

해석정밀형압입원자방법에 의한 조밀립방금속들의 비열계산

류강철, 진학선

고체결정의 열력학적특성은 원자 및 결정살창의 진동과 직접 연관되어있다. 온도에 따라 원자 및 살창의 진동특성이 달라지며 따라서 비열과 같은 열력학적특성량들도 달라진다.

우리는 해석정밀형압입원자방법[1, 3]과 결정동력학적방법[2]을 결합하여 서로 다른 온도에서 조밀립방금속들의 비열계산방법을 제기하고 실지 대상들에 적용하였다.

조밀립방금속에 대한 해석정밀형압입원자방법의 기본방정식과 함수들은 다음과 같다.[5]

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n E_i \quad (1)$$

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

$$F(\rho) = -F_0[1 - \ln(\rho/\rho_e)^n](\rho/\rho_e)^n, \quad f(r) = f_e(r_1/r)^\lambda, \quad \lambda \approx 6 \quad (3)$$

$$\phi(r) = \begin{cases} k_0 + k_1(r/r_1) + k_2(r/r_1)^2 + k_3(r/r_1)^6 + k_4(r/r_1)^{-12} + k_5(r/r_1)^{-1}, & r \leq r_4 \\ \sum_{j=0}^7 l_j(r/r_4 - 1)^j, & r_4 < r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (4)$$

$$M(P) = \alpha(1 - \exp(-(\ln |P/P_e|)^2)) \quad (5)$$

조밀립방금속 Ag, Al, Au, Ni, Pd, Pt에 대한 해석정밀형압입원자포텐셜의 모형파라미터[5]들은 표와 같다.

표. 조밀립방금속에 대한 모형파라미터

금속	k_c	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	α	n	F_0
Ag	0.3	-1.527 064	1.865 247	-0.589 960	0.002 479	0.086	0	0.055 1	0.66	1.85
Al	0.4	-2.295 089	2.934 249	-0.945 803	0.003 637	0.080	0	0.002 1	0.56	2.75
Au	0.6	-2.160 974	2.827 772	-0.946 730	0.004 675	0.080	0	0.160 5	0.80	2.91
Ni	0.3	-4.478 908	5.989 708	-2.040 219	0.010 551	0.143	0	0.000 3	0.42	2.99
Pd	0.1	7.836 509	-5.587 166	1.432 133	-0.006 026	0.156	-4	0.251 3	0.36	2.49
Pt	0.1	13.324 160	-10.520 990	2.895 426	-0.013 288	0.188	-6	0.359 9	0.53	4.41

k_c 와 n 은 무본량, F_0 , α , k_i 의 단위 eV

높은 온도에서 모든 고체의 비열은 약 25.1J/(K·mol)이다. 결정살창의 진동을 양자화하여 온도에 따르는 비열의 변화특성을 설명하는 데바이리론[4]에 의하여서는 개별적인 고체의 온도에 따르는 비열변화특성에 대한 엄밀한 정량적평가를 할수 없다.

고체에서는 원자들이 서로 독립적으로 진동하지 않고 집단적인 연관속에서 진동한다.

결정동력학적방법으로 얻은 포논분산관계로부터 모든 주파수에 대한 포논에너지를 합을

계산하여 결정의 총에너지를 결정하면 온도에 대한 도함수로부터 정적비열[6]을 구할수 있다.

$$c_v(T) = \sum_{q,j} \left(\frac{\hbar \omega_j(q)}{kT} \right)^2 \frac{k \exp(\hbar \omega_j(q)/(kT))}{(\exp(\hbar \omega_j(q)/(kT)) - 1)^2} \quad (6)$$

여기서 q 는 파수벡토르, k 는 볼츠만상수, T 는 절대온도, $\omega_j(q)$ 는 포논주파수로서 해석정밀형압입원자포텐셜을 도입하여 결정동력학적방법으로 계산한다.

q 에 대한 합을 취할 때 파수벡토르공간에서 제1브릴루앵구역에 평등분포된 많은 점들을 선택하는데 점들의 수가 많을수록 계산결과가 실제값에 다가간다.

