

베릴리움의 열력학적상태방정식에 대한 연구

홍권룡, 배성길

위대한 령도자 김정일 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

단순한 류체력학적모의로부터 시작하여 중성자수송, 복사수송이 결합된 복잡한 계에 대한 모의는 원자로와 관성가두기핵융합을 비롯한 많은 분야에서 광범히 리용되고있다. 이로부터 많은 계산프로그램들이 개발되어 리용되고있는데 이때 얻어지는 결과의 믿음성은 프로그램에 리용되는 물성자료들에 의존한다. 즉 계산프로그램이 오류없이 완벽한 조건에서 물성자료들의 정확성이 곧 모의결과의 믿음성으로 이어진다.

한편 물리적측면에서 볼 때 이러한 물성자료들의 계산은 모의프로그램개발에 비하여 훨씬 더 어렵고 복잡하다.

물질의 상태방정식에는 밀도와 온도에 따르는 압력, 에네르기, 엔트로피, 자유에네르기와 같은 열력학적량들을 비롯하여 많은 내용들이 포함된다.

가장 대표적인 상태방정식자료기저로서는 1971년에 개발된 SESAME이다. 밀도와 온도 범위는 일반적으로 $0 \sim 10^5 \text{g/cm}^3$, $0 \sim 10^9 \text{K}$ 까지이다. 1994년까지 공개된 SESAME의 EOS서고에는 단순물, 화합물, 금속, 광물, 중합체, 혼합물 등 170여가지의 물질이 들어있다.

이밖에도 KIAM에서 개발한 새로운 자체모순없는 마당모형에 기초한 량자통계력학적 방법을 위주로 하면서 상태방정식의 경우 정확도를 높이기 위하여 여러가지 반경험적수단들을 배합하여 구축된 상태방정식계산프로그램 THERMOS와 KTS에서 개발한 EOSPro가 있다.[1] 현재 여러가지 물질들에 대한 상태방정식들을 개선하기 위한 연구사업이 계속되고 있다.[2, 3]

본문에서는 원자로와 관성가두기핵융합의 중요한 감속재이며 반사체인 베릴리움의 열력학적상태방정식을 얻는 방법을 연구하고 내부에네르기, 압력, 자유에네르기, 전자비열, 이온비열, 화학포텐셜, 이온화도를 비롯한 열력학적특성량들을 계산하였다.

일반적으로 열력학적상태방정식은 독립변수를 어떻게 취하는가에 따라 그 형식이 다양하다. 모의계산의 견지에서 보면 독립변수로서 밀도와 온도 또는 밀도와 내부에네르기를 취하는것이 합리적이다. 많은 경우에 독립변수로서는 밀도와 온도를 선택한다. 이때 필요한 열력학적량들은 내부에네르기와 압력, 자유에네르기이다. 자유에네르기는 상변환과 관련하여 중요하게 제기된다.

고체의 상태방정식은 일반적으로 다음과 같이 표시된다.

$$A_s(\rho, T) = A_c(\rho) + A_L(\rho, T) + A_e(\rho, T) + A_{VR}(\rho, T) \quad (1)$$

여기서 A 는 임의의 열력학적량(헬름홀츠의 자유에네르기 F , 단위질량당 내부에네르기 E , 압력 P 등을 의미한다.)이고 아래첨자 s 는 고체모형을 나타낸다. 오른쪽의 매 항들은

각각 령온도상태방정식, 살창진동, 전자의 열러기, 진동-회전항을 의미한다. 베릴리움의 경우에 매 항들에 대하여 어떤 모형들을 리용할수 있겠는가를 보기로 하자.

1. 령온도상대방정식

령온도상대방정식이란 절대령도에서의 상태방정식을 말한다. 령온도상대방정식에서 기본은 량자론적인 전자기적호상작용이다.

일반적으로 절대령도에서는 다음과 같은 식이 성립한다.

$$F_c(\rho) = E_c(\rho) = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{P_c(\rho)}{\rho^2} d\rho = \frac{1}{\rho_0} \int_1^{\eta} \frac{P_c(\eta)}{\eta^2} d\eta \quad (2)$$

$$P_c(\rho) = \rho^2 \frac{dE_c(\rho)}{d\rho} = \rho_0 \frac{dE_c(\eta)}{d\eta}$$

이 식으로부터 자유에너키와 내부에너키는 일치하며 내부에너키와 압력가운데서 어느 한 값을 알면 다른 값을 얻을수 있다.

