

1 고전 조화진동자의 수치적분

1차원 좌표계에서 진동하는 조화진동자를 생각한다. 이 경우 좌표 x 에 따른 진동자의 위치 에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}(x - x_0)^2. \quad (1)$$

위 식에서 m 은 입자의 질량, ω 는 진동자의 고유 각진동수(angular frequency), x_0 는 평형 결합 길이를 나타낸다. 이를 미분하면 진동자가 받는 x -방향 힘을 구할 수 있다.

$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -m\omega^2(x - x_0). \quad (2)$$

식 (2)와 뉴턴의 운동 제 2법칙

$$F(x; t) = ma(t) = m \frac{d^2x(t)}{dt^2} \quad (3)$$

을 결합하면 시간에 따른 위치 $x(t)$ 를 구할 수 있다. 위 식에서 $F(x; t)$ 라는 표현이 처음 사용되었는데, 이는 F 가 표면적으로는 x 에만 영향을 받으나[식 (2)] x 가 시간에 따라 변하기에 F 도 그렇다는 사실을 수학적으로 나타낸 것이다. $a(t)$ 는 진동자의 가속도에 해당한다.

실습 1-1. 1차원에서 진동하는 수소 분자가 있다. 수소 원자의 무게는 1 amu, 결합 진동수는 4535.59 cm^{-1} , 평형 결합 길이는 73.8 pm이다. $t = 0$ 에서 초기 결합 길이가 75 pm이고 원자들이 정지 상태에 있다고 할 때 미분 방정식을 풀어 시간에 따른 결합 길이 $x(t)$ 를 구해 보자. 이원자 분자의 진동을 1차원으로 기술할 때는 다음과 같은 환산질량(effective mass)을 사용해야 함에 유의하라:

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (4)$$

위 식에서 m_1 과 m_2 는 이원자 분자를 구성하는 두 원자들의 질량을 나타낸다. $t = 100 \text{ fs}$ 까지의 결과를 Excel 그래프로 그려 보자.

조화진동자와 같은 간단한 계의 경우 위와 같이 임의의 시간 t 에 대하여 완벽한 해를 구할 수 있는데, 이를 해석적인(analytical) 해라고 한다. 하지만 복잡한 계의 경우 해석적인 해를 구하는 경우가 불가능한 경우가 많으며 이 경우 뉴턴 방정식[식 (3)]으로부터 수치적인(numerical) 해를 구해야 한다. 이러한 방법 중 가장 기초적인 방법은 다음과 같은 Euler 알고리즘이다.

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t, \quad (5a)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(x; t)}{m}\Delta t. \quad (5b)$$

여기서 $v(t)$ 는 시간 t 에서 분자가 움직이는 속도이며, Δt 는 적분의 시간 간격(time step)이다. 식 (5)는 미분의 정의로부터 쉽게 유도할 수 있지만, 그다지 정확하지는 않다는 문제가 있다. 따라서 실제 분자의 시뮬레이션에는 보통 다음에 소개하는 velocity-Verlet 알고리즘을 포함한 발전된 방법들이 사용된다.

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(x; t)}{2m}(\Delta t)^2, \quad (6a)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(x; t) + F(x; t + \Delta t)}{2m} \Delta t. \quad (6b)$$

실습 1-2. C 또는 python 언어를 사용하여, 실습 1-1에서의 수소 분자가 어떻게 움직이는지 계산하는 프로그램을 작성한다. Euler 알고리즘과 velocity-Verlet 알고리즘을 사용하여 $t = 100$ fs까지의 결과를 그래프로 그려 보고 해석적인 해와 비교해 보자. $\Delta t = 0.01$ fs를 사용한다.

실습 1-3. Velocity-Verlet 알고리즘에 대하여 Δt 를 증가시키면서 결과값을 비교하고, time step이 얼마 정도 되어야 결과에 문제가 생기지 않는지 알아보자. 그리고 이를 결합 진동수와도 비교해 보자.

2 Thermostat을 이용한 Maxwell-Boltzmann 분포 생성

앞서 프로그래밍한 조화진동자에 대하여 운동 에너지와 위치 에너지의 합

$$E(t) = \frac{1}{2}m[v(t)]^2 + V(x; t) \quad (7)$$

을 구해 보면 시간에 따라 일정하다는 사실을 확인할 수 있다. 하지만 수용액에서의 분자 운동이나 화학 반응 같은 경우 일정 에너지보다는 일정 온도에서 주로 일어나며, 이러한 상황에서는 다양한 에너지를 가지는 상태들이 Maxwell-Boltzmann 확률분포에 따라서 존재하게 된다. 이렇듯 일정 온도를 만족하는 상태들의 집합을 만들 수 있게 해 주는 장치를 thermostat이라고 부른다. Thermostat을 연결한 단일 계를 지속적으로 관찰하면 특정 온도를 구성하는 모든 상태를 거쳐 갈 것이라는 가정을 ergodic hypothesis라 하며, 이는 계산화학 연구에 널리 사용되는 분자 동역학(molecular dynamics)의 근간이 된다. 이 장에서는 thermostat 중 가장 초보적인 Langevin thermostat을 직접 제작하여 조화진동자에 연결하고, 이를 통하여 만들 수 있는 상태들이 Maxwell-Boltzmann 분포를 따른다는 것을 확인할 것이다.

