



이 힘에 의한 운동량으로부터 새로운 입자의 위치를 계산하는 과정의 반복에 의해서 입자 상태의 변화를 추적하는 연구 방법이다. 본 연구에서 계산 대상은 FCC 구조를 가지고 있는 알루미늄으로 하였다. 알루미늄 입자에 미치는 포텐셜을  $V$ 라 하고 입자의 운동 에너지 총 합을  $K$ 라고 하면 총 내부 에너지( $E$ )는  $E=K+V$ 가 된다.

$V$ 는 아래의 식 (1)을 사용해서 계산하였다.

$$V(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^n U \left( \sum_{j=1}^n \rho(r_{ij}) \right) \quad (1)$$

여기서  $\phi(r_{ij})$ 는 거리가  $r_{ij}$  인 두 원자 사이의 포텐셜 (two-body potential)이며,  $U$ 는 자유 전자들의 영향이 고려된 여러 입자들의 복합 포텐셜(many-body potential)이다. 그리고  $\rho$ 는 복합 포텐셜을 계산하기 위한 알루미늄 입자의 밀도이다. 알루미늄 계산을 위한  $\phi$  와  $U$ 는 Ercolessi 등[4]이 제안한 값을 사용하였다.

식 (1)에서 얻어진 포텐셜에 의해서 입자에 작용하는 힘은 다음과 같다.

$$F_i = \nabla_{r_i} V(r_1, \dots, r_n) \quad (2)$$

식 (2)를 통해서 각 입자가 받는 힘을 계산할 수 있고, 입자가 받는 힘이 계산되면 Newton의 법칙에 의해 입자가 받는 가속도를 계산할 수 있으며 속도는 가속도로부터 계산된다.

$$F_i = m_i a_i \quad (3)$$

### 2.2 계산 순서

본 계산에서 사용한 MD 법의 계산 순서를 정리하면 다음과 같다.

- ① 입자의 초기 좌표를 설정한다.
- ② 포텐셜 테이블을 작성한다.
- ③ 시간을 전진한다.
- ④ 입자의 속도로부터 새로운 위치를 결정한다.
- ⑤ 입자간의 거리를 계산하여 각 입자들에 미치는 potential을 계산한다.
- ⑥ 입자가 받는 힘을 계산하고 입자의 가속도 및 속도를 계산한다.
- ⑦ 압력, 온도 등 필요한 값들을 계산한다.

- ⑧ 압력과 온도를 제어한다.
- ⑨ 설정 시간에 도달하지 않았으면 ③단계로 돌아가고, 설정 시간에 도달했으면 필요한 데이터를 저장하고 계산을 끝낸다.

이 과정에서 ②단계의 포텐셜 테이블 작성은 계산 시간 절약을 위한 것으로 반드시 필요한 과정은 아니다. 그리고 입자간 작용하는 힘을 구하는데 먼 거리의 입자 영향은 무시할 수 있기 때문에 거리가 5.56 Å 이상 떨어져 있는 원자들 사이에는 상호 작용이 없는 것으로 가정하였다. 경계 조건으로는 MD 계산에서 일반적으로 사용되는 주기 경계 조건(periodic boundary condition)을 사용하였다.

### 2.3 온도와 압력 계산 및 제어

온도는 운동 에너지로부터 계산할 수 있다.

$$\frac{3}{2}nk_B T = K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2 \quad (4)$$

여기서  $n$ 은 입자의 개수,  $k_B$ 는 Boltzmann 상수이다. 계산된 온도가 설정 온도와 다를 때에는 모든 속도에 대해서 다음과 같이 처리해 줌으로써 온도 제어 계산을 수행할 수 있다.

$$v(t + \Delta t) = \sqrt{\frac{T_{set}}{T(t)}} v(t) + \frac{1}{2} a(t) \Delta t \quad (5)$$

압력도 입자들의 받는 힘과 입자간 거리로부터 다음과 같이 계산된다.

