

〈速報〉

반경험적 포텐셜에 의한 C_{24} 와 C_{60} 의 구조 및 에너지에 관한 시뮬레이션

이 종 무

인하대학교 금속공학과

Simulation of the Geometries and Energies of C_{24} and C_{60} based on a Semiempirical Potential

Chong Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

요 약

반경험적인 Tersoff 포텐셜을 사용한 lattice statics 시뮬레이션 테크닉에 의하여 C_{24} 와 C_{60} fullerenes의 구조와 에너지를 구하였다. 그 결과는 ab initio 계산 결과와 잘 일치 하였다.

Abstract

The geometries and energies of C_{24} and C_{60} fullerenes have been calculated by the lattice statics simulation technique based on a semiempirical Tersoff potential. The simulation results results agree well with ab initio calculations.

서 론

Kroto등¹⁾이 1985년 흑연을 기화시키는 실험으로부터 truncated icosahedral 구조의 C_{60} 덩어리(cluster)를 발견한 이래로 C_{60} 에 대한 구조와 에너지를 정량적으로 구하는 이론적인 연구 결과들^{2,5)}이 많이 발표되었다. 이것은 박민스터 풀러린(buckminster fullerene) 구조로 불리는 대단히 안정된 탄소 cluster 구조로서 그것의 독특한 전자상태(electronic state)와 결합특성은 많은 사람들의 관심을 불러 일으

키고 있다. 지난 수년동안 ab initio 테크닉(양자역학적인 방법)에 의하여 그 구조가 계산된 바 있으나 그것의 결합길이(bond length)와 에너지값에 대해서는 아직 논란의 여지가 많다.

Ab initio 테크닉은 반경험적 포텐셜 에너지함수를 사용한 컴퓨터 시뮬레이션 테크닉에 비하여 매우 값비싼 방법이므로 원자의 갯수가 많거나 복잡한 계(system)의 경우에는 적용하기 어려운 방법이다. 그러나 탄소계의 경우에는 그동안 적당한 포텐셜 에너지 함수가 개발되지 못하여 포텐셜 에너지 함수를 사용한 시뮬레이션이 거의 이루어지지 못한 실정이었으나 최근 Tersoff⁶⁾가 금강석(diamond)과 흑연(graphite)등의 탄소계에 적용할 수 있는 포텐셜 에너지 함수를 발표한 바 있다.

본 연구에서는 Tersoff의 포텐셜 에너지 함수와 더불어 statics 테크닉⁷⁾에 기초를 둔 컴퓨터 시뮬레이션(통계학적인 방법)에 의하여 C_{60} , 그리고 C_{60} 다음으로 안정된 탄소 cluster로 알려진 C_{24} 의 평형 구조와 에너지값들을 계산하였다.

포텐셜 에너지 함수 및 시뮬레이션 방법

본 연구에서 사용한 Tersoff 포텐셜⁶⁾은 다음과 같

은 비교적 복잡한 식으로 나타내어진다.

$$E = \sum E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (1a)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})],$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad (1b)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r),$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin[\frac{\pi}{2}(r-R)/D], & R-D < r < R+D \\ 0, & r > R+D \end{cases} \quad (1c)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^{n_{ij}})^{-1/2n},$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (1d)$$

$$g(\theta) = 1 + c^2 / d^2 - c^2 / [d^2 + (h - \cos \theta)^2],$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^{n_{ij}})^{-1/2n},$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3]. \quad (1e)$$

여기서 E는 계의 전체에너지, E_i는 site i에 대한 site에너지, V_{ij}는 원자 i와 j간의 결합에너지, r_{ij}는 그들간의 거리이며, A, B, λ₁ 및 λ₂는 모두 "양"의 값을 가진다. f_C는 토텐셜을 제한하는 optional cutoff radius function을 나타내며 (1b)의 첫번째 식은 원자간의 척력을, 두번째 식은 인력을 나타낸다. 따라서 (1c)의 R은 cutoff radius, D는 세식이 적용되는 범위를 나타내는, 즉 cutoff radius를 보정해주는 상수이다. (1b)의 b_{ij}는 원자 i와 j간의 결합강도를 나타내며 bond order 또는 local environment에 따라 결정되는 상수이다. (1d)의 β는 effective coordination을 증가시킴에 따라 결합강도가 얼마나 빨리 감소 하는가를 결정하는 상수이며, g(θ)는 결합각에 대한 의존성을 나타내는 함수로, 여기서 θ_{ijk}는 결합 ij와 ik사이의 결합각을 나타낸다. 요컨대 (1d)의 b_{ij}와 (1e)의 a_{ij}는 경쟁하는 결합들의 수와 강도, 그리고 그들간의 각의 cosine에 의하여 결정되는 상수이다.

