

해석정밀형삽입원자방법과 분자정력학적방법에 의한 체심립방금속들의 구조적안정성에 대한 연구

진학선, 박기철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기초과학은 과학기술강국을 떠받드는 주춧돌입니다. 기초과학이 든든해야 나라의 과학 기술이 공고한 토대 위에서 끊임없이 발전할수 있습니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙 위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

금속재료의 가장 안정한 구조를 연구하는것은 금속재료의 모의설계와 금속재료의 물성을 연구하는데서 매우 중요한 문제로 나선다. Cr, Fe, Mo 등은 표준조건에서 가장 안정한 상태의 체심립방구조를 가지는 원자들로써 이 원자들의 계가 다른 구조를 가질 때 체심립방구조보다 더 작은 결합에너지를 가진다. 또한 체심립방구조에서도 어떤 주어진 살창상수에서 결합에너비가 가장 크며 평형상태에서 이 원자들의 계는 살창상수가 이 값과 같은 체심립방구조를 가지게 된다.[1]

분자정력학적방법은 원자들사이의 모형포텐셜에 기초하여 원자들의 운동을 무시하고 주어진 배치상태에서 원자들에 작용하는 힘 또는 원자계의 구조에너지를 평가하여 구조적 안정성, 결합특성, 상변환특성 등을 모의계산하는 방법이다.[3]

논문에서는 체심립방금속들의 구조적안정성을 해석정밀형삽입원자방법을 적용하여 평가하였다.

체심립방금속원자들에 대한 해석정밀형삽입원자방법포텐셜에 기초하여 분자정력학적 방법으로 체적불변의 조건에서 이 금속들이 가질수 있는 대표적인 구조들의 결합에너지를 계산하고 그 에너지차를 계산하였으며 체적의 변화에 따르는 결합에너지의 변화특성을 평가하여 가장 안정한 구조에서의 살창상수를 평가하였다.

체심립방금속에 대한 해석정밀형삽입원자방법에서 원자계의 총구조에너지 E 를 결정하는 기본관계식들은 다음과 같다.[2]

$$E = \sum_{i=1}^n E_i \quad (1)$$

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_{ij}) + M(P_i) \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}), \quad P_i = \sum_{j \neq i} f^2(r_{ij}) \quad (3)$$

여기서 n 은 계안에 있는 원자의 총수, E_i 는 i 번째 원자에 해당하는 에너지몹(구조에너지)으로서 같은 원자들로 구성된 계인 경우 때 원자당 에너지몹은 같으며 가장 안정한 상태에서 이 값을 특징짓는 응집에너지 E_c 로 된다. ρ_i 는 기타 모든 원자가 i 번째 원자가 있는 위치에 만드는 전자밀도, $f(r_{ij})$ 는 j 번째 원자가 i 번째 원자가 있는 위치에 만드

는 전자밀도이다. $F(\rho)$ 는 1개의 원자를 전자밀도가 ρ 인 결정체속에 삽입하는데 드는 에너지네르기를 나타내는 삽입에너지함수, $\phi(r_{ij})$ 는 두 원자사이의 2체포텐셜함수, $M(P_i)$ 는 수정함수로서 원자주위의 전자밀도분포의 비대칭성이 주는 기여를 고려한것이다.[2]

체심립방금속에 대한 해석정밀형삽입원자방법의 기본함수들은 다음과 같다.[2]

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \quad (4)$$

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{j=-1}^3 k_j \left(\frac{r}{r_1} \right)^j & (r \leq r_2) \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left(\frac{r}{r_2} - 1 \right)^j & (r_2 < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (5)$$

$$M(P) = \alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\ln \left| \frac{P}{P_e} \right| \right)^2 \right] \right\} \quad (6)$$

