

## SiO<sub>2</sub>계의 Monte Carlo 시뮬레이션

이 종 무

인하대 금속공학부

(1986년 8월 13일 접수)

### Monte Carlo Simulation of SiO<sub>2</sub> Systems

Chong-Mu Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Inha Univ.

(Received August 13, 1986)

#### ABSTRACT

The structures of crystalline, vitreous, and liquid SiO<sub>2</sub> were Monte Carlo simulated employing the potential energy function comprising Lennard-Jones 2-body and Axilrod-Teller 3-body potentials.

Although the Si-O-Si angular distribution functions obtained in the simulation appear to be higher than the experimental results, the other simulation results including Si-O, O-O, and Si-Si radial distribution functions and O-Si-O angular distribution functions agree well with experimental data within acceptable limits. The most important outcome in this study is that various SiO<sub>2</sub> forms were successfully reproduced with the same potential energy function

#### 1. 서 론

컴퓨터의 발달과 더불어 컴퓨터 시뮬레이션은 재료의 구조와 성질을 연구하는데 있어서도 점점 더 유용하고 위력적인 도구가 되어가고 있다.

지난 10년 동안 SiO<sub>2</sub> 시스템을 컴퓨터 시뮬레이션으로 재현(reproduce) 시키려는 노력이 여러 사람들에 의하여 기울여졌지만, 성공한 예는 많지 않다. 더구나 결정질 SiO<sub>2</sub> 시스템과 glass(비정질) SiO<sub>2</sub> 시스템을 동시에 재현시킬 수 있는 Potential Energy Function(PEF)은 아직까지 보고된 바 없다. 1976년 Woodcock 등<sup>1)</sup>이 비정질 SiO<sub>2</sub> 시스템에 컴퓨터 시뮬레이션 테크닉을 처음으로 적용한 이래 Soules<sup>2)</sup>(1979) Abraham<sup>3)</sup>(1980), Mitra<sup>4)</sup>(1982), Gaofalini<sup>5)</sup>(1983) 등이 비정질 SiO<sub>2</sub> 시스템을 성공적으로 시뮬레이션 했다는 보고가 있을 정도이다. 그들은 주로 Born-Me-

yer-Huggins potential<sup>6)</sup>을 변형한 쿨롱 항(Coulombic term)과 지수 항(exponential term)이 병합된 형태의 potential과 Molecular Dynamics<sup>7)</sup> 테크닉을 사용하여 결정질이 아닌 비정질 SiO<sub>2</sub> 시스템을 성공적으로 시뮬레이션 했을 따름이다. 여기서 성공적이라는 말은 시스템을 충분히 relaxation 시킨 후에 시스템이 붕괴하지 않고 비정질 SiO<sub>2</sub>의 구조적 특성을 나타내도록 시뮬레이션함을 의미하는 것이며, 시뮬레이션의 결과가 실제 측정치와 완벽하게 일치함을 의미하는 것은 아니다. 예를 들어, Woodcock<sup>2)</sup>의 시뮬레이션 결과에 의하면, 비정질 SiO<sub>2</sub>의 Si-O-Si 각은 평균 144° Mitra<sup>4)</sup>의 결과는 약 151°였던 반면, Da Silva<sup>8)</sup>등이 계산한 값은 약 153°였다.

SiO<sub>2</sub>는 우리 주위에 너무나 흔한 재료이며 또한 우리 생활에 여러가지 형태로 대단히 널리 사용되고 있다. 그러나 가장 흔히 사용되고 있는 형태가 유리(비정질

SiO<sub>2</sub>)의 구조에 관해서도 아직까지 논란이 많은 실정이다. 그동안 CRN (Continuous Random Network) 모델<sup>9)</sup>이 널리 받아들여 지는가 했으나 최근에는 microcrystalline 모델<sup>10,11)</sup>이 강력히 대두되고 있다. Microcrystalline 모델이란 비정질 SiO<sub>2</sub> 구조가 반경 25-35Å 크기의 low-cristobalite 구조와 유사한 cluster 또는 microcrystallite들이 마치 모자이크와 같이 연결된 구조로 되어 있다고 보는 모델이다. 여기서 각 microcrystallite 들은 결정질 SiO<sub>2</sub>를 갖는다는 데 주목할 필요가 있다. 이 두 모델 중 어느 것이 옳은지는 아직 확실치 않다. CRN 모델은 결합각들간의 상관관계를 설명하지 못하는 반면, microcrystalline 모델로는 이 설명이 가능하다는 점에서 후자가 더 설득력이 있는 것으로 보여 진다. 아울러, 비정질 SiO<sub>2</sub>는 결정질 SiO<sub>2</sub>에 비해 더 넓은 Si-O-Si 각 분포를 가지며, 사면체의 방위도 더 불규칙한 특징을 갖고 있다. 그러나 결정질 SiO<sub>2</sub>에서의 Si-O-Si 결합각들 간에 10-20 원자 스케일로 상관관계가 있음이 보고되고 있다.<sup>11)</sup> 특히, SiO<sub>2</sub> 구조에서의 그 기본 단위인 정사면체 구조는 대단히 안정되어 비정질 상태에서도 거의 완전한 형태를 유지하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup>

한편 liquid (액체) SiO<sub>2</sub>의 구조에 대해서는 컴퓨터 시뮬레이션뿐만 아니라 실제 실험결과에 관한 보고도 거의 찾아볼 수 없다. 그것은 액체 SiO<sub>2</sub>의 실용적인 가치가 적은데다 고온실험이 어렵기 때문일 것으로 생각된다. 그러나 SiO<sub>2</sub> glass 는 그 제조과정에서 반드시 액체상태를 거칠 뿐만 아니라, 액체 SiO<sub>2</sub>의 구조를 잘 이해하는 것은 SiO<sub>2</sub>의 상변태 기구나 비정질 또는 결정질 상태에서의 구조를 이해하는 데에도 도움이 된다. 또한 일반적인 실험방법의 적용이 어려운 고온 또는 고압 등의 조건하에 있는 물질이나 현상에 대한 시뮬레이션이야말로 컴퓨터 시뮬레이션만이 가능한 가장 큰 장점일 것이다.

