분자동역학 전산모사에서 사용되는 온도/압력 조절 장치의 종류와 장단점

DOI: 10.3938/PhiT.21.038

전찬일·김주인·정하웅

Which Thermostat/Barostat Algorithm Should We Choose for Our Molecular Dynamics Simulation?

Chanil JEON, Juin KIM and Hawoong JEONG

The prototype of a molecular dynamics simulation is a pure solution to the classical Newtonian equation of motion depicting a microcanonical ensemble. To compare the simulation results with the experimental data obtained at constant temperature or pressure, we need to attach some numerical apparatus regulating temperature or pressure to our original molecular dynamics simulation so that we have a canonical ensemble or an isobaric ensemble. There are several such algorithms in this regard, the so-called thermostat or barostat, respectively. This article introduces these algorithms, discusses their characteristics and identifies their appropriate uses.

들어가는 글

분자동역학 전산모사(molecular dynamics simulation, MD

저자약력

전찬일 연구원은 KAIST 물리학과 석박사 과정으로서 2006년부터 KAIST 복 잡계 및 통계물리 연구실에서 분자동역학 전산모사를 통한 고분자 및 생물 물리 연구에 참여하고 있다. (jeon1226@gmail.com)

김주인 연구원은 KAIST 물리학과 석박사 과정으로서 2008년부터 KAIST 복 잡계 및 통계물리 연구실에서 분자동역학 전산모사를 통한 고분자 및 생물 물리 연구에 참여하고 있다. (juinkim@kaist.ac.kr)

정하웅 교수는 1998년 서울대학교에서 이학박사(물리학) 학위를 받았으며, University of Notre Dame에서 박사후 연구원 및 연구 교수(1998-2001)를 거쳐 2001년부터 현재까지 KAIST 물리학과에 재직 중이다. (hjeong@kaist.edu)

시뮬레이션)는 고전역학적으로 뉴턴의 운동 방정식을 풀어냄 을 통해, 입자들의 위치와 속도가 시간에 따라 변해가는 것 을 수치적으로 기술해서 관심있는 물리계를 흉내내는 과정 이라고 할 수 있다. 즉, 양자역학, 상대론이 말하는 고전역 학의 한계를 벗어나지 않는 범위 내에서 수치적, 통계적 방 법으로 관심있는 계를 설명하려는 것이다. 관심있는 물리계 에 초기 위치와 속도를 할당하고 시간적인 변화를 직접 보 아 그 계를 이해하려고 하는 시도라고 생각하면 된다. 언뜻 모든 입자의 초기 위치와 속도가 주어지면 미래가 결정된다 는 라플라스의 세계관을 생각나게 한다. 조금 더 나아가서, 최근의 CPU의 성능 개선과 병렬 처리, GPU를 통한 계산 방법의 출현 등에 의해 비약적으로 향상된 컴퓨팅 능력을 이용하면 그동안 이해하기 힘들었던 생명현상 등에서 일어 나는 복잡한 동역학까지 원자 수준에서 정말로 이해할 수 있으리라는 기대도 갖게 한다. 하지만, 현실은 그렇지가 못 해서 그러한 복잡계에 존재하는 모든 원자를 계산에 넣고 돌릴 수 있는 상황이 아직까지는 아니다. 한정된 계산 자원에 대해서, 분자동역학 계산에 참여하는 입자의 개수와 전산 모사를 통해 추적할 수 있는 시간은 상호 경쟁 관계에 있기 때문에, 관심있는 물리계의 충분한 시간 추적을 위해서는 coarse-graining의 방법을 사용하여 입자수를 줄이고 관심 있는 입자들을 제외한 주변의 용매 입자를 대신할 장치를 마련해야 하는 것이다.

온도조절장치(thermostat)는 다리미에 사용되는 바이메탈 이나 온도 설정을 해 놓은 에어컨 등과 같이, 주어진 계의 온 도를 원하는 값으로 일정하게 유지하기 위해 온도를 감지하 고 조절하는 장치를 말한다. 많은 경우, 실험은 일정 온도나 일정 압력에서 이루어지는데, 이는 실험을 통해 관찰하고자 하는 물리계가 자연적으로 또는 인위적으로 온도조절장치나 압력조절장치를 통해 충분히 큰 열저장체(heat bath)나 압력 저장체(pressure bath)에 연결되어 있기 때문이다. 분자동역 학 전산모사의 결과가 의미를 갖기 위해서는 실험의 결과와 비교할 수 있어야 하고, 이 때문에 분자동역학의 물리계가 열

Fig. 1. Concept of the canonical and isobaric systems in molecular dynamics simulations. The thermostat and barostat algorithms correspond to controlling δQ and δV for each.

