

해석정밀형삽입원자방법에 의한 Li의 포텐셜모형파라미터결정 및 검증

김순영, 진화선

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

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

고체와 액체와 같은 응축상태 원자계의 에너지를 정확히 평가하는것은 원자로구조 재료를 비롯한 여러가지 재료연구에서 가장 중요한 문제로 된다. 립자계의 에너지를 결정하면 립자계의 모든 특성들을 이론적으로 결정할수 있으며 결정성장, 점결합과 전위, 균열, 1종 및 2종의 상변환과 같은 과정들을 모의할수 있다.

현재 원자계의 에너지를 결정하기 위한 방법들중의 하나인 삽입원자방법[1, 2]을 적용하여 Li를 비롯한 알카리금속들의 특성들이 연구되였다. 또한 모든 금속들에 적용할수 있는 해석정밀형삽입원자방법[4]이 제기되어 26종의 금속들에 대한 포텐셜모형파라미터를 결정하였으며 일부 금속들의 포논분산특성, 점결합특성, 열적특성들을 모의계산하였다.[3-5]

본문에서는 해석정밀형삽입원자방법을 적용하여 알카리금속인 Li의 모형파라미터들을 결정하고 구조 및 단빈살창점결합특성에 대한 계산을 통하여 그 정확성을 고찰하였다.

1. 해석정밀형삽입원자방법과 Li에 대한 모형파라미터결정방법

립방구조의 금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법에서 금속원자계의 총에너지 E_{tot} 를 결정하는데 리용되는 식들은 다음과 같다.[3-5]

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

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

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

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

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 원자계의 총에네르기 E_{tot} 에서 i 번째 원자의 몫, $f(r)$ 는 구대칭분포로 가정한 금속원자들의 전자밀도함수, $F(\rho)$ 는 삽입에네르기함수, $\phi(r)$ 는 유효2체포텐셜함수, $M(P)$ 는 원자주위의 전자밀도분포의 비대칭성에 의한 에네르기변화를 보정하는 수정항함수이다.

알카리금속원자들에서 전자분포의 특성을 고려하여 수정항에 있는 지수함수의 인수에 100을 곱하여 적용하였다.

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

유효2체포텐셜함수에 들어가는 파라미터들인 $k_j (j = -1 \sim 4)$, 삽입에네르기함수에 들어있는 파라미터 F_0 , n 은 수정항함수에 들어있는 파라미터 α 가 결정하여야 할 모형파라미터로 된다. 이때 유효2체포텐셜함수의 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 , 응집에네르기 E_c , 단빈살창점형성에네르기 E_{1f} , 단빈살창점이행에네르기 E_{1m} , 독립적인 탄성상수들인 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 제1브릴루앵구역의 X점에 대응하는 포논주파수값 ν_X , 로즈관계식곡선의 변화특성을 특징짓는 파라미터 η 이다.(표 1)

표 1. Li의 모형파라미터결정에 리용된 입력파라미터[5]

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

해석수정형삽입원자방법에서와는 달리 모형파라미터결정에서는 단빈살창점이행에네르기 E_{1m} 과 파수벡토르공간에서 제1브릴루앵구역의 X점 즉 $(2\pi/a \ 0 \ 0)$ 에 대응하는 포논주파수값 ν_X 를 추가적인 입력파라미터로 받아들였다.

Li에 대한 해석수정형삽입원자방법의 모형파라미터계산에 리용되는 일부 식들은 다음과 같다.

$$E_c = F_0 + \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_e^m) \approx F_0 + E_{1f} \quad (6)$$

$$F_0 \approx E_c - E_{1f} \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} \sum_m \frac{r_{mi} - r_{mj}}{r_m} \phi'(r_m) = 0 \quad (8)$$

$$a^* = \eta(a_i/a - 1), E_R(a_i) = -E_c(1 + a^* + 0.05a^{*3})\exp(-a^*) \quad (9)$$

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{81} [E_s(a_i) - E_R(a_i)]^2, a_i = [0.8 + 0.01 \cdot (i-1)] \cdot a \quad (10)$$