본연구자는 앞의 연구들에서 2-body 와 3-body term으로 구성된 semiempirical potential energy function (PEF)을 사용하여 결정질 SiO<sub>2</sub>의 bulk와 표면의 구조 및 에너지 관련 성질들, 그리고 Si/O cluster 들의 평형구조들을 시뮬레이션하는 데 성공한 바 있으며, 본 연구에서는 같은 PEF를 기초로, Monte Carlo 테크닉에 의하여 비정질 SiO<sub>2</sub>와 액상 SiO<sub>2</sub>에 대한 시뮬레이션을 새로 시작하였다.

## II. Potential Energy Function (PEF)

본 유형의 컴퓨터 시뮬레이션의 成敗는 기본이 되는 PEF가 우리가 시뮬레이션하고자 하는 對象에 얼마나

적합한가에 달려있다. 예를 들어, 불활성 기체 원소로 이루어진 系는 원자의 결합이나 거동이 단순하므로 일반적으로 널리 쓰이는 Lennard-Jones potential 등의 2-body potential 만으로 구성된 PEF를 사용해도 충분히 좋은 결과를 얻을 수 있다. 그러나 Si/O 系와 같이 원자결합 특성이 복잡한 (SiO<sub>2</sub>는 이온결합과 공유결합의 중간쯤되는 원자결합 성질을 가지고 있음.) 系에서는 2-body potential 만으로는 그 구조를 제대로 시뮬레이션할 수 없다. 따라서 many-body term들까지도 고려한 보다 복잡한 PEF를 사용할 필요가 있다. 더구나 Si, SiO<sub>2</sub>의 표면이나 그들 계면에서는 bulk와는 달리 ionicity가 일정하지 않으므로 그러한 부분의 구조를 시뮬레이션하는 데는 coulombic potential 등과는 달리 이온 상태에 관한 사전 지식이 불필요한 PEF를 사용해야 하는 제한이 다르므로, 이를 보완할 many-body potential의 사용이 더욱 요청된다. 그러나 Monte Carlo<sup>13)</sup> (MC)나 Molecular Dynamics<sup>14)</sup> (MD)와 같은 유형의 시뮬레이션에 이용되는 테크닉들은 원자 하나 하나의 이동 가능성을 일종의 trial and error 법으로 check해 나가는 방법이므로 오늘날 성능이 아무리 우수한 컴퓨터를 사용한다 하더라도 CPU time을 많이 요하는, 매우 값비싼 방법이다. 이러한 면에서 볼 때, PEF는 가능한 한 간단해야 한다. 이상의 두 요구조건은 서로 상반되므로 Si/O 系의 시뮬레이션에서는 이 두 조건을 서로 잘 절충시킬 수 있는 PEF를 선택하는 것이 중요하다. 이러한 점을 감안하여 본 연구에서 사용한 PEF는 Lennard-Jones의 2-body potential, U( $\vec{r}_{ij}$ )와 Axilrod-Teller<sup>14)</sup>의 3-body potential, U( $r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}$ )를 병행한 다음, Si/O 系에 맞도록 발전시킨 것이다. 즉,

$$U(r_{ij}) = \frac{\epsilon}{m-n} (n(\frac{r_0}{r_{ij}})^m - m(\frac{r_0}{r_{ij}})^n) \dots\dots (1)$$

여기서

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = Z \cdot \frac{1+3\cos\theta_i \cdot \cos\theta_j \cdot \cos\theta_k}{(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik})^3} \dots\dots (2)$$

이 식을 SiO<sub>2</sub> 시스템과 같이 type 1과 2의 두 종류의 원소로 구성된 系에 적합하도록 전개하면, PEF는 다음과 같이 된다.

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 \dots\dots\dots (3)$$

여기서

$$\phi_2 = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 \frac{N_{\alpha\beta} \cdot \epsilon_{\alpha\beta}}{(m_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta})} [n_{\alpha\beta} \cdot a_{\alpha\beta}^{(m_{\alpha\beta})} \cdot R_{\alpha\beta}^{(n_{\alpha\beta})}]$$

$$-m_{\alpha\beta} \cdot a_{\alpha\beta}^{(n_{\alpha\beta})} \cdot R_{\alpha\beta}^{(n_{\alpha\beta})} \dots (4)$$

$$\phi_3 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta=1}^2 \sum_{\gamma=1}^2 \frac{N_{\alpha} Z_{\alpha\beta\gamma}}{3 d^3} \cdot \Gamma_{\alpha\beta\gamma} \dots (5)$$

여기서  $R_{\alpha\beta} = \frac{r_{0\alpha\beta}}{d} \dots (6)$

$$a_{\alpha\beta}^{(m_{\alpha\beta})} = \sum_j^{N_{\beta}} \left( \frac{d}{r_{\alpha j}} \right)^{m_{\alpha\beta}} \dots (7)$$

$$a_{\alpha\beta}^{(n_{\alpha\beta})} = \sum_j^{N_{\beta}} \left( \frac{d}{r_{\alpha j}} \right)^{n_{\alpha\beta}} \dots (8)$$