이 포텐셜(potential)에서 실제로 사용한 매개변수(parameter) 값들은 표1에 보인 바와 같다. Tersoff에 의하면, 이 포텐셜에서의 매개변수들은 주로

표 1. 탄소계에 대한 Tersoff potential 매개변수들.

A(eV)	1.3936E3
B(eV)	3.4674E2
λ ₁ (Å ⁻¹)	3.4879E0
λ ₂ (Å ⁻¹)	2.2119E0
α	0
β	1.5724E-7
n	7.2751E-1
c	3.8049E4
d	4.3484E0
h	-5.7058E-1
λ ₃ (Å ⁻¹)	2.2119E0
R(Å)	1.95
D(Å)	1.15

diamond의 격자상수와 bulk modulus, 그리고 Yin과 Cohen⁸⁾에 의하여 계산된 탄소 polytype들의 응집 에너지 등의 실험자료를 이용하여 구하여졌다 한다.

그러나 그밖에, 이 식을 그냥 사용하면, diamond 내에서의 vacancy의 생성에너지 값이 2eV정도로 적게 얻어지기 때문에, Bernholc등⁹⁾이 구한 7eV와의 큰 차이를 줄이고, 최소한도 4eV정도의 값이 얻어지게 하기 위하여, 일부 매개변수가 조정되었다 한다. 특히, R, D, λ₃ 및 α는 다소 임의의 방식으로 결정되었으며, 체계적으로 최적화 되지 못했다 한다.

또한 Tersoff는 이 포텐셜을 사용하여 diamond와 흑연의 탄성계수, 포논(phonon) 및 polytype, 그리고 결함(defect) 및 이주장벽(migration barrier)등을 구한 결과, 실험치와 잘 일치하였다고 한다.

본 연구에서 컴퓨터 시뮬레이션에 적용한 lattice statics 방법은 우선 원자들을 임의의 위치들에 배열시킨다. 이 원자들을 모두 움직인 다음, 원자들의 모든 위치(displacement)를 동시에 연립으로 풀어서 절대 0K에서의 정적평형구조(static equilibrium configuration)를 구하는 방법이다. 이 테크닉에서는 Molecular Dynamics(MD)¹⁰⁾나 Monte Carlo(MC)¹¹⁾ 테크닉에서 사용하는 연속 반응(iterative process)법을 사용하지 않고 어떤 系(system)의 포텐셜에너지를 최소화(minimize)함으로써 평형상태에 도달한다. 따라서 MD나 MC 테크닉에 비하면 비교적 빠르고 값싼 방법이다. 초기 원자들의 위치를 평형위치에 가깝게 잘 예측하여 입력데이터(inp-

ut data)를 준비하지 못하면, 평형상태의 도달에 실패하게 된다. 본 연구에서는 다음에서 보듯이 초기 원자들의 위치를 잘 선정하여 평형상태를 얻는 데에 어려움이 없었다. 실제 컴퓨터 프로그램 코드(c-code)에서는 IMSL의 "ZXMW"실제 routine을 이용하여 포텐셜에너지를 최소화하였다.

결과 및 검토

본 연구에서 Tersoff 포텐셜을 사용하여 statics 테크닉⁷⁾을 기초로 한 컴퓨터 시뮬레이션에 의하여 구한 C₂₄에 대한 결합길이 (bond length) 및 에너지를 표2에 정리하였다. Schulman등²⁾의 ab initio 계산 결과와 비교할때 C-C결합 길이가 약간 더 긴 것으로 나타났으나 대체로 비슷함을 알 수 있다.