우리는 $201 \times 201 \times 201$ 의 살창점들로 된 공간살창이 제1브릴루앵구역에 외접하게 하고 이 구역안에 있는 살창점들에 대응하는 파수벡토르들에 대한 합을 계산하였다. 매개 파수벡토르에 대하여 주파수값이 3개씩 얻어지므로 식 (6)에서 j 는 1, 2, 3의 값을 가진다.

Au, Ni, Pd에 대한 대칭방향들에 따르는 포논분산곡선은 그림 1과 같다.

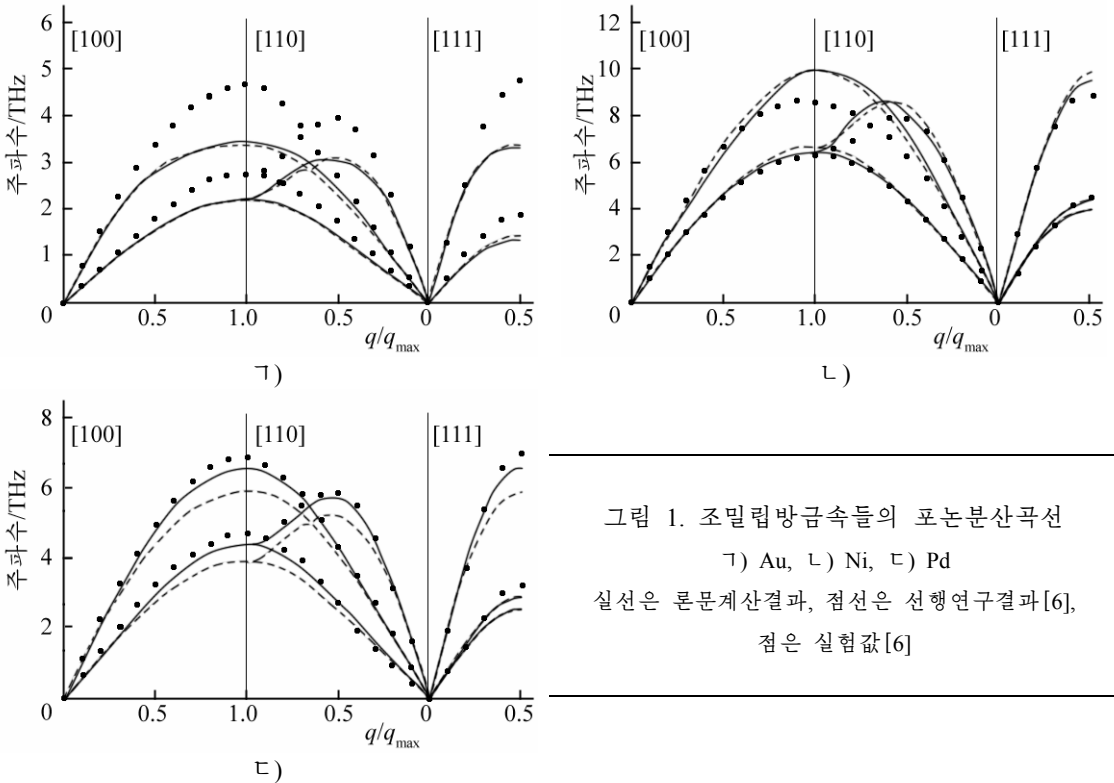


그림 1. 조밀립방금속들의 포논분산곡선

ㄱ) Au, ㄴ) Ni, ㄷ) Pd

실선은 논문계산결과, 점선은 선행연구결과[6],

점은 실험값[6]

그림 1에서 보는바와 같이 Au와 Ni에 대한 계산결과는 선행연구결과[6]와 거의 일치하며 Pd에 대한 계산결과는 훨씬 개선되었다. Au에 대하여 높은 주파수근방에서 계산결과가 실험값과 잘 일치하지 않는것은 살창진동의 주파수가 커지면 살창진동의 에너지가 커지며 따라서 살창진동의 비조화특성이 더 크게 나타나는것과 관련된다. Ag, Al, Pt에 대한 포논분산곡선은 이미 선행연구[3]에서 연구되었다.

포논분산곡선을 리용하여 식 (6)으로부터 온도에 따르는 비열의 변화곡선을 얻을수 있다. 500K이하의 온도에서 조밀립방금속들의 비열변화는 그림 2와 같다.

