분자동역학 소개

DOI: 10.3938/PhiT.21.036

김 상 락

Brief Introduction to Molecular Dynamics

Sangrak KIM

Molecular dynamics is briefly introduced for the general audience. The early history of molecular dynamics, its classification and its basic principles, together with its importance, are briefly explained. Finally, its future prospects are presented.

들어가면서

분자동역학은 일반물리학에 나오는 기체분자운동론을 생각하면 이해하기 쉽다. 분자동역학에서는 분자 하나하나의 미시적 운동을 동역학 방정식으로 추적하겠다는 전략을 구사한다. 이 전략으로 우리는 원하는 계의 거시적 물성을 분자들의 미시 상태들에 대한 시간 평균으로 얻어낼 수 있게 된다. 따라서 분자동역학에서는 입자들의 운동 방정식을 푸는 수치적 방법과 통계역학의 개념이 그 기반을 이루고 있다.

내가 분자동역학을 처음 접한 1970년대 말은 KIST 전산소의 mainframe 컴퓨터를 펀치카드를 만들어 돌리던 시절이었다. 분자동역학이 나온 후 불과 20년밖에 되지 않아, 다루는 계는 대부분 아르곤과 같은 단순 액체의 열역학적 성질이나 동역학적인 성질을 연구하는 정도이었다. 분자 동역학 프로그램도 대부분 Fortran으로 작성되었고, 그 길이도 100-200 줄 정도 되는 간단한 수준이었다. 지금은 컴퓨터 환경이 격세지감을 느낄 정도로 엄청나게 달라졌다. 하드웨어의 성능뿐만 아니라 소프트웨어 환경도 크게 달라져 다룰 수 있는 대상이 크게 늘어났고, 방법론도 다양해졌다. 그 당시 생각했던 바와

는 달리 훨씬 풍부한 내용이 분자동역학 연구에 있다는 것을 최근에 와서야 비로소 깨닫게 되었다.

분자동역학의 시작은 컴퓨터가 먼저 갖춰지기 시작한 미 국립 연구소에서 무기의 성능 개선을 위한 목적에서 시작되었다고 볼 수 있다. 세계 제2차 대전 중 군사적 목적으로 컴퓨터가 개발되었으나, 전쟁 후에도 컴퓨터의 성능 개선이나 그 응용이 미 국립 연구소의 주요 과제가 되었다. 원자탄 개발의 주역을 담당했던 Los Alamos 미 국립 연구소에서, N. Metropolis 등이 핵폭발을 시뮬하기 위해 내장 프로그램을 사용하는 당시 세계 최고 성능의 MINIAC(Mathematical Analyser, Numerical Integrator and Computer) I을 1951년 완성하였다. 이 컴퓨터의 응용 중의 하나로 1953년 Fermi, Pasta와 Ulam는 비선형 뿔개 체인에서의 에너지 전달 문제에 관해 연구하였다. 이 연구를 최초의 분자동역학 시뮬이라고 볼 수 있다. 그러나 이 연구 결과는 Los Alamos 연구소 내부 보고서에 발표되어,¹⁾ 학계에 직접적인 영향을 주진 않았다.

1950년대 강체구로만 이루어진 물질이 액체에서 고체 상태로 어는 상전이를 하는지에 대해 큰 논란이 있었다. 미는 힘만으로 이루어진 계에서 물질이 응축되지 않을 것이라는 주장과 그렇지 않고 응축될 것이라는 주장이 팽팽하게 대립하였다. 1952년 칼텍에서 박사학위를 받은 후, Alder는 수소폭탄을 개발하던 Edward Teller의 권유로 Lawrence Livermore 국립연구소의 무기개발부서를 위해 상태 방정식에 관한 연구를 위한 consultant로 일하게 된다. 그 이전에 그는 Kirkwood의 학생으로 앞에서 말한 강체구 상전이에 대한 연구를 하고 있었다. 처음에는 이 문제를 풀기 위해 Kirkwood의 비선형 적분 방정식을 수치적으로 풀려고 했으나, 불행하게도 불안정성이 나타나고, 유일한 풀이도 존재하지 않아, 이론적 계산만으로는 어떻게 더 이상 해결해 볼 방법이 없었다. 결국 그 문제를 컴퓨터 시뮬으로 실제 계산해 볼 수밖에 없었다. 1953년 Livermore 미 국립연구소에서 상

저자약력

김상락 교수는 한국과학원에서 박사 학위를 받은 후 현재 경기대학교 물리학과 교수로 재직 중이다. (srkim@kyonggi.ac.kr)

1) 실제로 이 연구보고서는 Fermi가 사망한 후인 1955년에 발표되어 Fermi의 유고가 된 셈이다.