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n (-F_{ij}) \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (6)$$

여기서  $V$ 는 부피이다. 그리고  $\langle \dots \rangle$ 는 집단 평균을 의미한다. 그런데 계산 과정에서 압력은 다음과 같은 형태의 압력 텐서로 얻어지며

$$\begin{bmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{xy} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{xz} & P_{yz} & P_{zz} \end{bmatrix} \quad (7)$$

각 항은 다음과 같다.

$$P_{xx} = \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{xx} - \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{F_{ij}}{|r_{ij}|} r_{ijx}^2 \right\rangle \right)$$

$$\begin{aligned}
 P_{yy} &= \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{yy} - \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \frac{|F_{ij}|}{|r_{ij}|} r_{ijy}^2 \right\rangle \right) \\
 P_{zz} &= \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{zz} - \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \frac{|F_{ij}|}{|r_{ij}|} r_{ijz}^2 \right\rangle \right) \\
 P_{xy} &= \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{xy} - \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \frac{|F_{ij}|}{|r_{ij}|} r_{ijx} r_{ijy} \right\rangle \right) \\
 P_{xz} &= \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{xz} - \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \frac{|F_{ij}|}{|r_{ij}|} r_{ijx} r_{ijz} \right\rangle \right) \\
 P_{yz} &= \frac{1}{V} \left( Nk_B T_{yz} - \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j=i+1} \frac{|F_{ij}|}{|r_{ij}|} r_{ijy} r_{ijz} \right\rangle \right) \quad (8)
 \end{aligned}$$

여기에서  $T_{xx}, T_{yy}, \dots$  의 값은 아래와 같다.

$$\begin{aligned}
 T_{xx} &= \frac{\sum_i m_i v_{ix}^2}{Nk_B}, \quad T_{yy} = \frac{\sum_i m_i v_{iy}^2}{Nk_B}, \quad T_{zz} = \frac{\sum_i m_i v_{iz}^2}{Nk_B} \quad (9) \\
 T_{xy} &= \frac{\sum_i m_i v_{ix} v_{iy}}{Nk_B}, \quad T_{xz} = \frac{\sum_i m_i v_{ix} v_{iz}}{Nk_B}, \quad T_{yz} = \frac{\sum_i m_i v_{iy} v_{iz}}{Nk_B}
 \end{aligned}$$

정수압이면 아래와 같은 관계가 성립한다.

$$P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P, \quad P_{xy} = P_{yz} = P_{xz} = 0 \quad (10)$$

계산에서 얻어진 압력과 설정 압력의 차이에 따라서 아래의 식과 같이 계의 크기를 변화시킴으로써 압력을 일정하게 유지할 수 있는 MD 계산이 가능하다.

$$L_x = L_0 [1 + k_L (P_{xx} - P_{xx}^{set})] \quad (11)$$

여기서  $k_L$ 은 상수로서 계산 결과에는 영향을 미치지 않는 값이기 때문에 계의 수렴과 계산 속도를 고려해서 적절한 값을 취해주면 된다. 본 계산에서는 압력을 0으로 설정하고 계산을 수행했다.

### 3. 계산 결과

계산의 첫 단계로 상전이 온도에 미치는 초기 조건의 영향을 보기 위해서 두 가지 형태의 계산을 행하였다. 먼저 절대 온도 0K에서의 원자 배열을 초기 조건으로 하여 2000K 까지 몇 가지 선택된 온도에서 MD

