

# 순환적으로 결합되는 정온기들을 갖는 $N\sigma T$ 분자동역학 전산모사에 적용한 외연적 적분기법

정광섭<sup>†</sup> · 조맹효<sup>\*</sup>

## Explicit integration algorithm for fully flexible unit cell simulation with recursive thermostat chains

Kwangsub Jung and Maenghyo Cho

**Key Words :** molecular dynamics(분자 동역학), explicit integration(외연적 적분),  
flexible cell(변형가능 셀)

### Abstract

In the previous development of the recursive thermostat chained fully flexible cell molecular dynamics simulation, implicit time integration method such as generalized leapfrog integration is used. The implicit algorithm is very much complicated and not easy to show time reversibility because it is solved by the nonlinear iterative procedure. Thus we develop simple, explicit symplectic time integration formula for the recursive thermostat chained fully flexible unit cell simulation. Uniaxial tension test is performed to verify the present explicit algorithm. We check that the present simulation satisfies the ergodic hypothesis for various values of fictitious mass and coefficient of multiple thermostat system. The proposed method should be helpful to predict mechanical and thermal behavior of nano-scale structure.

### 1. 서 론

분자동역학 전산모사는 시스템을 구성하는 원자 또는 분자들의 운동을 충분히 긴 시간 동안 계산하여 시스템의 가능한 특성을 해석하는 방법이다. 이는 통계적 방법에 기초하고 있으며, 개별 원자 또는 분자들의 움직임을 모두 고려하기 때문에 많은 전산자원과 시간을 필요로 한다. 최근에 전산기술의 발전으로 분자동역학 전산모사 방법은 그 적용분야가 크게 늘어나고 있다.

Parrinello 와 Raman<sup>(1)</sup>의 NPT 앙상블은 전산모사 단위 셀의 구조적 변형을 통해 부피 변형을 표현 하였으나, 단위 셀의 회전과 대칭성의 파괴라는

문제점이 있다. 이를 극복하기 위해 Souza 와 Martins<sup>(2)</sup>는 메트릭 텐서(metric tensor)를 이용하는 방법을 도입하였다. 여기에 Leimkhuler 와 Sweet<sup>(3)</sup>가 제안한 순환적으로 결합되는 Nosé-Poincaré 정온기 체인(thermostat chain)을 결합한 RTC- $N\sigma T$  앙상블(Recursive thermostat chained  $N\sigma T$  ensemble)이 Choi 와 Cho<sup>(4)</sup>에 의해 제안되었다. RTC- $N\sigma T$  앙상블 해밀토니안은 정온기와 정압기(barostat)의 공액(conjugate) 변수가 결합된 항이 있기 때문에, 외연적 시간 적분(time integration) 알고리즘이 명확하지 않다. 따라서 일반화된 립프로그(Leap-frog) 시간 적분을 통해 내재적인 시간 적분식을 유도하였다. 이 시간 적분식은 계산이 어렵고, 뉴턴-랩슨 방법과 같은 수치적 방법을 이용해야 하는 어려움이 있다.

Nosé<sup>(5)</sup>는 시간 확장자(time propagator)의 분할을 통한 향상된 심플렉틱(symplectic) 적분기법을 이용하여 Nosé-Poincaré 정온기에 대해 외연적인 시간 적분식을 구하였다. Park 과 Cho<sup>(6)</sup>는 향상된 심플렉틱 적분기법을 Hernández<sup>(7)</sup>의  $N\sigma T$  해밀토니안에

---

<sup>†</sup> 서울대학교 기계항공공학부  
E-mail : suchdy0@snu.ac.kr  
TEL : (02)880-1645 FAX : (02)886-1693

<sup>\*</sup> 서울대학교 기계항공공학부 교수

---

적용하여 외연적 알고리즘을 개발하였다.

본 논문에서는 RTC-N $\sigma$ T 앙상블에 향상된 심플렉틱 적분기법을 적용하여 외연적인 시간 적분식을 구하였다. 이를 이용하여 구리의 인장시험 전산모사를 통해 알고리즘을 검증하였으며, 여러 변수들에 대하여 에르고딕(ergodic) 가설을 만족시키는 범위를 찾아보았다.

