

탄소 클러스터들에 관한 시뮬레이션(II) —C₆-C₁₀의 구조와 에너지—

이 종 무
인하대학교 금속학과

Simulation of Small Clusters(II) —Geometrics and Energies of C₆-C₁₀—

Chong Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

요 약 반경험적 퍼텐셜 에너지 함수를 기초로한 스태틱스(statics) 시뮬레이션에 의하여 여러가지 형태의 C₆클러스터들의 결합길이, 결합각 및 에너지를 구한 결과 C₆의 평형구조는 정 6각형임을 발견하였다. 직선형과 사이클형의 C₇-C₁₀구조에 대해서도 결합길이, 결합각 및 에너지를 구한 결과 정7각형, 정8각형, 정9각형 및 정10각형이 각각 직선형 구조보다 더 안정함을 발견하였다. 이 결과는 본 논문 1편에서 보고한 C₂-C₅의 평형구조가 직선형이라는 점과 관련시켜 볼 때 클러스터의 크기가 증가함에 따라 1차원적인 구조로부터 2차원적인 구조로 발전하며, 그 임계크기가 C₆임을 시사하는 것이다.

Abstract The bond lengths, bond angles and energies of C₆ clusters are calculated by using the simulation technique based on some semiempirical potential energy functions, with the result that the equilibrium configuration of C₆ is a regular equilateral hexagon. The same simulations have been performed for linear and cyclic forms of C₇-C₁₀ clusters and the results show that the regular heptagonal, octagonal, nonagonal and decagonal forms are more stable than the linear forms of the respective clusters.

Comparison of this result with the present author's previous result that the most stable configurations of C₂-C₅ are linear implies that the most stable configuration of the cluster changes from one-dimensional to two-dimensional one as the cluster size increases and that the critical cluster size is C₆.

1. 서 론

본 논문의 1편¹⁾에서는 T퍼텐셜(potential)과 본 논문의 저자등이 개발한 H퍼텐셜을 사용하여 스태틱스(statics) 테크닉으로 C₂-C₆의 작은 탄소 클러스터(cluster)들에 관하여 시뮬레이션한 결과를 보고하였다. 본 2편에서는 1편에서와 동일한 퍼텐셜들과 시뮬레이션 테크닉을 사용하여 C₆-C₁₀의 작은 탄소 클러스터에 관한 연구는 실험상의 어려움으로 인하여 실험에 의한 연구는 별로 없었고, 대부분이 양자역학에 바탕을 둔 ab initio 계산에 의한 연구 뿐이었으며, 그것도 몇개의 특정한 형태의 탄소 클러스터에 관한 것 뿐이었다.

지금까지 보고된 탄소 클러스터들에 관한

이론적인(ab initio)연구 결과들을 정리하면 다음과 같다: 1960년 Ransil²⁾과 1962년 Clementi 등³⁾은 Hartree-Fock 계산에 의하여 C₂와 C₃의 기저상태(ground state)가 1Σg⁺임을 밝혔고, 그 후 Fougere 등⁴⁾(1966년), Liskow 등⁵⁾(1972년), Peric-Radic 등⁶⁾(1977년), Romelt 등⁷⁾(1978년), Whiteside 등⁸⁾(1981년)이 이를 확인한 바 있다. C₄에 대해서는 1961년 Clementi⁹⁾가 single zeta STO basis를 사용하여 직선형 C₄의 ground state가 3Σg⁻임을 계산으로 보였다. 또한 1981년 Whiteside 등¹⁰⁾은 C₄의 가능한 ground state로서 직선형, 사이클형 및 bicyclic 형태들을 제시한 바 있는데, 그 중에서 두개의 π전자를 가진 bicyclic구조가 가장 안정된 구조인 것으로 보고하였다. 더

