

해석정밀형삽입원자방법포텐셜의 일반화에 대한 연구

진학선, 전충국, 류강철

해석정밀형삽입원자방법은 삽입원자방법의 개선된 형식으로 제기되어 금속의 여러가지 특성들을 계산하는데 이용되었다.[1-3]

처음에 제기된 해석정밀형삽입원자방법으로는 조밀육방금속들에서의 독립적인 5개의 탄성상수를 설명하지 못하며 이 방법에 의한 구조에너르기차와 빈살창점이행에너르기에 대한 계산결과가 실험결과와 크게 차이난다. 이로부터 체심립방금속, 조밀립방금속, 조밀육방금속들에 대하여 각각 서로 다른 더 먼 린접을 고려한 포텐셜형태가 제기되고 7개의 체심립방금속[4], 9개의 조밀립방금속[8], 10개의 조밀육방금속[5]에 대하여 모형파라미터를 계산하였으며 점결합특성과 포논분산특성, 구조안정성, 정적비열, 데바이온도, 그루나이젠상수, 열팽창률을 계산하였다.[8]

그러나 처음에 나온 해석정밀형삽입원자방법과 더 먼 린접을 고려한 해석정밀형삽입원자방법으로는 Ag, Au, Cu의 구조안정성을 설명하지 못하며 더 먼 린접을 고려한 해석정밀형삽입원자방법에 의한 구조에너르기차의 계산결과들은 실험결과들과 현저히 차이난다.

더 먼 린접원자들을 고려한 해석정밀형삽입원자방법을 개선하여 선행연구[6]에서는 마감처리함수와 강화된 련속원활조건을 도입하고 구조에너르기차들중의 하나에 맞추기하여 앞에서 제기된 해석정밀형삽입원자방법들의 부족점을 극복하였다. 그리고 이 포텐셜을 이용하여 계산한 구조에너르기차와 결합에너르기의 체적의존성과 같은 일련의 특성들에 대한 결과들은 실험 및 로즈관계식곡선과의 일치성에서 일정하게 개선되었다.

초기의 해석정밀형삽입원자방법에서는 금속들의 구조에 관계없는 다체모형포텐셜형식을 제기한것으로 하여 이 포텐셜은 금속 및 합금들의 특성계산에 많이 이용되었다. 그러나 더 먼 린접을 고려한 해석정밀형삽입원자방법에서는 구조에 따라 서로 다른 포텐셜형태를 제기한것으로 하여 적용에서 불편하며 그 적용실례가 적다. 따라서 초기의 해석정밀형삽입원자방법포텐셜처럼 모든 구조에 적용되면서도 더 먼 린접을 고려한 방법에서와 같이 더 정확하게 금속의 특성들을 모의할수 있는 포텐셜형태가 제기되어야 한다.

본문에서는 세가지 종류의 대표적인 금속구조들에 대하여 보편적으로 적용되면서도 선행연구에서 제기한 포텐셜과 같이 구조안정성과 구조에너르기차를 잘 설명하며 더 넓은 체적변화구간에서 살창상수에 따르는 결합에너르기의 변화특성을 잘 설명하는 포텐셜을 제기하였다. 여기서 제1린접거리와 살창상수사이의 비를 주는 파라미터와 쌍포텐셜함수의 기본부분과 마감처리함수부분의 경계를 주는 파라미터를 새로 받아들이고 모든 구조들에 대하여 통일적으로 적용할수 있는 쌍포텐셜과 전자밀도함수의 절단반경을 주는 방법을 제기하였으며 전자밀도의 비대칭성을 고려하기 위하여 해석정밀형삽입원자방법에서 받아들인 수정항의 인수에 파라미터를 하나 더 추가하여 전자밀도의 비대칭분포를 보다 더 잘 반영할수 있는 방법을 제기하였다.

또한 입력 및 모형파라미터로 3개의 살창상수를 주는 방법을 제기하여 더 복잡한 구조에도 해석정밀형삽입원자방법을 적용할수 있는 방도를 제기하였다.