저장체나 압력저장체에 연결될 수 있는 통로 또는 방법을 마련해야 한다. 물론, 한정된 계산자원에서 열저장체나 압력저장체에 해당하는 엄청난 수의 입자들을 추가할 수 없음을 자명하다. 분자동역학 전산모사에서 관심있는 물리계가 커다란 열저장체에 연결된 것처럼 온도를 일정하게 유지하도록 고안된 알고리즘을 온도 조절 알고리즘이라고 하고, 분자동역학에서 온도조절장치(thermostat)라고 하면 이 온도 조절 알고리즘을 일컬어 말한다. 비슷한 방식으로 압력조절장치(barostat)도 정의할 수 있다[그림 1].

이 글에서는 분자동역학에서의 온도조절장치의 종류와 그에 따른 간단한 작동 원리, 장단점 등을 설명하고, 비슷하게 압력조절장치에 대해서도 간단히 설명하도록 하겠다.

분자동역학 전산모사와 열역학적 앙상블

분자동역학 전산모사에서 많이 다루는 물리계는 열 저장체, 압력 저장체의 유무에 따라 주로 4가지 정도를 꼽을 수 있다. 즉, 물리계의 입자수 N , 부피 V , 압력 P , 에너지 E , 엔탈피 H (enthalpy) 등이 시간에 따라 변하는지 여부에 따라, Micro-canonical ensemble(미시 정준 앙상블, NVE 일정), Canonical ensemble(정준 앙상블, NVT 일정), Isoenthalpic-isobaric ensemble(일정엔탈피-정압 앙상블, NPH 일정), Isothermal-isobaric ensemble(정온-정압 앙상블, NPT 일정)로 분류할 수 있다. NVE 앙상블은 고립된 계를 기술하는 것으로, 분자동역학 전산모사에서 온도 조절 장치나 압력 조절 장치없이 순수하게 뉴턴 방정식만을 고려하는 표준적인 분자동역학에 해당한다. NVT, NPH, NPT 앙상블이 통상 실험시의 조건에 대응되는데(대개의 실험실 내 화학반응은 NPH, 생물 세포 내의 반응은 NVT라고 볼 수 있다.), 온도/압력 조절장치를 분자동역학 전산모사에 포함시켜 주어야 하는 경우에 해당된다[그림 1].

Fig. 2. Thermostat and barostat algorithms related to the statistical ensembles.

1. NVE 앙상블과 표준적인 분자동역학 전산모사

가장 기본적이고 표준적인 분자동역학 전산모사에서는, 계에 속하는 입자들에 초기 위치와 초기 속도를 할당하고 입자들 사이의 상호작용, 즉 입자들의 거리에 의존하는 힘을 고려하여 뉴턴 방정식을 풀어, 시간에 따라 입자들의 위치와 속도를 구해낸다. 초기 위치와 속도에 의해 주어진 계의 총 에너지는 일정하게 유지되고, 이는 정확히 NVE 앙상블을 기술하는 셈이 된다. 하지만, 이렇게 구현한 물리계에서 나오는 통계역학적인 값들은, 다른 통계적 앙상블에 해당하는 대부분의 실험결과와 비교하기 힘들다는 단점이 있다.

