

## 복제교환 분자동역학 모의실험을 통한 간힌 조건에서의 금-팔라듐 나노합금입자 구조에 대한 연구

오태환, 문성욱, 김태훈\*

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 화학과, 143-747

단일금속 나노입자에 비해 나노합금입자는 발광이나 촉매력과 같은 여러 특징들이 더 뛰어나게 나타난다고 잘 알려져 있다. 이에 따라 실험적인 연구뿐 아니라 이론적으로도 나노합금입자의 특성과 구조를 밝히려는 노력이 이루어지고 있다. 그러나 대부분의 연구는 자유공간을 상정하여 진행되고 있어, 간힌 공간 속의 입자에 대한 연구는 부족한 실정이다. 이러한 배경으로 본 연구에서는 Sutton-Chen (SC) 포텐셜을 주요 이론으로 하여, 복제교환 분자동역학(replica exchange molecular dynamics, REMD) 모의실험을 통해 가두는 공간의 크기에 따라 금-팔라듐 나노합금입자( $\text{Au}_{17}\text{Pd}_{17}$ )의 구조와 특성이 어떻게 달라지는지 EDISON에 등록된 metal\_alloy 프로그램(molecular dynamics simulation of metal alloy nanocluster)을 사용해 살펴보았다. 결과적으로 입자가 상전이 이전의 낮은 온도에서 존재하면, 둘러싼 공간의 크기와 무관하게 안정한 구조의 중심에 항상 팔라듐 원자가 위치한다는 것이 확인되었다. 또, 가두는 공간의 크기마다 상전이가 일어나는 온도 구간의 차이가 나타났으며, 작은 공간에 갇힌 입자일수록 입자의 최대 직경이 작아지면서 상대적으로 높은 에너지를 가지는 구조를 형성하였다. 이는 입자가 존재하는 공간이 좁을수록 에너지의 증가를 통하면서 최대한 공간을 활용할 수 있는 구조를 선택하는 것으로 보인다.

**핵심어:** 나노합금입자(Nano-alloy particle), 복제교환 분자동역학 모의실험(REMD simulation), Confinement, 반사경계조건(Reflection Boundary Condition), 상전이(Phase transition)

### 서론

금속 나노입자(metallic nanoparticle)는 벌크일 때와는 다른 물성을 가진다. 예를 들어, Lewis 등은 벌크 금의 녹는점이  $1064^{\circ}\text{C}$  이지만,  $8\text{\AA}$  크기의 입자일 때에는 약  $500^{\circ}\text{C}$  에서 녹는다는 것을 실험적으로 밝혀낸 바 있다.<sup>1</sup> 이처럼 금속입자는 크기가 작아짐에 따라 열적, 전기적, 양자화학적 특징이 달라지는데, 이 변화를 더 크게 나타낼 수 있을 것이라 기대되는 것이 나노합금입자(nano-alloy particle)이다. 나노합금입자는 단일 금속 나노입자보다 발광이나 촉매력과 같은 특성이 강화되는 것으로 밝혀졌으며, 단일 구성에 비해서 크기뿐만 아니라 금속의 함량을 달리해가며 물리적, 화학적 특성을 변화시킬 수 있는 기회가 많아 다양한 활용이 기대되고 있다.

하지만 대부분의 나노합금입자는 대개 귀금속으로 이루어진 경우가 많으며, 크기가 매우 작고, 2 개 이상의 금속이 혼합된 상태라는 특수성들로 인해 실험적으로 구조를 밝혀내기가 매우 어렵다. 이 때문에 나노합금입자의 구조를 계산적으로 예측하는 것이 중요한 주제가 되었고, 이미 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)이나 몬테 카를로(Monte Carlo, MC), 분자 동역학(molecular dynamics, MD)과 같은 방법을 통해 그 구조를 밝혀내려는 연구들이 이루어지고 있다.