해석정밀형삽입원자방법포텐셜의 정확성을 높이면서도 적용에서 편리하게 하기 위하여 우선 세가지 종류의 대표적인 금속구조들(체심립방금속, 조밀립방금속, 조밀육방금속)에 대하여 보편적으로 적용되는 새로운 쌍포텐셜형식을 다음과 같이 제기하였다. 이때 선행연구들[1, 4, 5, 7]에서 제기된 포텐셜형태들이 고려되었다.

$$\phi(r) = \begin{cases} k_0 + k_1 \left(\frac{r}{r_1} \right) + k_2 \left(\frac{r}{r_1} \right)^2 + k_3 \left(\frac{r}{r_1} \right)^3 + k_4 \left(\frac{r}{r_1} \right)^4 + k_5 \left(\frac{r}{r_1} \right)^5 + k_6 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-1} + k_7 \left(\frac{r}{r_1} \right)^{-12} & (r \leq r_b) \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left(\frac{r}{r_b} - 1 \right)^j & (r_b < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (1)$$

여기서 r_1 은 평형상태에서 매 금속들의 제1린접거리로서 살창상수 a 와의 관계는 다음과 같다.

$$r_1 = fa \quad (2)$$

강화된 연속원활조건은 다음과 같다.

$$\phi_1(r_b) = \phi_2(r_b), \phi_1'(r_b) = \phi_2'(r_b), \phi_1''(r_b) = \phi_2''(r_b), \phi_1'''(r_b) = \phi_2'''(r_b), \phi(r_c) = \phi'(r_c) = \phi''(r_c) = \phi'''(r_c) = 0 \quad (3)$$

r_b 에서의 강화된 연속원활조건으로부터 얻어지는 l_j ($j=0 \sim 3$)와 k_j ($j=0 \sim 7$)사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} l_0 &= k_0 + k_1 s + k_2 s^2 + k_3 s^3 + k_4 s^4 + k_5 s^6 + k_6 / s + k_7 / s^{12} \\ l_1 &= k_1 s + 2k_2 s^2 + 3k_3 s^3 + 4k_4 s^4 + 6k_5 s^6 - k_6 / s - 12k_7 / s^{12} \\ l_2 &= k_2 s^2 + 3k_3 s^3 + 6k_4 s^4 + 15k_5 s^6 + k_6 / s + 78k_7 / s^{12} \\ l_3 &= k_3 s^3 + 4k_4 s^4 + 20k_5 s^6 - k_6 / s - 364k_7 / s^{12} \end{aligned} \quad (4)$$

r_c 에서의 강화된 연속원활조건으로부터 얻어지는 l_j ($j=4 \sim 7$)와 l_j ($j=0 \sim 3$)사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} l_4 &= -35l_0 / d^4 - 20l_1 / d^3 - 10l_2 / d^2 - 4l_3 / d, \quad l_5 = 84l_0 / d^5 + 45l_1 / d^4 + 20l_2 / d^3 + 6l_3 / d^2 \\ l_6 &= -70l_0 / d^6 - 36l_1 / d^5 - 15l_2 / d^4 - 4l_3 / d^3, \quad l_7 = 20l_0 / d^5 + 10l_1 / d^4 + 4l_2 / d^3 + l_3 / d^2 \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 s 와 d 는 다음과 같다.

$$s = r_b / r_1, \quad d = r_c / r_b - 1 \quad (6)$$

여기서 쌍포텐셜의 절단반경 r_c 와 전자밀도함수의 절단반경 r_{cf} 는 각각 다음과 같이 설정된다.

$$r_c = k_c r_1 \quad (7)$$

$$r_{cf} = k_{cf} r_1 \quad (8)$$

이 절단반경들이 차이나므로 체적에 따르는 구조에너지변화의 연속원활성이 보장된다.

웃식들에서 a 는 입력파라미터, k_j ($j=0 \sim 7$), f , s , k_c , k_{cf} 는 구조에 관계없이 매 금속에 대응하는 모형파라미터로 된다. 이밖에도 살창상수 c (립방구조의 경우 $a=c$ 로 된다.), 응집에너지 E_c , 단빈살창점결함형성에너지 E_{1f} , 독립적인 탄성상수들인 C_{11} , C_{12} , C_{44} (조밀육방구조의 경우 C_{13} , C_{33} 이 더 있다.)가 입력파라미터로 된다.

추가적으로 체심립방구조, 조밀립방구조, 조밀육방구조들사이의 구조에너르기차들이 입력파라미터로 포함된다.[6]

체심립방구조를 가진 금속들의 경우 3개의 독립적인 탄성상수(C_{11} , C_{12} , C_{44})에 대한 3개의 방정식들[4]을 얻는다. 이 3개의 방정식들, 1개의 평형조건방정식[4], 1개의 결합에너르기방정식[4]을 편립하면 5개의 모형파라미터들인 k_0 , k_1 , k_2 , k_4 와 α 를 결정할수 있다. 선행연구 [6]에서와 같이 구조에너르기차들중의 하나에 맞추기하여 k_6 (선행연구에서는 k_{-1})을 결정할수 있다. k_3 , k_5 , k_7 들은 령으로 된다.

대부분의 금속들에 대하여 성립하는 구조에너르기와 체적변화사이의 보편적인 로즈관계식[7]곡선에 맞추기하여 n 을 결정하며 다음식의 ΔS 가 최소값으로 될 때의 n 값을 취한다.