그리고  $\Gamma_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{j < k}^{N_{\beta}} \sum_{h}^{N_{\gamma}} G(r_{\alpha j}, r_{\alpha k}, r_{\alpha h}) \dots (9)$

이 식들에게  $r_{0\alpha\beta}$ 는 두 종류의 원자  $\alpha$ 와  $\beta$ 간의 평형거리,  $d$ 는 규격화 인자(normalizing factor)로 사용되는 임계거리 매개변수를 나타낸다. 포텐셜 에너지  $\Phi$ 는  $d$ 의 값과는 무관하다.  $r_{\alpha j} = |\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_j|$ , 여기서  $\vec{r}_{\alpha}$ 는 격자합(lattice sum)을 구하는데 있어 기준으로 사용한  $\alpha$ 원자의 위치를 나타낸다.  $a^m, a^n$ , 및  $T$ 는 일반적으로 격자합이라 부르는 것으로 원자간 거리의 역수의 합을 나타내며 원자들의 배열이 규칙적인 결정의 경우 상수값을 갖는다. 표1은 low-quartz와 low-cristobalite에 대한 격자합으로서 각 구조에서의 원자의 좌표로부터 계산된 것이다. 한편,  $m_{\alpha\beta}$ 와  $n_{\alpha\beta}$ 는 각각 2-body 포텐셜의 반발력과 친화력을 대표하는 항에 대한 지수들이다. 뒷 식은 총 원자의 수  $N_{tot} = N_1 + N_2$ 인系の 총 포텐셜에너지를 나타내는 식이다.

일단 PEF가 정해진 후에는 PEF내의 매개변수들을

Table 1. Lattice Sums for Crystalline SiO<sub>2</sub> Forms.

|                | Low-crist | Low-quartz |
|----------------|-----------|------------|
| $a^m$ (Si-Si)  | 4.0575    | 4.1148     |
| $a^m$ (Si-O)   | 9722.33   | 8328.37    |
| $a^m$ (O-O)    | 41.3494   | 36.7629    |
| $a^m$ (O-Si)   | 4861.17   | 4164.88    |
| $a^n$ (Si-Si)  | 5.2401    | 5.6759     |
| $a^n$ (Si-O)   | 202.442   | 188.962    |
| $a^n$ (O-O)    | 19.5795   | 20.2410    |
| $a^n$ (O-Si)   | 101.221   | 94.4946    |
| $T$ (Si-Si-Si) | 5.7840    | 8.3242     |
| $T$ (Si-Si-O)  | -191.313  | -117.663   |
| $T$ (Si-O-O)   | 174.512   | 195.381    |
| $T$ (O-O-O)    | 62.0504   | 76.5891    |
| $T$ (O-O-Si)   | 174.555   | 195.427    |
| $T$ (O-Si-Si)  | -47.8405  | -29.4278   |

Si/O系에 적합하도록 잘 결정하는 것이 대단히 중요하다. 그러나 여기서 선택한 PEF에서는 매개변수의 수가 10개나 되므로 이들 모두를 잘 결정하는 것은 매우 어렵다. 본 연구에서 이 매개변수들을 구하는 데 사용한 방법<sup>15)</sup>이 최선의 방법이라고는 볼 수 없으나 오랜 기간동안 수많은 방법들을 시도한 끝에 그 중에서 가장 나은 방법으로 선택한 것이다.

(3)-(9)식에서 순수한 Si와 O에 대한 매개변수들, 즉,  $\epsilon_{(Si-Si)}$ ,  $\epsilon_{(O-O)}$ ,  $r_0(Si-Si)$ ,  $r_0(O-O)$ ,  $Z_{(Si-Si-Si)}$  및  $Z_{(O-O-O)}$ 들은 Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub> 분자들의 결합강도(bond strength), 결합길이(bond length) 등의 화학 데이터로부터 직접 구하고, Si과 O의 혼합 매개변수(cross-parameter)들, 즉  $\epsilon_{(Si-O)}$ ,  $r_0(Si-O)$ ,  $Z_{(Si-Si-O)}$  및  $Z_{(Si-O-O)}$ 는 앞의 (3)식의  $\Phi$ 에 low-quartz 및 low-cristobalite에 대한 표준생성엔탈피와 적자함을 대입하여 얻은 두 PEF와, 또한 그들 각각에 대한 stability criterion ( $\frac{\partial \phi}{\partial V} = 0$ )을 연립으로 풀어서 설정하였다. 그런데 이 미선형 4원 연립방정식들에서 대응하는 항들의 계수들이 서로 매우 비슷하여 근을 구하는 것이 어렵다. 이러한 바람직하지 못한 "singular condition"을 극복하기 위하여 low-cristobalite와 low-quartz에 대한  $\Phi$ 값들을 실험치의 오차한계내에서 변화시켰다. 표2에 보인 바와 같이 low-cristobalite의  $\Phi$ 를 +2.14% 변화(factor 1.0214)시키고, low-quartz에 대한  $\Phi$ 값을 -2.08%로부터 -1.64%까지 변화(factor 0.9800 - 0.9836)시킬 때 양의 값을 가진  $Z_{(Si-Si-O)}$ 와  $Z_{(Si-O-O)}$ 가 얻어졌다. (Axilrod-Teller 식의  $Z$ 는 항상 양의 값을 가진다.) 이 매개변수들 중,  $Z_{(Si-Si-O)}$ 와  $Z_{(Si-O-O)}$ 를 비교할 때 전자가 더 큰 set와 후자가 더 큰 set를 임의로 하나씩 선택하여 각각 parameter set #1과 #2(표2에서의 set #8과 set #12에 해당됨.)로 정하였다. 이 표로부터 알 수 있듯이 quartz의 표준생성에너지 값을 증가시키에 따라  $\epsilon_{(Si-O)}$ 와  $Z_{(Si-O-O)}$  값은 증가하는 반면,  $r_0(Si-O)$ 와  $Z_{(Si-Si-O)}$  값은 감소한다. 원래 본 연구는 결정질, 비정질 실리콘 및 실리카, 그리고 그들의 표면과 계면의 구조 및 Si/O cluster들의 평형구조를 포함하는 보다 광범위한 Si/O 시스템에 대한 시뮬레이션 연구의 일환으로 이루어진 것이다. 일반적으로 반경험적(semi-empirical) PEF를 사용하는 이상, 모든 형태의 Si/O 시스템에 공통적으로 사용할 수 있는 하나의 PEF parameter set를 준비하는 것은 극히 어렵다. 따라서 우리는 3-body 강도 매개변수들에서 뚜렷한 차이를 보이는 두 parameter set를 준비하여 같은 구조에 대해