과거에는 자유상태의 나노입자 자체만을 연구의 대상으로 정했지만, 근래에 들어 나노입자 주위의 환경까지 고려한 연구도 이루어지고 있다. Dick 등의 실험결과로 나노입자가 좁은 공간에 포획되어 존재할 때와 자유공간에 존재할 때 다른 열적 특성을 가진다는 것이 알려지면서, 갇힌 조건(confined condition)이라는 특수한 환경에서 나노입자의 특성에 대한 연구의 필요성이 높아졌다.<sup>2</sup>

복제교환 분자동력학 모의실험을 통한 강한 조건에서 금-팔라듐 나노합금입자의 구조에 대한 연구

그럼에도 불구하고 강한 공간에서의 나노합금입자의 연구는 아직 부족한 상태다.

$$\epsilon^{\text{AuPd}} = \sqrt{\epsilon^{\text{Au}}\epsilon^{\text{Pd}}} \quad (6)$$

수많은 종류의 나노합금 중 하나인 금-팔라듐의 나노합금입자는 개별적인 금이나 팔라듐 나노입자보다 글루코오스 산화 반응을 촉매하여 반응속도를 약 10 만배 가량 빠르게 할 수 있다는 것이 밝혀졌다.<sup>3</sup> 이렇듯 특별한 기능이 있는 금-팔라듐 나노합금입자를 연구의 대상으로 하였고, 특정크기의 구(sphere)안에 가두는 조건을 설정하면 그 안에서 입자의 구조와 특성이 어떻게 달라지는 지 확인하는 것이 본 연구의 목적이다.

이론 및 계산방법

금속 입자간의 상호작용을 서술하는 방법은 여러가지가 있으며, 이 중 Sutton-Chen(SC) 포텐셜은 몇 가지 전이금속의 상호작용 에너지 계산에 대한 Finnis 와 Sinclair 의 연구를 기반으로 확장한 것이다.<sup>4</sup> SC 포텐셜은 두 원자핵의 반발에너지 항과 다체(manybody) 결합 에너지 항의 합으로 기술된다.

$$U = \epsilon \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{2} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c\sqrt{\rho_i} \right] \quad (1)$$

$\rho_i$  는 원자의 local density 이며, SC 포텐셜에서는 다음과 같이 표현하였다.

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (2)$$

$r_{ij}$  는 원자핵  $i$  와  $j$  사이의 거리이고,  $n, m, c, \epsilon$  의 값들은 양자 계산을 통해서 얻어진다.  $n, m$  은 자연수이며  $n$  이 반발에너지에 관련된 parameter 인 이유로 항상  $n > m$  이고,  $\epsilon$  은 전반적인 에너지에 관한 parameter,  $a$  는 대상 금속이 면심 입방 구조(face centered cubic)일 때의 격자 상수(lattice constant)로써 주어진다. 이번 모의계산에서 사용한 Sutton-Chen 상수는 Table 1.에 정리하였다. 서로 다른 금속이 상호작용 하는 경우에는 Lorentz-Berthelot(LB) 혼합법칙에 의해 다음과 같이 정의한다.<sup>5</sup>

$$m^{\text{AuPd}} = \frac{1}{2} (m^{\text{Au}} + m^{\text{Pd}}) \quad (3)$$

$$n^{\text{AuPd}} = \frac{1}{2} (n^{\text{Au}} + n^{\text{Pd}}) \quad (4)$$

$$a^{\text{AuPd}} = \sqrt{a^{\text{Au}}a^{\text{Pd}}} \quad (5)$$

복제교환 분자동력학(REMD)은 몇 개의 서로 다른 온도분포들( $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ )에서 독립적인 MD 모의실험을 동시에 수행하면서 일정한 주기로 인접한 온도들 사이의 복제계들(replicas)의 구조를 바꾸어주며 진행하는 방법이다. 이번 모의실험에서는 18 개의 복제계로 모의실험을 실시하였으며, Metropolis 알고리즘을 이용하여 확률적으로 복제계 하나를 무작위로 선택하여 다음으로 높은 온도를 가지는 복제계와 교환을 시도하였다. 이 때, 복제계들의 온도는 복제계 사이의 구조교환이 15~30% 확률범위에서 일어나도록 30~1400K 사이에서 적절히 설정하였다. 복제계들의 온도는 Table 2.에 대략적으로 나타내었다. 그리고 각각의 독립적인 계들의 계산조건은 Table 3.에 정리하였다.

