

분자간 포텐셜과 나노계 상태와의 상관관계

최순호[†], 정한식*, 정효민*, 임민종**, 최경민***, 김덕줄***

Correlation between an Intermolecular Potential and the State of a Nanoscale System

Soon-Ho Choi, Han-Shik Chung, Hyo-Min Jeong, Min-Jong Lim, Gyung-Min Choi and Duck-Jool Kim

Key Words: Collision Frequency (충돌주기), Intermolecular Potential (분자간 포텐셜에너지), Mean Free Path (평균자유행정), Molecular Dynamics (분자동역학), Phase Criteria (상태기준)

Abstract

Recently, as MEMS and NEMS devices have been widely used in the various engineering applications, the characteristics of nanoscale systems are investigated in the limelight. However, as opposed to a macroscale system, the identification of the state of nanoscale systems is extremely hard because they can include only the order of $10^3 \sim 10^5$ molecules, which requires highly expensive and accurate experimental apparatus for an investigation. This limitations make the study on nanoscale system use computer simulations. Therefore, it is strongly required to identify the state of nanoscale system simulated in computer simulation. In these molecular dynamics(MD) study, we suggest that the potential energy of individual molecule can be used as criterion for defining the state of clusters or nanoscale systems. In addition, we compared the phase state from the potential energy with one from the radial distribution function(RDF) for verification. The comparison showed that the intermolecular potential energy can be used as a criteria distinguishing the phase state of nanoscale systems (This study will be published soon in the KSME transaction of the section B).

1. 서 론

나노스케일계의 연구는 현재 최대 10^5 개 수준의 입자들을 이용하기 때문에 증발(Evaporation), 응축(Condensation), 결정화(Crystallization), 용융(Melting), 적층(Deposition)과정 등과 같은 상변화 현상(Phase Transition Phenomena)을 취급하는 경

우에는 수천 개의 입자덩어리라 할지라도 이는 클러스터(Cluster)의 영역에 포함되므로 그 상태를 구분하는 것이 매우 애매모호할 수밖에 없다. 본 연구는 계를 구성하고 있는 분자간의 포텐셜에너지(Intermolecular Potential Energy)의 평가방법이 고체의 변형정도나 계산계의 상(Phase)을 명확히 구분할 수 있는 기준으로서 사용될 수 있는지의 가능성을 확인하기 위해 수행되었으며, 발표내용은 본 학회의 추후 발간예정인 논문을 요약하여 소개하는 것임을 밝혀둔다.

2. 상구분에 관한 기존연구

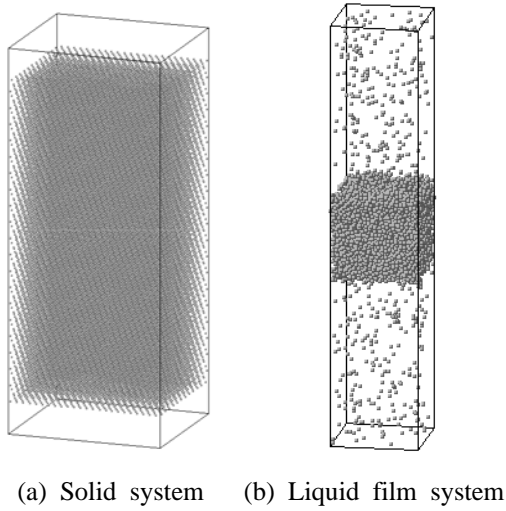
물질의 상 구분을 위해 전산모의실험을 이용한 연구는 1961년에 Verlet이 고체내부의 격자구조상