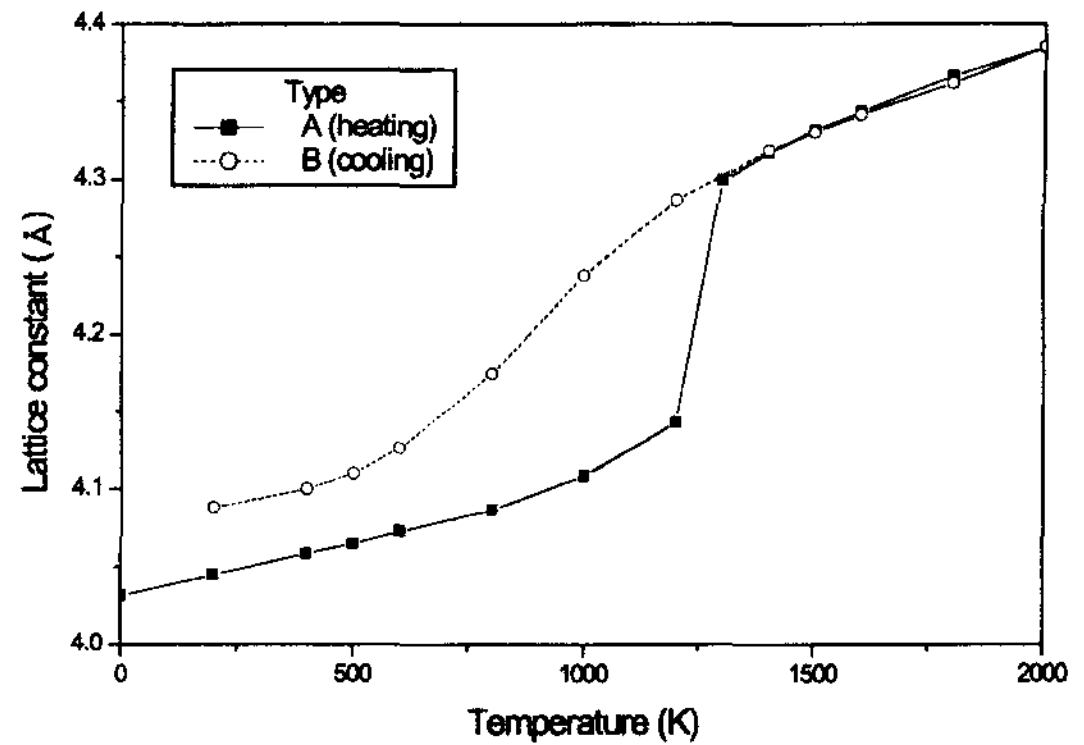


Fig. 1. Lattice constants at different temperatures. Solid line: calculation starts from 0K configurations. Dotted line: calculation starts from 2000K configurations.

계산을 행하였다(Type A, 가열 계산). 또 하나의 계산은 2000K에서 얻어진 원자 배열을 초기 조건으로 역시 0~2000K 사이의 온도에서 MD 계산을 행하였다(Type B, 냉각 계산). 두 형식의 계산은 모두 압력과 온도 그리고 입자의 개수를 일정하게 유지하는 형식의 계산으로 계산 도중의 온도 및 압력의 제어는 앞 절에서 설명한 방식을 택하였다.

두 계산 결과를 그림 1에서 비교하였다. 그림 1의 실선은 가열 계산에서 얻어진 각 온도에서의 격자 상수이다. 액상에서의 격자 상수는 원자 4개(FCC의 기본 셀을 구성하는 원자 수)가 차지하는 부피로부터 역산을 하였다. 원자 배열이 고체 상인가 액체(또는 비정질) 상인가는 배열에 대한 분석을 해 보아야 하겠지만 계산 결과로부터 격자 상수가 급격하게 증가하는 부분에서 상전이가 일어난다고 추측할 수 있다. 그런데, 상전이 온도는 알루미늄의 녹는 온도로 알려진 933.5 K보다 300 K 가량 높은 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 앞에서도 설명했지만 MD 계산에서 보편적으로 관찰된다.

그림 1에서 점선으로 보여지는 냉각 계산은 이와 전혀 다른 결과를 보여주고 있다. 1400 K까지는 두 계산 결과의 차이가 없지만 그 이하의 온도에서는 가열 계산에 비해서 항상 격자 상수가 크게 얻어지는 것을 알 수 있다.