큰 탄소 클러스터에 대해서는, 1959년 Pitzer와 Clementi¹¹⁾가 Hückel MO 계산에 의하여 직선형 C_n ($n=2, 3, \dots, 17$) 분자들의 구조를 계산하고 n 이 홀수인 C_n 클러스터의 구조는 singlet들이며, n 이 짝수인 C_n 클러스터들의 구조는 triplet들이므로 보고한 바 있다. 1966년 Hoffman¹²⁾은 확장된 Hückel이론에 의하여 $n < 9$ 의 C_n 분자들 경우에는 닫힌구조(closed structure)보다 직선형 구조가 더 안정한 반면, $n > 9$ 의 C_n 분자들의 경우에는 직선형 구조보다 사이클형(즉, 정다각형)구조가 더 안정함을 보였다. 1981년 Slania와 Zahradnik¹⁵⁾은 MINDO/2 계산에 의하여 C_5 의 평형구조는 trigonal bipyramid형이며, C_6 의 평형구조는 변형된 octahedron 구조임을 보고한 바 있다. 1982년과 1987년에 Ewing과 Pfeiffer¹⁶⁾은 ab-initio Hartree-Fock 계산에 의하여 직선형 C_n ($2 \leq n \leq 6$) 분자들에 대해 계산하고, 그들의 결합길이에겐 거의 차이가 없으며, n 이 홀수인 경우에는 singlet, n 이 짝수인 경우에는 triplet ground state를 갖는 것으로 보고하였다. 1987년 Rao¹⁷⁾는 C_2 - C_4 의 평형구조와 ground state에너지를 계산하고 이 연구에서 C_4 의 평형구조는 사방형 구조(rhombus)임을 밝힌 바 있다. 같은해 Ott와 Ray¹⁸⁾는 이를 확인하고 더 큰 탄소 클러스터($n < 9$)에 관해서도 ab initio 계산을 수행하였다. 한편 1976년 Graham¹³⁾ 등은 C_4 의 평형구조는 직선형이라고 보고하였으며 1986년 Magers 등¹⁴⁾은 사방형 C_4 와 직선형 C_4 의 안정도는 매우 비슷하나 직선형 C_4 가 평형구조로서 더 유력한 것으로 보고한 바 있다. 1987년 Raghavachari와 Binkley¹⁹⁾는 polarization 함수와 electron correction 효과를 포함한 ab initio 계산에 의하여 C_2 - C_{10} 의 구조와 에너지값을 구한 바 있다.

본 연구에서는 반경험적 퍼텐셜 에너지 함수(potential energy function : PEF)를 사용하여 여러가지 형태의 탄소 클러스터들의 결합길이, 에너지값들을 구함으로써 작은 클러스터 영역에서 탄소원자들의 결합특성을 잘 파악하고, 나아가서 아직 잘 이해되지 않고 있는 다이아몬드나 흑연과 같은 벌크(bulk) 고체 탄소 재료의 표면에서의 탄소원자의 흡착 및 탈착을 연구하는 데에 간접적인 도움을 주고자 한다.

2. 컴퓨터 시뮬레이션

본 연구에서 사용한 H퍼텐셜은 다음 식과 같다.

$$E = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j U_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k V_{ijk} \quad (1a)$$

$$U_{ij} = A \exp(-\alpha r_{ij}) - B \exp(-\beta r_{ij}) \quad (1b)$$

$$V_{ijk} = Z \{ f(r_{ik}, r_{ij}) g(\theta_i) + f(r_{jk}, r_{ij}) g(\theta_j) + f(r_{jk}, r_{ik}) g(\theta_k) \} \quad (1c)$$

$$f(r_{ij}, r_{ik}) = \exp\{-q(r_{ij}-r_o)^2 - q(r_{ik}-r_o)^2\} \quad (1d)$$

$$g(\theta_i) = h + \cos\{S(\theta_i - p)\} \quad (1e)$$

여기서 E 는 탄소 클러스터의 총 결합에너지를 나타내며, U_{ij} 와 V_{ijk} 는 2체 퍼텐셜(two-body potential)과 3체 퍼텐셜(three-body potential)을 나타낸다. 또한 n 은 클러스터내의 탄소원자의 총수를 나타내며, r_{jk} , r_{ik} , r_{ij} 및 θ_i , θ_j , θ_k 는 각각 원자 i , j 및 k 에 의하여 형성되는 삼각형의 세변과 세각을 나타낸다. 이 식에서 A , B , α , β , Z , q , r_o , h , S 및 p 는 매개변수(parameter)들로서 그 값은 Table I에 보인 바와 같다.