Langevin thermostat은 두 부분으로 구성된다. 우선, 운동하는 입자는 운동 방향과 반대되는 방향으로 마찰력을 받으면서 지속적으로 에너지를 잃는다:

$$F_{\text{fric}}(v; t) = -\gamma m v(t). \quad (8)$$

여기서 γ 는 thermostat의 강도를 결정하는 상수이다. 여기에 매 순간마다 무작위 힘 $F_{\text{rand}}(t)$ 이 추가로 더해지는데, 힘의 변위는 평균이 0인 정규분포를 따르며 표준편차는 다음과 같다:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2m\gamma k_b T}{\Delta t}}. \quad (9)$$

추가적인 힘 $F_{\text{fric}}(t)$ 와 $F_{\text{rand}}(t)$ 가 계와 주변 분자들 간의 충돌을 묘사한다는 것을 음미하도록 하자.

실습 2-1. 식 (8)에서 γ 의 차원을 구하고, 이를 바탕으로 식 (9)에서 σ 의 차원이 힘과 같다는 사실을 확인해 보자.

이제 식 (6)에서 $F(t)$ 를 $F'(t) = F(t) + F_{\text{fric}}(v; t) + F_{\text{rand}}(t)$ 로 바꾸면 Langevin thermostat을 구현할 수 있다. 식 (6b)의 경우 우변의 $F'(t + \Delta t)$ 가 $v(t + \Delta t)$ 에 의존하므로 바로 사용할 수는 없고, 다음과 같이 변형하여야 한다.

$$v(t + \Delta t) = \left(1 + \frac{\gamma \Delta t}{2}\right)^{-1} \left[v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left(F'(t) + F(x; t + \Delta t) + F_{\text{rand}}(t + \Delta t) \right) \right]. \quad (10)$$

실습 2-2. 위 식을 유도하시오.

이를 프로그램으로 만들기 위해서는 정규분포를 만드는 난수 생성기가 필요하다. C 언어의 경우, 표준 라이브러리에서 제공하는 rand 함수는 성능이 그다지 좋지 않으므로 대신 실습용으로 제공된 gauss.c에 들어 있는 gauss 함수를 사용하도록 하자. 이 함수는 (double *)의 포인터 2개를 입력받아 난수로 채우고 종료한다. python 언어라면 numpy 라이브러리의 random.normal 함수를 이용하면 되며, 세 개의 변수들 중 loc와 scale은 기본값으로 유지한다.

실습 2-3. 위에 설명한 방식을 사용하여 N 개의 난수를 생성한다. N 을 10에서 10^8 까지 10배씩 증가시키면서 각각의 경우에 평균과 표준편차를 구하고 그래프로 그려 경향성을 확인하자. $N \rightarrow \infty$ 의 극한에서 이 분포의 평균 μ 와 표준편차 σ 는 얼마로 추정되는가? $N = 10^8$ 일 때 구간의 크기가 0.1인 히스토그램을 그려 난수들이 대략적으로 다음과 같은 정규분포를 따른다는 것을 확인하자.

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (11)$$

Langevin thermostat을 구현했다면 이제 이를 통하여 Maxwell-Boltzmann 분포를 생성하여야 한다. 여기서 주의할 점은, 매 순간마다 상태를 추출하는 것이 아니라 충분한 시간 간격을 둔다는 것이다. 만일 추출하는 시간 간격이 너무 짧다면 인접한 상태들 사이에 얼마간의 연관성이 남게 되므로 바람직하지 않다. 어느 정도의 시간 간격이 적합한지는 γ 로 결정되는 thermostat의 강도에 영향을 받으며, 효율적인 계산을 위해서는 적당한 값의 γ 를 선택하는 것이 좋다. γ 와 시간 간격의 정량적인 관계는 다음 장에서 알아보도록 하겠다. 한편, 계에 thermostat을 연결한다고 바로 목표로 하는 온도가 구현되는 것은 아니며 얼마간의 예열이 필요하다. 이에 걸리는 시간은 분석에서 제외하는 것이 일반적이다.