Table 2. Determined Sets of Parameters

| NO | CRISTOBALITE | QUARTZ  | EPSILON(SI-O) | RO (SI-O) | Z (SI-SI-O) | Z (SI-O-O) |
|----|--------------|---------|---------------|-----------|-------------|------------|
| 1  | 1.021400     | .979200 | 32695.815     | 1.6966508 | 15066675.   | 1507529.5  |
| 2  | 1.021400     | .979600 | 34457.595     | 1.6860727 | 13671296.   | 651404.11  |
| 3  | 1.021400     | .980000 | 36317.222     | 1.6754765 | 12335918.   | 204721.28  |
| 4  | 1.021400     | .980400 | 38281.717     | 1.6648549 | 11000540.   | 1060846.7  |
| 5  | 1.021400     | .980800 | 40358.788     | 1.6542002 | 9665161.4   | 1916972.1  |
| 6  | 1.021400     | .981200 | 42556.919     | 1.6435045 | 8329783.0   | 2773097.4  |
| 7  | 1.021400     | .981600 | 44885.468     | 1.6327596 | 6994404.7   | 3629222.8  |
| 8  | 1.021400     | .982000 | 47354.781     | 1.6219571 | 5659026.3   | 4485348.2  |
| 9  | 1.021400     | .982400 | 49976.331     | 1.6110881 | 4323648.0   | 5341473.6  |
| 10 | 1.021400     | .982800 | 52762.870     | 1.6001432 | 2988269.7   | 6197599.0  |
| 11 | 1.021400     | .983200 | 55728.618     | 1.5891128 | 1652891.3   | 7053724.4  |
| 12 | 1.021400     | .983600 | 58889.474     | 1.5779864 | 317512.6    | 7909849.8  |
| 13 | 1.021400     | .984000 | 62263.279     | 1.5667530 | -1017865.4  | 8765975.2  |
| 14 | 1.021400     | .984400 | 65870.114     | 1.5554008 | -2353243.7  | 9622100.6  |

[ INPUT PARAMETERS ]

EPSILON (SI-SI) = 37745.000  
 EPSILON (O-O) = 59943.000  
 Z (SI-SI-SI) = 61361332  
 Z (O-O-O) = 262682.34  
 E (CRISTOBALITE) = -430800.00

RO (SI-SI) = 2 2500000  
 RO (O-O) = 1 2080000  
 ZI (SI-SI-SI) = 1.10000  
 ZI (O-O-O) = .80000  
 E (QUARTZ) = -431200.00

Table 3. PEF Parameter Sets for the Si/O System

|  | Set # 1    | Set # 2    |
|--|------------|------------|
| $\epsilon$ (°K)                                    | 37745.     | 37745.3    |
| $\epsilon$ (Si-Si) (°K)                            | 47354.8    | 58889.5    |
| $\epsilon$ (Si-O) (°K)                             | 59943.     | 59943.     |
| $\epsilon$ (O-O) (°K)                              |            |            |
| $r_0$ (Si-Si) (Å)                                  | 2.25       | 2.25       |
| $r_0$ (Si-O) (Å)                                   | 1.622      | 1.578      |
| $r_0$ (O-O) (Å)                                    | 1.208      | 1.208      |
| $Z_1$ (Si-Si-Si) (°KÅ <sup>3</sup> )<br>(Z* = 1.1) | 61,361,332 | 61,361,332 |
| $Z_1$ (Si-Si-O) (°KÅ <sup>3</sup> )                | 5,659,026  | 317,512    |
| $Z_1$ (Si-Si-O) (°KÅ <sup>3</sup> )                | 4,485,348. | 7,909,850. |
| $Z_1$ (Si-O-O) (°KÅ <sup>3</sup> )                 | 262,682    | 262,682.   |
| $Z_1$ (O-O-O) (°KÅ <sup>3</sup> )<br>(Z* = 0.8)    | (Z* = 0.8) | (Z* = 0.8) |

서 그 둘을 함께 사용하여 결과를 비교함으로써 더 나은 결과를 선택하고 아울러 구조나 성질에 미치는 매개변수의 효과도 조사하고자 하였다. 결정된 두 set의 매개변수값들을 모두 보이면, 표 3과 같다.