## 2. 방법론

### 2.1 RTC-N $\sigma$ T 앙상블

RTC-N $\sigma$ T 앙상블의 해밀토니안은 식(1)과 같다.<sup>(4)</sup>

$$H = s_1 \cdots s_M \left[ \sum_i \frac{P_{i\alpha} P_i^\alpha}{2m_i s_1^2 s_2^2 \cdots s_M^2} + U(q, G) + \sum_{j=1}^{M-1} \frac{P_{s_j}^2}{2Q_j s_{j+1}^2 s_{j+2}^2 \cdots s_M^2} + \frac{P_{s_M}^2}{2Q_M} + gkT \ln s_1 + \sum_{j=2}^M \left\{ (N_f + j - 1) kT \ln s_j + f_j(s_j) \right\} + \frac{P_\mu^\lambda P_\lambda^\mu}{2M_G \det G} + P_{ext} \sqrt{\det G} + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} G_{\alpha\beta} - H_0 \right] \quad (1)$$

여기서  $q_i$  와  $p_i$  는 각각  $i$  번째 원자의 위치변수와 모멘텀이고,  $G_{\alpha\beta}$  와  $P^{\alpha\beta}$  는 전산모사 셀 벡터를 이용한 매트릭 텐서와 그 공액 모멘텀이다.  $T$  는 외부온도,  $P_{ext}$  는 외부압력,  $\sigma_{ext}$  는 외부응력을 나타낸다. 상침자와 하침자의 그리스 문자는 각각 반변격자좌표계와 격자좌표계를 나타낸다.  $M_G$  는 정압기의 가상질량이고,  $N_f$  는 시스템의 총자유도를 의미한다.  $H_0$  는 초기상태에서의 해밀토니안 값이다.  $s_j$  는,  $p_{s_j}$ ,  $Q_j$  는  $j$  번째 정온기와 그 공액 모멘텀, 가상질량이다.  $f_j(s_j)$  는 부가적인 정온기의 동작을 제어하는 보조함수로 다음과 같이 정의된다.<sup>(3)(4)</sup>

$$f_j(s_j) = \frac{(a_j - s_j)^2}{2C_j} \quad (2)$$

$C_j$  와  $a_j$  는 보조함수 계수로 상수값을 갖는다.

### 2.2 외연적 적분기법

위상공간  $\Gamma$  에서 임의의 변수  $A$  에 대한 시간  $t$  에서  $t+\Delta t$  까지의 변화는 다음과 같다.<sup>(5)</sup>

$$A(t+\Delta t) = P(t, \Delta t) A(t) \quad (3)$$

여기서 시간 확장자  $P(t, \Delta t)$  와 연산자  $D_H$  는 다음과 같이 정의된다.<sup>(5)</sup>

$$P(t, \Delta t) = \exp[D_H \Delta t] \quad (4)$$

$$D_H = \sum_i \dot{\Gamma}_i \frac{\partial}{\partial \Gamma_i} \quad (5)$$

향상된 심플렉틱 적분 기법에서 시간 확장자는 해밀토니안을 분할하여, 분할된 해밀토니안에 해당하는 시간 확장자의 중첩으로 쉽게 계산할 수 있다.  $M$  개의 정온기를 갖는 시스템의 경우에 해밀토니안을 다음과 같이  $M+4$  개로 분할할 수 있다.

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_{s_1} + \cdots + H_{s_M} \quad (6)$$

$$H_1 = s_1 s_2 \cdots s_M U(q, G) \quad (7)$$

$$H_2 = \sum_i \frac{P_{i\alpha} P_i^\alpha}{2m_i s_1 s_2 \cdots s_M} \quad (8)$$

$$H_3 = s_1 s_2 \cdots s_M \left[ P_{ext} \sqrt{\det G} + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} G_{\alpha\beta} + gkT \ln s_1 + \sum_{j=2}^M \left\{ (N_f + j - 1) kT \ln s_j + f_j(s_j) \right\} - H_0 \right] \quad (9)$$

$$H_4 = s_1 s_2 \cdots s_M \frac{P_\mu^\lambda P_\lambda^\mu}{2M_G \det G} \quad (10)$$

$$H_{s_k} = \frac{s_1 s_2 \cdots s_k P_{s_k}^2}{s_{k+1} s_{k+2} \cdots s_M 2Q_k} \quad (11)$$

시간 확장자를 다음과 같이 분할된 해밀토니안에 대한 시간확장자가 중첩된 식으로 확장한다.<sup>(5)</sup>

$$P(t: \Delta t) = \exp[D_H \Delta t] \approx \exp\left[D_{H_{s_M}} \frac{\Delta t}{2}\right] \cdots \exp\left[D_{H_{s_1}} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_4} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_3} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_2} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_1} \Delta t\right] \exp\left[D_{H_2} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_3} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_4} \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_{H_{s_1}} \frac{\Delta t}{2}\right] \cdots \exp\left[D_{H_{s_M}} \frac{\Delta t}{2}\right] \quad (12)$$