Table I. Parameters of H Potential

$A = 1.680776 \text{ E3}$
$\alpha = 3.996731 \text{ E0}$
$B = -3.416321 \text{ E2}$
$\beta = 2.383121 \text{ E0}$
$Z = 6.93 \text{ E0}$
$q = 5.41077 \text{ E-1}$
$r_o = 5.26144 \text{ E-2}$
$h = 1.04 \text{ E0}$
$S = 1.221 \text{ E0}$
$p = 0.50 \text{ E0}$

한편, T퍼텐셜¹⁸⁾은 다음식과 같으며, 매개변수들의 값은 Table II에 보인 바와 같다.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (2a)$$

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

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r), \quad (2b)$$

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

$$\begin{aligned}
 & r < R-D \\
 & R-D < r < R+D \\
 & r > R+D \\
 & b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \\
 & \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \\
 & g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2], \\
 & a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n}, \\
 & \eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3]
 \end{aligned}
 \tag{2c}$$

여기서 i, j 및 k 는 클러스터내의 탄소원자들을 나타내고, r_{ij} 는 ij 결합길이를, Q_{ijk} 는 ij 결합과 jk 결합간의 결합각을 나타낸다.

시뮬레이션 방법은 1편에서 기술한 바와 같이 먼저 어떤 탄소 클러스터의 초기 형태를 임의로 정하고, 그 다음 주어진 경계조건하에서 statics 시뮬레이션 테크닉을 기초로한 에너지 최소화 루틴(energy minimization routine)을 작동시킨다. 이 최소화 과정에서 주어진 PEF(potential energy function)를 사용하여 클러스터의 앙상블(ensemble)에 대한 결합에너지 값들이 계산되고, 그 앙상블들 중에서 최소에너지의 클러스터 형태가 결정된다.

Table II. Parameters of T Potential

	Si	C
A(eV)	3.264E3	1.33936E3
B(eV)	9.5373E1	3.4674E2
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.2394E0	3.4879E0
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	1.3258E0	2.2119E0
α	0.	0.
β	3.3675E-1	1.5724E-7
n	2.2956E1	7.2751E-1
c	4.8381E0	3.8049E4
d	2.0417E0	4.3484E0
h	0.0000E0	-5.7058E-1
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	1.3258E0	2.2119E0
R(\text{\AA})	3.0	1.95
D(\text{\AA})	0.2	0.15

3. 결과 및 검토

Table III은 본 시뮬레이션에서 구한 여러 형태의 C_6 클러스터에 대한 결합의 길이, 결합각 및 결합에너지 값들을 보인 것이다. C_6 클러스터들에 대한 H퍼텐셜과 T퍼텐셜의 시뮬레이션 결과 사이에는 상당히 큰 차이가 있다. H퍼텐셜에 의한 결합길이 값이 T퍼텐셜에 의한 그것보다 15-20%가량 더 크며, H퍼텐셜에 의한 그것이 절반이 못되는 경우도 있다. 이러한 차이는 1편에서 보고한 C_2 - C_5 클러스터들에 대한 이 두 퍼텐셜에 의한 시뮬레이션

Table III. The calculated geometries and binding energies of C_6 clusters. R, θ and E represent bond length in angstrom, bond angle in degree, and binding energy in eV, respectively.

