

## 해석정밀형삽입원자방법에 의한 Li동위체들의 포논분산특성 및 정적비열계산

김순영, 김련희

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현시대는 과학과 기술의 시대이며 과학과 기술은 경제적진보의 기초입니다.》

(《김정일선집》 증보판 제13권 172페이지)

포논분산곡선과 포논상태밀도는 결정에서 원자들사이의 호상작용특성을 반영한다. 원자들사이의 호상작용포텐셜, 전자-포논호상작용, 이와 련관된 현상들인 수송특성들, 초전도이행온도 등을 연구하는데서 포논분산특성들에 대한 실험적연구와 이론적분석은 매우 중요하며 결정살창의 열적특성을 연구하는데서 전제로 된다.[2]

현재 모든 금속에 적용할수 있는 해석정밀형삽입원자방법[4]이 제기되어 26종의 금속에 대한 포텐셜모형파라메터가 결정되었으며 여러 금속의 포논분산특성, 점결함특성, 열적특성들이 모의계산되였다.[3, 5]

본문에서는 해석정밀형삽입원자방법을 적용하여 알카리금속인 Li과 그 동위체들의 포텐셜모형파라메터들을 결정하고 포논분산특성 및 정적비열을 계산하였다.

### 1. Li동위체들에 대한 해석정밀형삽입원자방법포텐셜과 포논분산특성 및 정적비열계산방법

Li에 대한 해석정밀형삽입원자방법에서 원자계의 총포텐셜에너르기  $E_{\text{tot}}$ 를 결정하는데 리용되는 식들은 다음과 같다.[1, 3, 5]

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N E_i, \quad E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi(r_{ij}) + M(P_i) \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)} f_j(r_{ij}), \quad P_i = \sum_{j(j \neq i)} f_j^2(r_{ij}), \quad f(r) = f_e \left( \frac{r_1}{r} \right)^6 \quad (2)$$

$$F(\rho) = -F_0 \left( 1 - n \ln \frac{\rho}{\rho_e} \right) \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (3)$$

$$M(P) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[ -100 \left( \ln \frac{P}{P_e} \right)^2 \right] \right\} \quad (4)$$

Li에 대하여 적용되는 체심립방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법에서 유효2체포텐셜함수의 형식은 다음과 같다.

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{j=-1}^4 k_j \left( \frac{r}{r_1} \right)^j & (r \leq r_2) \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left( \frac{r}{r_5} - 1 \right)^j & (r_2 < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (5)$$

웃식들에서  $E_i$ 는  $i$ 번째 원자의 에너지기여값이며  $f(r)$ 는 구대칭분포로 가정한 금속원자들의 전자밀도함수,  $F(\rho)$ 는 삽입에너지함수,  $\phi(r)$ 는 유효2체포텐셜함수,  $M(P)$ 는 원자주위의 전자밀도분포의 비대칭성에 의한 에너지변화를 보정하는 수정항함수이다.

Li에 대한 해석정밀형삽입원자방법포텐셜에서는 2체포텐셜함수에 들어가는 파라미터들인  $k_j (j=-1 \sim 4)$ , 삽입에너지함수에 들어있는 파라미터  $F_0$ ,  $n$ , 수정항함수에 들어있는 파라미터  $\alpha$ 가 결정하여야 할 모형파라미터로 된다. 이때 2체포텐셜함수의 절단반경은  $r_c = r_3 + 0.7 \cdot (r_4 - r_3)$ 으로, 전자밀도함수의 절단반경은  $r_{cf} = r_5 + 0.75 \cdot (r_6 - r_5)$ 로 설정하였다.[1, 3]

포텐셜모형파라미터의 맞추기에 이용되는 입력파라미터 즉 실험 및 선행계산결과[3]로 주어진 물리적량들은 가장 안정한 평형상태에서의 살창상수  $a$ , 응집에너지  $E_c$ , 단빈살창점형성에너지  $E_{1f}$ , 단빈살창점이행에너지  $E_{1m}$ , 독립적인 탄성상수들인  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , 제1브릴루앵구역의 X점에 대응하는 포논주파수값  $\nu_X$ , 로즈관계식곡선의 변화특성을 특징짓는 파라미터  $\eta$ 이다.(표 1)

표 1. Li의 포텐셜모형파라미터결정에 이용된 입력파라미터[3]

금속	$a/\text{nm}$	$E_c/\text{eV}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$E_{1f}/\text{eV}$	$E_{1m}/\text{eV}$	$\nu_{100}/\text{GHz}$	$\eta$
Li	0.349 1	1.63	14.8	12.5	10.8	0.53	0.073	8.9	3.10