용 컴퓨터인 UNIVAC I을 도입하게 된다. Alder는 고체물리학자로 무기연구를 하고 있던 Tom Wainwright를 끌어들이고, UNIVAC의 기계어 코딩을 위해 Mary Ann이라는 여성 technician의 도움을 받아, 강체구에 대한 분자동역학을 1955년 최초로 구현하게 되며, 그 결과를 1956년에 학회에 보고^[1]하고, 1957년에 논문으로 발표하였다.^[2]

강체구를 먼저 연구한 이유는 강체구가 연속 퍼텐셜인 경우보다 훨씬 빠르게 실행할 수 있을 뿐만 아니라 이론가들이 강체구 문제를 이미 다루고 있었기 때문이다. 강체구를 시뮬레이션에 집어넣으려면, 규칙적으로 먼저 배열한 다음 입자에 random한 속도분포를 주어 높은 밀도의 액체계를 만들게 된다. 이 과정에서 Alder는 Metropolis와 거의 비슷한 시기에 몬테칼로 방법을 생각해냈으나, 지도교수인 Kirkwood가 이를 받아들이지 않아 발표할 수가 없었다.^[2] 실제로 이 사실에 대해서는 Metropolis의 논문^[3]에서 언급되고 있다. 지금도 그렇지만, 당시에는 해석적 방법 대신에 수치적 방법을 사용하는 데에 대한 저항도 상당하였다. 사실 당시에는 컴퓨터에 접근할 수 있는 사람들이 제한적이었기 때문에 다른 연구자들이 그 연구 결과를 재현하기도 어려웠다. 그러나 Onsager, Uhlenbeck, Mayer, Debye, Kirkwood 등의 통계물리학자들이 Alder의 분자동역학 연구 결과를 긍정적으로 받아들이게 되면서 컴퓨터 시뮬의 유용성이 인정받기 시작했다.

이렇게 시작한 분자동역학은 국방 관련 미 국립 연구소에서 이어져 나가 지금도 계속되고 있다. 폭탄이나 방사선에 의한 물질의 파괴 현상에 관한 연구의 필요성이 국방부에서 항상 요청되기 때문일 것이다. 그러한 연구 중 공개적으로 발표된 것으로 1960년 구리 결정의 radiation damage에 관한 Brookhaven 미 국립 연구소의 Vineyard 등에 의한 연구^[4]와 1970년대 들어 Livermore 미 국립 연구소의 Hoover 등에 의한 충격파에 의한 물성 변화에 대한 연구^[5] 등이 있다. 그러나 물체의 충돌, 물질의 파괴, 파열, 균열, 충격파 현상 등에 관한 다른 많은 연구 결과가 미 국방부 관련 연구소에 미공개로 축적되어 있는 것으로 보인다. 사실 미 국방부 예산이 그렇게 많은 이유 중의 하나가 이러한 연구를 하기 때문일 것이다.

왜 분자동역학인가?

1730년대 Daniel Bernouille에 의해 기체에 대한 분자운동론이 시작되었으나, 바로 연결되진 못했다. 원자의 존재가 어느 정도 받아지기 시작한 후인 1860년대에 Maxwell에 의해 기체분자운동론이 구체적으로 정립되고, 이어 Boltzmann

에 의해 완성되어 소위 Maxwell-Boltzmann 속력 분포가 확립되었다. 그 결과가 잘 알려진 이상기체 모형으로 나타나게 되며, 실제 기체가 이 이상기체 모형을 상당히 잘 따른다는 것을 실험으로도 확인하게 된다.