III. 결과 및 고찰

그림 1의 (a), (b), 및 (c)는 각각 parameter set #1을 사용하여 얻은 결정질 고체, (low-cristobalite) 비정

질 고체, 및 액체 상태의 SiO<sub>2</sub>에 대한 radial distribution function (RDF)을 보인 것이다. 여기서 RDF는 결합의 수 (number of bonds)를  $4\pi r^2$ 으로 나누어 줌으로써 normalize한 값이다. (여기서 (c)는 (a) 및 (b)와 RDF의 scale이 다름에 주의할 것) 이제 RDF 모두에서 처음의 세 피크는 차례로 최인접의 Si-O, O-O, 및 Si-Si 원자간 거리에 해당하며, 그 다음의 비교적 넓은 범위에 걸쳐 한데 겹쳐서 있는 피크들은 Si-O, O-O 및 Si-Si의 2차 또는 3차 인접원자간 거리들에 해당한다. 결정질과 비정질에 대한 처음 세 피크의 중심치는 각각 약 1.6, 2.6, 및 3.1 Å으로 비정질 SiO<sub>2</sub>에 대한 Mozzi와 Warren의 X선 회절 결과<sup>16)</sup>나 Mitra<sup>4)</sup>의 시뮬레이션 결과와 잘 일치한다. 다만 액상의 경우 둘째(O-O) 및 셋째(Si-Si) 피크의 평균치가 0.05-0.1 Å 가량 더 높게 나타나는 미소한 차이가 있으나 비교할 액상에 대한 데이터가 없다. 여기서 그림 1의 (a), (b) 및 (c)를 비교하면, 다음과 같은 차이점을 발견할 수 있다.

첫째, 처음 세 피크의 폭과 높이에 있어 결정질이 가장 좁고 높은 반면 액상이 가장 넓고 낮다. 결정질과 비정질간에는 처음 세 피크의 중심치가 일치하고 액상의 그것들과는 약간의 차이만 있는 정도이다. 그러

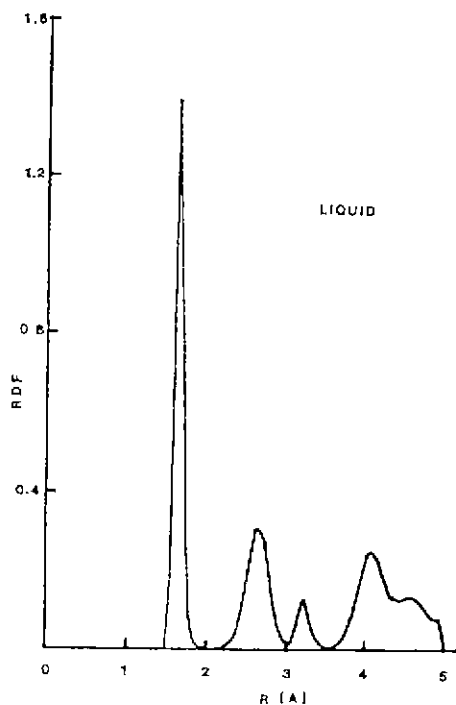
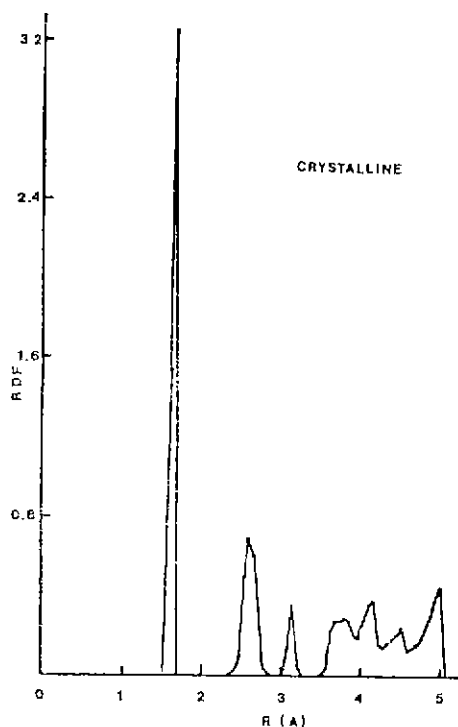
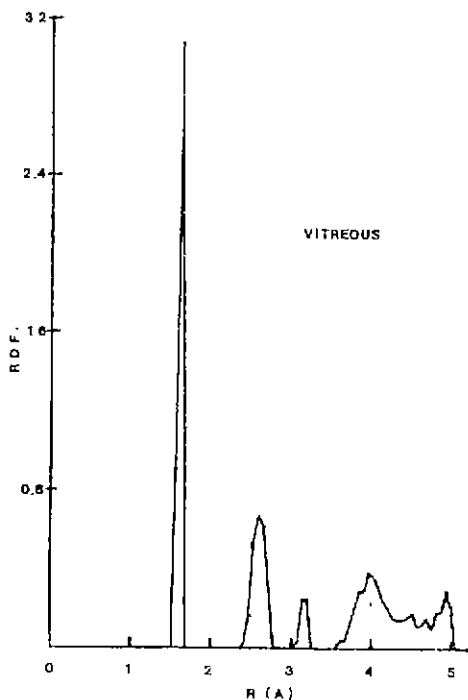


Fig. 1. Radial distribution functions for :  
(a) crystalline SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -cristobalite) at 300°K,

(c) liquid SiO<sub>2</sub> at 2595°K.



(b) vitreous SiO<sub>2</sub> at 300°K,

나 피-크의 높이를 엄밀히 비교해 보면 그 차이를 확인할 수 있을 것이다. 각 상의 RDF들간에 처음 세 피-크의 차이가 적은 이유는 SiO<sub>2</sub>의 기본 단위인 정사면체 구조가 매우 안정된 것이어서 비정질상태에서 거의 왜해되지 않으며 액상에서도 그 형태를 어느 정도 유지하고 있기 때문인 것으로 보여진다. 특히 비정질 SiO<sub>2</sub>의 RDF를 결정질의 그것과 비교할때 처음 세 피-크의 높이가 낮아지고 폭이 약간 더 넓어 질뿐 그들의 중심치들이 일치한다는 사실은 여러 차례 보고된 바 있다.

