

< 논문 >

분할 적분 기법을 적용한 N-sigma-T 분자동역학 전산모사

박시동* · 조맹효†

(2006년 8월 17일 접수, 2007년 7월 9일 심사완료)

A Splitting Time Integrator for Fully Flexible Cell Molecular Dynamics

Shidong Park and Maenghyo Cho

Key Words : explicit Integration(외연적분), Splitting Time Integrator(분할적분기법), Symplectic Integration(심플렉틱 적분), Molecular Dynamics(분자동역학), Flexible Cell(변형가능 셀)

Abstract

Fully flexible cell preserves Hamiltonian in structure so that the symplectic time integrator is applicable to the equations of motion. In the direct formulation of fully flexible cell N-Sigma-T ensemble, a generalized leapfrog time integration (GLF) is applicable for fully flexible cell simulation, but the equations of motion by GLF has structure of implicit algorithm. In this paper, the time integration formula is derived for the fully flexible cell molecular dynamics simulation by using the splitting time integration. It separates flexible cell Hamiltonian into terms corresponding to each of Hamiltonian term. Thus the simple and completely explicit recursion formula was obtained. We compare the performance and the result of present splitting time integration with those of the implicit generalized leapfrog time integration.

1. 서론

분자동역학이란 물질의 분자들의 상호 작용력을 통한 거동을 계산함으로써 통계적인 바탕을 가지고 시스템의 특성을 해석하는 방법중의 하나이다. 이러한 분자동역학은 최근 컴퓨터의 발달로 인해서 그 적용분야가 더욱 늘어났는데 실험적으로 얻기 힘든 여러 가지 정보를 효율적으로 제공한다.

마이크로 단위 이상의 전체 원자의 모델링을 통하여 전산 모사를 하는 것은 현재 컴퓨터 성능상 불가능하므로 앙상블 전산모사를 수행하여 거시적 성질을 예측할 수 있다. 고체재료의 응력에 따른 성질을 파악하기 위해서는 앙상블의 셀 형상 변화

를 고려한 N σ T 앙상블 전산모사가 필요하다.

Hernández⁽¹⁾는 Souza 와 Martins⁽²⁾의 NPH 앙상블과 Nosé-Poincaré 해밀토니안⁽³⁾을 결합하여 N σ T 해밀토니안을 유도하였으며, 이는 정준 심플렉틱 구조를 유지하므로 심플렉틱(symplectic) 시간 적분의 적용이 가능하다. 그러나 Nosé-Poincaré 해밀토니안의 경우 정온기(thermostat)를 모사하는 공액 변수가 결합되어 있으며, 매트릭 텐서를 이용한 NPH 앙상블 해밀토니안의 경우에도 정압기(barostat)의 공액변수가 결합되어 있으므로 외연적(explicit) 시간 적분 알고리즘의 존재가 명확하지 않다. 그래서 Hernández 는 일반화된 리프로그 시간적분 방법을 통해 내재적(implicit)인 식을 적용하였다. Multiple-chain 형태의 정온기를 부착한 N σ T 앙상블에 대한 해석이 Choi 와 Cho⁽⁴⁾에 의해 수행되었다.

Nosé⁽⁵⁾는 Nosé-Poincaré 정온기에 대해서 시간확장자(time propagator)를 이용한 향상된 심플렉틱 시간 적분법을 제안하였다. 이는 각각의 해밀토니안

* 서울대학교 기계항공공학부

† 책임저자, 회원, 서울대학교 기계항공공학부

E-mail : mhcho@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1693 FAX : (02)886-1693

항에 해당하는 올바른 시간 확장자를 분할한다면 간단하고 외연적인 새로운 식을 얻을 수 있음을 보여주었다. Gear의 predictor-corrector 시간 적분법을 사용한 분자동역학 연구는 참고문헌⁽⁶⁾을 참조할 수 있으며 분자동역학의 개요는 참고문헌⁽⁷⁾에서 확인할 수 있다.

본 논문에서는 Hernández의 NσT 해밀토니안에 대해 Nosé의 향상된 심플렉틱 적분 방법을 적용하여 간단하고 외연적인 알고리즘을 개발하고자 한다. 외연적 알고리즘을 통해 인장응력을 인가한 전산모사 결과를 보이고 외연적 알고리즘의 결과를 일반화된 내재적 립프로그 방법을 통한 전산모사 결과와 비교하였다.