기체계가 이와 같이 이상기체 모형으로 잘 설명될 수 있는 이유는 희박한 기체인 경우 단 하나의 입자의 운동으로 줄어 들게 되기 때문이다. 한편, 고체 상태 물질인 경우, 고체 결정이 가지는 병진 대칭성으로 인해, 진동 모드를 양자화하게 되면, 준입자로 이루어지는 이상기체 모형으로 만들 수 있게 된다. 반면에 액체계는 그 어떤 방법으로도 본질적으로 입자의 자유도를 줄일 수 없어 입자들의 모든 자유도를 있는 그대로 충실하게 다루어야만 한다. 더욱 복잡한 복합용액, 거대분자, 고분자와 같은 생명 현상에서 중요한 soft matter의 경우는 더 말할 필요도 없다. 이를 위한 방법이 바로 몬테칼로와 분자동역학이다. 몬테칼로는 확률적인 방법으로 통계 양상들을 만드는 방법이고, 분자동역학은 결정적 방법으로 고전 운동방정식을 풀어 미시계의 위상궤적을 생성해낸다.

이제 단순기체의 구성분자를 고전적으로 다루어도 충분한 이유를 살펴보자. 기체분자운동론에 따르면, 절대 온도 T 에서의 기체분자의 평균 속도는 $\bar{v} = \sqrt{3k_B T/m}$ 이다. 여기서 m 은 기체 분자의 질량이고, k_B 는 볼츠만 상수이다. 드브로이 파장은 $\lambda = h/m\bar{v}$ 로 주어지고, 분자간 평균거리는 $a = (V/N)^{1/3}$ 로 주어진다. 고전 어림이 성립하려면, 드브로이 파장이 분자간 평균거리보다 훨씬 작아야 한다. 구체적으로 보기 위해 아르곤의 삼중점인 경우, $\frac{\lambda}{a} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} (N/V)^{1/3}$ 의 값은 0.16으로 1보다 작아 파동함수가 중첩되지 않아 아르곤 분자를 고전적이라고 충분히 생각할 수 있다. 이와 같이 분자들의 운동을 고전 운동방정식으로 다룬다고 해서 분자동역학이라고 이름 붙여졌다.

분자 시뮬은 이론이 예측한 값과 실험에서 측정한 값을 비교해 보면서 이론과 실험에 정당성을 제공하게 된다. 초기에 분자 시뮬의 유용성은 실험값과의 일치로 인정받기 시작했다.

REFERENCES

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright, in *Proceedings of the International Symposium on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes*, Brussels, 1956, edited by I. Prigogine (Interscience, New York, 1958).
- [2] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [4] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* **120**, 1229 (1960).
- [5] W. G. Hoover, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1531 (1979).

2) 지금도 지도교수를 설득시키지 못하면, 어떻게 해 볼 도리가 없다.

경우에 따라서는 실험이 제대로 수행되었는지를 검증하는 역할을 할 수도 있다. 이론이나 실험에서는 볼 수 없었던 자세한 미시적 구조나 과정을 직접 눈으로 확인해 볼 수 있다. 사실 Alder의 초기 연구에서도 분자 운동의 궤적을 오실로스코프로 visualization 하므로 분자가 떨고 있는 운동을 직접 관찰했다. 지금도 visualization 기법으로 직접 눈으로 확인해 봄으로써 물질 이론에 대한 직관력을 크게 높일 수 있어 예상하지 못했던 현상도 찾아내기도 한다. 그 예 중의 하나가 바로 응집물질이 보이는 속도자신상관함수의 긴시간 꼬리(long-time tail)의 발견^[6]이다. 긴시간꼬리는 자신상관함수가 지수함수 형태가 아닌 power 함수 형태로 감소한다는 것이다. Einstein을 포함하여 많은 물리학자들이 Markov 과정처럼 입자가 과거 역사를 쉽게 잃어버린다는 가정을 택해서 지수 함수로 상관관계가 감소할 것이라고 생각했다. 그러나, 사실은 응집상태의 입자가 원래 속도를 수백 번의 충돌이 일어난 후에도 여전히 어느 정도 기억하고 있다는 것이다. 너무 낮은 밀도에서는 그 효과가 너무 작아 관찰되기 어렵고, 너무 높은 밀도에서는 긴시간에서 cage effect에 의한 back-scattering이 중요하게 되어, 그 중간 정도의 밀도에서 그 효과가 쉽게 관측된다. 이 효과는 유체역학 효과로 설명할 수 있다. 10^{-12} 초에서 일어나는 미시적 현상이 몇 초에 걸쳐 일어나는 거시적 유체역학 현상을 지배한다는 것이다. 다시 말하면, 유체역학이 미시적 수준까지 적용될 수 있다는 것이다. 이와 같이 응집 상태인 액체계에서는 구성분자들 간의 상관관계가 중요해진다. 또 다른 중요한 발견 중의 하나는 준에르고드 가설(quasi-ergodic hypothesis)의 증명이다.^[7]