령온도상대방정식을 얻는 방법에는 휴고니오트(Hugoniot)곡선으로부터 얻는 방법, 변형된 모스(Morse)포텐샬을 리용하는 방법, 일반화된 바킹함포텐샬(exp-N포텐샬)을 리용하는 방법이 있다. 휴고니오트곡선으로부터 얻는 방법은 상변환이 일어나는 물질, 다공성물질과 같이 다른 리론적모형들이 불합리하게 되는 대상들에도 적용할수 있는 거의나 만능적인 방법이기도 하나 휴고니오트곡선자료에 의존하기때문에 그 적용범위가 제약된다.(팽창거동이 나 고밀도에서의 거동은 묘사할수 없다.) 그러므로 여러가지 고밀도 및 저밀도정합모형과 결합하여 널리 리용되고있다. 일반화된 바킹함포텐샬을 리용하는 방법은 불활성기체나 분자액체에 잘 맞는 방법으로서 베릴리움과 같은 고체물질들에는 적합하지 않다. 이로부터 논문에서는 변형된 모스포텐샬을 리용하는 방법을 리용하였다.

변형된 모스포텐샬을 리용하여 령온도상대방정식을 얻는 방법은 계산이 간단하면서도 상당히 정확한 결과를 주는것으로 하여 많이 리용되어왔다.

변형된 모스포텐샬모형에 기초한 압력은

$$P_c(\rho) = A\eta^{2/3}(\eta e^{B_r\nu} - e^{B_a\nu}) \quad (3)$$

과 같다. 여기서 $\eta = \rho/\rho_0$ 는 압축도이고 $\nu = 1 - \eta^{-1/3}$ 은 원자들사이의 거리가 표준상태로부터 어느 정도 변화되는가를 나타내는 량이다. 그리고 B_r 와 B_a 는 척력 및 인력파라메터로서 실험과의 비교를 통하여 결정하여야 한다. 어떤 실험값을 리용하는가에 따라 휴고니오트자료와 고밀도정합을 리용하는 방법, 결합에너키와 체적뒹성률, 고밀도극한을 리용하는 방법, 변화된 압력함수를 리용하는 방법, 변화된 압력함수와 고밀도정합을 리용하는 방법 등이 있다. 논문에서는 첫번째 방법을 리용하였다.

휴고니오트곡선자료와 고밀도정합을 리용하는 방법에서는 표준밀도근방에서의 압력도 함수값이 휴고니오트곡선자료와 일치하도록 한다.

$$P'_c(\rho_0) = C_0^2$$

$$P''_c(\rho_0) = 2(2S-1)C_0^2/\rho_0 \quad (4)$$

$$P_c(\rho_{HD}) = P_{HD}(\rho_{HD})$$

여기서 ρ_{HD} 는 고밀도모형과 정합시킬 밀도로서 표준밀도의 100배이상의 값을 택한다. 이 방법의 특징은 고밀도모형과의 정합을 전제로 한다는것이다. 식 (3)을 (4)에 대입하여 파라미터들을 계산하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} A\eta_{HD}^2(\eta_{HD}e^{B_r\nu_{HD}} - e^{B_a\nu_{HD}}) &= P_{HD} \\ B_r &= -6 + 6S - \frac{A}{2\rho_0 C_0^2} + \frac{3\rho_0 C_0^2}{2A} \\ B_a &= B_r + 3\left(1 - \frac{\rho_0 C_0^2}{A}\right) = -3 + 6S - \frac{A}{2\rho_0 C_0^2} - \frac{3\rho_0 C_0^2}{2A} \end{aligned} \quad (5)$$

2. 고체살창진동모형

고체살창진동모형은 살창점에 놓인 이온들의 열진동을 고찰하는 모형이다. 잘 알려진 것처럼 온도가 그리 높지 않은 영역에서는 데바이이론이 고체의 살창진동을 잘 묘사한다. 그리고 팽창극한과 고온극한에서는 자유기체로 다가간다. 특히 고체의 살창진동모형에서는 그뤼나이젠계수와 데바이온도가 매우 중요한 파라미터로 들어가며 이 파라미터들의 밀도의 존성을 어떻게 가정하는가 하는것이 중요한 문제로 제기된다. 여기에는 고체-기체보간모형, 톱슨모형, 데바이모형, 데바이-톱슨모형, 차단된 데바이모형, 코완(Cowan)모형 등이 있다.