2. 방법론

2.1 NσT 해밀토니안

Nosé 해밀토니안의 Poincaré 변환에 의한 확장된 해밀토니안은 다음과 같다.

$$\tilde{H} = (H - H_0)s \quad (1)$$

이 변환을 통해 다음과 같은 NσT 해밀토니안이 유도된다.⁽¹⁾

$$\begin{aligned} \tilde{H} = s \left[\sum_i \frac{P_{ia} P_i^a}{2m_i s^2} + U(q_i, G) + \frac{P_\beta^\alpha P_\alpha^\beta}{2M_G \det G} + P_{ext} \sqrt{\det G} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} G_{\alpha\beta} + \frac{P_s^2}{2M_s} + gk_B T_{ext} \ln s - H_0 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 s 는 정온기의 위치 변수이며, P_s 는 s 의 공액 모멘텀(conjugate momentum)이다. $G_{\alpha\beta}$ 는 전산모사 셀 벡터를 이용한 메트릭 텐서이며, $p^{\alpha\beta}$ 는 $G_{\alpha\beta}$ 의 공액 모멘텀이다. $\sigma_{ext}^{\beta\alpha}$ 는 반변 격자 좌표계(contravariant lattice coordinate)의 외부 응력 성분을 나타낸다.

2.2 향상된 심플렉틱 적분을 이용한 적분식

위상공간 $\Gamma = (q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N, s, p_s)$ 에서 임의의 변수에 대한 시간 t 에서 $t + \Delta t$ 까지의 변화는 다음과 같이 기술된다.

$$A(t + \Delta t) = P(t; \Delta t)A(t) \quad (3)$$

시간 확장자 $P(t; \Delta t)$ 와 그 작용소 D_H 는 다음과 같이 정의된다.⁽⁵⁾

$$P(t; \Delta t) = \exp[D_H \Delta t] = \frac{dA}{dt} \quad (4)$$

$$D_H = \sum_i \dot{\Gamma}_i \frac{\partial}{\partial \Gamma_i} \quad (5)$$

시간 확장자는 일반적으로 그 계산이 매우 어렵다. 그러나 심플렉틱 적분 알고리즘에서는 분할된 시간 확장자의 중첩으로 쉽게 계산이 가능하다.

$$\begin{aligned} P(t; \Delta t) = \exp[D_H \Delta t] \approx \\ \exp\left[D_{H_1} \Delta \frac{t}{2}\right] \exp\left[D_{H_2} \Delta \frac{t}{2}\right] \exp\left[D_{H_3} \Delta \frac{t}{2}\right] \\ \exp\left[D_{H_4} \Delta \frac{t}{2}\right] \exp\left[D_{H_1} \Delta t\right] \exp\left[D_{H_2} \Delta \frac{t}{2}\right] \\ \exp\left[D_{H_3} \Delta \frac{t}{2}\right] \exp\left[D_{H_4} \Delta \frac{t}{2}\right] \exp\left[D_{H_3} \Delta \frac{t}{2}\right] \end{aligned} \quad (6)$$

이렇게 분할된 해밀토니안의 중첩에 의한 방법으로 2차 적분식을 얻을 수 있다. 해밀토니안 분할법에 대한 자세한 내용은 참고문헌⁽⁸⁾을 참조할 수 있다. NσT 해밀토니안 시스템에서는 해밀토니안을 다음과 같이 분할하는 것이 적절하다.

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 \quad (7)$$

$$H_1 = sU(q_i, G) \quad (8)$$

$$H_2 = s \left[\sum_i \frac{P_{ia} P_i^a}{2m_i s^2} + gk_B T_{ext} \ln s - H_0 \right] \quad (9)$$

$$H_3 = s \frac{P_\beta^\alpha P_\alpha^\beta}{2M_G \det G} \quad (10)$$

$$H_4 = s \left[P_{ext} \sqrt{\det G} + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} G_{\alpha\beta} \right] \quad (11)$$