C_6	H potential	T potential	ab initio	experiment
	$R_1=1.303$ $R_2=1.300$ $R_3=1.298$ $E=31.63$	$R_1=1.496$ $R_2=1.550$ $R_3=1.549$ $E=19.55$	$R_1=1.299$ $R_2=1.280$ $R_3=1.273^{16)}$	
	$R=1.398$ $\theta=120.0^\circ$ $E=32.25$	$R=1.455$ $\theta=120^\circ$ $E=30.13$	$R=1.316$ $\theta=90.4^\circ$ $E=28.9^{19)}$	$E \leq 32.0^{21)}$
	$R=1.536$ $E=30.03$	$R=1.801$ $E=13.37$		
	$R=1.541$ $E=29.79$	$R=1.800$ $E=13.58$		
	$R_1=1.740$ $R_2=1.740$ $E=26.28$	$R_1=2.084$ $R_2=1.807$ $E=13.66$	$R_1=1.528$ $R_2=1.762^{16)}$	
	$R_1=1.461$ $R_2=1.467$ $E=25.56$	$R_1=1.590$ $R_2=1.334$ $E=17.03$	$R_1=1.373$ $R_2=1.690^{16)}$	

결과간의 차이보다 뚜렷이 더 큰 것이다. Ab initio 계산결과들과¹⁴⁾¹⁷⁾비교할 때 작은 클러스터 영역에서는 Tersoff가 발표한 T퍼텐셜²⁰⁾에 비해 H퍼텐셜이 훨씬 더 신뢰성있는 결과를 제공하며, 이러한 차이는 탄소 클러스터의 원자수가 증가할수록 더 뚜렷해 진다고 할 수 있다. 결합에너지 값이 클수록 그 클러스터 구조가 더 안정하므로 H퍼텐셜에 의한 시뮬레이션 결과에 따르면 Table III에 보인 6가지 형태의 C₆클러스터들 중에서 정육각형의 C₆가 평형구조이고 나머지 C₆클러스터들은 준평형 구조라 할 수 있다. C₆의 평형구조에 관하여 지금까지 보고된 내용들은 서로 상반되고 있어 아직까지 확실한 C₆의 평형구조가 무엇인지에 대해서는 결론이 나 있지 않다. 1987년 Ewing과 Pfeiffer¹⁶⁾는 MINDO/2법을 사용하여 C₆클러스터들의 에너지를 계산한 결과 직선형 C₆가 육각형의 C₆보다 더 안정한 것으로 보고한 바 있다. 그러나 그 후 Raghavachari와 Binkley¹⁹⁾는 ab initio계산에 의하여 C₆의 가장 안정한 형태가 정육각형으로 부터 좀 벗어난 육각형(distorted hexagonal form)인 것으로 보고하였다. 본 시뮬레이션에서 H퍼텐

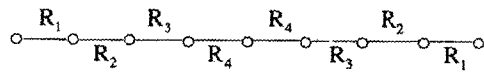
셜에 의하여 계산한 C₆의 평형구조는 정육각형(regular equiangular hexagon)으로써 결합 길이와 결합각면에서 좀 차이가 있으나 형태는 Raghavachari와 Binkley가 구한 그것과 유사한 반면, 결합길이와 결합각은 Ewing과 Pfeiffer가 구한 정육각형 구조의 그것들과 매우 유사한 그런 구조이다.

Table IV는 C₇-C₁₀클러스터 중에서 가장 안정한 형태로 예상되는 직선형과 사이클형(cyclic)의 클러스터들에 대한 결합길이, 결합각 및 결합에너지 값들을 보인 것이다. 본 연구에서 H퍼텐셜과 T퍼텐셜에 의하여 시뮬레이션한 결과에 의하면 C₇, C₈, C₉ 및 C₁₀의 네 클러스터 모두에 대해 사이클형이 직선형보다 에너지값이 더 큰, 즉 보다 더 안정한 구조이다. 이 결과는 C₇과 C₉에 대한 평형구조는 직선형이며, C₈과 C₁₀의 평형구조는 사이클형이라는 Raghavachari와 Binkley¹⁹⁾의 ab initio 계산 결과와 불일치한다. 또한 Raghavachari와 Binkley가 구한 사이클형 C₈과 C₁₀은 정8각형과 정10각형으로부터 다소 벗어난 8각형과 10각형구조인 반면, 본 연구에서 H 퍼텐셜로 구한 사이클형 C₈과 C₁₀은 모두 정8각형 및

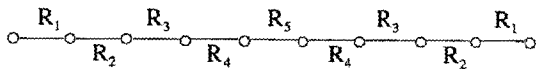
Table IV. The calculated geometries and binding energies of the linear and the cyclic forms of C₇, C₈, C₉, and C₁₀ clusters. R₁, R₂, R₃, etc. represent the bond lengths of linear forms from their edges(see Fig. 1). R and θ represent the bond length and the bond angle of cyclic forms, for example, as shown in Fig 1.