프로그램에서 각 복제계의 온도를 일정 온도 근처에서 유지시키기 위한 방법으로 Nosé-Hoover thermostat 이 이용되었다. Nosé 와 Hoover 는 확장된 해밀토니안(extended Hamiltonian,  $\mathcal{H}$ )을 도입하여 온도를 조절하는 방법을 제시하였다.<sup>6,7</sup> 확장된 해밀토니안은 식 (7)과 같다.

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2} s^2 - u(q) + \frac{p_s^2}{2Q} - gk_B T \ln s \quad (7)$$

Table 1. 계산에 사용한 금과 팔라듐의 SC 포텐셜 parameters<sup>5</sup>

	$n$	$m$	$\epsilon$ (eV)	$c$	$a$
Au	10	8	$1.2794 \times 10^{-2}$	34.428	4.08
Pd	12	7	$4.126 \times 10^{-3}$	108.526	3.29

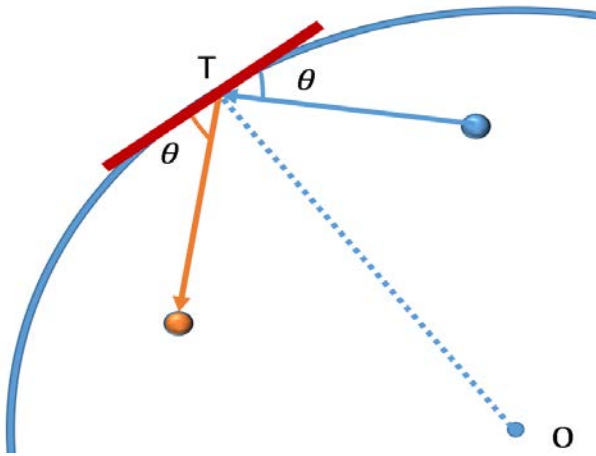
Table 2. 복제계들의 온도 (K)

30	38	47	60	79	102
137	177	226	286	349	426
528	631	767	939	1146	1400

Table 3. 모의실험 조건

모의실험시간	복제계 교환주기	포텐셜 에너지 기록주기
5ns( $0.5 \times 10^6$ fs)	100 fs	50fs

Taehwan Oh et al.



**Figure 1** 반사 경계 조건의 대략적인 모습. 입자가 반사 경계 밖으로 벗어나려고 할 때, 입자와 반사 경계의 접점(T)에서, 입자는 T의 접선에서 반사되어 동일한 속력으로 이동한다.

식 (7)에서 앞의 두 항은 온도를 유지하려는 실제 계의 해밀토니안에 해당하며, 뒤의 두 항은 실제 계에 짝지어진 계(coupled system)의 해밀토니안이며,  $s$  는 짝지어진 계의 자유도이다. 그리고  $Q$  는 (에너지)·(시간)<sup>2</sup>의 차원을 가지는 Nosé-Hoover 질량 parameter 이며,  $s$ 의 질량에 대응하고,  $g$ 는  $N_{tot} + 1$ ,  $U$ 는 포텐셜 에너지,  $p_i$ 는 운동량,  $q$ 는 위치,  $k_B$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 온도이다.