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{101} \frac{[E(a_i) - E_R(a_i)]^2}{e^{10|a_i/a-1|}}, \quad a_i = [0.5 + 0.01(i-1)]a \quad (9)$$

여기서 a 는 평형조건에서 살창상수로 되며 $E(a_i)$ 와 $E_R(a_i)$ 는 각각 살창상수변화에 따르는 구조에너르기의 론문계산값과 로즈관계식에 의한 계산값이다. 이때 a_i 의 범위는 $0.5 \sim 1.5a$ 이다. 지수함수에 의하여 체적변화가 작을 때 항들이 총합에 주는 영향이 커지게 된다. ΔS 는 선택된 살창상수변화구간에서 론문계산곡선과 로즈관계식곡선의 부정합의 크기를 나타내므로 부정합도라고 한다. 즉 부정합도가 최소로 될 때의 n 값을 모형파라미터로 취한다. 이 지표가 크면 두 곡선사이의 편차가 크다는것을 의미한다. k_6 과 n 을 결정한 후 선행방정식들의 편립풀이를 구하여 k_0 , k_1 , k_2 , k_4 와 α 를 계산한다.

조밀립방구조를 가진 금속들의 경우 체심립방구조와 같은 립방구조이므로 역시 3개의 독립적인 탄성상수(C_{11} , C_{12} , C_{44})에 대한 3개의 방정식들을 얻는다. 이 3개의 방정식들, 1개의 평형조건방정식, 1개의 결합에너르기방정식을 편립하면 5개의 모형파라미터들인 k_0 , k_1 , k_2 , k_5 와 α 를 결정할수 있다. 선행연구[6]에서와 같이 구조에너르기차들중의 하나에 맞추기하여 k_7 (선행연구에서는 k_4)을 결정할수 있다. k_3 , k_4 , k_6 은 령으로 된다.

로즈관계식곡선에 맞추기하여 n 을 결정하는 과정에서 체심립방구조의 경우와 차이나는것은 a_i 의 범위를 $0.7 \sim 1.5a$ (Au와 Pt의 경우) 혹은 $0.9 \sim 1.5a$ 로 줄인것이다. 이때 $0.01a$ 의 간격은 그대로 둔다. 줄인 리유는 맞추기과정에 체심립방구조의 경우와 같이 구간을 설정하면 0부터 1사이의 n 값에서 식 (9)에 의하여 계산되는 부정합도의 최소값이 모든 조밀립방금속들에 대하여 얻어지지 않는데 있다. 또한 구조적으로 보아도 조밀립방구조는 체심립방구조에 비하여 더 밀집된 구조이므로 잘 압축되지 않으며 이 구간에서 로즈관계식곡선에 맞는 체적에 따르는 구조에너르기변화곡선을 주는 포텐샬을 얻기가 쉽지 않을것이다. k_7 과 n 을 결정한 후 선행방정식들의 편립풀이를 구하여 k_0 , k_1 , k_2 , k_5 와 α 를 계산한다.

조밀육방금속들에 대하여서는 5개의 독립적인 탄성상수들이 있으며 따라서 5개의 방정식들[5]을 얻는다. 4개의 독립적인 탄성상수(C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{44})에 대한 방정식들과 2개의 평형조건방정식, 1개의 결합에너르기방정식들[5]을 편립하면 7개의 모형파라미터들, $k_0 \sim k_5$ 와 α 를 결정할수 있다.

탄성상수들이 파라미터 β 에 관하여 선형적으로 변하지 않으므로 C_{13} 에 대한 방정식은 선형방정식조에 포함되지 않는다.

선행연구[6]에서와 같은 방법으로 조밀육방금속들에 대하여 구조에너르기차들중의 하나에 맞추기하여 k_6 (선행연구에서는 k_{-1})을 결정할수 있다. 이때 k_7 은 령으로 된다.

C_{13} 의 실험값에 맞추기하여 β 를 결정하며 다른 금속구조들에서처럼 로즈관계식곡선에 근거하여 n 을 결정한다. 이때 a_i 의 범위를 $0.9 \sim 1.1a$ 로 설정하며 $0.01a$ 의 간격은 그대로 둔다. a_i 의 범위를 줄인 이유는 맞추기과정에 체심립방구조의 경우와 같이 구간을 설정하면 0부터 1사이의 n 값에서 식 (9)에 의하여 계산되는 부정합도의 최소값이 모든 조밀립방금속들에 대하여 얻어지지 않기때문이다.