$$H_5 = s \frac{P_s^2}{2M_s} \quad (12)$$

위에서 분할한 각 해밀토니안 항 중 H_1, H_2, H_3 항 작용자의 외연적 형태는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} D_{H_1} = \sum_i \dot{\Gamma}_i \frac{\partial}{\partial \Gamma} = \sum_i \left(-\frac{\partial H_1}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{ia}} \right) \\ - \frac{\partial H_1}{\partial G_{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} - \frac{\partial H_1}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \\ = -s \left(\sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{ia}} + \frac{\partial U}{\partial G_{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} \right) - U \frac{\partial}{\partial P_s} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 D_{H_2} &= \sum_i \dot{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \Gamma} = \sum_i \left(\dot{q}_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} + \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \right) \\
 &\quad + \dot{s} \frac{\partial}{\partial s} + \dot{P}_s \frac{\partial}{\partial P_s} + \dot{P}^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} + \dot{G}_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial G_{\alpha\beta}} \\
 &= \sum_i \left(\frac{\partial H_2}{\partial p_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} - \frac{\partial H_2}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \right) + \frac{\partial H_2}{\partial P_s} \frac{\partial}{\partial s} \\
 &\quad - \frac{\partial H_2}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} + \frac{\partial H_2}{\partial P^{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial G_{\alpha\beta}} - \frac{\partial H_2}{\partial G_{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} \quad (14) \\
 &= \sum_i \frac{p_i^\alpha}{m_i s} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} + s \sum_i \frac{p_i^\alpha p_i^\alpha}{2m_i s^2} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} \\
 &\quad - \left(-\sum_i \frac{P_{i\alpha} p_i^\alpha}{m_i s^2} + g k_B T \ln s - H_0 + g k_B T \right) \frac{\partial}{\partial P_s}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D_{H_4} &= \sum_i \dot{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \Gamma} = -\frac{\partial H_4}{\partial G_{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} - \frac{\partial H_4}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \\
 &= -s \left[\frac{1}{2} P_{\alpha\alpha} \sqrt{\det G} G^{\beta\alpha} + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\alpha}^{\beta\alpha} \right] \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} \quad (15) \\
 &\quad - \left(P_{\alpha\alpha} \sqrt{\det G} + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\alpha}^{\beta\alpha} G_{\alpha\beta} \right) \frac{\partial}{\partial P_s}
 \end{aligned}$$

위 세 항들은 공액 변수(conjugate pair)의 결합이 없기 때문에 각 변수의 계산에서 Δt 의 제곱 항이 모두 사라지게 된다. 따라서 시간 적분 계산을 간단하게 할 수 있다. 또한 H_5 의 경우 P_s 의 역수에 의한 계산과 H_5 의 보존을 이용하여, 적분 계산을 수행할 수 있다.⁽⁵⁾ 그 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \exp[D_{H_3} \Delta t](q_i, p_i, s, \pi) \\
 = \left(q_i, p_i, s \left(1 + \frac{\pi}{2M_s} \Delta t \right)^2, \left(1 + \frac{\pi}{2M_s} \Delta t \right) \right) \quad (16)
 \end{aligned}$$

그러나 H_3 의 경우 시간 확장자의 테일러 전개에 의한 직접 계산이 필요하다. 위상 공간에서 일반적으로 다음과 같은 식이 성립된다.⁽⁹⁾

$$\begin{aligned}
 \frac{du}{dt} &= [u, H] \\
 u(t) &= u_0 + t[u, H]_0 + \frac{t^2}{2!} [[u, H], H]_0 + \frac{t^3}{3!} [[[u, H], H], H]_0 \dots \quad (17)
 \end{aligned}$$

u 는 임의의 변수를 나타내고, H 는 보존되는 해밀토니안을 나타낸다. H_3 의 경우 위의 시간 확장자의 테일러 전개에 의한 계산을 통하면 등비수열의 형태로 나타나므로 식(16)과 같은 간단한 형태로 얻어진다. 그러나 위 식을 H_3 항의 각 변수에 Δt 에 대한