2. NVT 앙상블과 온도조절장치

앞에서 말한 것과 같이, 많은 경우 우리는 열저장체에 의해 온도가 일정하게 유지되는 계, 즉 NVT 계에 관심을 갖는다. 이때, 분자동역학 전산 모사의 프로토타입, 즉 NVE 계에서는, 모든 입자의 평균 운동에너지가 주어진 온도에 해당하도록 입자의 속도를 할당하더라도, 여러 가지 오차로 인해, 이후에 같은 방법으로 평균 운동에너지로부터 계산한 온도가 처음에 할당한 온도와 같으리라는 보장이 없다. 때문에 사람들은 계의 온도를 일정하게 유지하기 위해 여러 가지 알고리즘을 고안해 냈고, 여기에서는 간단히 그 목적을 달성할 수 있는 속도 축척법(velocity rescaling)과 Berendsen 방법, 좀더 엄밀하게 정준앙상블을 샘플링할 수 있는 Andersen 방법과 Nosé-Hoover 방법, 드러나지 않는 용매(implicit solvent)의 효과를 고려한 Langevin 동역학과 DPD 동역학을 소개한다[그림 2].

(1) 속도 축척법(velocity rescaling)

계에 일정한 온도를 할당할 수 있는 가장 생각하기 쉬운

방법이 속도 축척법(velocity rescaling)이다.^[1] 즉, 계산이 반복될 때마다 계의 모든 입자의 속도에 일정한 값을 곱하여 평균 운동에너지를 조정해서 주어진 온도를 맞추는 방법이다. 이런 방법에서는 일정 시간 주기마다 온도와 속도 축척만을 계산하면 되기 때문에 구현이 간단하고 계산 부하가 적다는 장점이 있다. 시뮬레이션 환경마다 다르지만 대개 수백 타임스텝 간격으로 온도 계산과 속도 축척이 이루어지는데, 이를 한 번 수행하는데 필요한 계산량이 속도, 거리 적분의 한 번 수행 계산량보다도 적다. 하지만 속도 축척법은 날아다니는 얼음 조각 효과(flying ice cube effect)라 불리는 심각한 계산 오류를 발생시킬 수 있다.^[2] 즉, 속도 축척을 반복할 경우, 높은 진동수의 고유 진동 모드의 에너지가 서서히 낮은 진동수의 고유 진동 모드로 이동하는 것을 피할 수 없게 되는데, 가장 낮은 진동수의 고유 진동 모드는 직선/회전운동으로, 시뮬레이션 수행 시간이 지날수록 계의 선/각운동량이 점점 커지는 현상이 일어난다. 이 효과는 특히 명시적인 용매 입자를 넣지 않거나 입자의 개수가 많지 않은 시뮬레이션에서 자주 볼 수 있다. 만일, 자신의 시뮬레이션에서 뻗뻗하게 굳은 채, 빙글빙글 돌면서 날아가는 분자를 보았다면?! 반드시 총운동량, 총각운동량의 값이 변화하지 않도록 주기적으로 보정해 주어야 한다! 이러한 보정을 거치더라도 해당 시뮬레이션은 에너지 등분배원칙(principle of equipartition energy)을 위배하며, 정확한 정준 앙상블을 만들지 못한다. 따라서 이 방법은 용매가 명시적으로 존재하는 입자가 많은 계에서만 사용하고 민감한 물리량을 측정하는 경우 반드시 다른 방법과 병행하여 확인해야 한다.

(2) Berendsen 온도조절장치

Berendsen 온도조절장치는 속도 축척법의 진일보한 형태이다. 정준앙상블에서 열저장체의 온도는 변화가 없더라도, 관심계의 온도는 열저장체 온도를 기준으로 약간의 오르내림을 가질 수 있어야 하는데, 계의 온도 변화율이 목표하는 온도와 계의 온도의 차이에 비례하고, 여기에 완화시간(relaxation time)을 주어 간단히 그 요동을 만들어 내고자 하는 방법이다.^[3] 보통의 경우 Berendsen 온도조절장치를 적용하면 충분한 정확도를 가지고 짧은 시간에 정준 앙상블에 준하는 상태 분포를 만들어 낸다. 하지만 엄밀히는 Berendsen 방법으로 부터 만들어진 앙상블은 거의 대부분 정준 앙상블도, 그렇다고 미시 정준 앙상블도 아니므로 적용시 주의가 필요하다. 또한, 여전히 앞서 말한 속도축척법의 한 변형이라는 태생적 한계 때문에, 날아다니는 얼음 조각 효과는 여전히 주의해야 하는 오류가 된다.