실제 계와 짝지어진 계 사이의 열역학적 마찰 계수를  $\xi$ 라 한다.  $\xi$ 는 식 (8)로 정의한다.

$$\xi \equiv \frac{p_s}{Q} \tag{8}$$

그리고 본래 계와 짝지어진 계는 열역학적 마찰 계수를 매개로 하여 조화 진동자를 형성한다. 조화 진동자의 진동 에너지를 통해 본래 계의 운동 에너지가 유지되며, 따라서 계의 온도 역시 일정하게 유지할 수 있게된다. 본 실험에서는 Nosé-Hoover 질량 parameter ( $Q$ )를 7.0으로 설정하여 실험을 진행하였다.

분자 동력학 모의실험에서 같은 조건을 설정하는 가장 일반적인 방법은 조화진동 포텐셜을 걸어주는 것이지만 이번 실험에서는 반사 경계 조건(reflection boundary condition)을 사용하였다. 반사 경계 조건을

계의 중심으로부터 일정 거리에 존재하는 가상의 구면으로 형성하였다. 금속입자가 반사 경계 반지름 이상을 지나려고 할 때, Figure 1.에 도시한 것과 같이 경계에서 반사되어 다시 내부로 돌아오게 된다. 이번 실험에서는 반사 경계 반지름을 4.5Å, 4.75Å, 5.0Å으로 설정하여 다른 반사 경계 반지름에서 나노합금 입자의 특성이 어떻게 바뀌는지 EDISON에 등록된 metal\_alloy 프로그램(molecular dynamics simulation of metal alloy nano-cluster)을 사용하여 알아보았다.

결과 분석은 구조와 에너지뿐만 아니라 일정부피 열용량(constant volume heat capacity,  $c_V$ )도 사용하여 실시하였다. 바른 앙상블(canonical ensemble)계에서 에너지의 fluctuation과 일정부피 열용량 사이에는 간단한 관계가 있다.

$$c_V = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \tag{9}$$

$k_B$ 는 볼츠만 상수,  $E$ 는 포텐셜 에너지,  $T$ 는 온도이다. 이번 모의실험에서는 5ns의 모의계산 결과에서 평형 이후의 데이터들을 취급하기 위해 후반의 2.5ns 동안 기록된 에너지를 이용하여 일정부피 열용량을 측정하였다.

### 결과 및 토의

4개의 다른 반사 경계 반지름을 가지는 계의 온도 변화에 따른 일정부피 열용량 그래프를 Figure 2.에 나타내었다. 위 그래프에서 300K ~ 500K 사이에서 높은 열용량의 값이 나타나기 시작하여 이 구간에서 상전이가 일어난 것으로 보인다. 상전이보다 낮은 온도(30K)의 복제계와 상전이보다 높은 온도의 복제계에서의 Au<sub>17</sub>Pd<sub>17</sub>의 대표적인 구조들을 VMD를 활용하여 Table 4.에 나타냈다.<sup>9</sup>

반사 경계 반지름과 무관하게, 30K의 복제계에서 가장 안정한 구조는 모두 팔라듐이 내부에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Gupta 포텐셜을 사용한 모의실험 결과와도 비슷한 경향을 나타냈는데, 팔라듐의 격자 상수가 금보다 작기 때문으로 생각된다.<sup>10</sup> 본 실험과 유사한 주기율표상에서 같은 족에 위치하는 금의 상위주기원소인 은과, 팔라듐의 상위주기원소인 니켈의 합금을 대상으로 Hewage 등이 수행한 연구에서 은-니켈 나노 합금 입자에서 은이 입자 중앙에 위치할 때 보다, 니켈이 입자 중심에 위치할 때 더 안정하다는 것을 밝혀내었다.<sup>11</sup> 이는 팔라듐과 니켈이 금과 은보다 크기가 더 작고, SC 포텐셜의 여러 parameter가 에너지적으로 더 유리하기 때문이라고 추측된다.