	Linear			Cyclic		
	H potential	T potential ²⁰⁾	ab initio ¹⁹⁾	H potential	T potential ²⁰⁾	ab initio ¹⁹⁾
C ₇	R ₁ =1.303 R ₂ =1.299 R ₃ =1.298 E=38.02	R ₁ =1.496 R ₂ =1.550 R ₃ =1.549 E=23.16	R ₁ =1.270 R ₂ =1.280 R ₃ =1.264 E=38.7	R=1.396 E=39.73	R=1.453 E=35.49	
C ₈	R ₁ =1.303 R ₂ =1.299 R ₃ =1.298 R ₄ =1.298 E=44.40	R ₁ =1.496 R ₂ =1.550 R ₃ =1.549 R ₄ =1.549 E=26.78		R=1.347 E=46.96	R=1.467 $\theta_1-\theta_2=135.0^\circ$	R ₁ =1.24 R ₂ =1.38 $\theta_1=107.1^\circ$ $\theta_2=162.9^\circ$ E=44.3
C ₉	R ₁ =1.303 R ₂ =1.299 R ₃ =1.298 R ₄ =1.298 E=50.79	R ₁ =1.496 R ₂ =1.550 R ₃ =1.549 R ₄ =1.549 E=30.40	R ₁ =1.269 R ₂ =1.283 R ₃ =1.261 R ₄ =1.269 E=51.0	R=1.334 E=52.93	R=1.482 E=41.19	
C ₁₀	R ₁ =1.303 R ₂ =1.299 R ₃ =1.298 R ₄ =1.298 R ₅ =1.298 E=57.18	R ₁ =1.496 R ₂ =1.550 R ₃ =1.549 R ₄ =1.549 R ₅ =1.549 E=34.01		R=1.325 E=60.71	R=1.492 $\theta_1=126.9^\circ$ $\theta_2=161.1^\circ$ E=44.49	R=1,290 $\theta_1=119.4^\circ$ $\theta_2=168.6^\circ$ E=59.3

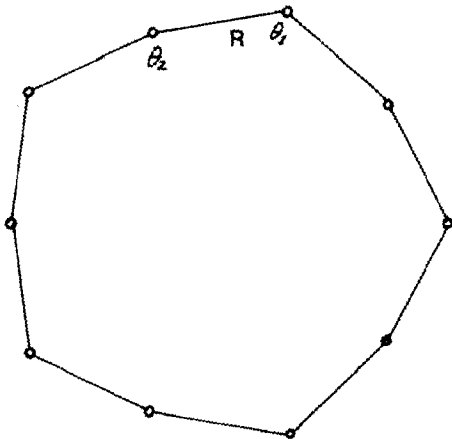
정10각형 구조를 가지는 것으로 나타났다. C_7 - C_{10} 클러스터들의 평형구조에 관한 실험결과는 아직 보고된 것이 없다. 본 실험에서 사용한 반경험적 퍼텐셜에 의한 시뮬레이션이나 다른 사람들이 사용한 ab initio 시뮬레이션의 두 가지 시뮬레이션이 모두 이론적인 방법인 만큼 어느 쪽의 결과가 더 옳은지는 현 시점에서 결론내리기 어려우며, 앞으로 실험기술이 더 발달하여 정확한 실험결과가 나오든지, 아니면, 더 많은 이론적인 연구가 이루어져 다수의 보고가 일치할 때 비로소 확실한 결론이 얻어질 것이다.