위상공간에서의 각 변수의 계산 식을 얻어내면 Δt 제곱 이상의 항이 계속 존재한다. 이를 Δt 제곱 항까지 고려하여 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 G(t + \Delta t) &= G(t) + [G, H] \Delta t + [[G, H], H] \Delta t^2 \dots \\
 &= G_{\alpha\beta} + s \frac{P_{\alpha\beta}}{M_G \det G} \Delta t \quad (18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left(\frac{s}{M_G \det G} \right)^2 \left(\begin{array}{l} G_{\beta\lambda} P^{\omega\lambda} P_{\alpha\omega} + G_{\alpha\gamma} P^{\gamma\omega} P_{\beta\omega} \\ -G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P_\eta^\xi P_\epsilon^\omega G^{\omega\xi} \\ +G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P^{\omega\xi} G_{\epsilon\mu} P^{\mu\xi} \end{array} \right) \frac{\Delta t^2}{2} \dots \\
 P_s(t + \Delta t) &= P_s(t) + [P_s, H] \Delta t + [[P_s, H], H] \frac{\Delta t^2}{2} \dots \quad (19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= P_s - \frac{P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma}{2M_G \det G} \Delta t
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P(t + \Delta t) &= P(t) + [P, H] \Delta t + [[P, H], H] \Delta t^2 \dots \\
 &= P^{\alpha\beta} + \frac{s}{2M_G \det G} \left(P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\beta} - 2P^{\beta\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\alpha} \right) \Delta t
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left(\frac{s}{M_G \det G} \right)^2 \left(\begin{array}{l} -P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\xi} G^{\omega\beta} P_{\xi\omega} \\ -P^{\beta\xi} P^{\omega\alpha} P_{\xi\omega} \\ +G_{\omega\mu} P^{\mu\alpha} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\omega\beta} + \\ P^{\beta\lambda} G_{\lambda\mu} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\mu} \\ -P_{\xi\omega} G^{\alpha\beta} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\omega\xi} \\ -G_{\psi\mu} P^{\psi\alpha} P^{\omega\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\beta} - \\ P^{\beta\psi} G_{\psi\xi} P^{\alpha\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\xi} \\ +P_{\xi\omega} G^{\alpha\beta} P^{\omega\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\xi} \end{array} \right) \frac{\Delta t^2}{2} \dots \quad (20)
 \end{aligned}$$

즉, $G_{\alpha\beta}$ 와 $P^{\alpha\beta}$ 에서 Δt 제곱 이상의 항이 계속 존재하게 된다. 그러나 Δt 의 크기가 매우 작으므로 3차 항 이상에 의한 변화량은 크지 않다. 또한 스텝당 변화폭이 커지더라도 수십만 스텝의 적분을 통하여 거시적인 특성을 파악할 수 있다면, 계산 시스템의 리소스 확보를 위해 Δt 세제곱 이상의 항을 생략하는 것이 적절한 선택이다.

위 식들을 모두 종합하여 얻은 최종식은 다음과 같다. 중간 단계의 계산 변수를 나타내기 위해 상첨자 *를 이용하였다.