† 책임저자, 경상대학교 친환경냉열에너지 기계연구사업단, 055-640-3179

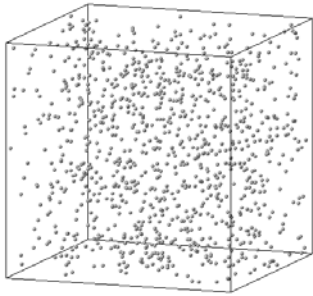
* 경상대학교, 정밀기계공학과

** 삼성전자 정보통신총괄

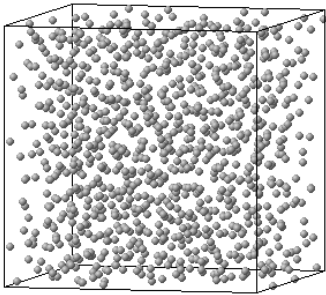
*** 부산대학교 기계공학과



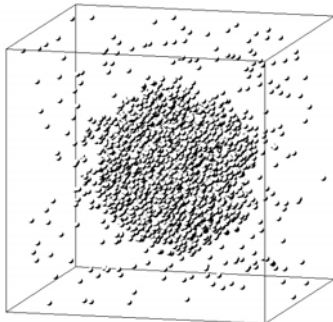
(a) Solid system (b) Liquid film system



(c) Vapor system



(d) Liquid system



(e) Liquid droplet system

Fig.1 Snapshots to show the various simulation systems.

태의 파악을 위해 식(1)의 무질서계수(Disorder Parameter)인 λ 를 제안한 것이 최초라고 할 수 있다⁽¹⁾.

$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{4\pi \cdot \Delta x_i}{a}\right) \quad (1-1)$$

$$\lambda_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{4\pi \cdot \Delta y_i}{a}\right) \quad (1-2)$$

$$\lambda_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{4\pi \cdot \Delta z_i}{a}\right) \quad (1-3)$$

$$\lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z) \quad (1-4)$$

상기의 식에서 N 은 계 내의 총 분자수, 하첨자 i 는 특정분자의 번호, a 는 격자정수, 그리고 Δx , Δy , Δz 는 각각 기준좌표방향으로의 변위를 나타내는 것이다.

무질서계수의 값은 격자정수(Lattice Constant) a 와 각 고체분자의 평형위치로부터의 변위비를 여현함수(Cosine Function)로 표현한 것으로서 상기의 식(1)과 Fig.1로부터 변위 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = 0$, 그리고 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = \pm a/2$ 인 경우 동일하게 $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ 의 값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 각 분자가 전혀 움직이지 않았거나 평형위치로부터 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = \pm a/2$ 의 거리를 이동한 경우에는 전체적으로 보아 결정구조의 변화를 구별할 수 없기 때문이다. 따라서 $\lambda = 1$ 인 경우 고체의 결정구조가 가장 안정되어있다고 할 수 있으며, 변위가 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = \pm a/4$ 즉 $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = -1$ 이 되어 $\lambda = -1$ 인 경우 가장 무질서한 결정구조라 할 수 있다. 하지만 임의의 온도상태에서 열진동(Thermal Vibration)에 의한 고체분자의 변위는 평형위치를 기준으로 3차원 좌표계를 따라 +방향이나 -방향을 선호하는 어떤 이유도 없기 때문에 항상 평형점을 통과하면서 무작위로 진동하므로 무질서계수는 항상 $-1 < \lambda < 1$ 의 값을 가지고 전체적으로는 $\lambda = 0$ 의 값이 계산될 뿐이므로 이 방법은 적합지 않다.

본 연구에서는 물질의 상태 혹은 변형에 대한 기준으로 제시된 상기의 기준방법들과는 달리 물질을 구성하고 있는 분자들은 각각 자신의 상태에 따른 고유한 포텐셜에너지(Potential Energy)의 준위가 있을 것으로 예측하고 있으며, 이 분

자간 포텐셜에너지를 이용하여 물질의 상태기준에 대한 판별을 시도하였다.

3. 분자동역학법 및 계산계

분자동역학법을 이용한 전산모사방법은 관련 참고문헌^(2,3)들에 상세하게 기술되어져 있는 관계로 본 논문에서는 특별히 언급하지는 않으나 계산의 단순화를 위해서 레나드-존스(Lennard-Jones) 포텐셜의 대표적인 물질인 아르곤을 사용하여 고체, 액체, 기체의 상구분에 대한 연구를 진행하였다.