분자동역학의 갈래

분자동역학은 여러 가지 방식으로 나눌 수 있다. 퍼텐셜 모형이 연속인지 불연속인지에 따라 사건 추적 방법과 시간 추적 방법이 있으며, 다루는 계가 고전적인지 양자적인지에 따라 고전 분자동역학과 양자 분자동역학으로 나누어지며, 또, 계가 평형인지 비평형인지에 따라 평형 분자동역학과 비평형 분자동역학 등으로 나눌 수 있다.

사건-추적 방법은 강제구와 같은 불연속 퍼텐셜 모형에 대해 입자간의 충돌을 일일이 추적하여 나가는 과정이다. 입자가 구형 형태가 아닌 경우 상당히 도전적인 문제가 된다.

1982년 Car와 Parrinello^[8]는 양자계를 시뮬하기 위한 양자 분자동역학을 제안하였다. 이 양자 분자동역학에 관해서는 물

리학과 첨단기술^[9]에서 특집으로 이미 다루었다. 그러나 전산 물리라는 제목으로 단지 양자 분자동역학만을 주로 다루어 오해의 소지가 있는 것으로 보인다. 전산물리는 이보다 훨씬 넓은 영역의 연구 분야와 주제를 가지고 있다.^[3] 일반적으로 양자 시뮬인 경우, 다루는 입자의 개수에 세제곱으로 계산량이 늘어나는 데 반해, 고전 시뮬의 경우는 입자의 개수에 제곱으로 늘어나서 다룰 수 있는 입자의 수가 크게 늘어난다.

비평형 분자동역학에서는 비평형 정상상태를 만들기 위해 운동 방정식을 수정하거나 비평형 경계조건을 사용하게 된다. 예컨대 점성계수 계산을 위해 비평형 경계조건으로 Lees-Edwards^[10]의 Homogeneous shearing technique, Hoover와 Ladd^[11]의 SLOOD 방법 등이 있다.

계산 시간을 줄이거나, 보다 큰 계를 시뮬하기 위해 다양한 분자동역학의 변종이 있다. Langevin dynamics는 분자의 자유도를 고려하지 않고, stochastic 마찰력을 도입하여 계산량을 줄인다. Brownian dynamics는 Langevin dynamics를 더 단순화하여 입자의 관성을 무시한다. 또 공간을 불연속살창 그물로 나누어 가상입자의 운동을 다루는 Lattice-Boltzmann 방법도 있다. Granular dynamics^[12]는 모래와 같은 마찰력을 포함해야 하는 알갱이 계를 시뮬하는 방법이다.

분자동역학의 실제

분자동역학을 실행하기 위해서는^[13]

1. 구성입자들의 퍼텐셜 모형
2. 알고리즘
3. 경계조건
4. 초기조건

이 반드시 있어야 한다. 여기서는 간략하게 분자동역학의 기

REFERENCES

- [6] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Phys. Rev. A **1**, 18 (1970).
- [7] W. W. Wood and J. D. Jacobson, J. Chem Phys. **27**, 1207 (1957).
- [8] T. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [9] Phys. & High Tech. **18**(1/2), 2 (2009).
- [10] A. Lees and S. Edwards, J. Phys. C **5**, 1921 (1972).
- [11] W. Hoover, A. Ladd and B. Moran, Phys. Rev. Lett. **48**, 1818 (1982).
- [12] T. Pöschel and T. Schwager, *Computational Granular Dynamics and Algorithms* (Springer, Berlin, 2005).
- [13] Sangrak Kim, Molecular Dynamics, *Daewoo Academic Series 561* (Acanet Press, Seoul, 2003).