(3) Andersen 온도조절장치

Andersen 방법은 계의 입자와 가상의 열저장체와의 마구 잡이식의 충돌을 고려한 온도조절장치이다.^[4] 즉, 입자는 일정 확률로 가상의 열저장체와 충돌하게 되고, 충돌된 입자는 가우시안 분포의 운동량 벡터를 가지고 되튀겨져 나오게 된다. 다시 말하면, Poisson 분포를 가지는 시간 간격마다 각 입자들은 지정된 온도에 해당하는 Maxwell-Boltzmann 분포를 가지도록 속도가 재조정되고, 이렇게 만들어진 계는 정준 앙상블의 통계분포를 잘 따르게 된다. 입자와 가상의 열저장체와의 충돌 확률은 계와 열저장체가 얼마나 강하게 상호작용하는지를 조절하는 변수에 따라 결정된다. 계와 열저장체가 약한 상호작용을 하도록 하면, 입자는 열저장체에 가끔 충돌하게 되고 지정된 온도에 도달할 때까지 많은 시간이 걸리게 된다. 반대로, 계와 열저장체가 강하게 상호작용하고 있다면, 입자는 열저장체에 더 자주 충돌하게 되고 지정된 온도에 빠르게 도달하게 되지만, 운동량의 불연속적인 변화가 심하기 때문에 계의 동역학을 제대로 기술할 수 없게 된다. Andersen 온도조절장치는 운동량을 임의의 방향과 크기로 바꾸어주기 때문에 운동량 전파가 되지 않으며, 운동량이 시간에 따라 연속적인 양을 갖지 않기 때문에 확산계수 등의 물리량 측정에 오류가 생긴다는 단점이 있다.

(4) Nosé-Hoover 온도조절장치

초기에 만들어진 속도 축척법이나 Berendsen 방법에서는, 해밀토니안이 볼츠만 분포를 따르는 정준 앙상블을 적절히 따르지 않는데, 이 때문에 열역학적 특성들의 계산이 잘못될 가능성들이 생긴다. 그래서 Nosé는 이러한 점을 보완하고자 “확장된 계”의 개념과 라그랑지안 접근법을 사용하여 운동방정식을 수정해서 계의 온도를 일정하게 유지하는 방법을 고안했고, Nosé와 Hoover가 각각 거의 동시에 이를 개선하여 분자동역학 전산모사에 적용하기 쉽도록 좀 더 간단한 운동방정식을 제안했기 때문에, 이 알고리즘을 Nosé-Hoover 온도조절장치라고 부른다.^[5,6]

Nosé는 계에 가상의 열저장체의 가상 위치와 운동량에 해

REFERENCES

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (1987).
- [2] C. Stephen, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **19**, 726 (1998).
- [3] H. Berendsen, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [4] H. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [5] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [6] W. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [7] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (1996).

당하는 추가 자유도를 도입하고, 이 자유도와 관련된 유효 질량의 개념을 사용하였다.^[1,7] 이로부터 확장된 계의 해밀토니안을 구성하면, 가상의 열저장체를 사용하여 확장한 계의 미시 정준 앙상블의 분배 함수가 원래 관심을 두었던 계의 정준 앙상블의 분배 함수임을 증명할 수 있다. 따라서 확장된 계의 해밀토니안으로부터 운동방정식을 풀면 관심계에 있는 입자의 위치와 운동량의 정준 분포를 얻을 수 있다. 이렇게 구성된 온도조절장치는 엄밀한 방식으로, 확률적인 변수(stochastic variable)를 도입하지 않고도 정준 앙상블의 열역학을 기술할 수 있게 된다.

Nosé-Hoover의 방법으로 실제 시뮬레이션에 적용하기 쉽도록 구성된 운동방정식에는 위의 가상 열저장체의 운동량 개념 대신, 마찰계수가 도입되어, 각 입자들은 속도에 비례하는 마찰력을 받게 되어 있고, 이 마찰계수는 계의 운동에너지가 원하는 온도보다 크면 증가하고, 작으면 감소하는 되먹임의 형식을 갖고 있다. 이때, 가상 열저장체의 유효질량의 값은 시뮬레이션 수행시 마찰계수의 변화율을 결정하는 중요한 변수가 된다.