또한 구조적으로 보아도 조밀립방구조는 체심립방구조에 비하여 더 밀집된 구조이므로 잘 압축되지 않으며 립방구조에 비하여 대칭성이 떨어지므로 넓은 구간에서 로즈관계식곡선에 맞는 체적에 따르는 구조에너지변화곡선을 주는 포텐셜을 얻기가 쉽지 않기때문이다. k_6 , β 와 n 을 결정한 후 7개의 립방정식을 풀어 $k_0 \sim k_5$ 와 α 를 결정한다.

체심립방구조와 조밀립방구조, 조밀립방구조의 구조상특징을 보면 식 (2)에서 f 는 각각 $\sqrt{3}/2, \sqrt{2}/2, 1$ 로 된다. 위의 파라미터들의 맞추기과정에 얻어지는 쌍포텐셜함수형태와 구조에너지치의 계산값 그리고 선행연구에서의 설정값들을 고려하여 s, k_c, k_{cf} 의 값들을 체심립방구조에 대하여 각각 $2/\sqrt{3}, 1.5, 1.7$, 조밀립방구조에 대하여 각각 $2, 2.3, 2.6$, 조밀립방구조에 대하여 각각 $1.7, 2, 2.2$ 로 설정한다.

또한 조밀립방구조에서는 입력파라미터로 살창상수 a, c 가 있고 립방구조들에서는 살창상수 a 만 있는것을 고려하여 모든 구조들에 대하여 살창상수 a, b, c 가 있다고 본다. 그러면 립방구조들에서는 a, b, c 가 모두 서로 같고 조밀립방구조에서는 a, b 가 서로 같다. 이렇게 입력파라미터를 설정하면 독립적인 살창상수가 3개인 더 복잡한 구조를 가진 물질에 대한 삽입원자모형포텐셜을 세우는데 우리가 제기한 포텐셜형식을 그대로 쓸수 있다. 즉 독립적인 살창상수가 3개인 구조에 대한 삽입원자모형을 세우고 모형파라미터를 구할 때 입력파라미터를 추가하지 않고 a, b, c 값을 해당 구조의 특성량대로 서로 다르게 주면 된다.

또한 이러한 구조가 있는것을 고려하여 그리고 수정항인수에 들어가는 모형파라미터 β 가 전자분포의 비대칭성을 나타낸다는것을 고려하여 다음과 같이 모형파라미터 γ 를 추가하면 더 복잡한 구조에 이 포텐셜을 일반화할수 있다.

$$P = \sum_m f^2(r_m) \frac{r_{mx}^2 + r_{my}^2 + \beta r_{mz}^2}{r_m^2} \quad (10)$$

체심립방구조와 조밀립방구조, 조밀립방구조들에 대하여서는 선행연구들에서와 같이 이 파라미터값을 1로 놓는다. 그러나 대칭성이 보다 떨어지는 구조들에 대하여 이 값이 1로 되지 않으며 수정항이 전자분포의 비대칭성을 더 잘 반영하게 된다.

맺 는 말

론문에서는 체심립방구조와 조밀립방구조, 조밀립방구조들에 대하여 다같이 맞는 새로운 쌍포텐셜형식을 제기하고 마감처리함수구역을 주는 모형파라미터 s , 절단반경들을 특징짓는 파라미터 k_c, k_{cf} 를 도입하여 삽입원자모형포텐셜이 이 구조들을 가지는 금속들에 대하여 구조에 관계없이 적용될수 있게 일반화하였으며 모든 구조들에 대하여 살창상수 a, b, c 를 도입하고 수정항인수에 들어가는 파라미터 γ 를 추가하여 주어진 포텐셜을 보다 복잡한 구조에 일반화할수 있는 방도를 제기하였다.

참 고 문 헌

- [1] B. Zhang et al.; Physica, B 262, 218, 1999.
- [2] J. Zhang et al.; J. Phys. Chem. Solids, 67, 714, 2006.
- [3] X. Song et al.; J. Alloys Comp., 436, 23, 2007.
- [4] W. Hu et al.; Comp. Mater. Sci., 23, 175, 2002.
- [5] W. Hu et al.; J. Phys.: Condens. Matter, 13, 1193, 2001.
- [6] H. Jin et al.; Applied Physics, A 120, 189, 2015.
- [7] J. H. Rose et al.; Phys. Rev., B 29, 2963, 1984.
- [8] 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, 268~289, 2003.

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

Generalization of Precise Analytic Embedded Atom Method Potential

Jin Hak Son, Jon Chung Guk and Ryu Kang Chol

We suggested the generalized pair potential form which can be applied to bcc, fcc, and hcp metals universally. And we considered the method to apply the precise analytic embedded atom method to all crystal structures by adding several model parameters newly.

Key words: precise analytic embedded atom method, bcc metal, fcc metal, hcp metal