3) 전산물리는 분자동역학, 몬테칼로 등의 시뮬 방법뿐만 아니라 컴퓨터 대수, 수치 해석, cellular automata 등의 다양한 computing 방법 모두를 포함해야 한다.

초에 대해서 언급한다. 분자동역학의 알고리즘에 대해서는 정영균 박사의 글을, 분자동역학 thermostat나 barostat에 대해서는 전찬일 연구원의 글을 참조하기 바란다.

분자동역학에서 가장 시간이 많이 걸리는 부분은 원자간의 힘을 계산하는 부분이 된다. 예컨대, 짝 퍼텐셜인 경우, 두 분자간의 거리를 일일이 구해야 하므로, 원리적으로 $\sim N^2$ 의 계산 양이 요구되어 80–90% 정도가 힘 계산 과정에서 일어난다.

하나의 원자에서 전자와 핵의 운동은 그 질량 차이가 워낙 커 Born-Oppenheimer 어림이 성립한다. 전자의 운동은 워낙 빠르기 때문에 그 효과를 평균적으로 생각할 수 있다. 그 결과로 만들어진 유효 퍼텐셜을 따라 원자핵이 운동한다고 어렵히는 것이다. 전자에 의한 양자 효과는 유효 퍼텐셜에 이미 포함되어 있는 것이다. 예컨대, 레나드-존스 퍼텐셜 $\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ 은 아르곤과 같은 불활성 기체를 잘 설명한다. r^{-6} 에 비례하는 인력부는 중성원자의 분극 요동의 결과로 나타나는 London 힘이다. r^{-12} 에 비례하는 척력부는 전자의 파울리 배타원리의 결과로 나타난다. 실제로는 지수 형태가 실제에 더 가깝지만, 계산상의 편의로 r^{-12} 를 선택하고 있다.

주기경계조건을 도입하면, 물질의 bulk 성질을 조사할 수 있게 된다. 결정 상태가 FCC 구조가 되는 단순 액체인 경우 보통 108개의 입자로 시뮬해도 충분히 좋은 결과를 얻을 수 있다. 경우에 따라서는 단 두 개의 입자만으로도 열역학적인 성질을 조사할 수도 있다.^[14] 따라서 처음에 작은 계에 대해 충분히 조사해 본 후 큰 계로 옮겨가는 전략이 좋다. 물론 본질적으로 관심성질의 공간 상관 길이가 크면, 더 많은 원자를 시뮬 박스에 반드시 집어넣어야 한다.

이제 여기서 분자동역학과 통계역학의 관련성에 대해 살펴본다. 미시적 위상공간 정보와 거시적 열역학 정보를 연결해주는 것이 바로 통계역학이다. 분자동역학은 미시적 상호작용의 결과인 거시적 성질 탐구에 충실한 방법이다. 거시적 계의 성질은 위상 공간에서의 시간 평균으로 얻을 수 있다. 어떤 계가 온도 T 인 열원과 평형 상태에 있을 때, 그 계의 분배함수는 $Z \equiv \sum_s e^{-\beta E(s)}$ 로 주어진다. 여기서 s 는 그 계의 미시 상태 중의 하나이며, $E(s)$ 는 미시 상태 s 가 가지는 에너지 값이다. 이 분배함수를 계산한다는 것은 쉬운 일이 아니다. 미시 상태 s 가 무한히 많이 있을 수도 있고, 그 미시 상태들에 대한 적절한 형태의 공식을 얻을 수 없기 때문이다. 이와 같은 평형 통계 역학에서도 해석적으로 우리가 엄밀하게 풀 수 있는 모형은 앞에서 본 이상기체, 조화 운동자를 포함한 몇 개밖에 되지 않는다. 그러나 어찌되었든, 분배함수 Z 만 얻어내게 되면, 공식 $F = -kT \log Z$ 에 의해 자유 에너지를 얻

Fig. 1. Velocity Verlet algorithm for harmonic oscillator with initial conditions $q(0)=1$, $p(0)=0$. The outer circle is the exact trajectory, and the inner ellipse is a contour of constant shadow Hamiltonian for a time step $\tau=0.8/\omega$. The symbols and number represent the trajectory of the algorithm.