Nosé-Hoover 방정식은 엄밀하고, 실제 전산모사에 두루 많이 사용되는 방식이지만, 물리계에 따라서는 계의 온도가 진동현상을 나타내는 등 문제점을 보이기도 한다. 이 때문에 Nosé-Hoover chain의 경우에서와 같이 여러 개의 열저장체를 도입하여 계의 온도를 맞추는 방법 등이 추가로 제안되었다. 또, Martyna, Tuckerman, Klein 등은 다른 여러 가지 앙상블에 대해서도 라그랑지안을 통해 유사한 방법으로 쉽게 사용할 수 있는 운동방정식을 고안하였다.^[8]

(5) Langevin 동역학

Langevin 온도조절장치는 Langevin 운동 방정식에 기초하는 확률적 동역학(stochastic dynamics)을 통해 원하는 온도를 맞추어가는 방법을 사용한다.^[9] 입자의 운동방향 반대 방향으로 입자의 속도에 비례하는 마찰력을 주고, 이를 보충하는 노이즈 힘(stochastic force)을 삽입하여 주어진 온도를 맞추어가는 것이 Langevin 운동방정식의 내용이다. 이렇게 구현한 계는 원하는 온도에 해당하는 정준 앙상블을 따르게 된다. Langevin 온도조절장치를 적용함에 있어서, 마찰력을 너무 작게 주면 온도를 제어하기가 힘들어져서, 원하는 온도에 계가 다다를 때까지 아주 오랜 시간을 기다려야 한다. 반대로 마찰력을 너무 크게 주면 원하는 동역학이 노이즈 항에 의해 간섭을 받게 된다. 따라서 보통 여기서 사용하는 마찰력의 마찰계수는 원하는 동역학을 볼 수 있도록 가능한 가장 작은 값을 사용하게 된다. 참고로, 확률적 동역학에서 마찰력이 매우 크거나, 관성항을 무시한 극한은 Brownian 동역학에 해

당된다.

단백질이나 DNA, 또는 그의 coarse-grain 형태의 입자들은 보통 물과 같은 용매 입자들과 상호작용하고 있는데, 이와 같은 환경에서 Langevin 동역학은 용매 입자를 직접 넣지 않고 용매로부터의 마찰에 의한 효과를 주로 기술하기 위한 접근 방법이기 때문에, Langevin 온도조절장치로 구현한 계는 유체역학적 상호작용(hydrodynamic interaction)이 중요한 경우에는 적용할 수 없다. 다시 말해, Langevin 온도조절장치는 Andersen 방법처럼 임의의 방향으로 운동량을 바꾸어주기 때문에 운동량이 보존되지 않고, 거리에 따른 속도 상관관계(velocity correlation)는 마찰계수에 따라 일정 거리 이상에서 급격히 사라져서, 원거리 상호작용이 있는 유체역학적 상호작용을 기술할 수 없게 된다.^[10,11] 따라서, 시뮬레이션 목적에 따라 Langevin 온도조절장치의 적용을 신중하게 결정해야 한다. 경우에 따라, 일정 방향의 운동량 보존이 필요한 시뮬레이션이라면 운동량 보존이 되는 다른 온도조절장치를 쓰거나, 운동량 보존이 필요한 방향으로 Langevin 운동 방정식을 적용하지 않는 방법을 사용하기도 한다.

여기서 Langevin 동역학은 온도조절장치로서 언급되었지만, 온도조절장치로 기능한다는 의미보다는 지정된 온도를 가지는 유체역학적 상호작용을 무시한 implicit solvent의 간편한 구현이라는 의미가 크다.

(6) DPD

DPD(dissipative particle dynamics)는 유체의 레올로지(rheology, 유동)를 구현하기 위해 만들어진 시뮬레이션 기법이다.^[10] DPD에서 이웃한 두 입자 사이에 작용하는 힘은 보존력, 두 입자의 상대속도에 관계되어 있는 마찰력, 그리고 마찰력을 보충해주는 노이즈 항이다. 보존력 항은 보통의 시뮬레이션에서 두 입자 사이에 작용하는 힘을 말하며, 두 입자의 화학적 특성을 나타내는 항으로 시뮬레이션의 coarse-grain된 정도에 따라 적용되는 포텐셜이 다르다. 마찰력과 노이즈 항은 Langevin 동역학의 그것과 유사한데, 힘이 두 입자 간에 짝으로 작용한다는 점이 다르다. 이 두 항이 온도조절장치로 작용한다. 다른 온도조절장치처럼 외부에서 가해지는 힘이 없고 보존력, 마찰력, 노이즈 모두 입자끼리 상호작용하는 방법으로 계산되기 때문에 계의 총 힘은 0이 되며, 운동량이 보존된다. 실제 구현에서는 작용-반작용 법칙의 짝힘