복제교환 분자동역학 모의실험을 통한 갇힌 조건에서 금-팔라듐 나노합금입자의 구조에 대한 연구

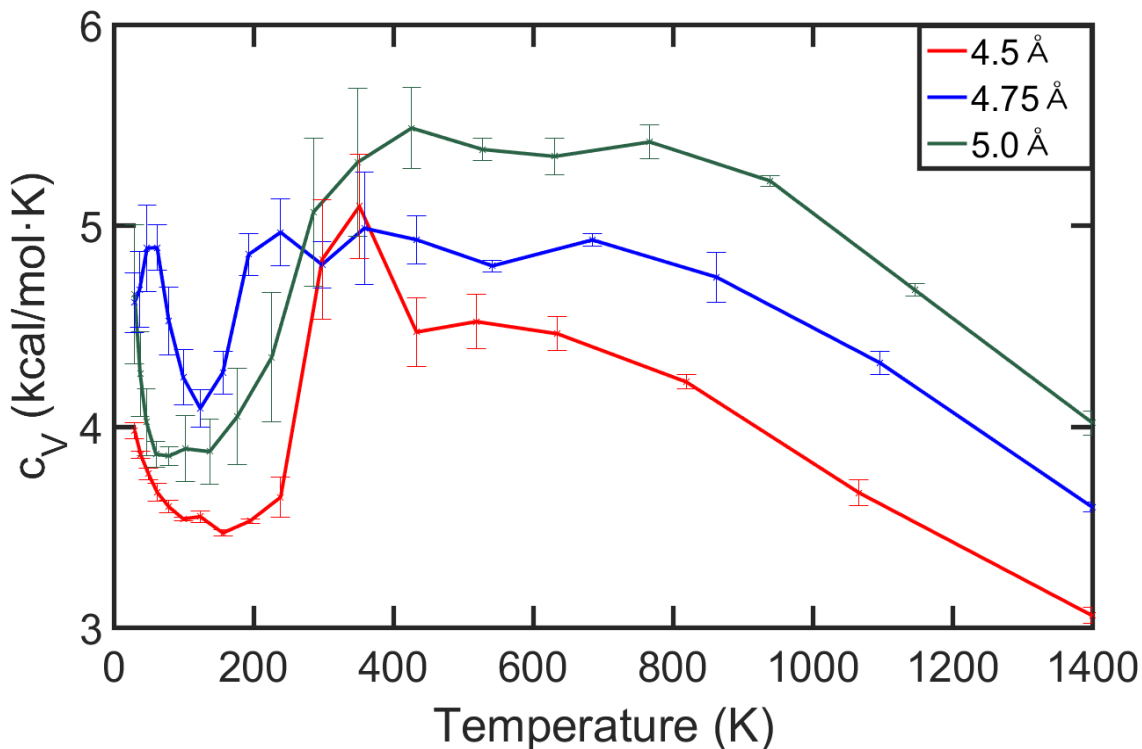
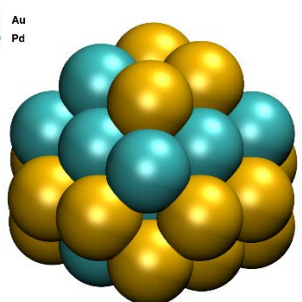
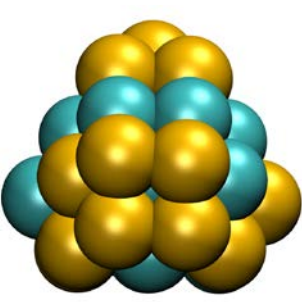
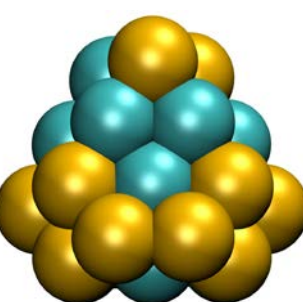
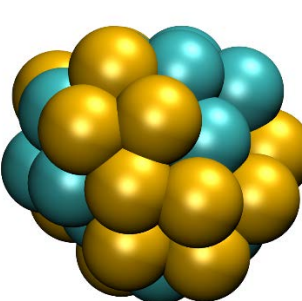
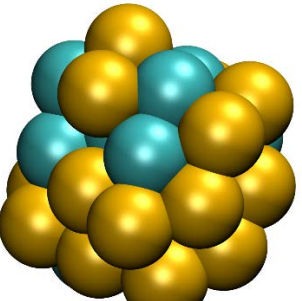
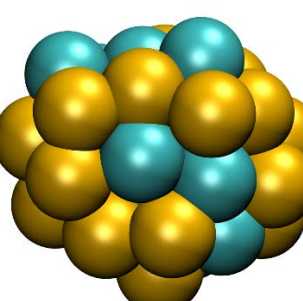