게 되고 그로부터 다른 모든 열역학적 양들이 계산될 수 있는 것이다. 따라서 통계역학에서의 관건은 어떻게 분배함수를 계산할 것인가이다.

일반적으로 통계역학에서 계의 미시적 상태를 완전히 알 수 없어 거시 상태에 대응하는 미시 상태들을 확률분포로 생각한다. Liouville 방정식은 통계 역학에서 미시적 상태들의 확률분포가 어떻게 시간에 따라 움직이는지를 보여준다. $6N$ 차원의 위상공간에서 위상점 $\Gamma \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 는 N 개의 입자로 된 3차원 계의 하나의 미시 상태에 대응한다. 여기서 $\mathbf{q} \equiv \mathbf{r}^{3N}, \mathbf{p} \equiv \mathbf{p}^{3N}$ 이다. 위상공간에서 이 위상점의 분포가 $\rho(\Gamma, t)$ 로 적어질 수 있다면, Liouville 방정식은 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -iL\rho = -\{\rho, H\}$

이다. 여기서 $iL \equiv \sum_i \dot{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial r_i} + \dot{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial p_i}$ 는 Liouville operator

이고, $\{\rho, H\} \equiv \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial r_i}$ 는 Poisson bracket

이다. 이 방정식에 대한 형식적인 해는 $\rho(t) = e^{iLt}\rho(0)$ 로 적을 수 있다. 이 해는 어떠한 ensemble에도 적용할 수 있다.

만약 어떤 계의 Hamiltonian을 두 개의 항으로 나누어 적을 수 있다면, 즉, $H = H_1 + H_2$ 이라면, $iL = iL_1 + iL_2$ 로 나누어 적을 수 있다. 여기서는 velocity Verlet algorithm을 유도하기 위해 Hamiltonian을 운동에너지와 퍼텐셜 에너지

REFERENCES

- [14] W. Hoover, Molecular Dynamics, *Lecture Notes in Physics*, edited by H. Araki *et al.* (Springer, Berlin, 1986), Vol. 258.

의 두 부분으로 나누어 적으면, $H_1 = T(p)$, $H_2 = V(q)$ 이고, 따라서 $iL = iL_p + iL_q$ 이고, $iL_p \equiv \sum_i \dot{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} = \sum_i f_i \cdot \frac{\partial}{\partial p_i}$, $iL_q \equiv \sum_i \dot{q}_i \cdot \frac{\partial}{\partial q_i} = \sum_i m^{-1} p_i \cdot \frac{\partial}{\partial q_i}$ 이 된다. 이제 Barker-Campbell-Hausdorff 공식에 의해, propagator $e^{iL\tau} = e^{(iL_p + iL_q)\tau} \approx e^{iL_q\tau/2} e^{iL_q\tau} e^{iL_q\tau/2}$ 로 적을 수 있다. Propagator $e^{iL_p\tau}$ 와 $e^{iL_q\tau}$ 의 효과를 알기 위해 위상점 $\Gamma = (q, p)$ 에 이들을 적용하면,

$$e^{iL_p\tau} \begin{bmatrix} q \\ p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q \\ p - \tau \nabla_q V \end{bmatrix}, \quad e^{iL_q\tau} \begin{bmatrix} q \\ p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q + \tau \frac{p}{m} \\ p \end{bmatrix}$$

로 계산된다. 따라서 임의의 역학 함수 $A(q, p)$ 에 대해서는 propagator $e^{iL_q\tau}$ 의 효과는 $e^{iL_q\tau} A(q, p) = A(q + m^{-1}p\tau, p)$ 로 단지 운동량은 그대로 두고, 좌표를 운동량에 비례해 시간 τ 만큼 이동하는 것이다. 반면에 propagator $e^{iL_p\tau}$ 의 효과는 $e^{iL_p\tau} A(q, p) = A(q, p + f\tau)$ 로 단지 위치는 그대로 두고, 운동량을 힘의 크기 f 에 비례해 τ 시간만큼 이동하는 것이다.