각각의 분할된 해밀토니안에 해당하는 연산자  $D_{H_n}$  은 식 (13)과 같다.

$$D_{H_n} = \sum_i \left( \frac{\partial H_n}{\partial p_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} - \frac{\partial H_n}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \right) + \sum_j \left( \frac{\partial H_n}{\partial p_{s_j}} \frac{\partial}{\partial s_j} - \frac{\partial H_n}{\partial s_j} \frac{\partial}{\partial p_{s_j}} \right) + \frac{\partial H_n}{\partial P^{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial G_{\alpha\beta}} - \frac{\partial H_n}{\partial G_{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial P^{\alpha\beta}} \quad (13)$$

$H_1, H_2, H_3$  의 경우 공액변수가 함께 포함되어 있지 않기 때문에 각 변수의 계산에서  $\Delta t$  의 2 차 이상인 항이 나타나지 않으므로 시간 적분식을 쉽게 구할 수 있다.  $H_4$  의 경우 공액변수  $G_{\alpha\beta}$  와  $P^{\alpha\beta}$

가 포함되어 있으므로 시간확장자의 테일러전개를 통해 시간 적분식을 구해야 한다.<sup>(6)</sup>  $H_3$ 의 경우 공액변수  $s_j$ 와  $p_{sj}$ 가 포함되어 있으나,  $p_{sj}$ 의 역수와  $H_3$ 에 의한 계산으로 외연적 시간 적분식을 구할 수 있다.<sup>(5)</sup> 최종 시간 적분식은 부록에 첨부하였다.

### 3. 전산모사 결과

#### 3.1 구리 인장 실험 전산모사

2.2 절에서 구한 시간 적분식의 확인을 위하여 구리의 인장 실험 전산모사를 하였다. FCC 격자구조를 갖는 구리 원자 864 개를 주기경계조건을 갖는 정육면체 단위 셀 구조로 배열하였고, 비리얼 이론에 따라 외부 환경 온도 300K를 만족하도록 원자들의 초기속도에 임의의 값을 설정하였다. 외부 압력은 대기압을 사용하였다. 원자들간의 상호작용력을 나타내는 포텐셜로 Lennard-Johns 12-6 포텐셜을 사용하였다. 1 시간스텝(time step)을 5 펨토(femto)초로 하였고, 외부응력을 (100) 방향으로 20,000 시간스텝, 즉 100 피코(pico)초마다 25MPa씩 275MPa까지 증가시켰다. 이와 같은 방법을 1, 3, 5 개의 정온기에 대하여 수행하였고, 그 결과로 구한 탄성계수는 133~135GPa로 정온기의 개수에 영향을 받지 않으며, 다른 결과들과 비교해 볼 때 시간 적분이 올바르게 수행되었다고 할 수 있다.

**Table.1** Elastic Modulus of bulk copper by MD simulation

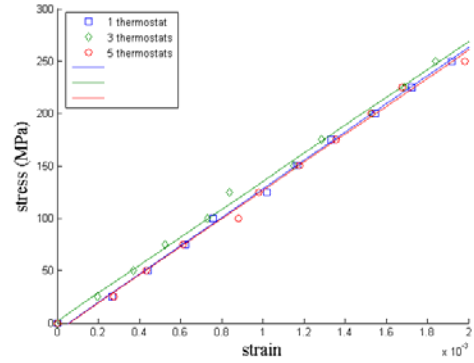
	Elastic Modulus (GPa)
1 thermostat	135.33
3 thermostats	133.46
5 thermostats	134.29
compared data	131.67 <sup>(6)</sup> , 116.48 <sup>(4)</sup> , 138.8 <sup>(8)</sup>

#### 3.2 에르고딕 가설 확인

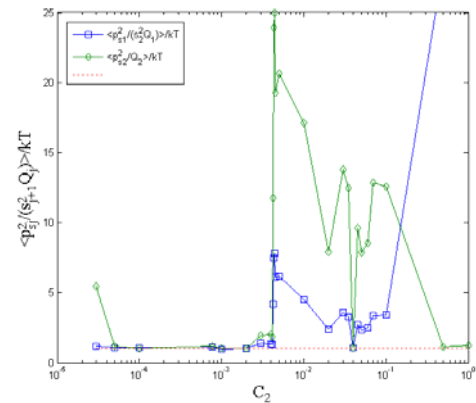
양상불 전산모사 결과가 의미를 갖기 위해서는 에르고딕 가설을 만족해야 한다. 다수의 정온기를 갖는 NVT 양상불의 경우 식(14)와 같은 온도조건을 만족시키는 것을 의미한다.<sup>(3)</sup>

$$\langle p_{s_j}^2 / s_{j+1}^2 Q_j \rangle = kT \quad (14)$$

즉  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT = 1$ 을 만족해야 한다. 이 값은  $Q$ ,  $C$ 와 같은 정온기 변수들과 시스템의 크기 등에 따라 다르다.  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$ 는 전산모사 초기 단계에서는 큰 값으로 진동하다가 시간스텝이 지남에 따라 1에 가까운 값으로 수렴하는 경향을 보인다. 따라서  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$ 가 1인 시간스텝 구간에서 나온 결과값들을 전산모사의 결과로 사