예를 들어 1000 K에서 두 결과를 비교해 보자. 그림 2(a)는 가열 계산에서 얻어진 결과이고 2(b)는 냉각 계산에서 얻어진 원자 배열의 한 단면을 보여준다. 그림 2(a)와 (b)의 차이에서 쉽게 알 수 있는 바와 같이 가

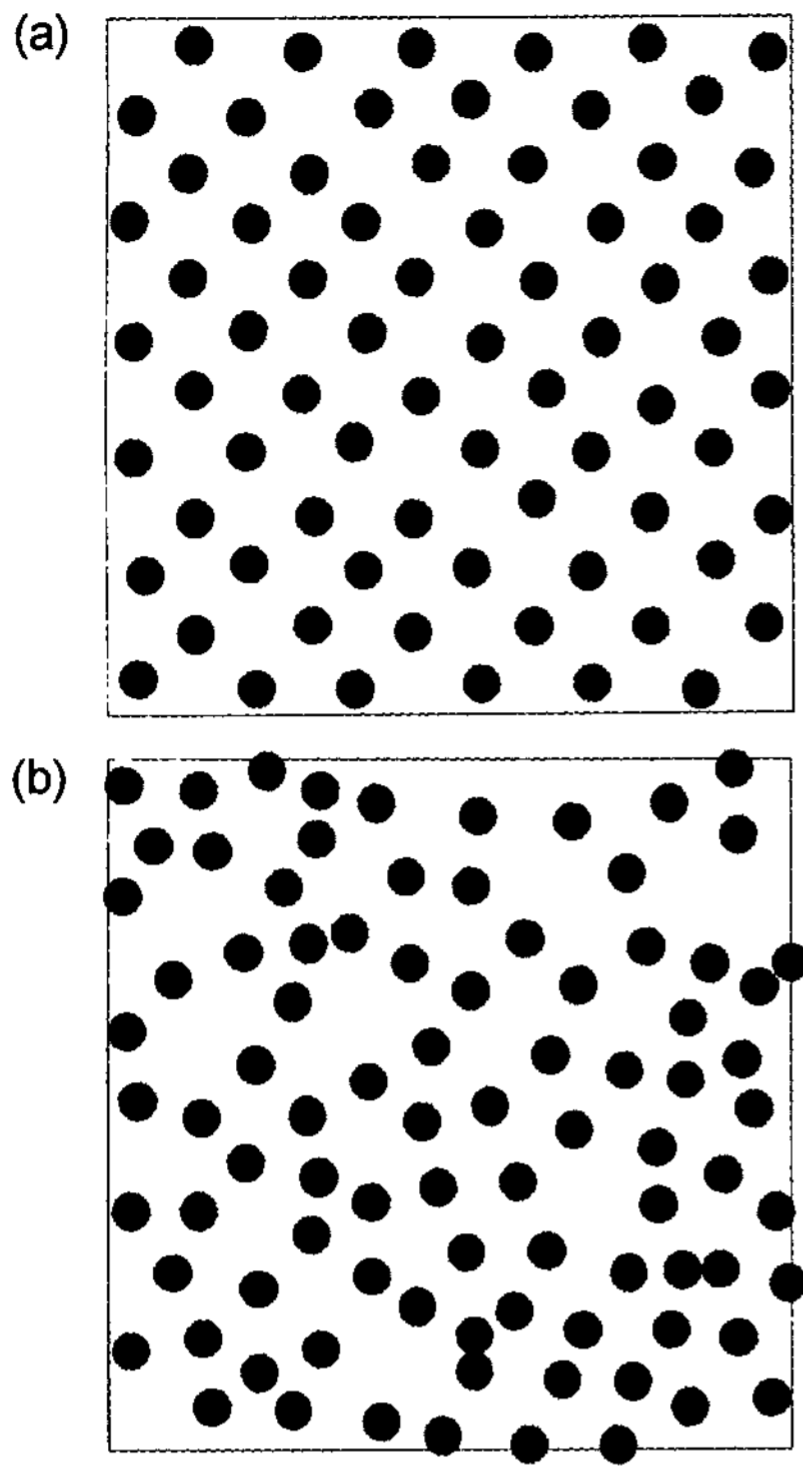


Fig. 2. Configuration of atoms at 1000 K. (a) Initial condition is 0K configuration. (b) Initial condition is 2000 K configuration.