Fig.1에 보인 계는 고체, 액체, 증기, 액적 및 기-액 혼합계를 이용하여 각 상(Phase)에서의 분자의 특성을 파악하기 본 연구에서 수행한 계산계를 보이는 것으로서 (a)는 fcc<111>의 구조로 배치한 고체계로서 표면에서의 고체분자와 계 중앙에 위치한 고체분자의 특성을 파악하기 위해 박막형태로 계를 구성한 것이다. 그리고 (b)와 (e)는 각각 기-액계면에서의 분자특성을 파악하기 위해 증기와 액이 혼합된 포화상태의 액막(Liquid Film)과 액적(Liquid Droplet)을 보이는 것이며, (c)는 포화상태의 증기계, (d)는 포화상태의 액체계를 보인 것이다.

4. 계산결과

4.1 증기, 액체, 고체계의 포텐셜에너지

상구분을 위한 포텐셜에너지의 계산을 위해 Fig.1의 (a), (c), (d)의 고체, 액체, 증기계의 중앙에서 운동하는 1개의 특정분자를 선택하여 절단거리내의 인접분자들과의 포텐셜에너지의 시간추이를 계산하여 Fig.2에 그 결과를 보인 것이다.

하지만 본 연구에서는 주위분자들의 개수로부터 상을 구분하는 것은 특정분자의 주위를 어디까지 설정하는가에 따라 상이한 값을 나타내며, 그 거리에 대해 현재까지 일반적으로 받아들여질 수 있는 명확한 기준이 모호하므로 이 방법은 배제하였다. 이에 반해 L-J 포텐셜에너지의 경우 2.5σ 에서 거의 0의 값을 가지므로 본 연구에서는 오직 포텐셜에너지만을 상구분의 판단기준으로 채택하였다.

전술한 Fig.2의 증기상태와 액체상태와는 달리

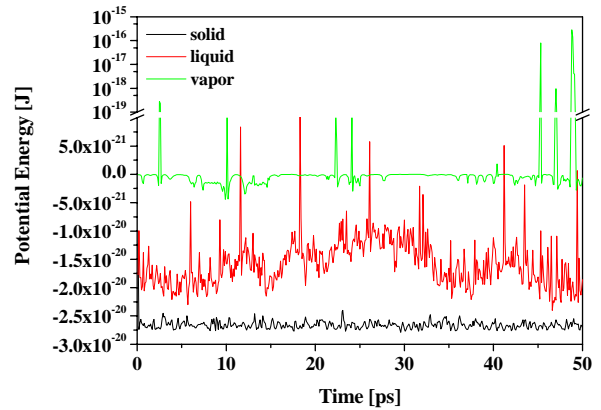


Fig.2 Typical potential energy of a solid, a liquid and a vapor state (Refer to (a), (c) and (d) of Fig.3).

고체상태의 경우에는 액체상태보다 더욱 낮은 $-2.8 \times 10^{-20} \text{J}$ 정도의 포텐셜에너지가 상당히 안정된 구간내에서 분포하는 특징을 보임을 알 수 있는데, 이는 고체상태에서는 특정분자의 주위에 존재하는 인접분자의 수가 액체상태의 경우보다 많을 뿐만 아니라 고체분자들은 정형화된 격자점을 중심으로 구속상태에 있으면서 계의 평균온도에 비례하는 미소변위의 범위내를 진동하기 때문에 당연한 결과라고 할 수 있다. 그리고 격자점을 중심으로 열진동만을 하며 분자간 충돌(Intermolecular Collision)이 일어나지 않는 고체상태와는 달리 증기상태와 액체상태에서는 포텐셜에너지의 급격한 상승을 보이는 피크를 뚜렷이 관찰할 수 있는데 이는 분자간의 거리가 급격히 가까워진 상태, 즉 분자간 충돌(Intermolecular Collision)이 발생하였다고 해석할 수 있다. 따라서 포텐셜에너지의 피크치의 평균적인 발생횟수를 구하기 위한 장시간에 걸친 계산을 수행한다면 적어도 2체 충돌만을 고려하는 증기상의 경우에는 이론적인 충돌횟수(Collision Frequency)와도 비교할 수 있다고 판단된다.