REFERENCES

- [8] G. Martyna, *et al.*, Mol. Phys. **87**, 1117 (1996).
- [9] G. Grest and K. Kremer, Phys. Rev. A **33**, 3628 (1986).
- [10] T. Soddemann, *et al.*, Phys. Rev. E **68**, 046702 (2003).
- [11] C. Pastorino, *et al.*, Phys. Rev. E **76**, 026706 (2007).

계산으로 구현되며, 모든 힘은 입자쌍에 대해 상대적으로 한 번씩 계산되기 때문에 노이즈 계산을 위한 랜덤 숫자 계산은 힘이 작용하는 한 입자쌍에 대해 한 번만 계산된다.

운동량이 보존된다는 특성 때문에, DPD를 이용한 시물레이션은 계의 유체역학적인 거동을 왜곡시키지 않는다. 하지만 마찰력과 노이즈 항이 짝힘 계산에 들어오기 때문에 계산 부하가 큰 편이다. 계산 부하를 줄이기 위해 마찰력과 노이즈항의 계산을 특정 입자쌍으로 제한하기도 한다. DPD 역시 Langevin 온도조절장치와 마찬가지로 범용 온도조절장치라기 보다는 특정한 목적을 가진 정준 앙상블의 유체 시물레이션 기법으로 주로 이용된다.

3. NPH 앙상블과 압력조절장치

실험의 상당수는 부피가 일정하게 유지되는 환경보다는 압력이 일정하게 유지되는 환경에서 이루어지며, 이때 물리계의 부피 변화나 부피와 관련된 물리량에 관심을 가질 수 있다. 이 경우, 부피를 변수로 보고 조정함으로써 압력을 일정하게 유지하는 MD 시물레이션을 수행하게 되는데, 이때 사용되는 압력조절 알고리즘 또는 압력조절장치는 온도조절장치에서 사용한 방법에 대응되는 것들이 많다. 여기서는 Berendsen 방법, Andersen 방법, Parrinello-Rahman 방법을 소개하도록 한다[그림 2].

(1) Berendsen 압력조절장치

Berendsen 압력조절장치는 원하는 물리량을 일정하게 유지하도록 변수를 축척시키되 시간에 따라 천천히 바뀌도록 한 Berendsen 온도조절장치와 비슷한 메커니즘으로 작동한다.^[3] 온도조절장치에서는 원하는 온도를 얻기 위해 각 입자의 속도를 축척시켰지만, 압력조절장치에서는 원하는 압력을 얻기 위해 시물레이션 박스 길이를 축척시켜 부피를 바꾸는 방법을 사용한다. 이 경우, 박스 모양에 변화는 없다. Berendsen 온도조절장치와 마찬가지로 적절한 완화시간 항을 주어 시스템이 원하는 압력으로 변하는 속도를 결정한다. 시물레이션 목적에 따라 축척을 등방적으로(x, y, z) 또는 비등방적으로 바꾸기도 용이하다.

Berendsen 온도조절장치, 압력조절장치 같이 약한 결합(weak coupling)을 이용한 방법은 추가 자유도를 도입하는 방법에 비해 계산 부하가 적으며, 계의 온도, 압력 변화가 진동 없이 매끄럽게 변하기 때문에, 다른 온도/압력조절장치에 비해 원하는 온도와 압력에 빠르게 도달하여 평형 상태에 다다를 수 있어 시물레이션 초기화 등에 유용하다. 다만 앞에서 말한 바와 같이 평형 상태에서의 시물레이션은 현재에 와서는 덜 믿을만하다고 알려져 있기 때문에, 다른 방법과 병행하

여 확인하는 등 주의를 요한다. Berendsen 방법들은 온도/압력 두 경우 모두 정확한 정준 앙상블을 만들지 않기 때문이다.