$$f(r) = f_e \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \quad (7)$$

여기서 r 는 원자들사이의 거리이며 F_0 , n , $k_{-1} \sim k_3$, α 는 모형파라미터로 된다. 수정함수 $M(P)$ 안의 변수 P 는 수정함인수이다. 모든 표현식에서 아래첨자 e 는 평형상태를 표시한다. ρ_e , P_e 는 각각 평형상태에서 결정살창원자위치에서의 전자밀도, 수정함인수의 값들이다. 여기서 r_1, r_2, r_3, \dots 은 각각 결정체안의 살창원자의 제1, 제2, 제3, ...린접거리들을 표시한다. f_e 는 제1린접거리에서의 전자밀도함수의 값으로서 다음과 같이 취한다.[6]

$$f_e = (E_c - E_{lv}^f / \Omega_e)^{3/5} \quad (8)$$

여기서 Ω_e 는 평형상태에서 결정살창원자가 차지하는 체적이다. 7종의 체심립방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법포텐셜의 입력파라미터와 모형파라미터들을 표 1과 2에 제시하였다. n 은 무본량, F_0 , α , k_i 의 단위는 eV이다.

표 1. 체심립방금속들의 입력파라미터[2]

금속	a /nm	E_c /eV	E_{lv}^f /eV	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa	E_{fb} /eV
Cr	0.288 46	4.10	1.80	346	66	100	0.09
Fe	0.286 64	4.28	1.79	230	135	117	0.082
Mo	0.314 68	6.82	3.10	459	168	111	0.23
Nb	0.330 24	7.47	2.75	252.7	133.1	31.9	0.32
Ta	0.330 26	8.10	2.95	262	156	82.6	0.26
V	0.303 11	5.30	2.10	232.4	119.4	46	0.21
W	0.315 60	8.90	3.95	517	203	157	0.33

2체포텐셜의 절단반경 r_c 는 다음과 같다.[2]

$$r_c = r_2 + 0.6(r_3 - r_2) \quad (9)$$

전자밀도함수의 절단반경 r_{cf} 는 다음과 같다.

$$r_{cf} = r_5 + 0.75(r_6 - r_5) \quad (10)$$

이 두 함수의 절단반경들이 서로 차이므로 총 구조에너지는 체적에 따라 연속적으로 변화된다.

표 2. 체심립방금속들의 모형파라미터[2]

금속	k_0	k_1	k_2	k_3	k_{-1}	α	n	F_0
Cr	-202.616 4	281.058 2	-178.014 9	43.311 7	56	-0.297 3	0.87	2.30
Fe	-183.137 8	229.417 3	-129.480 3	27.930 6	55	-0.056 2	0.56	2.49
Mo	-494.104 2	685.091 2	-427.906 9	101.470 4	135	-0.203 2	0.90	3.72
Nb	-340.951 3	480.409 5	-302.665 4	71.829 2	91	-0.001 3	0.77	4.82
Ta	-459.003 8	619.317 4	-374.160 1	85.412 8	128	-0.013 8	0.65	5.15
V	-220.072 1	304.520 5	-189.246 0	44.509 2	60	-0.014 2	0.72	3.30
W	-1181.862 5	1631.331 0	-1005.490 3	233.443 3	322	-0.224 4	0.77	4.95

논문에서는 해석정밀형삽입원자방법포텐셜에 기초하여 분자정력학적방법으로 살창상수의 변화 즉 체적의 변화에 따르는 여러 구조에서의 결합에너지를 계산하였다. 체심립방금속원자들이 각각 체심립방구조(bcc), 면심립방구조(fcc), 이상조밀육방구조(ideal hcp)를 가지고 1개 원자가 차지하는 체적이 같을 때 살창상수비는 다음과 같이 계산된다.