4.2 기-액계면에서의 포텐셜에너지

Fig.3은 Fig1의 (b), (e)의 액막과 액적의 기-액계면에서 움직이는 분자의 포텐셜에너지를 계산한 것으로서 실선은 액적의 경우를, 그리고 점선은 액막의 경우에 대한 것이다. 포텐셜에너지의

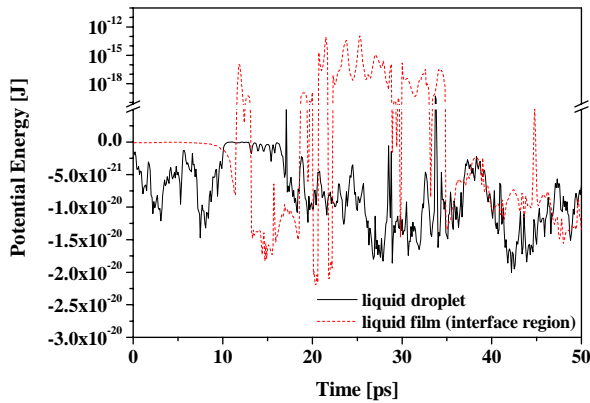


Fig.3 Typical potential energy of a liquid-vapor interface region (Refer to (b) and (e) of Fig.3).

시간추이의 관찰로부터 액적의 기-액계면에서 포착한 특정분자의 경우에는 기-액계면($\approx 0\sim 10$ ps) \rightarrow 증기($\approx 10\sim 17$ ps) \rightarrow 기-액계면($\approx 17\sim 25$ ps) \rightarrow 액체($\approx 25\sim 35$ ps) \rightarrow 기-액계면($\approx 35\sim 40$ ps) \rightarrow 액체($\approx 40\sim 45$ ps) \rightarrow 기-액계면($\approx 45\sim 50$ ps)의 영역순으로 이동함을 알 수 있으며, 17~25 ps 동안의 기-액계면 영역에서 약 1회, 그리고 25~35 ps 동안의 액체 영역에서 약 2회 정도의 충돌이 발생하였음을 추측할 수는 있다.

4.3 표면압입시의 포텐셜에너지

최근의 NEMS 혹은 MEMS 응용분야에서는 기계적인 물성을 평가하기 위한 방법으로 나노인덴테이션 시험(Nanoindentation Test)이 주목을 받고 있으며^(4,7), 이는 압입자(Indenter)를 시편의 표면에 압입하면서 압입압력 p 와 압입깊이 h 의 측정으로부터 각종의 역학적인 특성을 간접적으로 예측하는 방법이다. 하지만 이와 같은 실험적인 방법은 압입 초기단계에서의 결함발생 및 이의 전파를 정확히 측정하기 어려우며, 특히 표면현상의 관찰과는 달리 그 내부에서 발생하는 변형상태의 파악은 극히 어렵다. 따라서 이와 같은 어려움을 회피하기 위한 대안으로서 MD를 이용한 다양한 전산모의실험^(4,7)이 자주 이용되고 있으나 계의 평균온도가 높아 활발한 열운동상태에 있는 고체의 경우에는 특정분자의 변형을 구분하는 방법에 한계가 존재하거나 매우 까다로운 것 또한 사실이다.

고체의 경우에는 나노압입 시험시 표면층부터

변형이 시작되고 점진적으로 내부의 분자들로 전파되어 전체적인 변형이 일어나지만 분자적 관점에서 보면 각 분자들 사이의 인접거리는 극히 미미하게 변화할 뿐이다. 이는 두께방향으로 10^4 개의 분자층(수 μm 단위의 두께)이 존재하고 두께 대비 10 % 정도 압입을 가정한다고 할지라도 표면의 몇개층을 제외하고는 인접분자당 거리로서는 평균적으로 10^{-5} % 정도로 변화한 것에 불과하며, 이는 열적요동(Thermal Fluctuation)에 의한 진폭보다도 훨씬 적기 때문에 전산모의실험을 이용해 이를 측정하기란 대단히 어렵다.