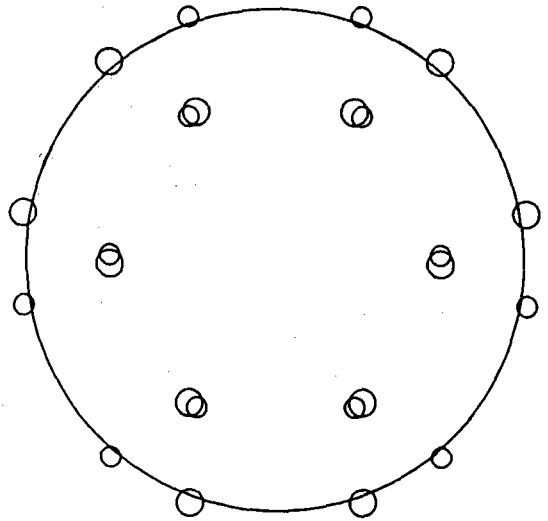
표 2. C₂₄에 관한 시뮬레이션 결과

C ₂₄	Present Work	Schulman et al. ²⁾
	Statics method employing Tersoff potential	AMI calculation
r _{1(C-C)}	1.458 Å	1.384 Å
r _{2(C-C)}	1.598 Å	1.495 Å
Energy Per atom	-5.543 eV	
Total Energy of C ₂₄	-133.03 eV	

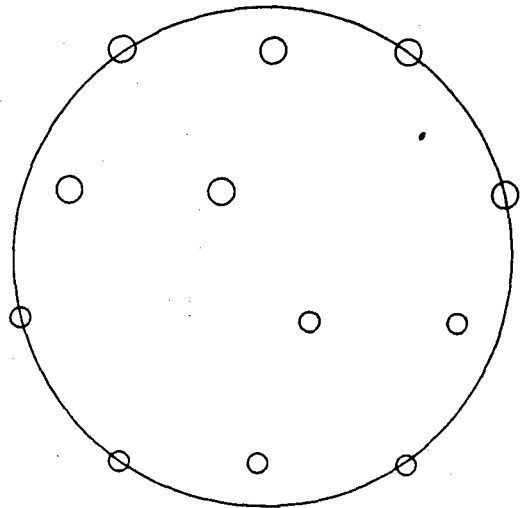
표3은 C₂₄ 풀러린(fullerene)구조에 대한 각 탄소 원자들의 좌표들, 그림1의 (a)와 (b)는 각각 축구공처럼 생긴 C₂₄ 풀러린(fullerene)을 위에서와 옆에서 본 모습이다. 이 그림에서 큰 동그라미는 C₂₄ 풀러린(fullerene)구의 북반구에, 작은 동그라미는 구의 남반구에 위치한 탄소원자들을 각각 나타낸다.

또한 C₆₀ 풀러린(fullerene)구조에 관한 본 연구에서의 시뮬레이션 결과들은 표4와 5, 그림 2의 (a)와 (b)에 보인 바와 같다. 표 4에서 알 수 있듯이 C₂₄의 경우와 같이 Tersoff 포텐셜을 사용하여 본 연구에서 구한 C₆₀ 구조의 C-C 결합 길이가 ab initio 계산치 보다 약간 더 큰 경향은 있으나 대체로 비슷하며, 결합 에너지값 또한 Laszlo와 Udvardi⁴⁾의 ab initio 계산치와 대체로 일치한다.

이상에서 살펴본 바와 같이 반경험식을 사용한 본 시뮬레이션 결과는 ab initio 테크닉에 의한 계산



(a) top view



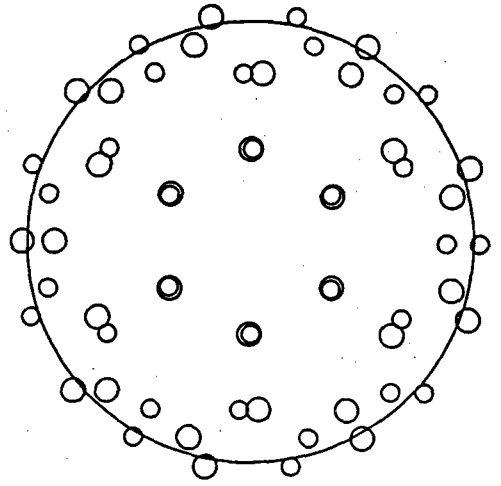
(b) side view

그림 1. 컴퓨터 시뮬레이션으로 구한 C₂₄ fullerene 구조(큰 동그라미는 북반구, 작은 동그라미는 남반구에 위치한 원자를 나타낸다.)