본문에서는 톱슨모형의 저온거동을 합리적으로 조정하고 동시에 데바이모형의 고온거동을 이상기체극한으로 보내는 데바이-톱슨모형을 리용하였다.

$$\begin{aligned} F_L(\rho, T) &= \frac{9}{8} \frac{R\theta}{\mu} + \frac{3}{2} \frac{RT}{\mu} \left\{ 2\ln(1 - e^{-\theta/T}) - \frac{2}{3} D\left(\frac{\theta}{T}\right) + \ln[1 + \Psi(\rho, T)] \right\} \\ E_L(\rho, T) &= \frac{9}{8} \frac{R\theta}{\mu} + \frac{3RT}{2\mu} \left\{ \left(\frac{2 + \Psi}{1 + \Psi} \right) + 2 \left[D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1 \right] \right\} \\ P_L(\rho, T) &= \frac{9}{8} \frac{\rho I R \theta}{\mu} + \frac{\rho RT}{\mu} \left\{ \left(\frac{3\Gamma + \Psi}{1 + \Psi} \right) + 3\Gamma \left[D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

3. 전자의 열리기

온도가 비교적 낮을 때에는 전자의 열리기가 상태방정식계산에 큰 영향을 주지 못하지만 온도가 높아져 열이온화를 무시할수 없고 전자기체의 축퇴가 풀리기 시작하면 이것을 고려하여야 한다. 임의의 온도와 밀도가 주어졌을 때 물질의 전자상태를 계산하려면 다체슈뢰딩거방정식(또는 디랙방정식)을 풀어야 하는데 이 방정식은 해석적으로 정확히 풀리지 않으므로 여러가지 물리적가정들을 받아들여 모형을 단순화하고 그것의 정확도를 높이는 방향에서 여러가지 새로운 보정항들을 받아들이는 방법이 널리 쓰이고있다.

토마스-페르미모형에 의한 전자의 열리기를 계산하는 방법에 대하여 보기로 하자. 잘 알려진것처럼 전자는 페르미-디랙분포에 따르는데 외부마당속에 놓인 이상전자기체인 경우에 그 구체적인 분포형태는 다음과 같다.

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{p^2/2m_e + V(\mathbf{r}) - \mu}{kT}\right]} \quad (7)$$

여기서 $V(\mathbf{r})$ 는 포텐셜에너지를로서 전자-핵, 전자-전자호상작용포텐셜에너지를외에 여러 가지 보정항들로 이루어진다.(교환, 상관, 량자효과 등) 토마스-페르미모형에서는 이러한 보정항이 없다. $V(\mathbf{r})$ 에 관한 뽀쑹-페르미-디랙방정식은 다음과 같다.

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} + I_{1/2} \left[\frac{\mu - V(\mathbf{r})}{kT} \right] - Z\delta(\mathbf{r}) \right\} \quad (8)$$

여기서 Z 는 핵의 전하수이고 핵의 위치를 자리표원점으로 잡았다. 전자수밀도 $n(\mathbf{r})$ 는 식 (7) 을 운동량공간에 대하여 적분하여 얻는다.

$$n(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{2d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} I_{1/2} \left[\frac{\mu - V(\mathbf{r})}{kT} \right] \quad (9)$$

여기서

$$I_k(x) = \int_0^\infty \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)} \quad (10)$$

는 페르미-디랙적분이다. 일반적으로 뽀쑹-페르미-디랙방정식은 해석적으로 적분불가능한 페르미-디랙적분을 포함하는 비선형2계미분방정식이고 미지파라미터인 화학포텐셜까지 들어있으므로 일반적인 경우에 그 풀이를 구한다는것은 대단히 어려운 일이다. 이로부터 토마스-페르미모형을 리용하여 간단화한 다음 반복법을 적용하여 푼다.

진동-회전모형에서 진동방식에 대한 그뤼나이젠결수는 톰슨공식에 의해 결정하며 령온도상태방정식에서 고밀도정합은 토마스-페르미모형, 저밀도정합은 레나르드-존스포텐셜을 리용하는 방법을 적용한다.

계산의 정확성을 검증하기 위해 이러한 파라미터들로부터 얻어진 베릴리움의 령온도압력계산자료를 SESAME자료와 비교하였다.(그림 1) 계산은 Matlab 2013으로 진행하였다. 그림 1에서 P 의 단위는 GPa, ρ 의 단위는 g/cm^3 이다.