식 (6), (7)은 응집에너지와 단빈살창점형성에너지에 맞추기하여 F_0 과 모형파라미터들중의 하나를 결정하는 식이다. 식 (8)은 살창평형조건식으로서 이 식에 맞추기하여 모형파라미터들중의 하나를 결정한다. 식 (9)는 로즈관계식[3]이고 식 (10)은 살창상수 a_i 에서 모형파라미터들에 의하여 계산된 구조에너지 $E_s(a_i) = E_{tot}/N$ 가 로즈관계식의 결과 $E_R(a_i)$ 와 잘 일치하도록 모형파라미터 n 을 결정하는 식이다. 이때 부정합도 ΔS 가 최소로 되도록 n 을 결정한다. 식 (6), (8)과 3개의 독립적인 탄성상수 C_{11}, C_{12}, C_{44} 에 대한 식들을련립하여 모형파라미터들인 $k_j (j=0\sim3)$ 와 α 를 비롯한 5개의 파라미터를 해석적으로 결정한다. 나머지 파라미터들인 k_{-1}, k_4, n 을 결정하기 위하여 해석정밀형삼입원자방법의 계산결과를 입력파라미터로 주어지는 E_{lm}, v_X, η 의 값[3]에 맞추기한다.

2. Li에 대한 모형파라미터결정 및 검증

Li의 포텐셜모형파라미터들은 표 2, Li의 포텐셜모형파라미터결정후 계산된 입력파라미터계산결과와 부정합도는 표 3과 같다.

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/nm	E_c/eV	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	E_{vf}/eV	E_{vm}/eV	v_{100}/GHz	η	ΔS
Li	0.349	1 1.63	14.8	12.5	10.8	0.53	0.074	4 8.894	3.28	0.21

표 2와 3에서 보는바와 같이 결정된 포텐셜모형파라미터들을 리용하여 살창상수, 응집에너지, 독립적인 3개의 탄성상수, 단빈살창점형성에너지들을 계산한 결과들은 입력파라미터들과 완전히 일치하며 단빈살창점이행에너지, 포논주파수, 로즈파라미터계산 결과들은 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.

Li에 대한 유효2체포텐셜과 그것의 도함수들은 그림 1과 같다. 그림 1에서 보는바와 같이 포텐셜변화특성을 보면 원자들사이의 거리가 작아지는데 점차 인력이 커지다가 다시 서서히 령으로 작아지며 그다음은 척력이 나타나기 시작하여 점점 더 급격히 커진다는것을 알수 있다. 이것은 원자-원자사이의 2체호상작용에 대한 정성분석결과와 일치한다. 유효2체포텐셜과 도함수들을 보면 주어진 살창상수변화구간에서 령속이며 미분가능하다. 이것은 이 포텐셜을 리용하여 계산되는 물리적량들이 살창상수에 대하여 령속이며 미분가능하게 한다.

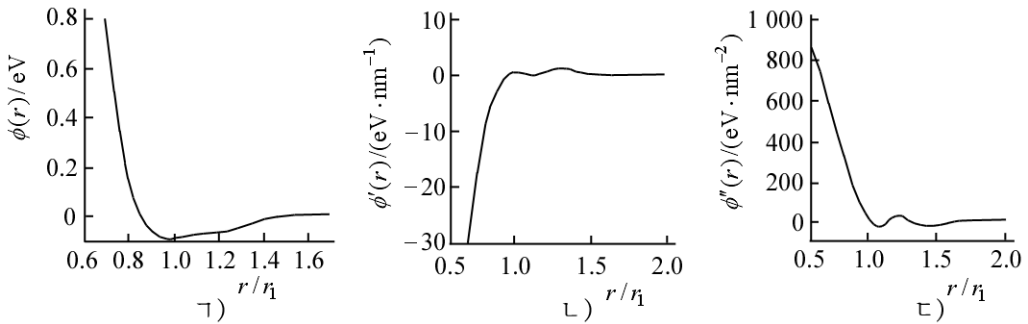


그림 1. Li에 대한 유효2체포텐셜(㉠)과 그것의 도함수(㉡)와 ㉢))