결정된 Li의 포텐셜모형파라미터들은 표 2와 같다. 그리고 Li의 포텐셜모형파라미터결정후 계산된 입력파라미터계산결과와 부정합도는 표 3과 같다. 결정된 포텐셜모형파라미터들을 이용하여 살창상수, 응집에너지, 독립적인 3개의 탄성상수, 단빈살창점형성에너지를 계산한 결과들은 입력파라미터들과 완전히 일치하며 단빈살창점이행에너지, 포논주파수, 로즈파라미터계산결과들은 입력파라미터들과의 상대오차가 각각 1.92, 0.067, 5.8%로서 매우 높은 정확도로 일치한다. 부정합도는 0.21로서 살창상수에 따르는 구조에너지의 변화특성에 대한 로즈관계식곡선과 계산결과가 비교적 높은 정확도로 일치한다.

표 2. Li의 포텐셜모형파라미터( $n$ 은 무분량,  $F_0, \alpha, k_{-1} \sim k_4$ 의 단위는 eV)

금속	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_{-1}$	$a \cdot 10^6$	$n$	$F_0$
Li	169.743 0	-452.253 4	543.688 9	-307.858 3	67.027 0	-20.432 4	13.305 5	0.204	1.102

표 3. Li의 포텐셜모형파라미터결정후 계산된 입력파라미터계산결과와 부정합도

금속	$a/\text{nm}$	$E_c/\text{eV}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$E_{1f}/\text{eV}$	$E_{1m}/\text{eV}$	$\nu_{100}/\text{GHz}$	$\eta$	$\Delta S$
Li	0.349 1	1.63	14.8	12.5	10.8	0.53	0.074 4	8.894	3.28	0.21

정적비열을 결정하는 공식은 다음과 같다.[3]

$$C_V(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = N_A \sum_{q,s} \left[ \frac{\hbar \omega_s(q)}{k_B T} \right]^2 \frac{k_B \exp[\hbar \omega_s(q)/(k_B T)]}{\{\exp[\hbar \omega_s(q)/(k_B T)] - 1\}^2} / N \quad (6)$$

여기서  $N_A$ 는 아보가드로수,  $q$ 는 파수벡토르,  $k_B$ 는 볼츠만상수,  $N$ 은 거울살창공간에 균등분포되는 점들의 개수이다.  $\omega_s(q)$ 는 주어진 파수벡토르  $q$ 에 대하여 영년방정식으로부터 결정되는 포논주파수값으로서 하나의 파수벡토르에 대하여 3개의 포논주파수가 얻어지므로 밀첨자  $s$ 는 1, 2, 3의 값을 가진다.

제기된 포텐셜을 리용하여 원자들의 자리표에 관한 원자계의 총포텐셜에너지의 2계도함수를 계산한다. 그러면 힘상수들이 결정되며 결정동력학적방법으로 Li과 그 동위체들의 포논분산곡선을 계산할수 있다. 포논상태밀도의 계산시간을 단축하기 위하여 체심립방구조의 거울살창을 구하고 제1브릴루앵구역의 파수벡토르들중에서 비가약구역에 균등분포되는 점들에 대하여서만 고찰하였다. 이 비가약구역에 거울살창상수의 600분의 1간격으로 균등분포되는 점들의 수  $N$ 은 1 159 076이다. 살창원자의 진동방정식으로부터 유도되는 동력학적행렬을 포함하는 영년방정식으로부터 하나의 파수벡토르에 대하여 3개의 포논주파수가 얻어지므로 식 (6)의 합에 들어가는 포논주파수값들의 수는 3 477 228이다.

## 2. 계산결과 및 분석

결정동력학적방법으로 계산된 Li에 대한 포논분산곡선은 그림 1과 같다. 계산은 제1브릴루앵구역의 5개의 고대칭방향 (000)→(001), (111)→(000), (000)→(1/2 1/2 0), (1/2 1/2 0)→(1/2 1/2 1), (1/2 1/2 1)→(001)을 따라 진행하였다. 그림 1에서 보는바와 같이 포논분산곡선에 대한 계산결과는 해석수정형삽입원자방법의 결과에 비하여 실험자료와 더 잘 일치한다. 특히 (000)→(1/2 1/2 0)방향에서 제일 우의 가지에 대하여 해석수정형삽입원자방법의 결과는 최대상대오차가 1.28%로서 실험값 12.3%에 비하여 훨씬 더 높다.