**Fig. 1** Stress vs. strain



**Fig. 2**  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$  for  $Q_1=1.0$ ,  $Q_2=2.0$  and  $C_2$  in the range 0.00003~0.4

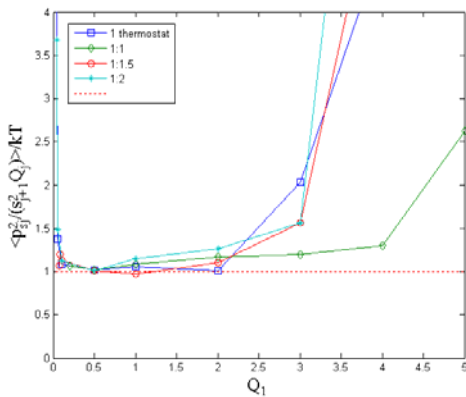
용하는 것이 합당하다. 하지만 수렴할 때까지 긴 시간스텝을 기다리는 것은 전산자원과 시간의 낭비이므로 100,000 시간스텝까지의 평균값이 0.8~1.2의 범위에 있을 경우 에르고딕 가설을 만족하는 것으로 간주하였다.

보조계수  $C_j$ 에 따른  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$ 의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 구리원자 864개에  $Q_1=1.0$ ,  $Q_2=2.0$  조건에서 전산모사를 수행하였다. 에르고딕 가설을 만족하는 보조계수  $C_2$ 의 범위는 0.0005~0.002와 0.04로, 이후의 전산모사에서  $C=0.000767$ 로 하였다.

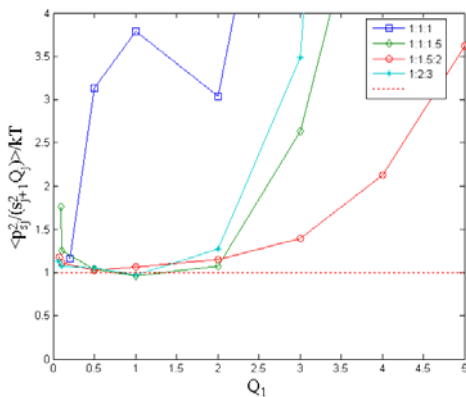
1개와 2개의 정온기를 갖는 시스템에서 정온기의 가상질량  $Q$ 에 따른  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$ 의 변화를 Fig.3에 나타내었고, 3개의 정온기를 갖는 시스템의 경우를 Fig.4에 나타내었다.  $Q$ 가 증가함에 따라  $\langle p_{s_j}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$  또한 증가하는 경향을 보인다. 정온기 개수와  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ 의 비율에 따른 에르고딕 가설 만족 범위는 Table 2에 나타내었다. 2개의 정온기를 갖는 경우와 3개의 정온기를 갖는 경우에서  $Q_1:Q_2=1:1.5$ 가 가장 적절한 비율이라고 할 수 있다. 100,000 시간스텝까지를 고려하는 경우에 정온기 개수에 의한 영향은 거의 없다고 할 수 있다.

**Table.2** Range of Q satisfying ergodic hypothesis

	Q <sub>1</sub> : Q <sub>2</sub> (:Q <sub>3</sub> )	Range of Q <sub>1</sub>
1 thermostat	-	0.1~2.0
	1.0:1.0	0.2~2.0
2 thermostats	1.0:1.5	0.07~2.0
	1.0:2.0	0.1~1.0
	1.0:1.0:1.0	0.2
3 thermostats	1.0:1.0:1.5	0.1~2.0
	1.0:1.5:2.0	0.07~2.0
	1.0:2.0:3.0	0.06~1.0



**Fig. 3**  $\langle p_{s_2}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$  for 1 & 2 thermostats with  $Q_1$  in the range 0~5 and various ratio,  $Q_1:Q_2$