Figure 2 온도에 따른 일정 부피 열용량의 변화를 반사 경계 조건에 따라 나타내었다.

Table 4. Au<sub>17</sub>Pd<sub>17</sub>의 반사 경계 반지름에 따른 상전이 이전과 이후의 구조.

반사 경계 반지름	4.5 Å	4.75 Å	5.0 Å
30K 복제계	 E=-4.199693 Hartree	 E=-4.201679 Hartree	 E=-4.201707 Hartree
상전이 이후 복제계			

**Table 5.** 반사 경계 반지름에 따른 나노 합금 입자의 크기 변화

반사 경계 반지름(Å)	4.5	4.75	5.0
나노 입자 지름(Å)	7.06	7.46	7.77

또한 각각의 반사 경계 반지름마다 30K 에서의 구조가 모두 다르게 나타났으며, 반지름이 4.5Å 에서 나타난 구조가 가장 높은 에너지를 가졌다. 그리고 반사 경계 반지름이 커질수록 나노 입자의 크기 역시 커지는 것으로 나타났다. 자세한 입자의 반지름은 Table 5.에 나타내었다. 이는 공간의 크기가 작아지면서 구조의 최대지름을 줄이는 것을 통해 입자가 존재할 수 있는 전체 공간을 효율적으로 사용하게 되는 것으로 보인다.

### 결론

나노합금입자가 좁은 공간에 갇히게 되면서 구조적, 열역학적 특징이 많이 달라지게 되었다. 이를 바탕으로 나노합금입자가 다양한 온도범위에서 존재하면, 자유공간에서와는 다른 구조로 기능을 수행할 수 있는 가능성이 충분하다고 생각된다. 반사경계 조건에 탄소나노튜브나 풀러렌, 그래핀의 두 겹사이, 제올라이트의 내부와 같은 여러 환경을 만들어 줄 수 있다면 그 내부의 환경에서의 구조를 좀 더 구체적으로 설명 할 수 있을 것으로 생각된다. 현재 주목을 받고 있지만 아직 연구가 되지 않은 나노합금입자들이 많다. 많은 나노합금입자를 대상으로 좁은 공간에 갇혀있는 상태를 구현하여 다양한 특성을 연구할 수 있는 기회가 많을 것으로 생각된다.

**감사의 말.** 이 연구는 EDISION 과제를 통해 지원받아 수행되었습니다.

### 참고문헌

- Lewis, L. J., Jensen, P., & Barrat, J. L. *Physical Review B*, **1997**, 56(4), 2248.
- Dick, K.; Dhanasekaran, T.; Zhang, Z. Y.; Meisel, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2312.
- H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 49.
- A. P. Sutton, J. Chen *Philos. Mag. Lett.* , **1990**, 61, 139
- A. White, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Report No. DSTO-TN-0302, 2000
- Nosé, S. *The Journal of chemical physics*, **1984** 81(1), 511-519.
- Hoover, W. G. *Physical Review A*, 31(3) . **1985**, 1695.
- N. Ouellette, *Energy Fluctuations in the Canonical Ensemble*, Swarthmore College Computer Society, Physics 114
- Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., *J. Molec. Graphics*, **1996**, 14, 33-38.
- F. Pittaway et al, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 9141-9252
- Hewage, J. W., Rupika, W. L., & Amar, F. G. *The European Physical Journal D*, **2012** 66(11), 1-7.