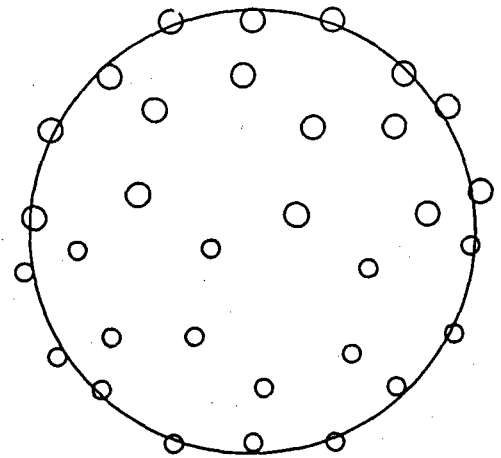
결과와 잘 일치하고 있다. 이것은 앞으로 C_n(n>60)의 cluster들의 구조와 에너지 관련 특성들을 양자역학에 기초를 둔 값비싼 ab initio 방법을 쓰지 않고 반경험적 포텐셜 에너지 함수를 사용하여 간단히 구할 수 있음을 암시한다 하겠다.

표 3. Tersoff potential을 사용하여 구한 C₂₄ fullerene 구조에서의 각 원자들의 좌표

	X	Y	Z
1	0.0402759	-1.5278265	1.8996806
2	-1.3432763	-0.7290321	1.8996805
3	1.3029984	-0.7987938	1.8996807
4	-1.3432759	0.7290341	1.8996801
5	1.3029986	0.7987946	1.8996821
6	0.0402766	1.5278279	1.8996813
7	-0.4209088	-2.3266203	0.5952527
8	-1.8044615	-1.5278261	0.5952531
9	2.2253667	-0.7987959	0.5952529
10	2.2253666	0.7987932	0.5952542
11	-1.8044603	1.5278277	0.5952520
12	-0.4209071	2.3266211	0.5952527
13	0.4209054	-2.3266204	-0.5952534
14	1.8044588	-1.5278275	-0.5952530
15	-2.2253690	-0.7987941	-0.5952528
16	-2.2253674	0.7987951	-0.5952538
17	1.8044605	1.5278263	-0.5952517
18	0.4209078	2.3266205	-0.5952529
19	-0.0402793	-1.5278261	-1.8996811
20	-1.3030010	-0.7987924	-1.8996807
21	1.3432737	-0.7290329	-1.8996802
22	-1.3029998	0.7987961	-1.8996821
23	1.3432746	0.7290333	-1.8996797
24	0.0402773	1.5278282	-1.8996816



(a) top view



(b) side view

그림 2. 컴퓨터 시뮬레이션으로 구한 C₆₀ Buckminster fullerene 구조(큰 동그라미는 북반구, 작은 동그라미는 남반구에 위치한 원자를 나타낸다.)

결론

반경험적인 포텐셜 에너지함수인 Tersoff 포텐셜을 사용하여 lattice statics 테크닉으로 C₂₄와 C₆₀ 풀러린(fullerene) 구조와 에너지를 시뮬레이션하였다. 그 결과는 ab initio 계산 결과와 잘 일치하였다.

표 4. C₆₀에 관한 시뮬레이션 결과

C ₆₀	Present Work	Disch & ²⁾ Schulman	Ozaki et al. ³⁾	Laszlo ²⁾ & Udvardi ⁴⁾
테크닉	Statics method employing Tersoff potential	ab initio SCF calculation at the STO-3G level	Golebiewski self- consistent Huckel calculation	ab initio SCF calculation in PPP method
r _{1(C-C)}	1.460 Å	1.376 Å	1.403 Å	1.398 Å
r _{2(C-C)}	1.502 Å	1.465 Å	1.434 Å	1.439 Å
Energy per atom	-6.730 eV			(Ag state) -6.84 eV
Total Energy of C ₆₀	-403.82 eV			-410.4 eV