그림 1에서 보는것처럼 령온도압력계산자료는 SESAME자료와 아주 잘 일치한다. 이것은 령온도상태방정식모형이 비교적 잘 선택되었으며 베릴리움의 경우에는 상변환이 존재하지 않는것과도 관련된다.

베릴리움의 전압력과 전에너지를 그림 2와 3에 각각 보여주었다. 그림 2와 3에서 P 의 단위는 GPa, ρ 의 단위는 g/cm^3 , T 의 단위는 K, E 의 단위는 MJ/kg이다.

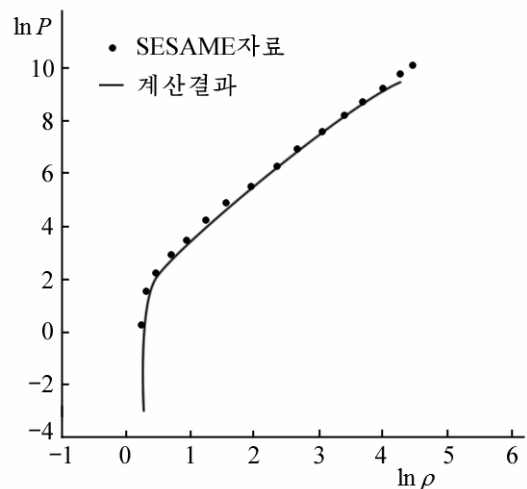


그림 1. 베릴리움의 령온도압력계산자료와 SESAME자료의 비교

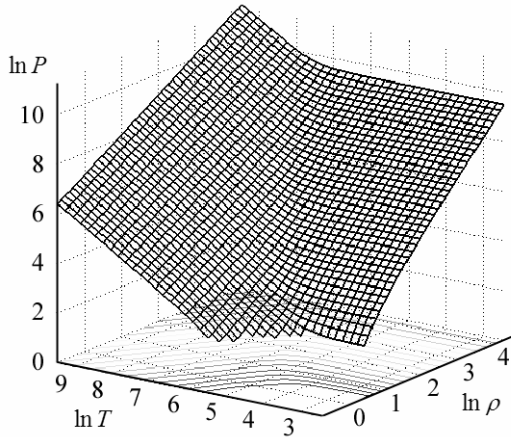


그림 2. 베릴리움의 전압력

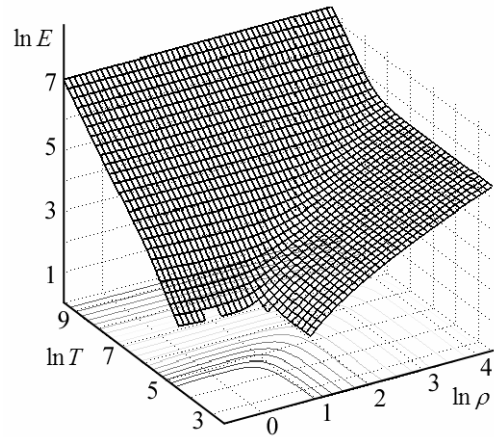


그림 3. 베릴리움의 전에너지

맺는 말

베릴리움의 열력학적상태방정식은 령온도상태방정식모형으로서 변형된 모스포텐살모형, 토마스-페르미모형(고밀도정합모형), 레나르드-존스포텐살모형(저밀도정합모형)을 리용하고 진동-회전모형으로서 데바이-툼슨모형을 리용하며 전자의 열리기모형으로서 량자통계력학적모형을 리용하는것이 편리하다는것을 알수 있다.

참고문헌

- [1] A. F. Nikiforov et al.; Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter, Birkhäuser Verlag, 439~448, 2005.
- [2] R. Bonneville; Fluid Phase Equilibria, 397, 116, 2015.
- [3] B. Re et al.; Journal of Computational and Applied Mathematics, 273, 413, 2015.

주체106(2017)년 9월 5일 원고접수

Thermodynamic Equation of State for Beryllium

Hong Kwon Ryong, Pae Song Gil

We studied the method to obtain the thermodynamic equation of state for Beryllium which plays an important role as the moderator and reflector in the reactor and ICF. Then, we calculated the thermodynamic characteristics of Beryllium such as internal energy, pressure, free energy, electric specific heat, ionic specific heat, chemical potential and ionization degree.

Key words: equation of state, beryllium, Thomas-Fermi model, Debye-Thompson model