둘째, RDF의 좌측으로부터 네번째 나타나는 혼합된 피-크의 모양에 있어 세 구조간에 뚜렷한 차이를 볼 수 있다. 액상의 경우는 한두개 정도의 단조로운 피-크가 있는 반면, 결정질과 비정질의 경우에는 여러 개의 피-크가 나타나는데 특히 결정질에서는 4개의 뚜렷한 피-크를 볼 수 있다. 비정질의 경우는 4.0 Å 부근에 두개의 분리된 피-크를 볼 수 있음에 반해 액상의 경우는 하나의 큰 피-크를 볼 수 있는데 금속에서의 이와 유사한 현상은 Bennett<sup>17)</sup>에 의하여 지적된 바 있다. Bennett의 연구에 의하면, 비정질 금속과 액체 금속간에 RDF를 비교하면, 비정질 금속의 경우는 2차 인접원자간 거리에 대한 피-크가 둘로 분리

되어 나타나고 액체 금속에서는 분리되지 않은 채 하나의 피-크로 나타난다고 한다.

그림 2와 3은 각각 이들 세 형태의  $\text{SiO}_2$ 에 대한 O-Si-O와 Si-O-Si에 대한 angular distribution function (ADF)을 보인 것이다. 먼저 O-Si-O 결합각에 있어, 액상의 경우는 넓은 범위에 걸쳐 낮은 높이의 피-크로 분포해 있는 반면, 결정질과 비정질의 경우는 액상에 비해 훨씬 더 좁은 범위에 걸쳐 높은 피-크로 분포해 있다. 엄격히 비교할 때, 결정질의 경

우는 비정질의 경우에 비해 피-크의 중심이  $1 - 2^\circ$  가량 더 큰 쪽에 위치해 있고 피-크의 높이가 약간 더 높은 차이가 있으나 결합각의 평균치 또는 중심치는  $108 - 109^\circ$  정도로 세 형태가 모두 거의 일치한다. 일반적으로 결정질 고체는 상범위규칙을 갖고, 비정질 고체는 단범위규칙을 가지며, 액체는 단범위 규칙마저 갖지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나  $\text{SiO}_2$ 의 경우는  $\text{SiO}_4^{4-}$ 의 정사면체 구조가 대단히 안정하기 때문에 액상에서도 대체로 단범위규칙이 유지되고 따라서

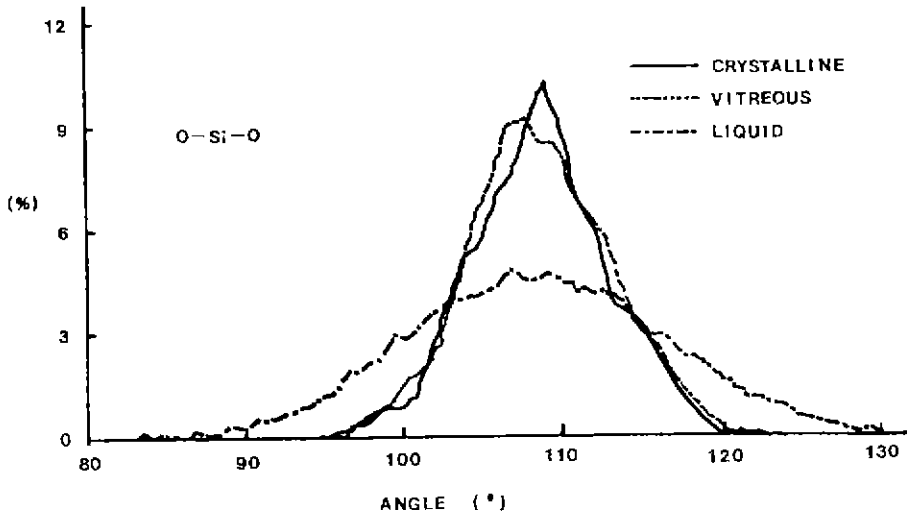


Fig. 2. O-Si-O angular distribution functions for crystalline, vitreous, and liquid  $\text{SiO}_2$ .

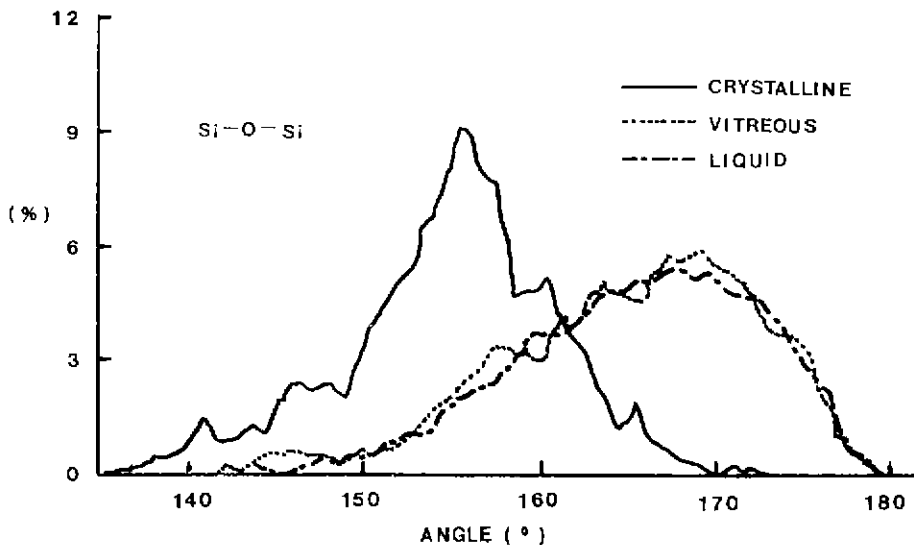


Fig. 3. Si-O-Si angular distribution function for crystalline, vitreous, and liquid  $\text{SiO}_2$ .