표 5. Tersoff potential을 사용하여 구한 C₆₀ fullerene 구조에서의 각 원자들의 좌표

	X	Y	Z		X	Y	Z
1	0.0120594	-1.4812592	3.3742185	31	-0.6821192	-3.6119884	-0.2605456
2	-1.2888382	-0.7301857	3.3742184	32	1.8173813	-3.1477968	-0.6067156
3	1.2767780	-0.7510736	3.3742185	33	-2.7870142	-2.3967267	-0.2605467
4	-1.2888382	0.7301857	3.3742184	34	3.4691333	-1.2152617	-0.2605462
5	1.2767780	0.7510736	3.3742185	35	-3.6347626	0.0000000	-0.6067160
6	0.0120594	1.4812592	3.3742185	36	3.4691333	1.2152617	-0.2605462
7	-0.1535734	-2.6965225	2.5069560	37	-2.7870142	2.3967267	-0.2605467
8	-2.2584706	-1.2152629	2.5069558	38	1.8173813	3.1477968	-0.6067156
9	2.4120435	-1.4812595	2.5069560	39	-0.6821192	3.6119884	-0.2605465
10	-2.2584706	1.4812595	2.5069558	40	-0.9501196	-3.1478041	-1.6638119
11	2.4120435	1.2152629	2.5069560	41	1.5568363	-2.6965194	-1.9709545
12	-0.1535734	2.6965225	2.5069560	42	-2.2510183	-2.3967299	-1.6638121
13	0.9501196	-3.1478041	1.6638119	43	3.2011383	-0.7510743	-1.6638116
14	-1.5568363	-2.6965194	1.9709545	44	-3.1136722	0.0000000	-1.9709549
15	2.2510183	-2.3967299	1.6638121	45	3.2011383	0.7510743	-1.6638116
16	-3.2011383	-0.7510743	1.6638116	46	-2.2510183	2.3967299	-1.6638121
17	3.1136722	0.0000000	1.9709549	47	1.5568363	2.6965194	-1.9709545
18	-3.2011383	0.7510743	1.6638116	48	-0.9501196	3.1478041	-1.6638119
19	2.2510183	2.3967299	1.6638121	49	0.1535734	-2.6965225	-2.5069560
20	-1.5568363	2.6965194	1.9709545	50	-2.4120435	-1.2152629	-2.5069560
21	0.9501196	3.1478041	1.6638119	51	2.2584706	-1.4812595	-2.5069558
22	0.6821192	-3.6119884	0.2605465	52	-2.4120435	1.2152629	-2.5069560
23	-1.8173813	-3.1477968	0.6067156	53	2.2584706	1.4812595	-2.5069558
24	2.7870142	-2.3967267	0.2605467	54	0.1535734	2.6965225	-2.5069560
25	-3.4691333	-1.2152617	0.2605462	55	-0.0120594	-1.4812592	-3.3742185
26	3.6347626	0.0000000	0.6067160	56	-1.2767780	-0.7510736	-3.3742185
27	-3.4691333	1.2152617	0.2605462	57	1.2888382	-0.7301857	-3.3742184
28	2.7870142	2.3967267	0.2605467	58	-1.2767780	0.7510736	-3.3742185
29	-1.8173813	3.1477968	0.6067156	59	1.2888382	0.7301857	-3.3742184
30	0.6821192	3.6119884	0.2605465	60	-0.0120594	1.4812592	-3.3742185

감사의 말

본 논문의 연구는 학술진흥 재단의 재정지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) H.W.Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162(1985)
- 2) J.M.Schulman, R.L. Disch, M.A. Miller and R.C. Peck, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 45(1987)
- 3) R.L.Disch and J.M. Schulman, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 465(1986)
- 4) M.Ozaki and A.Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*

127, 242(1986)

- 5) I.Laszlo and Udvardi, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 418(1987)
- 6) J.Tersoff, Personal communication
- 7) H.Kanzaki, *J.Phys. Chem. Solids*, **2**, 24(1957)
- 8) M.T. Yin and M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2006(1983). *Phys. Rev.* **B 29**, 6996(1984)
- 9) J.Bernholc, A.Antonelli, T.M. Del Sole, Y. Bar-Yam, and S.T. Pantelides, (unpublished), and *Bull. Am. Phys. soc.* **33**, 567(1988)
- 10) B.J. Alder and T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087(1953)
- 11) N.Metropolis et al., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087(1953)