(a) linear C_9



(b) linear C_{10}



(c) cyclic C_{10}

Fig. 1. Notations of the bond lengths and bond angles of linear C_9 , C_{10} and cyclic C_{10} .

4. 결 론

반경험적 퍼텐셜인 H퍼텐셜을 기초로한 시뮬레이션에 의하여 구한 C_6 - C_{10} 에 대한 가장

안정된 구조는 사이클형, 즉 정6각형, 정7각형, 정10각형이었다. 이 결과는 Raghavachari와 Binkley¹⁹⁾의 ab initio 계산 결과와는 부분적으로 불일치하지만, 본 논문의 1편에서 보고한 C_2 - C_5 의 평형구조가 직선형이란 시뮬레이션 결과와 연계시켜 볼 때 클러스터내의 원자의 수, 즉 클러스터의 크기가 증가됨에 따라 클러스터의 평형구조가 1차원적인 구조(직선형)로 부터 2차원적인 구조(사이클형)로 발전해 가며, 일반적으로 비대칭형 구조 보다는 대칭형 구조가 더 안정할 것이라는 예상과 일치한다. 또한 본 연구에서 구한 C_6 에 대한 평형구조는 Raghavachari와 Binkley이외의 유일한 보고인 Ewing과 Pfeiffer¹⁶⁾의 MINDO/2법에 의한 시뮬레이션 결과와 거의 일치한다.

후 기

본 논문의 출판은 RETCAM을 통한 과학재단의 재정지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 이종무, 한국재료학회지 1, 3, 139(1992).
- 2) Ransil B. J., Rev. Mod. Phys. 32 : 245 (1960)
- 3) Clementi E. and Mclean A. D., J. Chem. Phys. 36 : 45(1962).
- 4) Fougere P. F. and Nesbet R. K., J. Chem. Phys. 44 : 285(1966).
- 5) Liskow D. H. Bender C. F. and Schaefer H. F. III, J. Chem. Phys 56 : 5075
- 6) Peric-Radic J., Romelt J., Peyerimhoff S. D. and Buenker R. J., Chem. Phys. Lett., 50 : 344(1977).
- 7) Romelt J., Peyerimhoff S. D. and Buenker, Chem. Phys. Lett. 58 : 1(1978).
- 8) Whiteside R. A., Krishnan R., Frisch M. J., Pople J. A. and Schleyer von R. P., Chem. Phys. Lett. 30 : 547(1981).
- 9) Clementi E., J. Am. Chem. Soc. 83 : 4501 (1961).
- 10) Whiteside R. A., Krishnan R., Defrees D. J., Pople J. A. and Schleyer von R. P., Chem. Phys. Lett. 78 : 538(1981).

- 11) Pitzer K. S. and Clementi E., J. Am. Chem. Soc. 81 : 4477(1959).
- 12) Hoffman R., Tetrahedron 22 : 521(1966).
- 13) W. R. M. Graham, K. I. Dismuke, and W. Weltner, Jr., Astrophys. J. 204, 301 (1976).
- 14) D. H. Magers, R. J. Harrison, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 84(6), 3284 (1986).
- 15) Z. Slania and R. Zahradnik, J. Phys. Chem. 81, 2252(1977).
- 16) D. W. Ewing and G.V. Pfeiffer, in Physics and Chemistry of Small Cluster, edited by P. Jena, B.K. Rao, and S.N. Khanna(Plenum Press, N.Y., 1987), P. 67.
- 17) B. K. Rao, S. N. Khanna, and P. Jena, Sol. Stat. Comm. 58, 1, 53(1986).
- 18) L. S. Ott and A. K. Ray, in "Physics and Chemistry of Small Clusters", edited by P. Jena, B. K. Rao and S. N. Khanna(Plenum Press, N. Y., 1987), P. 95.
- 19) K. Raghavachari and J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 87, 2191(1987).
- 20) J. Tersoff, Phys. Rev. B 37, 6991(1988).
- 21) J. Drowart, R. P. Burns, G. DocMaria, and M. G. Inghram, J. Chem. Phys. 31, 1131(1959).