보통 평형 상태의 물성을 조사하기 위한 평형 분자동역학에서는

1. 초기화
2. 평형화
3. 위상궤적 생성

의 과정을 차례로 거치게 된다. 분자동역학에서 초기 조건의 선택은 다소 임의적이다. 계산 결과가 초기조건에는 무관해야 한다. 따라서 평형화를 해주어 초기 조건의 효과를 없애야 한다. 경우에 따라서는 계의 이완시간이 긴 경우 상당히 긴 평형화 시간이 필요하기도 한다. 평형화가 제대로 되었는지를 확인하는 방법으로는 속도 분포가 맥스웰-볼츠만 분포와 일치하는지를 조사하거나, H 함수를 계산하는 것이다. 평형 분자동역학에서는 이렇게 된 평형 상태에 대한 위상 궤적을 생성해 원하는 측정값을 시간 평균으로 얻게 된다. 미시적으로 뉴턴 운동 방정식이 가지고 있는 시간 가역성이 본질적으로 컴퓨터의 roundoff 오차 때문에 자연스럽게 거시계가 보이는 시간 비가역성이 나타나게 된다.

강체구를 다루는 경우는 계의 에너지를 정확하게 보존할 수 있다. 이에 반해 연속 퍼텐셜 모형 시뮬링 경우, 연속 미분방정식을 봉연속 유한 차이 방정식으로 바꾸기 때문에, 에너지가 원래와는 다르게 된다. 최근의 연구^[15]에 의하면, 위상 궤적이 symplectic algorithm을 따르면, 다행하게도 원래의 하밀토니언과 가까운 shadow (또는 pseudo, modified) 하밀토니언 위를 움직이게 된다. 조화 진동자와 같은 간단한 퍼텐셜인 경우 이를 보이려고 한다. 단위질량의 조화 진동자의 퍼

텐셜은 $V(q) = \frac{1}{2}\omega^2 q^2$ 이다. 따라서 원 하밀토니언은 $H(p, q) = p^2/2 + \omega^2 q^2/2$ 이다. 이에 대한 velocity-Verlet algorithm은

$$\begin{cases} q_{n+1} = \left(1 - \frac{1}{2}(\omega\tau)^2\right)q_n + \frac{\tau}{m}p_n \\ p_{n+1} = -m\omega^2\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)^2\right)q_n + \left(1 - \frac{1}{2}(\omega\tau)^2\right)p_n \end{cases}$$

로 적을 수 있고, 이에 대한 shadow 하밀토니언은

$$\tilde{H}(p, q, \tau) = \frac{p^2/2}{1 - (\omega\tau/2)^2} + \omega^2 q^2/2$$

로 적을 수 있다. Velocity-Verlet algorithm을 따르는 위상 궤적은 $\tilde{H}(p, q, \tau) = \text{일정한 평면 위에서 띄엄띄엄 움직이고 있다. 그 결과가 그림 1에 있다.}$

나가면서

분자동역학을 실행하면, 항상 어떤 계산값을 얻게 되나, 이 값에 물리적 의미를 부여하는 것은 순전히 연구자의 몫이다. 인간은 실수를 하기 마련이다. 단순 실수로 자기 함정에 빠지는 오류를 범할 수 있다. 경우에 따라서는 엉뚱하게도 몇몇 잘못된 실수로 운 좋게도 올바른 결과를 얻을 때도 있다. 사실 발표된 많은 연구 결과가 프로그램이 잘못되었거나 해석상의 오류로 잘못된 경우로 판명나기도 한다. 이에 대한 대응으로 시뮬 결과의 표준화와 검증의 중요성이 부각되고 있다. 이에 따라 시뮬에서 나온 계산값의 오차를 항상 표기해야 하며, 이상한 결과가 나오더라도 그것을 버리지 않고, 있는 그대로 공개하여야 한다. 경우에 따라서는 그 속에서 우리가 모르는 새로운 물리가 나올 수 있기 때문이다.