$$\begin{aligned}
 & \left[s^{n+\frac{1}{2}} = s^n \left(\frac{P_s^n \Delta t}{2M_s} \right)^2 \right. \quad (21-a) \\
 H_3 & \left. \left[P_s^* = P_s^n / \left(\frac{P_s^n \Delta t}{2M_s} \right) \right] \right. \quad (21-b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_4 \left[\begin{aligned}
 (p^{\alpha\beta})^* &= (p^{\alpha\beta})^n & (22-a) \\
 -s^{n+\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{2} P_{ext} \sqrt{\det G^n} (G^{\beta\alpha})^n + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} \right] \frac{\Delta t}{2} \\
 P_s^{**} &= P_s^* & (22-b) \\
 - \left(P_{ext} \sqrt{\det G^n} + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} (G_{\alpha\beta})^n \right) \frac{\Delta t}{2}
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_s^{***} &= P_s^{**} - \frac{P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma}{2M_G \det G^n} \Delta t & (23-a) \\
 H_3 \left(G_{\alpha\beta} \right)^{n+\frac{1}{2}} &= (G_{\alpha\beta})^n + s^{n+\frac{1}{2}} \frac{(p^{\alpha\beta})^*}{M_G \det G^n} \Delta t & (23-b) \\
 &+ \left(\frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{M_G \det G^n} \right)^2 \left(G_{\beta\lambda} P^{\omega\lambda} P_{\alpha\omega} - G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P_\eta^\epsilon P_\epsilon^\eta G^{\omega\xi} \right. \\
 &\quad \left. + G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P^{\omega\epsilon} G_{\epsilon\mu} P^{\mu\xi} + G_{\alpha\gamma} P^{\gamma\omega} P_{\beta\omega} \right) \frac{\Delta t^2}{8}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_3 \left[\begin{aligned}
 (p^{\alpha\beta})^{**} &= (p^{\alpha\beta})^* + \frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{2M_G \det G^n} \left(\begin{array}{l} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\beta} \\ -2P^{\beta\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\alpha} \end{array} \right) \Delta t \\
 + \left(\frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{M_G \det G^n} \right)^2 \left(\begin{array}{l} -P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\xi} G^{\omega\beta} P_{\xi\omega} \\ -P^{\beta\xi} P^{\omega\alpha} P_{\xi\omega} \\ +G_{\omega\mu} P^{\mu\alpha} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\omega\beta} \\ +P^{\beta\lambda} G_{\lambda\mu} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\mu} \\ -P_{\xi\omega} G^{\alpha\beta} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\omega\xi} \\ -G_{\psi\mu} P^{\psi\alpha} P^{\omega\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\beta} \\ -P^{\beta\psi} G_{\psi\xi} P^{\alpha\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\xi} \\ +P_{\xi\omega} G^{\alpha\beta} P^{\omega\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\xi} \end{array} \right) \frac{\Delta t^2}{8}
 \end{aligned} \right. & (23-c)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_2 \left[\begin{aligned}
 (p_i^\alpha)^{n+\frac{1}{2}} &= (p_i^\alpha)^n - s^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial U}{\partial q_i^\alpha} \Big|_n \frac{\Delta t}{2} & (24-a) \\
 (p^{\alpha\beta})^{****} &= (p^{\alpha\beta})^{**} - s^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial U}{\partial G_{\alpha\beta}} \Big|_{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} & (24-b) \\
 P_s^{*****} &= P_s^{****} - U \Big|_{q_i^n=n, G_{\alpha\beta}=n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} & (24-c)
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_1 \left[\begin{aligned}
 (q_i^\alpha)^{n+1} &= (q_i^\alpha)^n + \frac{(p_i^\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{m_i s^{n+\frac{1}{2}}} \Delta t & (25-a) \\
 P_s^{*****} &= P_s^{*****} - \left(\begin{array}{l} -\sum_i \frac{P_{i\alpha}^{n+\frac{1}{2}} p_i^{\alpha n+\frac{1}{2}}}{m_i \left(s^{n+\frac{1}{2}} \right)^2} \\ +gk_B T \ln s^{n+\frac{1}{2}} \\ -H_0 + gk_B T \end{array} \right) \Delta t & (25-b)
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$H_1 \left(p^{\alpha\beta} \right)^{****} = (p^{\alpha\beta})^{***} + s^{n+\frac{1}{2}} \frac{P_i^\alpha p_i^{\beta n+\frac{1}{2}} p_i^{\beta n+\frac{1}{2}}}{2m_i \left(s^{n+\frac{1}{2}} \right)^2} \Delta t \quad (25-c)$$

$$H_2 \left(p_i^\alpha \right)^{n+1} = (p_i^\alpha)^{n+\frac{1}{2}} - s^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial U}{\partial q_i^\alpha} \Big|_{n+1} \frac{\Delta t}{2} \quad (26-a)$$

$$H_2 \left(p^{\alpha\beta} \right)^{****} = (p^{\alpha\beta})^{***} - s^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial U}{\partial G_{\alpha\beta}} \Big|_{n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} \quad (26-b)$$

$$P_s^{*****} = P_s^{*****} - U \Big|_{q_i^n=n+1, G_{\alpha\beta}=n+\frac{1}{2}} \frac{\Delta t}{2} \quad (26-c)$$

$$H_3 \left[P_s^{*****} = P_s^{*****} - \frac{P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma}{2M_G \det G^n} \Delta t \right. \quad (27-a)$$

$$\begin{aligned}
 H_3 \left[\begin{aligned}
 (p^{\alpha\beta})^{*****} &= (p^{\alpha\beta})^{*****} + \frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{2M_G \det G^n} \left(\begin{array}{l} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\beta} \\ -2P^{\beta\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\alpha} \end{array} \right) \Delta t \\
 + \left(\frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{M_G \det G^n} \right)^2 \left(\begin{array}{l} -P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\xi} G^{\omega\beta} P_{\xi\omega} \\ -P^{\beta\xi} P^{\omega\alpha} P_{\xi\omega} \\ +G_{\omega\mu} P^{\mu\alpha} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\omega\beta} \\ +P^{\beta\lambda} G_{\lambda\mu} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\alpha\mu} \\ -P_{\xi\omega} G^{\alpha\beta} P_\gamma^\lambda P_\lambda^\gamma G^{\omega\xi} \\ -G_{\psi\mu} P^{\psi\alpha} P^{\omega\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\beta} \\ -P^{\beta\psi} G_{\psi\xi} P^{\alpha\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\xi} \\ +P_{\xi\omega} G^{\alpha\beta} P^{\omega\lambda} G_{\lambda\mu} P^{\mu\xi} \end{array} \right) \frac{\Delta t^2}{8}
 \end{aligned} \right. & (27-b)
 \end{aligned}$$