결정질이나 비정질과 비교할 때 O-Si-O 결합각의 평균치가 거의 동일하게 나타나는 것으로 판단된다. 이렇게 Si-O-Si 결합각의 분포에 있어 액상이 비정질과 유사한 것은 SiO<sub>2</sub>의 경우는 액상에서도 매우 높은 점성(viscosity)이 나타나는 사실과 관계있는 것이 아닌가 생각된다.

한편, Si-O-Si 결합각의 분포에 관하여 세 형태의 SiO<sub>2</sub>를 비교하면, O-Si-O 각의 경우와는 달리, 비정질과 액상이 서로 대단히 유사한 반면, 결정질은 뚜렷한 차이가 남을 알 수 있다. 이것은 일반적으로 비정질도 결정질과 같은 고체의 범주에 속하므로 액체 보다는 결정질에 더 가깝을 것이라는 예상과는 어긋나는 양상이다.

그림 3으로부터 알 수 있듯이 Si-O-Si 각의 평균치는, 결정질이 약 155°, 비정질과 액상이 약 166°로서 결정질의 경우는 X선회절 실험결과보다 약 8° 더 높고, 비정질의 경우는 Mozzi와 Warren(1969)의 X선회절 실험결과<sup>16)</sup> 보다는 약 22°, Da Silva(1975)가 다시 계산한 값<sup>9)</sup> 보다는 약 11°, Mitra(1980)의 시뮬레이션 결과<sup>1)</sup> 보다는 약 13° 더 높게 나타나고 있다. 이것은 parameter set #1을 사용하여 얻은 결과이고, parameter set #2를 사용했을 때에는 결정질은 평균치가 147°로서 실험치와 거의 같았으며, 액상은 163°로서 parameter set #1 사용시에 비해 실험치와의 차가 더 적었다. 그러나 parameter set #2로는 비정질 SiO<sub>2</sub>의 구조를 재현할 수 없었다. 시스템을 충분히 relax시킨 후, 시스템이 붕괴됨을 확인하였다.

Parameter set #1을 사용하여 얻은 Si-O-Si 각이 실험치보다 더 크게 나타난 것은 Z<sub>(Si-Si-O)</sub>가 실제 Si/O계에 대한 최적치보다 더 크게 책정되었기 때문일 것으로 판단된다. T. Halicioglu<sup>17)</sup> 등의 보고에 의하면, 세 원자로 구성된 cluster의 경우 일반적으로 Z값이 작을 때에는 삼각형 구조가 더 안정하나 Z가 커짐에 따라 직선 구조가 더 안정한 경향을 보인다고 한다. 따라서 Z<sub>(Si-Si-O)</sub> 값이 더 커질수록 Si-O-Si의 구조는 보다 더 직선형에 가까워지며 Si-O-Si 각은 더 커지게 될 것이다. Parameter set #1에 의한 Si-O-Si 각이 set #2에 의한 Si-O-Si 각보다 더 큰 이유도 set #1에서의 Z<sub>(Si-Si-O)</sub>가 set #2에서의 그것보다 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 실험치에 매우 가까운 Si-O-Si 각을 나타내는 안정된 결정질, 비정질 및 액상의 SiO<sub>2</sub> 구조를 제공하는 parameter set를 찾을 수 없음을 본 연구에서 사용한 PEF나 매개변수 결정 방법이 나타내는 한계를 생각되어 진다.

본 연구에서 가장 중요한 소득은 동일한 PEF를 사용하여 결정질, 비정질 및 액상 SiO<sub>2</sub>를 모두 성공적으로 시뮬레이션할 수 있었다는 점이다. 여기서 성공적이라한 시스템을 충분히 relax시킨(주어진 온도에서 시스템 내의 모든 원자들이 평형 위치를 찾도록 움직임을 허용한) 후 붕괴되지 않고 SiO<sub>2</sub>의 특성을 나타내는 주요 피크들이 뚜렷이 나타남을 의미한다. 만일 PEF나 매개변수들이 부적절한 경우에는 다수의 낮은 피크들이 임의의 위치에 나타나 SiO<sub>2</sub>의 특징을 찾을 수 없게 될 것이다. 예를 들어 Born-Meyer-

Table 4. Mean Peak Positions for RDF and ADF

| items              | type of SiO <sub>2</sub> form<br>source of data | Crystalline        |                |                   | Vitreous     |          |                    |                    | Liquid       |
|--------------------|---|--------------------|----------------|-------------------|--------------|----------|--------------------|--------------------|--------------|
|                    |   | present work       | exp [19]       | exp [20]          | present work | exp [10] | calc [4]           | calc [8]           | present work |
| r <sub>Si-Si</sub> | 3.0-3.2<br>(3.08)                               | (3.077)            |                | 3.0-3.2<br>(3.13) | (1.61?)      |          |                    | 3.05-3.5<br>(3.2)  |              |
|                    | 1.5-1.7<br>(1.59)                               | (1.605)<br>(1.608) | 1.60 -<br>1.61 | 1.5-1.7<br>(1.6)  | (2.63)       |          |                    | 1.5-1.9<br>(1.6)   |              |
| r <sub>Si-O</sub>  | 2.3-2.8<br>(2.57)                               | 2.60 -<br>2.65     | 2.58 -<br>2.63 | 2.3-2.8<br>(2.57) |              |          |                    | 2.2-3.05<br>(2.65) |              |
| r <sub>O-O</sub>   | 95-120<br>(190)                                 | 108.0<br>111.7     |                | 95-120<br>(107.5) |              |          | 103-116<br>(109.4) | 140-180<br>(166)   |              |
| O-Si-O angle       | 135-175<br>(155)                                | (146.44)           | (147)          | 140-180<br>(166)  | (144)        | (153)    | (151)              | 85-130<br>(108)    |              |

※ The values in brackets are mean peak positions.