분자동역학은 물리, 화학, 생물학, 지구과학을 비롯한 자연 과학 분야뿐만 아니라 기계, 전자, 재료, 화공, 생명, 환경 등의 공학 분야와 의학, 약학 등의 분야에서도 활발하게 응용되고 있다. 현재 컴퓨팅 성능으로 한 번이 100 나노미터와 시간이 1밀리 초 동안의 물성을 조사할 수 있는 수준이 된다. 반도체 성능 향상에 관한 무어의 법칙처럼 컴퓨터 하드웨어의 성능은 평균적으로 18개월에 2배씩 늘어나고 있다. 이와 같은 추세라면, 적어도 100년이 지나면, 1 mm 정도 되는 거시적 크기의 물질에서 몇 초 동안 일어나는 현상을 시뮬할 수 있을 것이라고 추정할 수 있다. 이와 같이 컴퓨터 성능은

REFERENCES

- [15] E. Hairer, C. Lubich and G. Wanner, Acta Numerica **12**, 399 (2003).

6년에 10배씩 빨라지고 있어 라플라스의 꿈이 언젠가는 실현될 것이다. 그렇다고 해서 우리가 세계를 완전히 이해할 수 있는 것은 아닐 것이다. 컴퓨터상에서 구현된 세계는 앞에서 본 바와 같이 현실 세계에 대한 그림자로 본질적인 간극이 존재하기 때문이다.

United atom을 사용하는 coarse graining 방법은 계산 시간 절약으로 다룰 수 있는 계를 크게 할 수 있으나 경우에 따라서는 심각한 문제가 발생할 수 있다. 처음부터 coarse-graining을 하는 경우와 all atom으로 계산한 후에 coarse-graining을 하는 경우에 그 정보에 있어서 큰 차이가 있기 때문이다.

최근 나노계의 연구와 관련해서 요동 정리^[16]와 관련된 미시적 요동의 중요성이 부각되고 있다. 요동 이론은 호주의 Evans 등^[17]의 비평형 분자동역학의 연구에서 비롯된 것이다. Jarzynski 항등식이나 Crooks 항등식 등과 같은 요동 정리를 이용하면, 나노계에 대한 분자 동역학의 결과를 해석하는데 도움을 받을 수 있을 것이다.

지금도 분자동역학의 새로운 방법론이 계속 쏟아져 나오고 있다. 희귀사건(rare event)을 시뮬하기 위한 Targeted Molecular Dynamics나 Steering Molecular Dynamics가 있으며, coarse graining의 일환으로 몬테칼로와 분자동역학을 결합하거나, 거시-중시-미시-전자 수준까지를 일관성 있게 연결해 보는 Multi scaling 방법 등이 제안되고 있다. 또 하드웨어적으로는 GPU 이용이 가속화될 것이다. 이 모든 것이 공개 소프트

웨어 패키지에 포함되고 있다. 공개 소프트웨어 패키지인 경우 소프트웨어 공학의 원리를 반영하여 객체 개념을 도입하여 흔히 C++로 작성하고 있는 추세이다. 보통 사람이 별문제 없이 다룰 수 있는 능력은 옛날이나 지금이나 별반 크게 차이가 없다. 1980년대 초에 100–1000줄 된 Fortran 코드를 작성해야 했으나, 지금은 S/W package로 구성되어 예컨대 LAMMPS 자체는 30만 줄로 되어 있지만, 실제로는 비슷한 크기의 script를 작성하고 있다.

분자동역학은 10^{-14} 초 간격으로 불연속으로 레이저 빛을 쏘아 분자 크기의 공간 해상도를 가지는 영상을 보는 것과 같다. 실제로 이 실험 기술이 언젠가 가능해지겠지만, 그것이 가능해질 때까지 현재 시공간 해상도가 더 낮은 실제 관측 영상을 분자동역학으로 보완하게 되면, 실제 분자 운동을 볼 수 있는 새로운 관측 장비도 만들어낼 수 있을 것이다. 마지막으로 난류(turbulence)에 관한 연구는 시공간적으로 거시적 수준의 운동과 미시적 수준의 운동이 연결되어 있어 이 문제를 해결하는 것은 향후의 분자동역학의 중요한 과제일 뿐만 아니라 과학 전체에서도 중차대한 도전이 될 것이다.

REFERENCES

- [16] C. Jarzynski, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **2**, 329 (2011).
- [17] D. Evans and G. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic, London, 1972).