$$H_3 \left(G_{\alpha\beta} \right)^n = (G_{\alpha\beta})^{n+\frac{1}{2}} + s^{n+\frac{1}{2}} \frac{(p^{\alpha\beta})^{*****}}{M_G \det G^n} \Delta t \quad (27-c)$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left(\frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{M_G \det G^n} \right)^2 \left(G_{\beta\lambda} P^{\omega\lambda} P_{\alpha\omega} - G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P_\eta^\epsilon P_\epsilon^\eta G^{\omega\xi} \right. \\
 &\quad \left. + G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P^{\omega\epsilon} G_{\epsilon\mu} P^{\mu\xi} + G_{\alpha\gamma} P^{\gamma\omega} P_{\beta\omega} \right) \frac{\Delta t^2}{8}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_4 \left[\begin{aligned}
 (p^{\alpha\beta})^{n+1} &= (p^{\alpha\beta})^{*****} \\
 -s^{n+\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{2} P_{ext} \sqrt{\det G^{n+1}} (G^{\beta\alpha})^{n+1} + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} \right] \frac{\Delta t}{2} \\
 P_s^{**} &= P_s^* \\
 - \left(P_{ext} \sqrt{\det G^n} + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} (G_{\alpha\beta})^n \right) \frac{\Delta t}{2}
 \end{aligned} \right. & (28-a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left(\frac{s^{n+\frac{1}{2}}}{M_G \det G^n} \right)^2 \left(G_{\beta\lambda} P^{\omega\lambda} P_{\alpha\omega} - G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P_\eta^\epsilon P_\epsilon^\eta G^{\omega\xi} \right. \\
 &\quad \left. + G_{\alpha\xi} G_{\beta\omega} P^{\omega\epsilon} G_{\epsilon\mu} P^{\mu\xi} + G_{\alpha\gamma} P^{\gamma\omega} P_{\beta\omega} \right) \frac{\Delta t^2}{8} & (28-b)
 \end{aligned}$$

$$H_5 \left[s^{n+1} = s^{n+\frac{1}{2}} + 1 + \left(\frac{P_s^{*****} \Delta t}{2M_s} \right)^2 \right. \quad (29-a)$$

$$H_5 \left[P_s^{n+1} = P_s^{*****} / \left(\frac{P_s^{**} \Delta t}{2M_s} \right)^2 \right. \quad (29-b)$$

식 (21~29)를 시간 증분에 따라 구해나가면 외연적으로 시간 응답을 구할 수 있다.

3. 전산모사 결과

3.1 알고리즘의 확인

전산모사는 구리에 대해 6×6×6 의 864 개를 FCC 구조로 두고 초기 단위 셀의 격자길이는 3.62Å 로 하였다. X, Y, Z 방향에 대해 주기 경계조건(periodic boundary condition)을 부가하였으며 NσT 전산모사를 위해 임의의 전단과 인장 조건을 부가하였다. 또한 구리원자간의 상호작용은 L-J potential 을 이용하였으며, 초기 속도는 비리얼 이론에 따라 300K 에 맞는 속도와 방향을 임의로 부여하였다. 외부 압력은 0.1MPa 대기압 상태로 하였다.

해밀토니안 운동 방정식에는 2 개의 가상질량이 포함되는데 전산모사 셀의 운동과 관련된 상수인 M_G 은 0.001 로 설정하였고 M_S 는 0.1 로 설정하였다. 이 두 변수는 각각 셀의 진동주기 및 진폭 그리고 온도의 진동주기 및 진폭에 영향을 미치므로 적당한 값의 선택이 필요하다.

Fig. 1 은 4000 스텝 동안 해밀토니안 에너지가 잘 유지되고 있음을 보여준다. 한 스텝은 0.5 펨토초이다.

다른 에너지의 진동에 비해 해밀토니안은 0 으로 거의 진동없이 유지되는 것을 볼 수 있다. 이는 심플렉틱 적분이 올바르게 수행되고 있음을 보여준다.

Fig. 2 는 분자동역학의 기반이 되는 통계적 방법에서 중요한 온도에 따른 원자들의 Maxwell-Boltzmann 속도 분포를 나타낸다.