열 계산에서는 규칙적인 배열을 하고 있지만 냉각 계산에서는 규칙성을 발견하기 어려운 것을 알 수 있다. 두 계산 결과에서 원자 1개당 에너지를 비교해 보면 운동 에너지는 같은 온도이기 때문에 서로 같지만 포텐셜 차이에 의한 내부 에너지의 차이가 0.1120(eV/atom)였다. 이 값은 실험에서 측정된 잠열 값인 0.1085(eV/atom)[4]와 거의 같다. 따라서 같은 1000 K에 대한 계산 결과임에도 가열 계산은 고상, 냉각 계산은 액상이라는 결과가 얻어지고 있음을 알 수 있다.

1000 K는 알루미늄의 용해(또는 응고) 온도인 933.5 K 보다 높은 온도이기 때문에 액상이 안정한 상임에도 가열 계산에서는 액상으로의 상전이가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 또한 이 보다 낮은 온도에서는 반대로 고상이 안정한 상태임에도 냉각 계산에서는 과냉각된 액상(또는 비정질상)이 얻어지고 있는 것을 알 수 있다.

따라서 앞에서 시도한 방식의 MD 계산을 사용해서는 고상과 액상의 상전이 온도를 얻을 수 없다. 이러

한 문제가 새로운 핵이 생성되는데 어려움이 있기 때문으로 생각되며, 이를 해결하기 위한 방법으로 액상과 고상이 공존하는 초기 조건을 사용해서 액상과 고상이 공존하는 초기 조건에서 계산을 시작하는 방법을 택하여 MD 계산을 수행하였다.

새로운 초기 원자 배열은 앞에서 행한 두 계산 결과를 합성하여 사용하였다. 예를 들어 1000 K에서의 계산을 행하기 위해서 먼저 초기 배열을 각각 0 K와 2000 K로 놓고 계산을 행한다. 그러면 그림 2에서 보이는 바와 같이 두 개의 다른 결과를 얻게 된다. 다음에 두 계산 결과를 나란히 배열해서 새로운 초기 배열을 만든다. 이렇게 만들어진 배열은 1000 K에서의 운동 에너지를 가지고 있으며 액상과 고상이 50% 씩 공존하고 있고, 내부 에너지는 액상과 고상의 중간이 된다. 그렇지만 실제 계산을 행하는 과정에서 액상과 고상 계면에서 원자가 재배치되면서 일시적으로 내부 에너지가 상승하는 현상이 나타난다.

이 상태에서 계산을 행하면 설정 온도가  $T_m$  이상이면 액상 부분이 성장을 해서 전체가 액상으로 되고,  $T_m$  이하이면 고상 부분이 성장해서 전체가 고상으로 된다. 이러한 계산으로 얻은 격자 상수의 변화를 그림 3에 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 931 K에서는 고상이 얻어지고 933 K에서는 액상이 얻어졌다. 다시 말하면 고상-액상의 상전이 온도가 931 K에서 933 K 사이 즉  $932(\pm 1)K$ 로 얻어졌다. 932 K에서의 계산은 온도 제어가 잘 되지 않아서 최종 온도가 933 K가 되면서 액상이 얻어졌다.