본 연구에서는 개개 분자의 포텐셜에너지를 이용하여 분자의 변형정도를 파악하기 위해 박막형태의 고체계를 준비하고 비현실적이기는 하지만 표면층에 존재하는 임의의 1개분자만을 깊이방향으로 압입시켜 포텐셜에너지를 측정하였다.

Fig.4는 표면층(제1층)부터 5번째 층까지의 분자들의 포텐셜에너지와 인접분자들의 갯수를 측정하여 보인 것이다. 이 그림은 평형상태에 있는 표면층의 분자만을 30 ps부터 40 ps의 시간에 걸쳐 깊이방향으로 압입시킨 후에 다시 원래의 위치로 복귀시킨 경우에 측정된 표면층부터 3번째 층까지 분자들의 포텐셜에너지를 측정한 결과로서 표면층의 분자와 바로 아래층의 분자는 포텐셜에너지가 급격히 변화하며, 3번째 층부터의 분자들은 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 물론 이와 같은 관찰은 실제의 압입시험과는 달리 표면층의 1개분자만을 변위시킨 결과에 비롯된 것으로서 압입자를 이용한 압입시험을 모사(Simulation)한다면 의심의 여지없이 평면방향 및 이에 수직한 깊이방향으로 보다 넓은 범위에 걸친 많은 분자들의 포텐셜에너지의 도약(Potential Energy Jump)이 관찰될 것으로 기대된다.

4.4 표면용융시의 포텐셜에너지

현재의 레이저산업에서의 기술진보는 femto초 혹은 pico초 LASER의 이용을 보편화시켰으며, 이제는 기존의 재래식 가공기술로는 불가능에 가까웠던 고도의 가공정밀도를 요구하는 NEMS 기기의 제작에 필수적인 요소로까지 인식되고 있다. 하지만 최근의 연구결과들에 의하면 가공재료의 사이즈가 수십 나노미터인 클러스터 영역에 속하

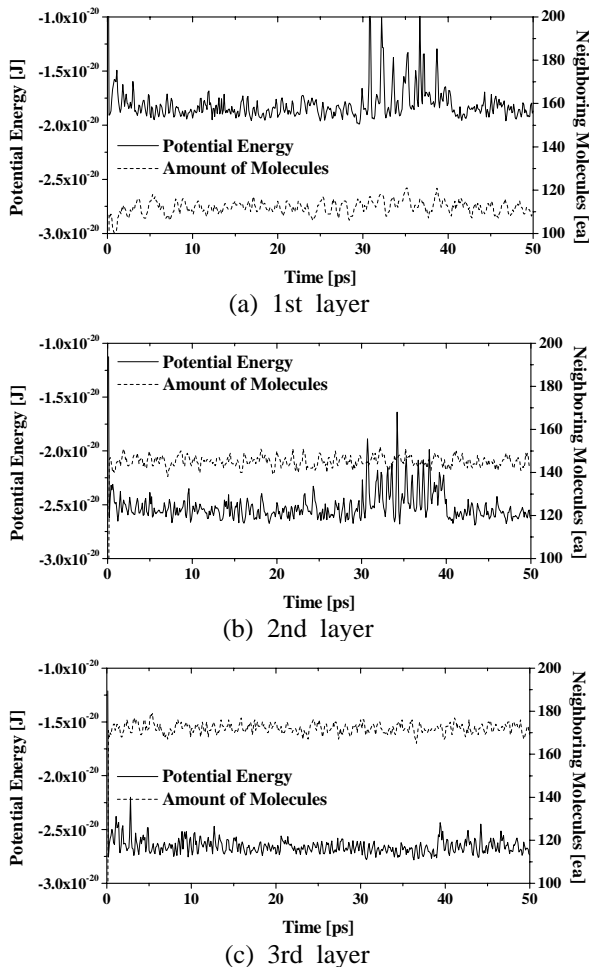
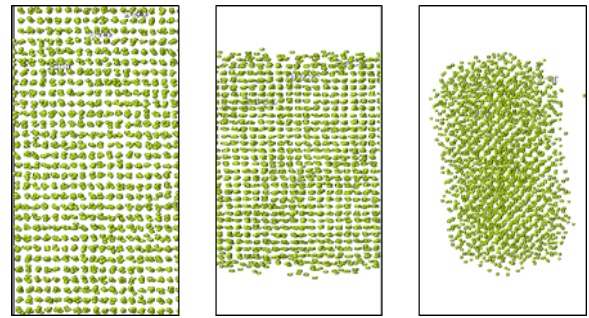


Fig.4 Measured intermolecular potential energy after deformation.

