될 수 있다. 경우에 따라 이런 어려움을 피할 수 있는 것이 비평형 분자동역학(nonequilibrium molecular dynamics: NEMD)이다. 앞으로 편의상 평형분자동역학은 EMD(Equilibrium Molecular Dynamics), 비평형분자동역학의 경우는 NEMD(Non-Equilibrium Molecular Dynamics)로 부르기로 하자.

NEMD의 기본 출발점은 실제 실험실에서 거시적인 시편이나 시스템을 설정해서 시험을 할 때와 똑같이 수학적인 모델을 설정하여 해석해보자는 것이다. 여기에는 균질법(homogeneous method)과 비균질법(inhomogeneous method)이 있다. 예를 들어 점성계수를 계산하는 경우를 보면, 비균질법에서는 전단 유동을 생성하기 위해 또한 생성되는 열을 제거함으로써 정적 상태(steady state)에 다르도록 하기 위해서 경계면을 도입한다. 이 경우 실제적으로 계산 가능하기 위해서는 전산모사 시스템의 크기가 제한될 수 밖에 없고, 이런 제약으로 인해 밀도, 온도, 점성계수 등과 같은 주요 물성이 균일한 공간 분포(uniform spatial distribution)를 가질 수 없어 물성계산에는 바람직하지 않은 면이 있다. 무엇보다도 이런 불균일 분포는 전산모사시스템 크기가 작아 bulk의 물성을 계산하는데 치명적인 오차를 유발할 수 있다. 이런 문제점을 극복할 수 있는 방법이 균질법(homogeneous method)이다.

균질법에서는 전단류나 전기장과 같은 외부 장(external field)과 결합된 계의 일반화된 운동방정식으로부터 시작한다. 이 일반화된 운동방정식은 앞에서 언급한 열 bath나 압력 bath와 연결된 확장계도 기술할 수 있을 만큼 포괄적인 Non-Hamiltonian동역학의 지배 방정식이다. 이 일반화된 지배방정식의 상세한 설명은 지면 관계상 생략하고 관심 있는 독자는 참고문헌<sup>18),19)</sup>을 참조하기 바란다. 여기서는 점성계수를 계산하기 위한 Couette유동의 일반화된 운동방정식으로 일명 SLLOD방정식<sup>20)</sup>을 예로 들어 본다.

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{m_i} + \mathbf{i}\gamma \mathbf{q}_{yi} \quad (14a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \mathbf{i}\gamma P_{yi} - \mathbf{P}_i \frac{P_\eta}{Q} \quad (14b)$$

$$\dot{\eta} = \frac{P_\eta}{Q} \quad (14c)$$

$$\dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_i}{m_i} - N_f k_B T \quad (14d)$$

여기서, bold face  $\mathbf{i}$ 는  $x$ -방향 직교좌표 기저 벡터이고, 아래 첨자  $i$ 는 각 원자를 나타내며,  $\mathbf{q}_{yi}, \mathbf{p}_{yi}$ 는 원자  $i$ 의  $y$ -방향 위치벡터와 모멘텀벡터 성분을 나타내고,  $\gamma$ 는 Couette유동의 전단변형률 속도 혹은 전단속도구배이다.  $Q$ 는 열 bath의 관성을 나타내고,  $\eta, p_\eta$ 는 정온 구속 조건을 구현하기 위한 Nose-Hoover Thermostat<sup>7)</sup>항을 나타낸다.  $N_f$ 는  $3(N-1)$ 이다. 식(14a)와 식 (14b)에서 두 번째 항이 전단속도구배로 주어지는 외부 장을 부과하는 항이

고, 식 (14b)의 세 번째 항과 식 (14c)와 (14d)는 Nose-Hoover 열-bath 조건 부과를 위한 항 및 방정식들이다. 전단속도구배  $\dot{\gamma}$ 가 주어졌을 때, 위의 Non-Hamiltonian 방정식을 풀어서 전단압력 즉, 전단 응력을 구하면 점성계수  $\mu$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\mu = -\langle P_{xy} \rangle_{NE} / \dot{\gamma} = \langle \sigma_{xy} \rangle_{NE} / \dot{\gamma} \quad (15)$$