본 계산에서 얻은  $T_m$  값은 실험에서 측정된 알루미늄의 용해 온도인 933.6 K와 잘 일치한다. 또한 이

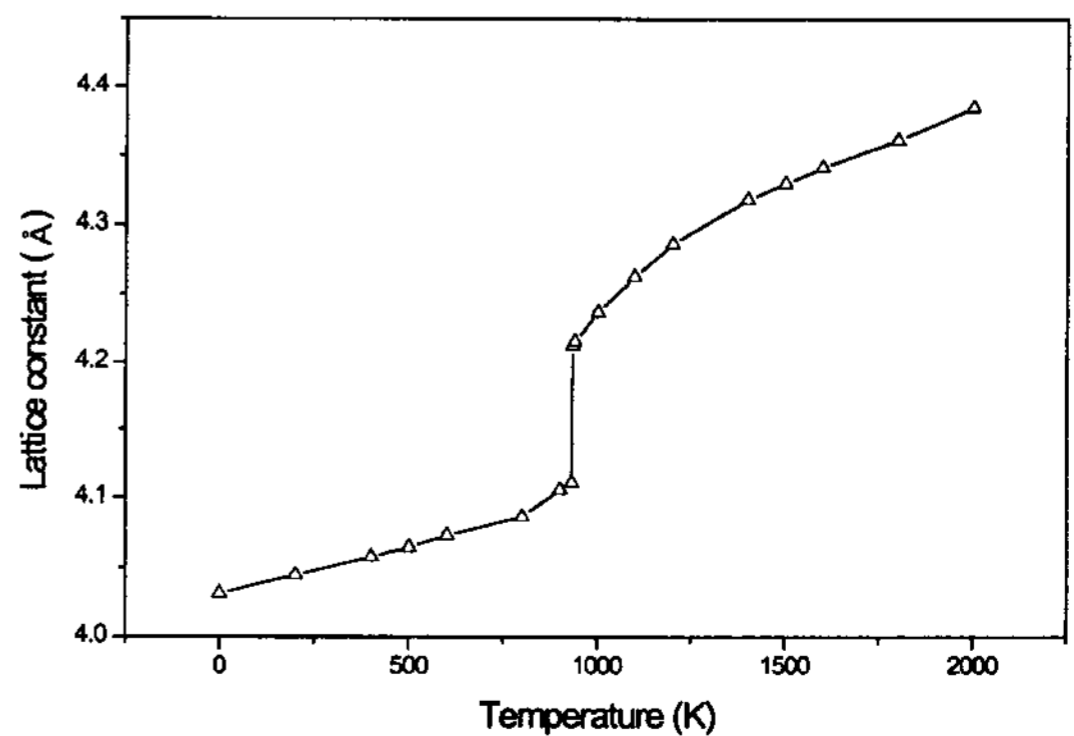


Fig. 3. Lattice constants at different temperature using the mixed initial configurations.

Table 1. Compare with Calculation results and experimental results

	Present study	Ecolessi's results	Experiment
Melting Temperature(K)	932 ± 1	939 ± 3	933.5
Latent Heat(eV/atom)	0.1071	0.1054	0.1085
Volume expansion(%)	7.5	8.4	6.5

931 K에서의 액상과 고상의 에너지 차이, 즉 잠열은 0.1071(eV/atom)로 실험 값인 0.1085(eV/atom)와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 용해에 의한 부피 팽창은 7.5%로 실험값인 6.5% 보다 약간 큰 값을 얻었다. 이러한 결과들은 표 1에서 보는 바와 같이 압력, 에너지 일정 MD 법을 사용해서 계산한 연구 결과에 비해서 모두 실험 결과와 더 일치하는 결과들이다.

#### 4. MD 계산을 통해서 계산한 액상의 확산 계수

분자 계산을 행하고 나면 각 입자의 위치, 속도를 얻을 수 있기 때문에 앞에서 설명한 온도와 압력 외에도 많은 재료 상수 값 들을 계산할 수 있다. 그 중에서 고체와 액체의 차이를 보여줄 수 있는 입자의 평균 이동거리(mean square displacement) 값의 변화에 대해서 살펴보자.

