

Numerical integration and differentiation (velocity verlet algorithm)

간단한 수치 적분을 통해 one-dimensional harmonic diatomic molecule의 시간에 따른 결합 길이 x 의 변화를 알아보는 코드를 짜 보자. one-dimensional space에서 주어진 퍼텐셜 에너지 V 에 대해 힘 F 는 다음과 같이 표현된다.

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad (1)$$

힘 상수 k , 평형 길이 x_0 을 가지는 one-dimensional harmonic oscillator에 대한 potential energy는

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

이고, 이를 x 에 대해 미분하여 F 를 구하면

$$F = -k(x - x_0) \quad (3)$$

가 된다.

(3)식과 뉴턴 방정식 $F = ma = m\frac{d^2x}{dt^2}$ 를 이용해 미분 방정식을 풀면 시간에 따른 위치 x 를 구할 수 있다.

1. 1차원에서 진동하는 수소 분자를 생각해 보자. 수소 원자의 무게는 1 amu, vibrational frequency는 4535.59 cm^{-1} , 평형 결합 길이는 0.738 \AA 이다. Center of mass를 0에 놓고, 진폭을 0.1 \AA 로 가정하여 $x(t)$ 를 구해보자.

harmonic oscillator의 경우 미분 방정식이 해석적으로 쉽게 풀리지만, 그렇지 않은 경우 수치 해석적으로 풀어야하는데, 그 중 한 방법이 velocity verlet algorithm이다. 여기서 위치와 속도는

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (4)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t + \Delta t) + F(t)}{2m}\Delta t \quad (5)$$

와 같이 표현된다.

2. $\Delta t = 0.01 \text{ fs}$ 로 하여 시간에 따른 수소 분자의 결합 길이를 구하고, 이를 (1)에서 구한 식의 그래프와 비교해보자.

3. Time step을 좀 더 길게 하면서 두 그래프를 비교해 보고, time step이 어느 정도 이하여야 결과에 문제가 생기지 않는지 알아보자. 그리고 이것을 vibrational frequency와도 비교해 보자.

F 에 대한 analytic gradient를 (3)과 같이 이용하였는데, 경우에 따라서는 potential energy가 analytic 하지 않을 수도 있고, 이럴 경우 numerical gradient를 구하여야 한다. 즉 미분의 정의로부터

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (6)$$

와 같은 식을 이용하여 gradient를 구할 수 있다.

4. 식 (4)와 (5)의 F 를 numerical gradient로부터 구하도록 바꿔보고, 계산 시간을 비교해보자. 계산 시간을 구할 때에는 time 관련 library의 함수를 사용할 수도 있지만, linux자체의 명령어를 사용할 수도 있다.

```
time ./a.out > output.txt
```

```
time python c.py
```

위와 같이 명령어 앞에 time을 적어주면 프로그램이 실행되는 시간을 알 수 있다. 대략 100만~1000만 step정도 계산하도록 하면 차이를 볼 수 있다.