실습 2-3. 1장의 수소 분자에 대해 Langevin thermostat을 구현하고 $\gamma = (10 \text{ fs})^{-1}$ 을 사용하여 101 ns의 시뮬레이션을 수행한다. 첫 1 ns는 예열에 걸리는 시간으로 생각하여 배제하고, 나머지 100 ns에 대하여 10 ps마다 진동자의 총 에너지 E_{tot} 를 계산하고 히스토그램을 그려 Maxwell-Boltzmann 분포를 따른다는 것을 확인해보자. **실습 2-2**에서 얻은 경험을 떠올리며 구간의 크기를 적당히 잡는 것이 중요하다.

3 시간 상관 함수의 계산과 해석

2장에서 인접한 상태들 사이의 시간 간격이 짧을 경우 연관성이 남는다고 설명하였다. 이를 정량적으로 분석하고 시각화할 수 있게 해 주는 강력한 수학적 도구가 시간 상관 함수(time correlation function)이며 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{ab}(t) = \langle a(t)b(0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N a(t+n\Delta t)b(n\Delta t). \quad (12)$$

위 식에서 $a(t)$ 와 $b(t)$ 는 시간에 따라 변화하는 물리량이며, 꺾인 괄호 $\langle \dots \rangle$ 는 시뮬레이션 전체를 통틀어 평균을 낸다는 것을 의미한다. 또한, 여기서는 앞서 Maxwell-Boltzmann 분포를 만들 때와 달리 연관성을 관찰하는 것이 목적이므로 모든 상태를 전부 사용하여야 한다. 평균을 내는 과정에서 잡음이 전부 제거되며, 결과적으로 연관성에 대한 정보만 눈에 보이는 형태로 남게 된다. 조금 더 정량적인 분석을 위하여 $C_{ab}(t)$ 를 다음과 같이 정규화(normalization)할 수 있다.

$$\tilde{C}_{ab}(t) = \frac{C_{ab}(t)}{C_{ab}(0)}. \quad (13)$$

$\tilde{C}_{ab}(t)$ 의 값은 $t = 0$ 일 때 1이며 많은 경우 시간이 지남에 따라 점점 감소하여 0으로 수렴한다. 따라서 $\tilde{C}_{ab}(t)$ 는 t 만큼의 시간을 사이에 둔 두 상태간의 연관성을 나타내는 척도로 생각할 수 있다.

실습 3-1. **실습 2-3**과 같은 조건으로 101 ns 시뮬레이션을 한다. 맨 앞의 1 ns를 버린 후 나머지 100 ns에 대하여 진동자의 평형점으로부터의 위치에 대한 자기 상관 함수(autocorrelation function)를 다음 식을 따라 200 fs까지

구해 보자.

$$\begin{aligned}\Delta x(t) &= x(t) - x_0, \\ C_{xx}(t) &= \langle \Delta x(t) \Delta x(0) \rangle.\end{aligned}\tag{14}$$

초기값 $C_{xx}(0)$ 을 지금까지 사용하였던 변수들로 나타낼 수 있겠는가?

실습 3-2. γ 의 값을 $(10 \text{ fs})^{-1}$ 에서 $(0.1 \text{ fs})^{-1}$ 까지 단계별로 $\sqrt{10}$ 배씩 변화시키면서 $\tilde{C}_{xx}(t)$ 를 구해 보고 경향성을 관찰하자. 2장에서와 같이 Maxwell-Boltzmann 분포를 만들어야 할 경우, γ 에 따라 구조를 추출하는 시간 간격을 대략적으로 어떻게 정하면 되는가?

실습 3-3. 뉴턴의 제 2법칙[식 (3)]에서 힘 $F(t)$ 에 마찰력의 효과를 더해 보정한 미분방정식을 다음과 같이 세울 수 있다.

$$F(t) + F_{\text{fric}}(v; t) = ma(t).\tag{15}$$

식 (2), (8)을 이용하면 위 식을 다음과 같이 풀어 쓸 수 있다.

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dx(t)}{dt} + \omega^2[x(t) - x_0] = 0.\tag{16}$$

이를 감쇠진동자(damped oscillator)의 미분방정식이라 한다. 방정식을 풀어 **실습 3-2**에서 관찰한 결과와 연관지어 보자. Langevin thermostat의 다른 한 부분인 $F_{\text{rand}}(t)$ 는 어떻게 되었는가? 설명해 보자.

4 맺음말

본 시뮬레이션 실습의 1장은 KAIST 화학과 이론 광동력학 연구실의 신입생용 매뉴얼을 참고하였음을 밝힌다.