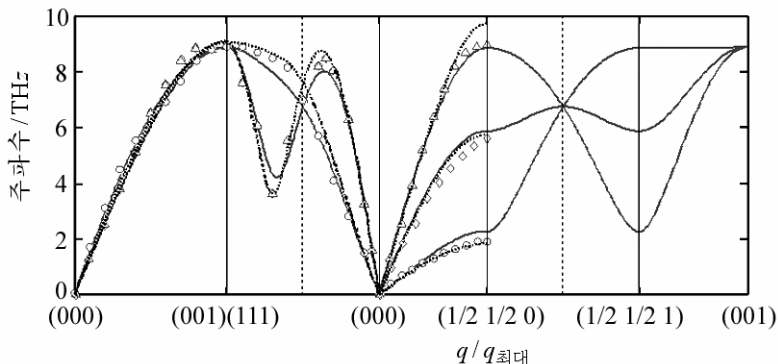


그림 1. Li에 대한 포논분산곡선

실선—계산결과, 점선—해석수정형삽입원자방법의 결과[2], 기호—실험결과[3]

결정동력학적방법으로 Li과 그 동위체들에 대한 포논분산곡선은 그림 2와 같다. 계산은 제1브릴루앵구역의 5개의 고대칭방향 (000)→(001), (111)→(000), (000)→(1/2 1/2 0), (1/2 1/2 0)→(1/2 1/2 1), (1/2 1/2 1)→(001)을 따라 진행하였다.

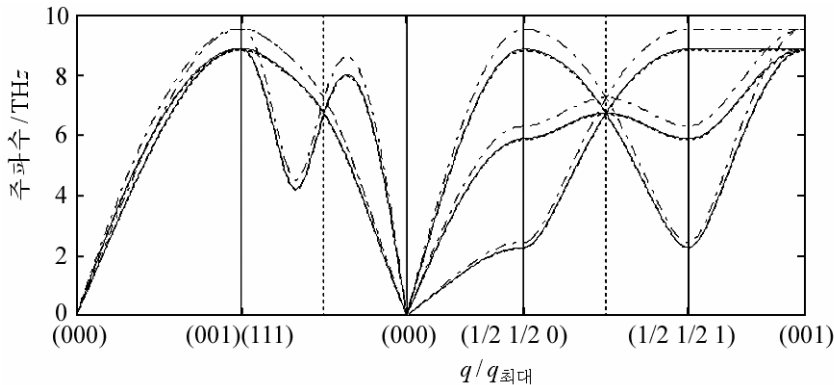


그림 2. Li과 그 동위체들에 대한 포논분산곡선

실선은 Li에 대한 계산결과, 점실선은  $^6\text{Li}$ 에 대한 계산결과[2], 점선은  $^7\text{Li}$ 에 대한 계산결과

그림 2에서 보는바와 같이  $^6\text{Li}$ 에 대한 계산결과는 자연상태의 Li에 대한 계산결과보다 크며  $^7\text{Li}$ 에 대한 계산결과는 Li에 대한 계산결과보다 약간 작다. 그 상대오차의 최대값들은 각각 7.48, 0.93%이다.  $^7\text{Li}$ 에 대한 계산결과에서 자연상태의 Li에 대한 상대오차가 작은것은 이 동위원소의 함량이 높은것으로 하여  $^7\text{Li}$ 과 자연상태의 Li에서 원자 1개당 질량이 서로 비슷하기때문이다.

결정동력학적방법으로 계산된 Li에 대한 포논상태밀도곡선은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 해석수정형압입원자방법의 결과에서 포논주파수의 최대값은 10THz정도이지만 계산결과는 8.8THz정도로써 작다. 그림 1에서 보여준 포논분산곡선에 대한 실험자료곡선을 통하여 계산된 포논상태밀도곡선이 실험자료와 더 잘 일치한다는것을 알수 있다.

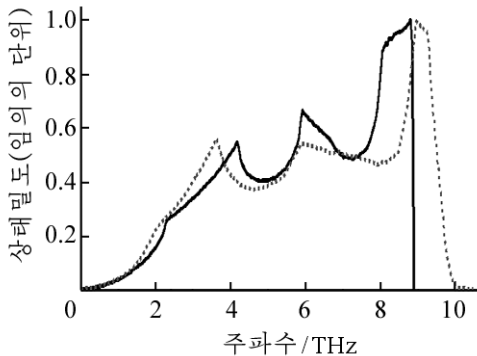


그림 3. Li에 대한 포논상태밀도곡선

실선은 계산결과, 점선은 해석수정형 압입원자방법결과[2]