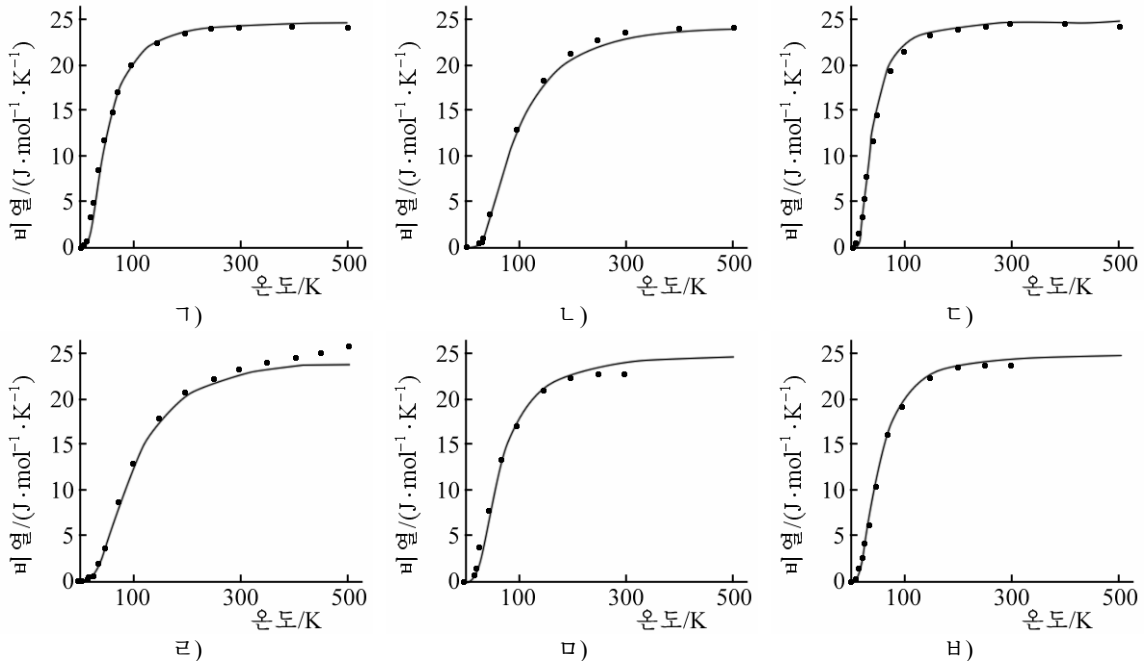


그림 2. 온도에 따르는 조밀립방금속들의 비열변화

ㄱ) Ag, ㄴ) Al, ㄷ) Au, ㄹ) Ni, ㅁ) Pd, ㅂ) Pt

실선은 논문계산결과, 점은 실험값[7]

그림 2에서 보는바와 같이 Ag에 대한 계산결과와는 실험값[7]과 거의 일치하며 다른 조밀립방금속들에서는 약간의 차이가 있는데 온도가 높아질수록 차가 더 커졌다. 그것은 온도가 높아질수록 결정살창의 진동에서 비조화특성이 더 크게 나타나는데 이 효과를 고려하지 못했기 때문이다. 모든 계산결과와는 데바이온도이하에서 실험값과 거의 일치하였다.

맺 는 말

해석정밀형삽입원자방법과 결정동력학적방법을 결합하여 조밀립방금속의 비열을 계산한 결과 온도에 따르는 비열변화곡선은 500K이하에서 실험결과와 거의 일치하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 59, 5, 70, 주체102(2013).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 61, 1, 53, 주체104(2015).
- [3] 진학선 등; 물리, 1, 20, 주체102(2013).
- [4] 정근 등; 통계물리학, 김일성종합대학출판사, 161~170, 주체92(2003).
- [5] Journal of Kim Il Sung University(Natural Science), 3, 3, 57, Juche103(2014).
- [6] 黄杨程 等; 中国有色金属学报, 12, 1, 36, 2002.
- [7] 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.

Calculation of Specific Heat of FCC Metals by Precise AEAM

Ryu Kang Chol, Jin Hak Son

We suggested a calculation method of the specific heats for FCC metals by combining the precise AEAM (analytic embedded atom method) and the lattice dynamics method, and applied it to Ag, Al, Au, Ni, Pd and Pt.

Key words: precise AEAM, lattice dynamics, FCC metal, specific heat