입자의 평균 이동 거리(MSD)는 다음과 같이 계산한다.

$$MSD = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \tag{12}$$

이 계산을 위해서는 주기 경계 조건에 따라 계산 영역을 나가고 새로이 들어오는 입자들의 원래 위치를 추적해서 계산을 해 주어야 한다. 고상인 931 K에서의 계산과 액상인 933 K에서 계산한 MSD를 비교해 보면 그림 4와 같이 액상과 고상에서 차이가 남을 알 수 있다. 이 값은 계산 결과가 액상인가 고상인가를 판별할 수 있는 방법으로 사용되기도 한다.

특히 액상에서는 MSD 값과 확산 계수와 다음과 같은 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \tag{13}$$

그림 5는 위의 식으로 계산한 값으로 알루미늄의 자기 확산 계수의 시간에 따른 변화를 나타낸다. 시간이

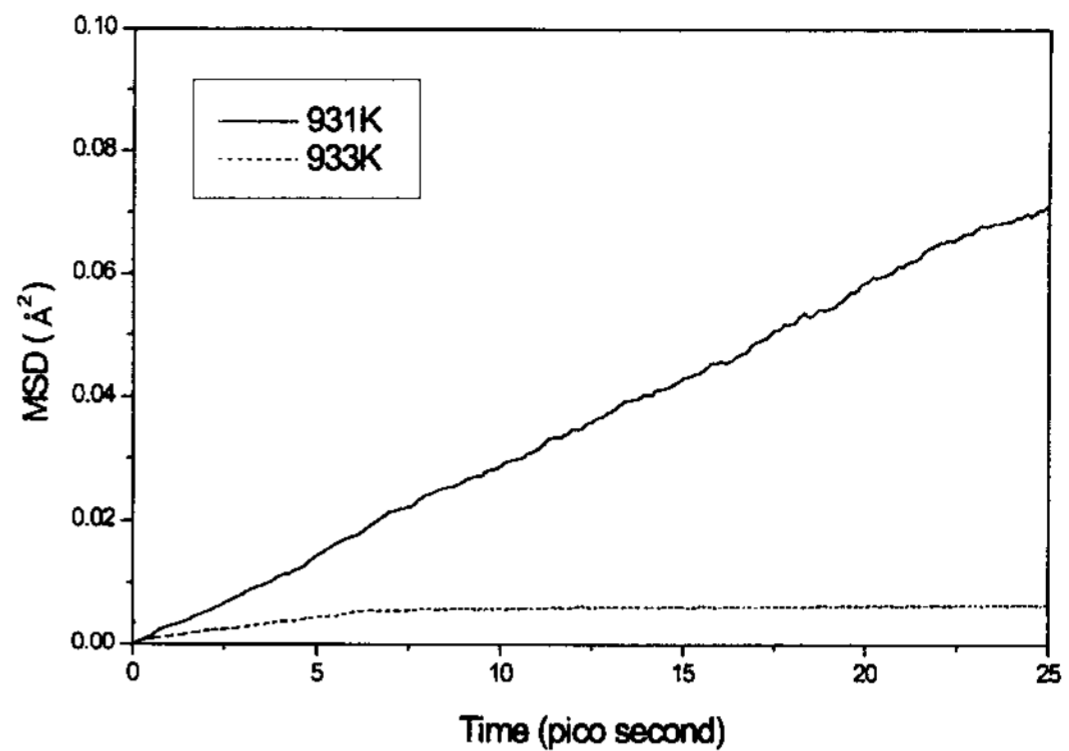


Fig. 4. Change of values of MSD during calculation. (a) solid (b) liquid.