Huggins Potential<sup>6)</sup> 을 사용하여 결정질  $\text{SiO}_2$  구조를 시뮬레이션할 경우 이러한 현상이 나타나게 된다.

#### IV. 결 론

Lennard-Jones 의 2-body 와 Axilrod-Teller 의 3-body potential 로 구성된 potential energy function 을 사용하여 Monte Carlo 테크닉에 의하여 결정질, 비정질, 및 액체  $\text{SiO}_2$  의 구조를 시뮬레이션하였다. 두 set 의 parameter 를 써서 시뮬레이션하여 얻은 구조들에 관한 데이터를 정리하면 표 4<sup>4,8,19,20)</sup> 와 같다. 이 표로 부터 다시 보듯이 Si-O, O-O, 및 Si-Si 에 대한 RDF 및 O-Si-O 에 대한 ADF 는 실험치와 잘 일치한다. 한편, Si-O-Si 에 대한 ADF 는 전체적으로 비교적 높게 나타나고 있다. 그러나  $\text{SiO}_2$  의 상변태 현상을 시뮬레이션하는 것이 대단히 유용하고 또 필요한 입입을 생각할 때 여러 형태의 결정질 ( $\text{SiO}_2$  는 많은 수의 동소변태를 가짐), 비정질, 및 액체 상태의  $\text{SiO}_2$  를 하나의 PEF 를 사용하여 성공적으로 시뮬레이션할 수 있다는 것은 중요한 의미를 갖는다 하겠다.

침언하고 싶은 것은 만일 현재의 수준보다 훨씬 더 작동속도가 빠른 컴퓨터가 개발되어 4 體項 (4-body term) 까지 포함하는 PEF 를 사용한다면, 더 나은 시뮬레이션 결과를 얻을 수 있을 것이라는 점이다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단의 제 2 단 연구비 지원으로 이루어졌으므로 과학재단 관계자 여러분께 감사드립니다. 또한 본 연구를 위해 여러모로 도와주신 Stanford 대학교의 W. A. Tiller 교수와 NASA Ames Research Center 의 T. Halicioglu 박사께 감사드립니다. 끝으로 Computer facility 사용을 허락해 준 NASA Ames Research Center 에도 감사드리고자 한다.

#### REFERENCE

1. L. V. Woodcock, C. A. Angell, and P. Cheeseman, "Molecular Dynamics Studies of the Vitreous State", *J. Chem. Phys.*, **65**, 1565 (1976).
2. T. F. Soules, "Molecular Dynamics Calculation of the Structure of Sodium Silicate Glasses", *J. Chem. Phys.*, **71**, 4570, (1979).
3. F. F. Abraham, *J. Chem. Phys.*, **72**, 359 (1980).
4. S. K. Mitra, et al., "Molecular Dynamics Simulation of Silicon Dioxide Glass" **43**,

- 365 (1981).
5. S. H. Garofalini, "A Molecular Dynamics Simulation of the Vitreous Silica Surface", *J. Phys. Chem.* **78**, 2069 (1983).
6. W. R. Busing, "Interpretation of the Crystal Structure of  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  in terms of the Born-Meyer-Huggins Model", *J. Chem. Phys.* **57**, 3008 (1972).
7. A. Nordsieck, *Math. of Comp.* **16**, 22 (1962).
8. Da Silva, et al., *Phil. Mag.* **31**, 713 (1975).
9. W. H. Zacharisen, "The Atomic Arrangement in Glass", *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
10. J. T. Randall, H. P. Roohsby, and B. S. Cooper, "Structure of Glasses: Evidence of X-Ray Diffraction", *Z. Krist.*, **75**, 196 (1930).
11. J. C. Phillips, "Spectroscopic and Morphological Structure of Tetrahedral Oxide Glasses", *Solid State Physics Vol. 37*, Academic Press, Inc., 1982, p. 93.
12. Encyclopedia Americana, Vol. 24, p. 814. Americana Corporation, N. Y., 1980.
13. N. Metropolis, et al., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines" *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
14. B. M. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
15. C. Lee, "Simulation of Crystalline  $\text{SiO}_2$  Based on a Potential with a Many-Body Term", *J. Phys. (c)*, **19**, 5555 (1986).
16. R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164 (1969).
17. C. H. Bennett, "Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres", *J. Appl. Phys.* **43**, 2727 (1972).
18. T. Halicioglu and P. J. White, "Effect of Three-Body Interactions on the Structure of Small Clusters", *J. Vac. Sci. Tech.* **17**, 1213 (1980).
19. A. F. Wright and A. J. Leadbetter, *Phil. Mag.* **31**, 1391 (1985).
20. K. Hubner, "Chemical Bond and Related Properties of  $\text{SiO}_2$ ", *Phys. Stat. Sol.*, **A40**, 487 (1977).