

1. Numerical integration and differentiation

(velocity verlet algorithm)

일단 간단한 수치 적분을 통해 one-dimensional harmonic diatomic molecule 의 시간에 따른 결합 길이 x 의 변화를 알아보는 코드를 짜 보자. 퍼텐셜 에너지 V 에 대해 힘은 다음과 같이 표현된다 (see *Classical Dynamics* 5/e by Marion, pp. 78 - 79).

$$\mathbf{F} = -\text{grad}V = -\nabla V \quad (1.1)$$

여기에서 $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}$ 를 표현하는 operator이다. 즉, one-dimensional space 에서 주어진 퍼텐셜 에너지 V 에 대해 힘 \mathbf{F} 는 다음과 같이 표현된다.

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial V}{\partial x}\mathbf{i} \quad (1.2)$$

이제 one-dimensional harmonic diatomic molecule 으로 돌아가자. 힘의 상수 k , 평형 길이 x_0 을 가지는 one-dimensional harmonic oscillator 에 대한 potential energy는

$$V = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad (1.3)$$

이고, 이를 x 에 대해 미분하여 \mathbf{F} 를 구하면

$$\mathbf{F} = -k(x - x_0)\mathbf{i} \quad (1.4)$$

가 된다.

특정한 힘이 주어지면 운동을 표현하는 뉴턴의 제 2 운동 법칙, $\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = m\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2}$ 로부터 수치 적분을 통하여 위치, \mathbf{x} 를 구할 수 있다. 수치 적분을 하는 방법 중의 하나로 velocity verlet algorithm (see *Molecular Simulation* 2/e by Frenkel and Smit, pp. 75) 이 있다. 이 velocity verlet algorithm에서 $t+\Delta t$ 에서의 위치와 속도는

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m} \Delta t^2 \quad (1.5)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m} \Delta t \quad (1.6)$$

로 각각 표현된다.

이제 1차원에서 진동하는 수소 분자를 생각해 보자. 수소 원자의 무게는 1 a.u. 이고, vibrational frequency는 4535.59 cm^{-1} 이며, 평형 결합 길이는 0.738 \AA 이다. Center of mass 를 (0,0) 에 놓고 time 에 따라서

- (1) 수소 분자가 진동하는 양상을 시간에 따른 수소 원자의 결합 길이를 통하여 보고, 실제로 나올 것이라 예상되는 삼각 함수 그래프와 비교해 보자.
- (2) Time step을 달리 하면서 삼각 함수 그래프와 비교해 보고, time step이 얼마나 되어야 할 지를 생각해 보자.

\mathbf{F} 에 대해 analytical gradient 를 식 (1.4)와 같이 이용하였는데, gradient 는 수치적으로 미분하여서도 구할 수 있다. 즉, 미분의 정의로부터

$$\frac{df}{dx} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (1.7)$$

와 같은 식을 통하여 df/dx 를 구할 수 있다. V 의 analytical gradient 로부터 구한 \mathbf{F} 를 numerical gradient로부터 구하도록 바꾸어 보고, 계산 시간에 대해 생각해 보자.