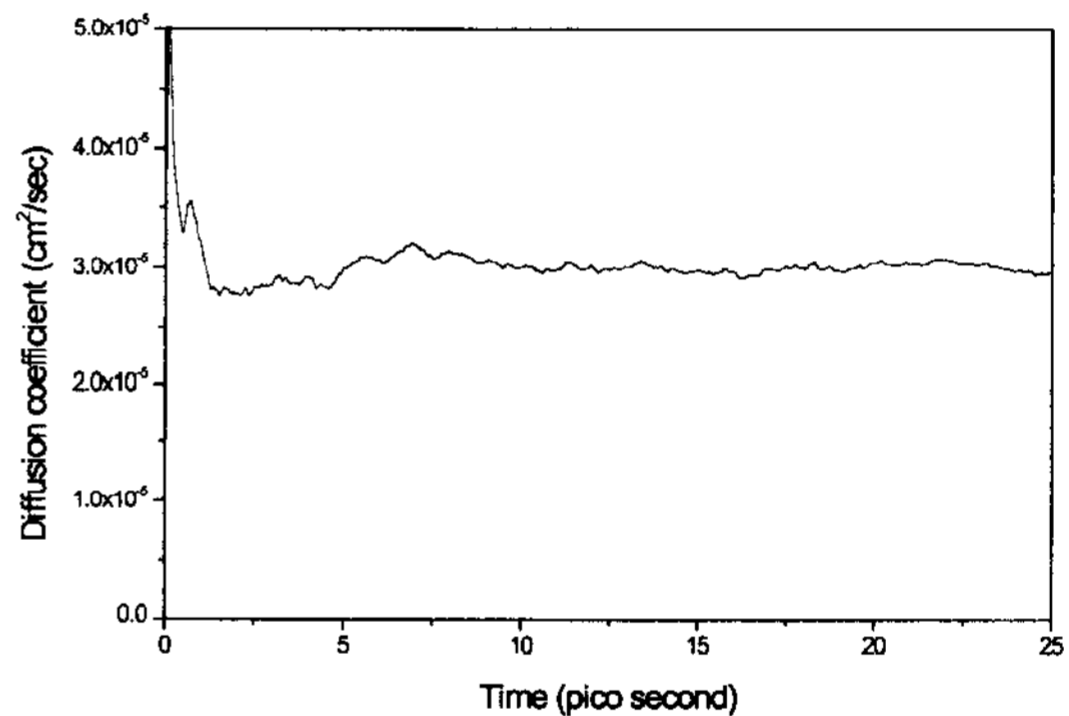


Fig. 5. Change of values of diffusivity of liquid during calculation.

지남에 따라 약간 변동하긴 하지만 대체로 일정한 값 (~2.8 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec)을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이 값은 알루미늄의 자기 확산 계수에 대한 데이터를 구하지 못해서 직접 비교할 수는 없지만, 용해 온도(T<sub>m</sub>) 근처에서 많은 금속의 자기 확산 계수(self diffusion coefficient) 값이 2~3 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec 정도[5]인 실험 결과와 잘 일치하는 것으로 생각된다.

#### 5. 결 론

분자 동력학 법에 액상과 고상의 혼합 상을 초기 조건으로 선택하고, 압력과 온도 제어 계산 방법을 채택해서 알루미늄의 액상/고상 상전이 온도와 격자 상수의 변화, 잠열 등을 잘 예측할 수 있었다. 그리고 MD 계산 결과 얻어진 입자들의 시간에 따른 변화를 사용해서 확산 계수를 온도의 함수로 얻을 수 있었으며 이

값은 액상에서의 일반적인 확산 계수의 값을 보여주었다.

### 참고 문헌

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of liquids, Oxford, (1987)
- [2] Simulation of liquids and solids, G. Ciccotti, D. Frenkel and I. R. McDonald (Eds.), North-Holland, (1987)
- [3] Furio Ercolessi, A molecular dynamics primer, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, (1997) (obtained from the web site of <http://www.sissa.it/furio/>)
- [4] Furio Ercolessi and Janes B. Adams, Europhys. Lett., 26 (1996), 583
- [5] D. R. Poirier and G. H. Geiger, Transport Phenomena in Materials Processing, TMS, (1994) 449