(2) Andersen 압력조절장치

Andersen 압력조절장치는 NPH 앙상블에서 계의 크기를 등방적으로 변하게 함으로써 부피를 조정한다.^[4] 이는 균질한 용매가 사용된 계에 적용할 수 있다. Andersen 압력조절장치는 Berendsen 압력조절장치와는 다르게, 같은 이름의 온도조절장치와는 그 작용 방법이 다르다. Andersen 온도조절장치가 입자의 속도 분포를 강제로 Maxwellian으로 끌어온 것이라면, Andersen 압력조절장치는 Nosé-Hoover 온도조절장치와 비슷하게 외부적으로 또 하나의 계를 추가한 방법이다. 이 방법은 끝이 막힌 주사기 내부처럼 일정한 압력이 가해지는 피스톤을 계에 붙이고 시물레이션하는 것과 같다. 다만 피스톤처럼 계의 크기를 한 방향만으로 바꾸는 것이 아니라, 모든 방향에서 같은 비율로 바꾸게 된다. 이 가상의 피스톤은 마찰력이 없으며 지정된 질량을 가지고 지정된 압력으로 일정하게 시물레이션 박스를 누르게 된다. 계의 압력이 피스톤이 가하는 압력보다 크게 되면, 계는 피스톤을 밀어내고 시물레이션 박스의 사이즈를 등방적으로 늘린다. 계의 압력이 피스톤이 가하는 압력보다 작게 되면 반대로 시물레이션 박스가 등방적으로 작아진다. 피스톤이 얻은 부피의 변화율(1차원으로 한정하여 주사기로 비유하면 주사기의 피스톤이 얻은 길이의 변화율, 즉 속도가 된다)과 미리 지정된 피스톤의 질량으로 피스톤의 운동에너지를 정의할 수 있으며, 피스톤이 얻은 부피와 미리 지정된 외부압력으로 피스톤에 저장된 에너지, 즉 위치에너지를 정의할 수 있다. 피스톤이 얻은 부피와 그 변화율, 그리고 피스톤의 질량으로 정의된 외부의 새로운 계를 시물레이션하는 계와 상호작용시켜 원하는 압력을 얻게 되는 것이다. 해밀토니안을 기술하는 방법과 운동방식의 전개는 Nosé-Hoover 방법과 유사하며, 실제로 미시 정준 앙상블에 추가 자유도를 도입하여 시물레이션 계를 정준 앙상블로 가져오는 면이 동일하다.

피스톤의 질량은 사용자가 목적에 맞게 지정할 수 있다. 피스톤의 질량이 작다면 계는 빠르게 외부 압력에 적응하여 원하는 압력에 도달하게 되지만 결합된 외부 계와 진동이 일어날 수 있으며 계의 부피 진동의 진폭이 커질 수 있다. 이는 Nosé-Hoover 온도조절장치에서 시물레이션하는 계와 추가로 도입된 계가 진동하는 것과 유사하다. 피스톤의 질량이 크면 계는 천천히 외부 압력에 적응하게 된다. 따라서 피스톤의 질량은 피스톤에 의한 압력 요동이 실제계의 압력 요동을 묘사할 수 있는 적절한 값이 되어야 한다. 실제계의 압력 요동은

계의 크기와 음속의 함수로 정의되는데, 이를 시뮬레이션에 도입하여 온도조절장치의 적절한 피스톤 질량을 정할 수 있다. 하지만 피스톤 질량의 선택은 시뮬레이션의 압력, 부피의 요동을 조정하려는 것으로, 정적인 물리량의 평균을 구하려고 할 때에는 시뮬레이션에 편리한 임의의 값을 선택하여도 큰 문제가 없다.