이 구조들에서 1개의 결정세포에 포함되는 원자들의 수는 각각 2, 4, 6이다. 따라서 살창상수 a_{bcc} 를 가지는 체심립방구조에서 1개 원자가 차지하는 체적은 $a_{bcc}^3/2$, 살창상수 a_{fcc} 를 가지는 면심립방구조에서 1개 원자가 차지하는 체적은 $a_{fcc}^3/4$, 살창상수 a_{hcp} 를 가지는 이상조밀육방구조에서 1개 원자가 차지하는 체적은 $a_{hcp}^3/\sqrt{2}$ 이다. 그러면 다음의 식이 성립한다.

$$\frac{a_{bcc}^3}{2} = \frac{a_{fcc}^3}{4} = \frac{a_{hcp}^3}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

그러므로 a_{bcc} 를 1로 놓을 때의 살창상수비는 다음과 같다.

$$a_{bcc} : a_{fcc} : a_{hcp} = 1 : \sqrt[3]{2} : 1/\sqrt{2} \quad (12)$$

논문에서는 체심립방구조에 대하여 살창상수의 입력파라미터로 주어지는 a 값의 0.9 ~ 1.1배사이에서 살창상수 즉 체적이 변한다고 보고 살창상수값에 따르는 결합에너지를 계산하였다. 다른 구조들에 대해서는 식 (12)에 주어지는 비율을 고려하여 살창상수값의 변화범위를 정한다. 면심립방구조에서 살창상수 a_{fcc} 의 값범위는 $0.9a \cdot \sqrt[3]{2} \sim 1.1a \cdot \sqrt[3]{2}$, 조밀육방구조에서 살창상수 a_{hcp} 의 값범위는 $0.9a/\sqrt[3]{2} \sim 1.1a/\sqrt[3]{2}$ 이다.

모의계산에서는 매 구조의 원자배치를 프로그램적으로 생성하고 해당 배치상태에서 살창상수를 우와 같은 범위에서 변화시키면서 식 (2)에 의하여 원자당 구조에너지를 계산한다.

여러 구조에서 살창상수에 따르는 Cr원자의 구조에너지변화에 대한 계산결과곡선을 그림에 보여주었다. 여기에 로즈관계식곡선[4]과 해석수정형삽입원자방법으로 체심립방구조에 대하여 계산한 결과[5]도 함께 주었다.

그림으로부터 입력파라미터로 주어진 살창상수 0.288 46nm에서 Cr의 체심립방구조는 체적의 변화에 대하여 안정하며 같은 체적의 조밀육방, 조밀립방구조에 비하여 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 구조에너지의 체적에 따르는 변화특성에 대한 론문계산곡선은 로즈관계식곡선과 거의 일치하며 선행한 해석수정형삽입원자방법의 결과에 비하여 그 일치정도가 훨씬 개선되었다.

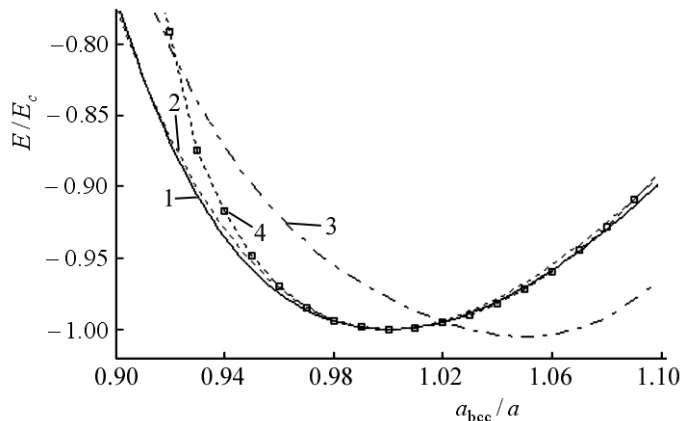


그림. 여러 구조에서 살창상수에 따르는 Cr원자의 구조에너지변화에 대한 계산결과곡선
1-체심립방구조에 대한 론문계산결과, 2-로즈관계식곡선,
3-조밀립방, 조밀육방구조에 대한 론문계산결과, 4-체심립방구조에 대한 MAEAM계산결과

표 3에 체심립방금속원자들이 입력파라미터로 주어지는 살창상수값에 해당하는 원자체적을 가질 때 여러 구조들에서의 결합에너지를 주었다.