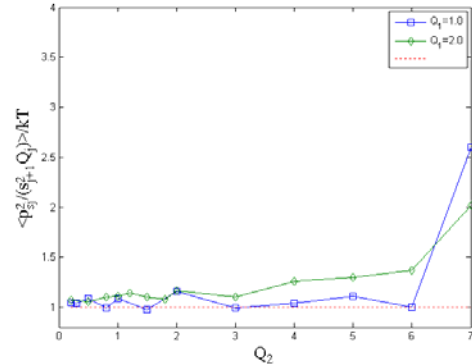


**Fig. 4**  $\langle p_{s_2}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$  for 3 thermostats with  $Q_1$  in the range 0~5 and various ratio,  $Q_1:Q_2:Q_3$

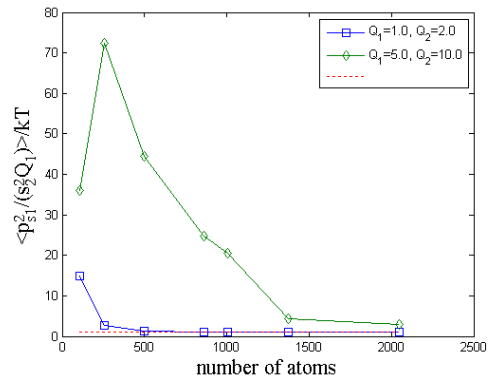
Fig.5 는 두 개의 정온기를 갖는 시스템에서  $Q_1=1.0, 2.0$  으로 하고 각각의 경우에  $Q_2$  에 따른 변화를 나타낸 것이다.  $Q_1=1.0$  의 경우,  $Q_2$  의 에르고딕 만족 범위는 0.2~6.0 이고,  $Q_1=2.0$  의 경우,  $Q_2$  의 범위는 0.2~3.0 으로, 더 넓은 범위의  $Q_2$  를 선택할 수 있는  $Q_1=1.0$  이 보다 적절한 선택이다.

Fig.6 에서는 시스템의 원자 개수에 따른 변화를 나타내었다.  $Q$  가 같더라도 원자 개수가 많아지면 에르고딕 가설이 만족됨을 알 수 있다. 즉 시스템이 커질 경우에 정온기의 가상질량  $Q$  의 적정 범위는 커진다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 제

한된 전산자원으로 분자동역학 전산모사를 수행할 경우  $Q_1=1.0$  으로 선택하는 것이 시스템의 원자수에 의한 영향을 적게 받으므로 적절한 선택으로 판단된다.



**Fig. 5**  $\langle p_{s_2}^2 / (s_{j+1}^2 Q_j) \rangle / kT$  for  $Q_1=1.0, 2.0$  and  $Q_2$  in the range 0.2~7.0



**Fig. 6**  $\langle p_{s_2}^2 / (s_2^2 Q_1) \rangle / kT$  for number of atoms in the range 108~2048

#### 4. 결론

본 논문에서는 RTC-NσT 앙상블 전산모사에 향상된 심플렉틱 적분기법을 적용하여 외연적 시간 적분식을 구하였다. 외연적 시간 적분식은 내재적 방법에 비해서 계산이 쉽고, 전산모사에 적용하기가 쉽다. 구리 인장시험의 전산모사를 통하여 외연적 방법의 적합성을 검증하였다. 또한 앙상블의 여러 변수들이 에르고딕 가설의 만족 여부에 미치는 영향을 조사하였다. 적절한 계산 시간 내에 에르고딕 가설을 만족하기 위해서는 시스템의 원자 개수에 따라 적절한 정온기 질량과 보조계수의 선택이 필요함을 알 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 21 세기 프론티어연구개발사업의 일환인 나노메카트로닉스기술개발 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- (1) Parrinello, M. and Rahman, A., 1980, "Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 45, pp. 1196~1199.
- (2) Souza, I. and Martins, J. L., 1997, "Metric tensor as the dynamical variable for variable-cell-shape molecular dynamics," *Phys. Rev. B.*, Vol. 55, No. 14, pp. 8733~8742.
- (3) Leimkhuler, B. J. and Sweet, C. R., 2005, "A hamiltonian formulation for multiple thermostats in a common timescale," *SIAM J. Appl. Dyn. Sys.*, Vol. 4, p. 187
- (4) Choi, K. and Cho, M., 2006, "Fully flexible unit cell simulation with recursive thermostat chains," *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, pp. 184105-1~14
- (5) Nosé, S., 2001, "An Improved Symplectic Integrator for Nosé-Poincaré Thermostat," *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 70, No. 1, pp. 75~77
- (6) Park, S. and Cho, M., 2006, "Explicit time integration algorithm for fully flexible cell molecular dynamics," *Key Eng. Matl.*, Vol. 326-328, pp. 337~340
- (7) Hernández, E., 2001, "Metric-tensor flexible-cell algorithm for isothermal-isobaric molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, pp. 10282~10290
- (8) Chang, W. J. and Fang, T. H., 2003, "Influence of temperature on tensile and fatigue behavior of nanoscale copper using molecular dynamics simulation," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 64, pp. 1279~1283