양상불 전산모사는 ergodic 가설을 기반으로 한다. ergodic 가설이란 시스템 전체의 평균을 취하는 대신 일부분을 충분히 많이 반복한 결과의 평균이

같음을 뜻한다. 이러한 ergodicity 만족을 위해 다음과 같은 비리얼 정리에 따른 온도조건이 만족되어야 한다.

$$\left\langle \frac{P_s^2}{M_s} \right\rangle = kT \tag{30}$$

kT 의 무차원화된 값은 0.06611 이고 4000 스텝 동안의 $\langle P_s^2/M_s \rangle$ 의 값은 0.06583 이었다. ergodic 가설을 충분히 만족함을 알 수 있다.

Fig. 3 은 시간에 따른 온도 변화를 나타낸 그래프이다. 진폭이 크지만 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 온도의 평균값은 300.7K 로 초기값인 300K 와 차이가 거의 없음을 알 수 있다.

위의 결과들로부터 분할 적분 기법을 이용한 외연적 알고리즘은 통계적으로 올바르다고 판단할 수 있다. 또한 Nosé 의 향상된 심플렉틱 적분⁽⁵⁾과 달리 H₁ 과 H₂ 를 바꾸어 적분을 했음에도 원하는 데이터를 얻을 수 있으므로 보다 빠른 전산모사가 가능한 신뢰성 있는 알고리즘이라고 할 수 있다.

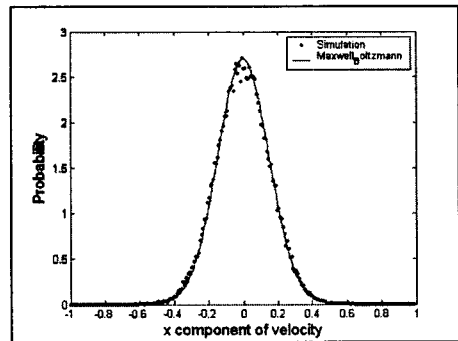


Fig. 2 Maxwell-Boltzmann distribution of x-velocity

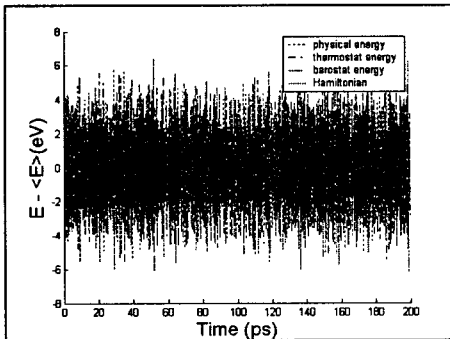


Fig. 1 Hamiltonian change

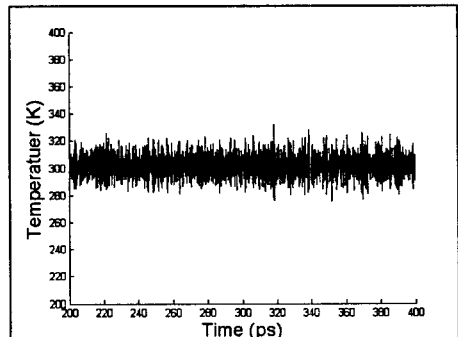


Fig. 3 Temperature change

3.0GHz cpu 를 이용하여 전산모사를 수행하였다. 각 적분을 통한 계산 시간을 비교해 보면 Table 1 과 같다. 해밀토니안의 분리를 통한 외연적 적분을 통한 방법이 내재적 알고리즘인 일반화된 립프로그 방법에 비해 약 절반 정도의 계산시간을 요구함을 알 수 있다.

3.2 인장 실험

인장 실험의 기본 조건은 3.1 절과 동일하다. 단, 40000 스텝의 평형 상태가 되는 시간을 가진 후에 [100] 방향으로 12.5MPa 씩 인장응력을 증가시켰다. 총 480000 스텝의 전산모사를 수행하였다.

Fig. 4 는 응력의 변화에 따른 변형률의 변화를 보여주는 그래프이다. 증가하는 응력에 따라 변형률의 증가는 선형적으로 나타났다. 청색 다이아몬드 점은 40000 스텝 동안의 평균값이며, 최대값과 최소값을 십자 표시로 나타내었다. 이를 응력값 100MPa 까지의 변형률로부터 최소자승법을 이용하여 탄성 계수를 구하고, 이 값을 일반화된 립프로그의 결과와 다른 데이터들과 비교하였다.