표 3. 입력파라미터로 주어지는 살창상수값에 해당하는 원자체적을 가질 때
여러 구조들에서의 응집에너지에 대한 론문계산결과(eV)

금속	Cr	Fe	Mo	Nb	Ta	V	W
구조							
체심립방구조	4.10	4.28	6.82	7.47	8.10	5.30	8.90
면심립방구조	4.01	4.20	6.59	7.15	7.84	5.09	8.57
조밀립방구조	4.01	4.20	6.59	7.15	7.84	5.09	8.57

구조에너지와 결합에너지는 절대값은 같고 부호만 다르다. 결합에너지는 정의 값을 가지며 매 원자당 결합에너지를 응집에너지라고 한다. 따라서 응집에너지가 클수록 계의 에너지는 작아진다. 표 3에서 보는것처럼 Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V, W원자들로 구성된 세가지 구조들중에서 체심립방구조의 응집에너지가 가장 크고 따라서 이 원자들은 체심립방구조를 이룰 때 가장 안정해진다.

표 4에 체심립방금속원자들이 입력파라미터로 주어지는 살창상수값에 해당하는 원자체적을 가질 때 체심립방구조의 응집에너지와 다른 구조들사이의 응집에너지차를 주고 선행계산결과들[5] 및 실험결과[6]와 비교하였다. Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V, W에 대하여 응집에너지차가 다 정수로 되어 이 원자들에 대하여 선정된 구조들중에서 체심립방구조가 제일 안정하다는것을 보여주며 그 크기는 실험 및 선행계산결과들과 잘 일치한다. 특히 해석수정형삽입원자방법의 결과에 비하여 Mo와 V를 제외하고 실험값과 훨씬 더 잘 일치한다.

이처럼 해석정밀형삽입원자방법포텐셜과 분자정력학적방법을 결합하면 체심립방금속

들의 구조안정성을 정확히 모의평가할수 있다.

표 4. 입력파라메터로 주어지는 살창상수값에 해당하는 원자체적을 가질 때 체심립방구조와 면심립방구조사이의 결합에너지(eV)

금속	논문	제안 1[6]	제안 2[6]	제안 3[6]	제안 4[6]	실험[6]
Cr	0.09	0.14	—	0.05	0.12	0.09
Fe	0.08	0.09	0.03	0.06	0.03	0.082
Mo	0.23	0.25	0.06	—	0.23	0.28
Nb	0.32	0.32	0.27	0.14	0.11	0.22
Ta	0.26	0.27	0.24	—	0.28	0.26
V	0.21	0.21	0.19	—	0.13	0.15
W	0.33	0.29	0.07	—	0.32	0.33

맺는 말

해석정밀형압입원자방법포텐셜과 분자정력학적방법을 적용하여 체심립방금속들의 구조안정성을 모의평가하는 방법을 제기하고 Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V, W의 구조안정성에 대한 모의계산을 진행하였다. 모의계산결과는 실험결과와 거의 일치한다.

참고 문헌

- [1] 안천수 등; 고체물리학, 김일성종합대학출판사, 33~35, 주체97(2008).
- [2] Jin Hak Son; Journal of **Kim Il Sung** University(Natural Science), 3, 3, 57, Juche103(2014).
- [3] C. S. Becquart et al.; Computational Materials Science, 40, 119, 2007.
- [4] J. H. Rose et al.; Phys. Rev., B 29, 2963, 1984.
- [5] W. Y. Hu et al.; Comp. Mater. Sci., 23, 175, 2002.
- [6] 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, 259~261, 2003.

주체107(2018)년 3월 5일 원고접수

Structure Stabilities of bcc Metals by Precise Analytic Embedded Atom Method and the Molecular Static Method

Jin Hak Son, Pak Ki Chol

We suggested a method to evaluate the structure stabilities of bcc metals by combining the precise analytic embedded atom method (PAEAM) and the molecular static method. This method is applied to evaluate the stabilities of the bcc structures of Cr, Fe, Mo, Nb, V and W.

Key words: precise analytic embedded atom method, molecular static method, bcc metal