## 부 록: 외연적 시간 적분식

상첨자  $n$  과  $n+1$  은 각각  $n$  번째와  $n+1$  번째 시간스텝의 변수임을 의미하고, 상첨자 (1), (2), \*, \*\* 등은 중간단계의 변수임을 의미한다.

$$s_M^{(1)} = s_M^n \left( 1 + s_1^n \cdots s_{M-1}^n \frac{P_{s_M}^n \Delta t}{2Q_M} \right)^2 \quad (a)$$

$$j < M, \quad p_{s_j}^{(1)} = p_{s_j}^n - \frac{s_1^n \cdots s_M^n (P_{s_M}^n)^2 \Delta t}{s_j^n 2Q_M} \quad 2$$

$$j = M, \quad p_{s_M}^{(1)} = \frac{P_{s_M}^n}{1 + s_1^n \cdots s_{M-1}^n \frac{P_{s_M}^n \Delta t}{2Q_M}} \quad (b)$$

$k=M-1$  에서  $k=2$  까지 식 (c), (d)를 반복한다. 상첨자 \*는 바로 앞 단계에서 계산된 변수를 의미한다.

$$s_k^{(1)} = s_k^n \left( 1 + \frac{s_1^n \cdots s_{k-1}^n P_{s_k}^* \Delta t}{s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \right)^2 \quad (c)$$

$$j < k, \quad p_{s_j}^{**} = p_{s_j}^* - \frac{s_1^n \cdots s_k^n (P_{s_k}^*)^2 \Delta t}{s_j^n s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \quad 2$$

$$j > k, \quad p_{s_j}^{**} = p_{s_j}^* + \frac{s_1^n \cdots s_k^n (P_{s_k}^*)^2 \Delta t}{s_j^{(1)} s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \quad 2$$

$$j = k, \quad p_{s_k}^{**} = \frac{P_{s_k}^*}{1 + \frac{s_1^n \cdots s_{k-1}^n P_{s_k}^* \Delta t}{s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k}} \quad (d)$$

$$s_1^{(1)} = s_1^n \left( 1 + \frac{P_{s_1}^{**} \Delta t}{2Q_1 s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \right)^2 \quad (e)$$

$$j > 1, \quad p_{s_j}^{(2)} = p_{s_j}^{**} + \frac{1}{s_j^{(1)}} \frac{s_1^n (P_{s_1}^{**})^2 \Delta t}{s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \quad 2$$

$$j = 1, \quad p_{s_1}^{(2)} = \frac{P_{s_1}^{**}}{1 + \frac{P_{s_1}^{**} \Delta t}{2Q_1 s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}} \quad (f)$$

$$p_{s_j}^{(3)} = p_{s_j}^{(2)} - \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)} P^{\lambda x, n} G_{x\mu}^n P^{\mu y, n} G_{y\lambda}^n \Delta t}{s_j^{(1)} 2M_G \det G^n} \quad (g)$$

$$(G_{\alpha\beta})^{(1)} = (G_{\alpha\beta})^n + \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{M_G \det G^n} (G_{\alpha\varphi}^n P^{\varphi\kappa, n} G_{\kappa\beta}^n) \frac{\Delta t}{2}$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{M_G \det G^n} \right)^2 (-G_{\alpha\varphi}^n P^{\varphi\kappa, n} G_{\kappa\beta}^n P^{\xi\eta, n} G_{\eta\xi}^n + G_{\alpha\varphi}^n P^{\varphi\kappa, n} G_{\kappa\xi}^n P^{\xi\eta, n} G_{\eta\beta}^n + \frac{1}{2} G_{\alpha\beta}^n P^{\lambda x, n} G_{x\mu}^n P^{\mu y, n} G_{y\lambda}^n) \left( \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (h)$$

$$(P^{\alpha\beta})^{(1)} = (P^{\alpha\beta})^n + \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{2M_G \det G^n} (-2P^{\alpha\kappa, n} G_{\kappa\varphi}^n P^{\varphi\beta, n} + G^{\beta\alpha, n} P^{\lambda x, n} G_{x\mu}^n P^{\mu y, n} G_{y\lambda}^n) \frac{\Delta t}{2} + \left( \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{2M_G \det G^n} \right)^2 (2P^{\varphi\kappa, n} G_{\kappa\varphi}^n P^{\varphi\beta, n} G_{\eta\xi}^n P^{\xi\eta, n}$$