는 경우에는 벌크상태(Bulk State)에서의 용융점(Melting Point)과는 상당히 다른 온도에서 용융이 시작된다는 사실이 밝혀져 있다^(8,9).

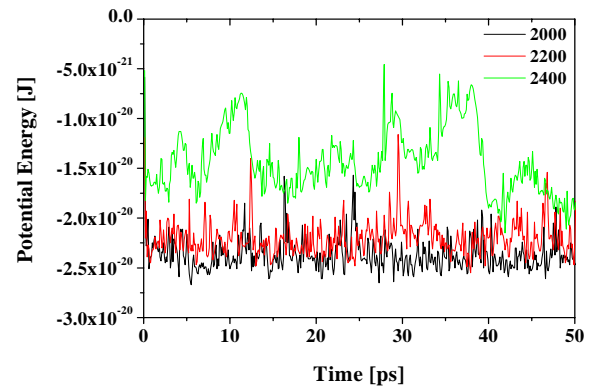
본 연구에서는 Fig.5의 (b)와 (c)에 보인 것과 같이 고체상의 박막계와 클러스터계를 준비하고 4.1절에서 수행한 고체계와 동일한 온도의 평형 상태로 이행시켰다. Fig.4의 (c)에서 볼 수 있듯이 고체상의 나노클러스터는 초기에 직육면체의 기둥형식으로 분자를 배치하였음에도 불구하고 모서리(Edge) 부분의 분자들은 비대칭의 힘을 받는 관계로 모서리를 직각상태로 유지하지 못하고 계의 내부로 수축되어 완만한 곡률을 형성하므로 계의 길이가 충분히 긴 경우에는 나노와이어(Nanowire)의 형태를 취할 것으로 예상된다.

Fig.6은 Fig.5의 (b) 및 (c)의 계에서 표면부근에

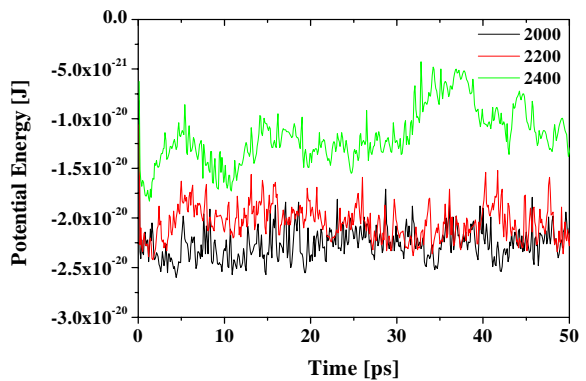


(a) Bulk State (b) Solid film (c) Solid cluster

Fig.5 Solid film system to calculate the potential energy of surface molecules.



(a) Solid film system (Refer to (b) of Fig.10)



(b) Solid cluster system (Refer to (c) of Fig.10)

Fig.6 Solid film system Measured intermolecular potential energy after deformation.

서 격자구조(Lattice Structure)가 완전히 흐트러진 분자(No. 2000), 격자구조가 일부 붕괴된 상태에 있는 분자(No. 2200) 및 계내부에서 격자구조를 완벽히 유지하고 있는 분자(No. 2400)들을 선택하

여 개개의 포텐셜에너지를 측정하여 그 결과를 보인 것이다.