(3) Parrinello-Rahman 압력조절장치

앞서 설명한 압력조절장치들은 기본적으로 압력에 따라 박스의 크기를 바꾸어 압력을 유지한다. 반면, Parrinello-Rahman 압력조절장치는 박스의 크기뿐만 아니라 모양까지 바꾸는 방법이다.^[12] 이 방법은 여러 가지 면에서 Nosé-Hoover 온도조절장치와 비슷하나, 운동방정식이 벡터와 행렬로 표현된 수식으로 기술되며 복잡한 편이다. Nosé-Hoover 온도조절장치, Andersen 압력조절장치와 마찬가지로 해밀토니안에 추가 항이 포함되며 추가 자유도를 가진다. Andersen 압력조절장치가 시뮬레이션 박스의 부피, 즉 시뮬레이션 박스의 축척만을 바꿀 수 있었다면, Parrinello-Rahman 압력조절장치는 시뮬레이션 박스의 x, y, z 방향의 각각 길이뿐만 아니라 방향까지도 바꿀 수 있다. 운동방정식에서 입자의 위치를 시뮬레이션 박스 크기 벡터에 대해 상대적으로 기술하고, 운동방정식을 전개함에 있어 박스 크기 벡터 또한 변할 수 있다고 가정하고 추가 자유도를 도입하여 운동방정식을 기술한다. Nosé-Hoover 온도조절장치와 마찬가지로 정확한 정준 앙상블을 만들 수 있다.

이 방법은 생물 또는 고분자 시뮬레이션에서는 특별히 유용한 점이 없다. 하지만 결정이나 금속을 시뮬레이션할 때 아주 유용하게 쓰이는데, 시뮬레이션 박스의 크기뿐만 아니라 모양을 바꿀 수 있기 때문에 결정 구조에 따른 압력 변화에 대응할 수 있기 때문이다.

4. NPT 앙상블

NPT 앙상블의 구현을 위해서는 온도조절장치와 압력조절장치를 결합하여 사용하게 되는데, Berendsen - Berendsen, Andersen - Andersen, Nosé-Hoover - Andersen, Andersen - Parrinello-Rahman 등과 같이 사용할 수 있다. 대부분의 경

우, 온도조절장치와 압력조절장치의 작동이 기능적으로 분리되어 있기 때문에, 연구 목적에 따라 각각 필요한 것을 선택, 조합하여 사용하면 된다. 보통 압력을 계산하는 것은 정확도 및 계산량을 많이 요구하기 때문에, 압력이 물리적 현상에 주된 역할을 하는 경우가 아니라면, 주어진 압력에서 최적의 부피를 찾아, NVT 앙상블을 선택하는 것이 MD 시뮬레이션에서 일반적이라고 할 수 있다.

나오는 글

온도조절장치, 압력조절장치는 원하는 환경의 계를 시뮬레이션하기 위해 목적에 맞게 선택되어야 한다. 예를 들면, Berendsen 방법은 엄밀한 방법은 아니지만 계산 부하가 작고 평형에 이르는 속도가 빠르므로, 계가 외부 조건에 즉각적으로 대응하여 변해야 하는 경우나 시뮬레이션 초기화 등에 사용할 수 있다. 고분자의 Rouse 동역학을 공부하기 위해 implicit solvent를 구현한다면 Langevin 동역학을 쓰는 것이 자명하고, 고분자 등 복잡한 유체의 유동을 정확히 다뤄야 하는 경우라면 계산 부하를 감당하더라도 DPD를 선택해야 할 것이다. 일반적인 평형 상태에서 정확한 정준 앙상블을 구현하고자 한다면 Nosé-Hoover 온도조절장치나 Parrinello-Rahman 압력조절장치를 사용하게 된다.

요컨대, 다양한 분자동역학 시뮬레이션에 걸쳐 모든 목적을 만족시키면서, 계산 부하도 적은, 그런 온도/압력조절장치는 없다. 각각의 방법은 계산 부하가 어느 정도인지, 평형/비평형, 초기조건이나 외부 요인이 작용했을 경우 평형 상태에 도달하는 경로가 선형인지 진동을 포함하는지, 계의 동역학적인 면을 가리거나 수치적으로 왜곡시키는지, 정확한 정준 앙상블을 구현하는지 등에 따라 장단점을 가진다. 또한, 위에 열거된 온도조절장치와 압력조절장치가 전부가 아니며, 각 시뮬레이션 기법의 단점을 보완하는 수많은 파생형 시뮬레이션 기법들이 존재함을 덧붙여 둔다. 연구에서 정확히 산출해야 할 물리량과 아닌 것을 분명히 하고, 그 목적에 맞는 시뮬레이션 기법을 선택할 수 있도록 신중을 기해야 할 것이다.

REFERENCES

- [12] M. Parrinello and A. Rahman, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981).