$$- 3P^{\alpha\beta, n} P^{\lambda x, n} G_{x\mu}^n P^{\mu y, n} G_{y\lambda}^n + 2P^{\alpha\kappa, n} G_{\kappa\varphi}^n P^{\varphi\eta, n} G_{\eta\xi}^n P^{\xi\beta, n}) \left( \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (i)$$

$$(q_i^\alpha)^{n+\frac{1}{2}} = (q_i^\alpha)^n + \frac{(p_{i\lambda})^n (G^{\lambda\alpha})^{(1)}}{m_i s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \frac{\Delta t}{2} \quad (j)$$

$$(p_{i\alpha})^{n+1} = (p_{i\alpha})^n - s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)} \frac{\partial U}{\partial q_i^\alpha} \left( q^{n+\frac{1}{2}}, G^{(1)} \right) \Delta t \quad (k)$$

$$(q_i^\alpha)^{n+1} = (q_i^\alpha)^{n+\frac{1}{2}} + \frac{(p_{i\lambda})^{n+1} (G^{\lambda\alpha})^{(1)}}{m_i s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \frac{\Delta t}{2} \quad (l)$$

$$j=1, \quad p_{s_1}^{(4)} = p_{s_1}^{(3)} - s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)} \left[ P_{ext} \sqrt{\det G^{(1)}} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} (G_{\alpha\beta})^{(1)} + gkT \ln s_1^{(1)} + \sum_{j_2=2}^M \left\{ (N_f + j_2 - 1) kT \ln s_{j_2}^{(1)} \right. \right. \\ \left. \left. + f_{j_2} (s_{j_2}^{(1)}) \right\} - \sum_i \frac{(p_{i\alpha})^n (p_i^\alpha)^n + (p_{i\alpha})^{n+1} (p_i^\alpha)^{n+1}}{4m_i (s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)})^2} \right. \\ \left. + U \left( q^{n+\frac{1}{2}}, G^{(1)} \right) - H_0 + gkT \right] \Delta t$$

$$j>1, \quad p_{s_j}^{(4)} = p_{s_j}^{(3)} - \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{s_j^{(1)}} \left[ P_{ext} \sqrt{\det G^{(1)}} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} (G_{\alpha\beta})^{(1)} + gkT \ln s_1^{(1)} + \sum_{j_2=2}^M \left\{ (N_f + j_2 - 1) kT \ln s_{j_2}^{(1)} \right. \right. \\ \left. \left. + f_{j_2} (s_{j_2}^{(1)}) \right\} - \sum_i \frac{(p_{i\alpha})^n (p_i^\alpha)^n + (p_{i\alpha})^{n+1} (p_i^\alpha)^{n+1}}{4m_i (s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)})^2} \right. \\ \left. + U \left( q^{n+\frac{1}{2}}, G^{(1)} \right) - H_0 + s_j^{(1)} \left( \frac{\partial f_j}{\partial s_j} \right)^{(1)} + (N_f + j - 1) kT \right] \Delta t \quad (m)$$

$$(P^{\alpha\beta})^{(2)} = (P^{\alpha\beta})^{(1)} - s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)} \left[ \frac{1}{2} \sigma_{ext}^{\beta\alpha} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} P_{ext} (G^{\beta\alpha})^{(1)} \sqrt{\det G^{(1)}} + \frac{\partial U}{\partial G_{\alpha\beta}} \left( q^{n+\frac{1}{2}}, G^{(1)} \right) \right. \\ \left. + \sum_i \frac{(p_i^\alpha)^n (p_i^\beta)^n + (p_i^\alpha)^{n+1} (p_i^\beta)^{n+1}}{4m_i s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \right] \Delta t \quad (n)$$

$$p_{s_j}^{(5)} = p_{s_j}^{(4)} - \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{s_j^{(1)}} \frac{P^{\lambda x, (2)} G_{x\mu}^{(1)} P^{\mu y, (2)} G_{y\lambda}^{(1)}}{2M_G \det G^{(1)}} \frac{\Delta t}{2} \quad (o)$$

$$(G_{\alpha\beta})^{n+1} = (G_{\alpha\beta})^{(1)} + \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{M_G \det G^{(1)}} (G_{\alpha\phi}^{(1)} P^{\phi\kappa, (2)} G_{\kappa\beta}^{(1)}) \frac{\Delta t}{2} \\ + \frac{1}{2} \left( \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{M_G \det G^{(1)}} \right)^2 \left( -G_{\alpha\phi}^{(1)} P^{\phi\kappa, (2)} G_{\kappa\beta}^{(1)} P^{\xi\eta, (2)} G_{\eta\xi}^{(1)} \right)$$