여기서, 하첨자 “NE”는 위에서 기술된 전단속도구배라는 외부 장과 결합된 계의 Non-Equilibrium MD에서 계산된 양의 앙상블 평균을 나타낸다. 여기서, 부과된  $\dot{\gamma}$ 가 충분히 작을 때 위 식에서 계산된 점성계수는 평형 분자동역학에서 Green-Kubo관계식 (13)을 이용하여 계산한 값과 같다. 이와 같이 NEMD계산을 하여 물성을 계산할 때, EMD의 식 (12)이나 식 (13)과 같이 지리한 시간상관함수 (time correlation function)를 계산할 필요가 없다는 점에서 평형분자동역학보다 편리하다. 물론 NEMD의 수식화 와 시간 적분은 EMD보다 복잡하고 난해하다는 점에서 NEMD가 항상 유리하지만은 않을 수도 있다. NEMD의 또 다른 장점 중 하나는 외부 장으로 주어지는 교란이 커질 때 발생하는 비선형성도 계산할 수 있다는 점이다. 즉, 전단속도구배  $\dot{\gamma}$ 가 커지면 점성계수가 상수가 아니라 전단속도구배의 함수가 되어 선형응답이론의 범주를 벗어나게 되어 EMD로는 구할 수 없다. 하지만 NEMD로는 부과된 전단속도구배의 크기에 상관없이 응력과 전단속도구배의 관계를 구할 수 있다.

이와 같이 NEMD는 외부 장의 크기에 상관 없이 실험실에서의 시험을 그대로 구현하기에 EMD보다 일반성을 가질 수 있고, 보다 폭 넓게 응용되고 있다. 특히 컴퓨터 메모리와 계산속도가 빠른 속도로 향상되고 있어, NEMD의 비균질 방법(inhomogeneous method)이 단순히 물성을 구하는 범주를 뛰어 넘어 물리적 현상의 원자나 분자 수준 기전(mechanism) 연구에 광범위하게 응용되고 있다. 또한 기계공학이나 토목공학 전공자들에게 더욱 관심 있는 내용으로는 실제 제작 공정이나 시험의 시뮬레이션에까지 비균질 NEMD가 활용되고 있다는 점이다. 특히 기존의 연속체 기반 전산모사로서는 스케일이 나노 스케일까지 내려올 때 발생하는 다양한 표면력 및 분자간 상호작용을 정확히 묘사할 수 없기 때문에 NEMD는 이런 한계를 극복할 수 있는 해석 도구로 각광을 받고 있다.

NEMD의 비균질 방법을 적용할 경우 고립계의(E,V,N) 앙상블을 잡아도 무방할 때에는 EMD와 같은 방정식을 풀게

되지만, 대부분의 경우 평형상태의 현상보다는 원자나 분자의 비평형 trajectory에 관심이 있다. 공공(void)이나 전위(dislocation) 같은 결함의 발생 및 상호 작용<sup>21)~25)</sup>이 대표적인 예라 할 수 있다. 이와 같이 원자나 분자의 kinetics에 주된 관심을 갖고 비균질 NEMD를 적용할 경우 각 원자의 trajectory계산이 정확히 되어야 한다. 또한 스케일 문제가 있어, 가열 및 냉각 속도가 실제와는 엄청나게 다른 경우가 대부분이어서 열-bath에 연결된 확장계를 고려하거나 다른 방법으로 온도 조절이 이루어져야 한다. 또한 변형률 속도도 실제보다 훨씬 큰 경우가 대부분이어서 해석결과의 물리적인 고찰에 주의를 할 필요가 있다.

### 5. 연속체 역학 스케일과의 연계

어떤 공정이나 시스템에서 나노스케일로 길이가 축소될 때는 무엇보다도 기존의 연속체 개념을 적용할 수 없는 경우가 나타난다. 원래 이산화 된 원자나 분자가 집합적으로 주는 평균적인 bulk물성이 의미를 갖기에는 길이 스케일이 너무 작기 때문이다. 또한 이와 같이 작은 스케일에서는 연속체에서는 무시될 수 있거나 나타나지 않던 물리적 화학적 현상이 나타날 수 있으며, 지배적인 물리량이 바뀔 수 있다. 특히 표면력과 분자간 상호 작용하는 힘이 중요하게 된다. 나아가서 서로 다른 물리적, 화학적 거동이 커풀 되어 나타날 수 있기에 나노 시스템이나 나노 공정의 거동을 규명하는 일은 그만큼 복잡해진다. 예를 들면 미세유체역학 공정으로서 프린터에서 잉크방울을 분사하는 메케니즘 연구에 응용되는 나노젯 공정의 경우 직경 수 마이크론의 노즐을 통해 피코 리터 수준의 잉크방울을 내뿜는다. 노즐 직경이 클 때는 열적요동(thermal fluctuation)의 영향력이 작아 무시할 수 있지만, 나노스케일 젯트에서는 열적 요동의 영향이 상대적으로 중요하게 되며, 나노 젯트의 교란에 결정적인 물리량으로 나타나게 된다. 이런 관점에서 비균질 NEMD시뮬레이션은 나노공정 및 나노시스템 해석에 있어서 유용한 도구로 자리 매김을 하고 있다. 무엇보다도 연속체 접근 방법의 한계를 극복할 수 있는 대안으로서 기계, 재료 및 화공 분야와 같은 공학 분야에서 나노 시스템 및 공정 시뮬레이션에 요긴하게 응용될 것으로 본다. 그런데 이와 같은 응용이 이뤄지면서 분자동역학에 내재되어 있는 시간 및 공간 스케일의 한계가 그 유용성을 크게 제한하는 경우에 자주 직면하게 되었다. 그림 1은 분자동역학 시뮬레이션이 적용되는 시간 및 공간 스케일을 보여주고 있다.<sup>9)</sup>