Table 2 에서는 구리에 대한 분할 적분 방법과 다른 방법의 결과를 비교하였다. 본 전산모사 결과가 단결정구조의 [100] 방향에서 다른 데이터들과 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 1 Comparison of calculation time

integration	Splitting	GLF
Time per one step	0.56s	0.96s

Table 2 Comparison of elastic modulus

Young's Modulus	Present study	GLF	Reference ⁽¹³⁾
E ₁₀₀ (GPa)	65.84	62.51	66

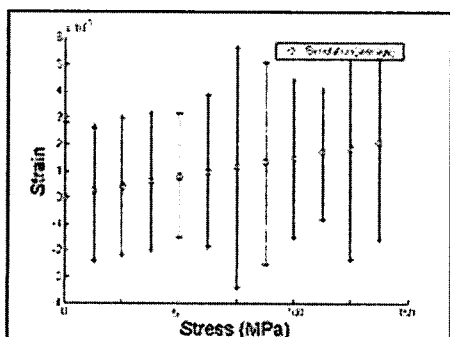


Fig. 4 Stress and strain graph

4. 결론

본 연구에서는 NoT 앙상블 전산모사에 새로운 시간 적분 기법을 적용하여 그 효율성과 신뢰성을 확보하고자 하였다. 새로운 적분 기법은 외연적인 시간 적분식을 얻게 해주었으며, 통계역학적 기판에 적합한 결과를 보여주었다. H₃ 에서 생략된 Δt 의 세제곱 이상의 항들 때문에 같은 해밀토니안을 가진 일반화된 립프로그 방법에 의한 결과와 미세한 차이를 보이지만, 그 차이는 거시적인 관점에서 충분히 수용할 만한 차이였다. 게다가 일반화된 립프로그 방법에 비해 약 절반 정도로 계산 시간이 단축되므로 많은 원자 개수와 긴 시간 동안의 모사가 필요한 분자동역학 전산모사에는 외연적인 적분 방법이 더욱 적합한 방법이라 할 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21 세기 프론티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술 개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Hernández, E., 2001, "Metric-Tensor Flexible-Cell Algorithm for Isothermal-Isobaric Molecular Dynamics Simulation," *J. Chem. phys.*, Vol. 115, No. 22, pp. 10282~10290.
- (2) Souza, I. and Martins, J. L., 1997, "Metric Tensor as the Dynamical Variable for Variable-Cell-Shape Molecular Dynamics," *Phys. Rev. B*, Vol. 55, pp. 8733~8742.
- (3) Bond, S. D., Leimkuhler, B. J. and Laird, B. B., 1999, "The Nosé-Poincaré Method for Constant Temperature Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, Vol. 151, pp. 114~134.
- (4) Choi, K. and Cho, M., 2006, "Fully Flexible Unit Cell Simulation with Recursive Thermostat Chains," *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, pp. 184105
- (5) Nosé, S., 2000, "An Improved Symplectic Integrator for Nose-Poincaré Thermostat," *Journal of the Physical Society of Japan.*, Vol. 70, No. 1, pp. 75~77.
- (6) Park, S. and Cho, S., 2004, "Molecular Dynamics Simulation of Adhesive Friction of Silicon Asperity," *Transactions of KSME A*, Vol. 28, No. 5, pp.547~553
- (7) Park, S., 2003, "Applications of Molecular Dynamics Simulation," *Journal of the KSME*, Vol.43, No.3, pp.49~57
- (8) McLachlan, R. I. and Quispel, G. R. W., 2002, "Splitting methods," *Acta Numerica* , pp. 341~434.

- (9) Goldstein, Poole and Safko, 2002, Classical Mechanics, *Addison Wesley*, pp. 341~434.
- (10) Nosé, S., 1984, "A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods," *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, pp. 410~440.
- (11) Nosé, S., 2002, "A Molecular-Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble," *Mol. Phys.*, Vol. 10, No. 1, pp. 191~198.
- (12) Hoover, W. G., 1985, "Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions," *Phys. Rev. A*, Vol. 31, pp. 1695~1697.
- (13) Meyers, M. A. and Chawla, K. K., 1999, "Mechanical Behavior of Materials," Prentice Hall, p. 87.
- (14) Shen, T.D., Koch, C.C., Tsui, T.Y. and Pharr, G.M., 1995, "On the Elastic Moduli of Nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu Ni Alloys Prepared by Mechanical Milling/Alloying," *J. Mater. Res.*, Vol. 10, p. 2892
- (15) Frenkel, D. and Smit, B., 1996, Understanding Molecular Simulation, *Academic Press*.