$$+ G_{\alpha\phi}^{(1)} P^{\phi\kappa, (2)} G_{\kappa\xi}^{(1)} P^{\xi\eta, (2)} G_{\eta\beta}^{(1)} + \frac{1}{2} G_{\alpha\beta}^{(1)} P^{\lambda x, (2)} G_{x\mu}^{(1)} P^{\mu y, (2)} G_{y\lambda}^{(1)} \left( \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (p)$$

$$(P^{\alpha\beta})^{n+1} = (P^{\alpha\beta})^{(2)} + \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{2M_G \det G^{(1)}} \left( -2P^{\alpha\kappa, (2)} G_{\kappa\phi}^{(1)} P^{\phi\beta, (2)} \right. \\ \left. + G^{\beta\alpha, (1)} P^{\lambda x, (2)} G_{x\mu}^{(1)} P^{\mu y, (2)} G_{y\lambda}^{(1)} \right) \frac{\Delta t}{2} \\ + \left( \frac{s_1^{(1)} \cdots s_M^{(1)}}{2M_G \det G^{(1)}} \right)^2 \left( 2P^{\alpha\kappa, (2)} G_{\kappa\phi}^{(1)} P^{\phi\beta, (2)} G_{\eta\xi}^{(1)} P^{\xi\eta, (2)} \right. \\ \left. - 3P^{\alpha\beta, (2)} P^{\lambda x, (2)} G_{x\mu}^{(1)} P^{\mu y, (2)} G_{y\lambda}^{(1)} \right. \\ \left. + 2P^{\alpha\kappa, (2)} G_{\kappa\phi}^{(1)} P^{\phi\eta, (2)} G_{\eta\xi}^{(1)} P^{\xi\beta, (2)} \right) \left( \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (q)$$

$$s_1^{n+1} = s_1^{(1)} \left( 1 + \frac{p_{s_1}^{(5)}}{2Q_1 s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (r)$$

$$j>1, \quad p_{s_j}^{(6)} = p_{s_j}^{(5)} + \frac{1}{s_j^{(1)} s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \frac{(p_{s_1}^{(5)})^2}{2Q_k} \frac{\Delta t}{2}$$

$$j=1, \quad p_{s_1}^{(6)} = \frac{p_{s_1}^{(5)}}{1 + \frac{p_{s_1}^{(5)}}{2Q_1 s_2^{(1)} \cdots s_M^{(1)}} \frac{\Delta t}{2}} \quad (s)$$

k=2 에서 k=M-1 까지 식 (t), (u)를 반복한다.

$$s_k^{n+1} = s_k^{(1)} \left( 1 + \frac{s_1^{n+1} \cdots s_{k-1}^{n+1} p_{s_k}^* \frac{\Delta t}{2}}{s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \right)^2 \quad (t)$$

$$j < k, \quad p_{s_j}^{**} = p_{s_j}^* - \frac{s_1^{n+1} \cdots s_{k-1}^{n+1} s_k^{(1)} (p_{s_k}^*)^2}{s_j^{n+1} s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \frac{\Delta t}{2}$$

$$j > k, \quad p_{s_j}^{**} = p_{s_j}^* + \frac{s_1^{n+1} \cdots s_{k-1}^{n+1} s_k^{(1)} (p_{s_k}^*)^2}{s_j^{(1)} s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k} \frac{\Delta t}{2}$$

$$j = k, \quad p_{s_k}^{**} = \frac{p_{s_k}^*}{1 + \frac{s_1^{n+1} \cdots s_{k-1}^{n+1} p_{s_k}^* \frac{\Delta t}{2}}{s_{k+1}^{(1)} \cdots s_M^{(1)} 2Q_k}} \quad (u)$$

$$s_M^{n+1} = s_M^{(1)} \left( 1 + s_1^{n+1} \cdots s_{M-1}^{n+1} \frac{p_{s_M}^{**} \frac{\Delta t}{2}}{2Q_M} \right)^2 \quad (v)$$

$$j < M, \quad p_{s_j}^{n+1} = p_{s_j}^{**} - \frac{s_1^{n+1} \cdots s_{M-1}^{n+1} s_M^{(1)} (p_{s_M}^{**})^2}{s_j^{n+1} 2Q_M} \frac{\Delta t}{2}$$

$$j = M, \quad p_{s_M}^{n+1} = \frac{p_{s_M}^{**}}{1 + s_1^{n+1} \cdots s_{M-1}^{n+1} \frac{p_{s_M}^{**} \frac{\Delta t}{2}}{2Q_M}} \quad (w)$$