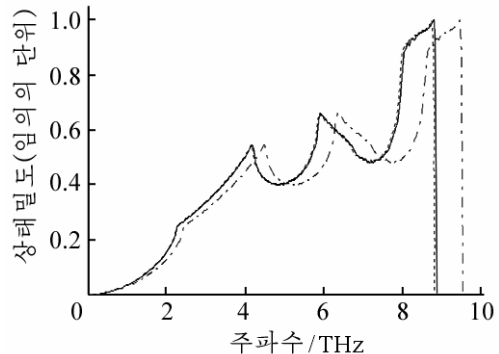


그림 4. Li과 그 동위체들에 대한 포논상태밀도곡선

실선은 Li에 대한 계산결과, 점실선은  $^6\text{Li}$ 에 대한 계산결과[2], 점선은  $^7\text{Li}$ 에 대한 계산결과

결정동력학적방법으로 계산된 Li과 그 동위체들에 대한 포논상태밀도곡선은 그림 4와 같다. 그림 4에서 보는바와 같이 자연상태의 Li에 대한 결과에서 포논주파수의 최대값은 8.8THz이고  $^6\text{Li}$ 에 대한 계산결과는 9.6THz정도로써 크다. 한편  $^7\text{Li}$ 에 대한 포논상태밀도곡선은 자연상태의 Li에 대한 곡선과 거의 비슷하며 포논주파수들이 전반적으로 약간 작다. 결정한 제1브릴루앵구역에 균등하게 분포된 포논주파수들을 리용하여 계산된 Li과 그 동위체들의 온도에 따르는 정적비열변화곡선은 그림 5와 같다.

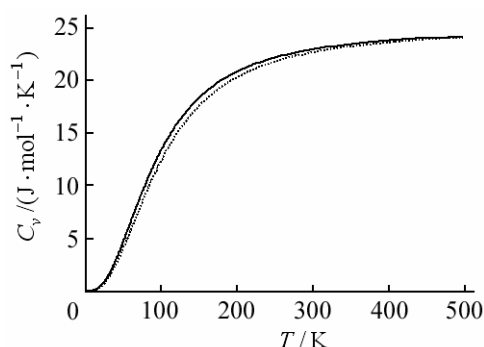


그림 5. Li과 그 동위체들의 온도에  
따르는 정적비열변화곡선  
실선은 자연상태의 Li에 대한 계산결과,  
점선은  ${}^6\text{Li}$ 에 대한 계산결과

위한 방법을 밝혔다.

2) Li과 그 동위체들의 포논분산곡선 및 포논상태밀도, 온도에 따르는 정적비열변화특성에 대한 계산결과들은 실험 및 해석수정형삽입원자방법의 결과들과 잘 일치하며 포논분산특성에 대한 결과는 해석수정형삽입원자방법의 결과에 비하여 실험결과와 더 잘 일치한다.

그림 5에서 보는바와 같이  ${}^6\text{Li}$ 에 대한 계산결과는 자연상태의 Li에 대한 결과보다 약간 작으며 데바이 온도근방에서는 그 차이가 커진다. 정적비열도 포논분산특성과 연관되므로 이러한 차이가 나타나게 된다. 계산결과에 의하면 온도의 증가에 따라 Li과 그 동위체들에 대하여 정적비열은 증가하여  $25.1\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 로 다가가며 이것은 돌롱-쁘띠의 법칙과 일치한다.

## 맺는 말

1) 해석정밀형삽입원자방법을 적용하여 알카리금속인 Li과 그 동위체들에 대한 포논분산특성 및 온도에 따르는 정적비열변화특성을 계산하기

## 참고 문헌

- [1] W. Hu, F. Masahiro, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **10**, 707, 2002.
- [2] Y. Wen, J. Zhang; *Computational Materials Science*, **42**, 281, 2008.
- [3] H. Jin et al.; *Appl. Phys.*, **A 120**, 189, 2015.
- [4] H. Jin et al.; *Appl. Phys.*, **A 123**, 257, 2017.
- [5] 张邦维 等; 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用, 湖南大学出版社, 159~168, 2003.

주제108(2019)년 12월 5일 원고접수

## Calculation of Phonon Dispersion Properties and Specific Heat at Constant Volume by the Precise Analytic Embedded Atom Method for Li Isotopes

Kim Sun Yong, Kim Ryon Hui

We suggest the method to calculate the phonon dispersion properties and specific heat at constant volume depending on the temperature by the precise analytic embedded atom method for Li isotopes. The present calculation results are in good agreement with the experimental data. Specially, the results for the phonon dispersion properties are in better agreement with the experimental data than those from the modified analytic embedded atom method.

Keywords: embedded atom method, phonon dispersion