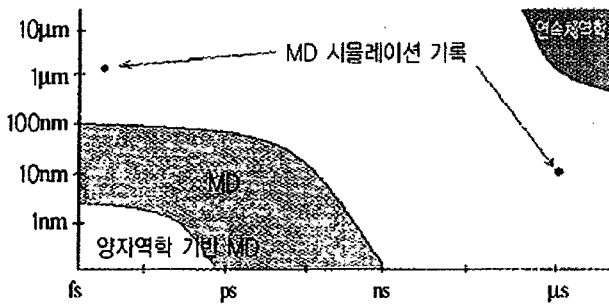


그림 1 이론적 해석 모델에 대한 시간적 공간적 적용영역<sup>9)</sup>

그림에서 보는 바와 같이 분자동역학이 적용 가능한 길이 스케일은 대부분 100 nanometer(10E-7미터) 이내이고 시간 스케일은 nano second(10E-9초)를 넘지 못하고 있다. 물론 최고 기록은 이를 뛰어 넘고 있지만 특수한 경우이고 보편화된 해석의 범주는 아니다. 한가지 보다 구체적인 예를 들어 보면, 100,000개의 원자로 구성된 된 AI 단결정에 1 μsec 동안 일어나는 현상을 NEMD로 시뮬레이션한다고 생각해 보자. 이때는 EAM(embedded atom method) 포텐셜을 이용해서 역장(force field)을 계산한다고 하자. Pentium 4 PC로 한 원자에 대해 하나의 시간증분(one time step increment)을 계산하는데 걸리는 시간은 위의 EAM포텐셜의 경우 약  $3 \times 10^{-5}$  초가 걸린다. 분자동역학 계산에서 시간증분의 크기를 1 femtosec( $10^{-15}$ )로 잡을 경우 이 시스템을 1 μsec 동안 해석하는데 걸리는 시간은 약 96년 [ $(10^6/10^{-15}) \times 3 \times 10^{-5} \times 100,000 = 3 \times 10^9 \text{sec} = 96 \text{years}$ ]이라는 엄청난 시간이 걸린다. 100,000개 원자 시스템은 x, y, z 각각의 축 방향으로 46 ~ 47개 정도의 원자가 배열된 정육면체에 불과해 연속체 모델을 쓸 수 없는 아주 작은 시스템이다. 이와 같이 분자동역학 적용 가능영역과 연속체 적용 모델 사이에는 엄청난 스케일 차이가 존재한다. 이는 그림 1에서 길이 및 시간 스케일 모두에서 분자동역학 적용 영역과 연속체 역학 적용 영역 사이에는 채워지지 않는 빈 영역(gap)이 있다는 사실에서 잘 알 수 있다. 또한 분자동역학의 계산 알고리즘과 컴퓨터 성능의 한계로 나타나는 적용범위의 한계를 명확히 보여주고 있다. 이를 극복하기 위해 다양한 시도가 있으며, 특히 기계·토목공학 분야의 응용역학 연구자들에 의해 괄목할 만한 기여가 이루어지고 있다. 예로서 분자동역학 해석과 연속체 역학 해석을 결합시켜 해석함으로써 공간스케일의 한계를 극복하려는 연구가 있어왔다.<sup>10),11)</sup> 이와 같은 Multiscale computation 및 scale bridging문제는 특히 응용역학 및 전산역학 연구자들에 의해 현재 집중적인 연구가 이루어지고 있으며, 예로서 참고문헌<sup>12)</sup>를 들 수 있다. 또한 coarse

graining을 통하여 자유도를 줄임으로써 공간스케일을 확장하는 기법으로 잘 알려진 준연속체방법(quasicontinuum method)<sup>13),14)</sup>도 Brown대학의 응용역학 연구팀에 의해 고안된 방법이다.