Li에 대한 구조에너지차의 계산결과는 표 4와 같다. 표 4에서 보는바와 같이 모든 구조에너지차계산결과들은 정의 값을 가지며 이것은 체심립방구조가 조밀육방구조, 면심립방구조, 단순립방구조, 금강석구조에 비하여 안정한 구조로 된다는것을 알수 있다. 즉 알카리금속들이 낮은 온도에서 체심립방구조를 가진다는 실험적사실을 정확히 설명하여준다. 또한 면심립방상태와 체심립방상태사이의 구조에너지차는 제안 1의 결과[1]와 제안 2의 결과[3]사이에 놓이며 제안 1에서 구조에너지차가 지나치게 작아지는 결함이 극복되었다는것을 보여준다.

표 4. Li에 대한 구조에너지차의 계산결과(eV/원자)

No.	구조에너지차			
	$E_{hcp} - E_{bcc}$	$E_{fcc} - E_{bcc}$	$E_{sc} - E_{bcc}$	$E_{dc} - E_{bcc}$
계산결과	0.031	0.029	0.059	0.707
제안 1	0.003 3	0.004 5	—	—
제안 2	—	0.021	—	—

구조에너지와 살창상수사이의 관계를 주는 로즈관계식[3]은 넓은 범위의 물질들에 대하여 잘 맞는다.(그림 2)

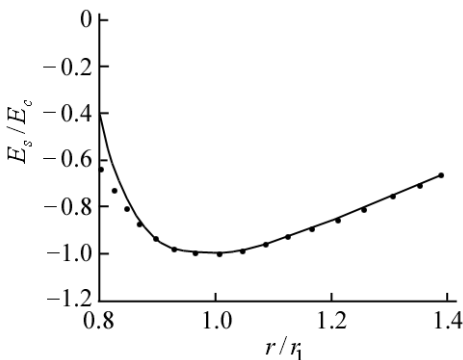


그림 2. Li에서 살창상수에 따르는 구조에너지변화특성
실선은 계산결과, 점선은 로즈관계식결과

을 비롯한 구조적특성연구에 적합하다는것을 알수 있다.

그림 2에서 보는바와 같이 환산거리 $r/r_1 > 1$ 인 경우 즉 살창상수가 입력파라미터로 주어진 살창상수보다 큰 경우 계산결과는 작은 경우에 비하여 로즈관계식곡선과 더 잘 일치한다. Li에 대하여 살창상수에 따르는 구조에너지의 변화특성에 대한 계산결과는 로즈관계식곡선과 거의 일치한다. 즉 $r/r_1 < 0.85$ 인 경우에 약간 차이나는 것을 제외하고 매우 높은 정확도로 일치한다.

결과적으로 Li에 대하여 결정된 해석정밀형 삽입원자방법의 모형파라미터들이 단변살창점결함특성연구와 대표적인 구조들사이의 구조에너지차, 살창상수에 따르는 구조에너지변화특성

맺 는 말

1) 해석정밀형삽입원자방법을 적용하여 Li에 대한 모형파라미터를 계산하기 위한 방법을 제시하였다.

2) 알카리금속인 Li의 해석정밀형삽입원자방법의 모형파라미터들을 결정하고 점결함 특성과 구조적특성을 평가하여 결정된 모형파라미터들의 믿음성을 검증하였다.

참 고 문 헌

[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] C. Jon et al.; Radiat. Eff. Defects Solids, 172, 575, 2017.

주제 109(2020)년 3월 5일 원고접수

Determination and Verification of Potential Model Parameters for Li by the Precise Analytic Embedded Atom Method

Kim Sun Yong, Jin Hak Son

We suggested the methods to determine the model parameters for Li by applying the precise analytic embedded atom method. We determined the potential model parameters of the precise analytic embedded atom method for the alkali metal Li and proved the reliability of the determined model parameters through evaluating the mono-vacancy properties and the structure properties.

Keywords: embedded atom method, structure energy