No. 2000의 경우 측정된 포텐셜에너지는 $-1.0 \sim -2.0 \times 10^{-20} \text{J}$ 정도이며, 이는 4.1절에서의 액체상태에 있는 분자의 값과 동일하므로 이 분자는 주위의 분자들에 의해 구속되어 표면을 이탈하고 있지는 못하지만 액체상태의 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이에 반해 No. 2200 및 2400의 분자의 경우에는 결정구조가 일부 붕괴된 영역에 있는 No. 2200의 분자가 No. 2400의 분자보다 약간 높은 값을 유지하기는 하지만 대략 $-2.0 \sim -2.5 \times 10^{-20} \text{J}$ 범위의 포텐셜에너지를 가지며, 따라서 4.1절에서 측정된 고체계의 $-2.8 \times 10^{-20} \text{J}$ 의 포텐셜에너지보다 높은 값이다. 이는 3D PBC를 적용하여 벌크상태에 있는 고체분자의 포텐셜에너지에 비해 사이즈가 나노미터($\approx 10^{-9} \text{m}$)의 크기에 해당하는 박막이나 클러스터의 경우에는 격자구조를 유지하고 있다할지라도 포텐셜에너지가 높으며, 따라서 보다 낮은 온도에서 용융상태가 시작될 수 있음을 시사하는 것으로서 최근의 연구결과들에 의해 밝혀진 나노계 입자덩어리의 용융온도 상승에 대한 보고와 일치되는 결과라고도 할 수 있다.

5. 결론

4절의 계산결과에서 충분히 언급하였지만 분자의 포텐셜은 3D PBC 조건을 적용한 계나 액막계, 액적계 혹은 박막계에 대해 고체, 액체 및 증기상태의 구분이 가능하였으며, 특히 증기계에 대해서는 포텐셜에너지의 피크치를 감시함에 의해 분자간의 충돌시점을 확인할 수 있기 때문에 평형상태의 시뮬레이션을 장시간에 걸쳐서 수행한다면 분자간의 충돌횟수, 즉 충돌횟수, 충돌주기(Frequency) 및 평균자유행정의 평가를 수행할 수 있는 수단으로도 이용될 수 있음을 확인하였다. 뿐만 아니라 고체박막계의 표면분자 1개를 변위시켜 비록 비현실적이기는 하지만 나노인덴테이션시험과 유사한 환경을 조성하여 표면분자의 깊이방향으로의 압입정도에 따른 포텐셜에너지의 변화를 추적하였다. 뿐만 아니라 고체박막 및 클러스터계에 대한 계산에서는 표면분자는 주

변 및 깊이방향으로 분포하고 있는 주변분자들에 의해 구속되어 있다고 할지라도 액체분자의 특성을 가지고 있으며, 계내부에 존재하는 고체분자들은 벌크상태의 분자들과 비교하여 포텐셜에너지가 높다는 사실을 확인할 수 있었는데 이는 고체상 클러스터계의 용융온도가 높은 원인이라고 해석할 수 있다.

참고문헌

- (1) Loup Verlet, 1967, "Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard Jones Molecules", Phys. Rev. Vol.159, No.(1), pp.98~103.
- (2) M. P. Allen and D. J. Tildesley, 1987, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, New York.
- (3) J. M. Haile, 1997, Molecular Dynamics Simulation--Elementary Methods, Wiley & Sons, New York.
- (4) S. Y. Kim, S. K. Jeon, S. Y. Im, 2004, "Molecular Dynamics Study in Solid Mechanics", J. of KSME, Vol.44, No.(3), pp.46~54.
- (5) J. H. Han, 2002, "Principle and Application of Nanoindentation Test", J. of KSME, Vol.42, No.(11), pp.48~54.
- (6) Subra Suresh, 2006, "Colloid Model for Atoms", Nature Materials, Vol.5, pp.253~254.
- (7) Ju Li, K. J. Van Vliet, Ting Zou, Sidney Yip and Subra Suresh, 2002, "Atomistic Mechanisms Governing Elastic Limit and Incipient Plasticity in Crystals", Nature, Vol.418, pp.307~310.
- (8) Alexandre A. Shvartsburg and Martin F. Jarrold, 2000, "Solid Clusters above the Bulk Melting Point", Phys. Rev. Letter, Vol.85, No.(12), pp.2530~2532.
- (9) Charles L. Cleveland, W. D. Luedtke, and Uzi Landman, 1998, "Melting of Gold Clusters: Icosahedral Precursors", Phys. Rev. Letter, Vol.81, No.(10), pp.2036~2039.