## 6. 결론

이 글에서는 토목공학이나 기계공학의 응용역학 전공자 관점에서 분자동역학에 대한 개괄적인 고찰을 해보았다. 화학분야에서 EMD로 시작한 분자동역학은 NEMD로 확장 되면서 비평형 동적물성 계산은 물론 실험실에서 실제 공정이나 시험의 시뮬레이션에 이르기까지 다양하게 그 응용의 폭이 넓어지고 있다. 특히 유체역학이나 고체역학의 연속체 관점을 더 작은 스케일로 확장하는 NEMD의 의미에서 분자동역학은 토목·기계공학 전공자들에게 상당한 도전과 가능성을 제시하고 있다. 보다 구체적으로는, NEMS 및 MEMS나 반도체 분야 등의 초소형화 경향에 따라 기존의 연속체 해석이 갖는 한계를 분자동역학 시뮬레이션을 통해 극복하고자 하는 연구가 크게 부각되고 있다. 기계·토목 분야에서도 분자동역학 해석 및 시뮬레이션에 관심을 갖고 연구할 때, 이 분야에 다양하고 수준 높은 학술적 기여가 기대되고, 나아가서 초소형화로 질주하는 기술변화의 흐름에 빠르게 부응할 수 있을 것이다.

기존의 연속체 스케일에서 아직도 연구할 주제가 많은데 토목공학이나 기계공학과에서 분자동역학까지 다룰 필요가 있느냐는 회의적인 시각도 있는 것이 사실이다. 그러나 필자의 생각으로는 학문의 영역은 꾸준히 진화하도록 되어 있고, 특히 공학의 경우에는 사회의 need에 신속하게 적응할 필요가 있다는 점에서 분자동역학은 토목·기계공학 전공자들에게 중요한 의미를 갖는다고 볼 수 있다. 무엇보다도 반도체, NEMS 및 MEMS분야의 초소형화 경향에 따라 surface force나 intermolecular force가 주요한 설계변수로 등장하는 시스템이나 공정의 해석·설계에 있어 분자동역학은 해석 및 설계도구로서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 앞장에서 언급한 바와 같이, 학문적으로도 기계·토목공학 분야에서 이미 분자동역학 및 유관 분야 관련하여 상당한 기여를 해왔다. 앞으로는 특히 연속체 스케일과 분자동역학 스케일을 연결시키는 bridging 혹은 multiscale computation쪽에 토목·기계 분야의 전산역학(computational mechanics)연구자의 가시적인 기여가 있을 것으로 기대된다.



## 감사의 글

본 기고는 과학기술부가 주관하는 21세기 프런티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(과제번호: M102KN010010-05K1401-01010)에 의해 50nm급 나노 공정 해석기술 개발 과제를 수행하는 활동의 일환으로 이루어졌습니다. 나노메카트로닉스기술개발사업단에 감사를 드립니다.

## 참고 문헌

1. B.J. Alder and T.E. Wainwright, Proc. of the Int. Symp. Statistical Mechanical Theory of Transport Processes (Interscience, Wiley, New York), 97-131 (1956)
2. G. H. Vineyard, Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects (Plenum, New York) xiii-xvi. (1972)
3. A. Rahman, Phys. Rev **136**, A405, (1964)
4. H.C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980)
5. M. Parrinello and A. Rahman, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981)
6. M.J. Gillan and M. Dixon, J. Phys. **C15**, 869 (1983)
7. S. Nose, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984)  
W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985)
8. R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985)
9. L. Zhigilei, Lecture Note on Modeling in Materials Science (MSE 524), University of Virginia (2004)
10. J. Broughton, F. F. Abraham, Phys. Rev. **B60**, 2391 (1999)
11. F. F. Abraham, J. Mech. Phys. Solids **49**, 2095 (2001)
12. G.J. Wagner and W.K. Liu, J. Comp. Phys. **190**, 249 (2003)
13. E. B. Tadmor, M. Ortiz, R. Phillips, Phil. Mag. A **73** 1529 (1996)
14. J. Knap and M. Ortiz, J. Mech. Phys. Solids **49**, 1899 (2001)
15. B. R. Gelin, *Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties*, p.42, Hanser Publishers, New York (1994)
16. M. E. Tuckerman, Yi. Liu, G. Ciccotti, and G. J. Martyna, J. Chem. Phys., **116**, 1678 (2001)
17. D. Chandler, Modern Statistical Mechanics, Oxford University Press, New York (1987)
18. D. J. Evans and G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press, London (1990)
19. C. J. Mundy, S. Balasubramanian, K. Bagchi, M. E. Tuckerman, G. J. Martyna, and M. L. Klein, Rev. Comput. Chem. **14**, 291 (2000)
20. D. Evans and G. Morris, Phys. Rev. A., **30**, 1528 (1984)
21. S. Jun, Y. Lee, S. Y. Kim, and S. Im, Nanotechnology **15**, 1169 (2004)
22. Y. Lee, J.Y. Park, S.Y. Kim, S. Jun, and S. Im, Mech. Mater. **37**, 1035 (2005)
23. J. Li, K. J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh, Nature, **418**, 307 (2002)
24. K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip and S. Suresh, Phys. Rev. B, **67**, 104105 (2003)
25. T. Zhu, J. Li, K. J. Van Vliet, S. Ogata, S. Yip and S. Suresh, J. Mech. Phys. Solids **52**, 691 (2004) 