

3체 인력이 탄소 cluster들의 안정도에 미치는 효과

이 중 무

인하대학교 금속공학과

Effects of Three-Body Interactions on the Stability of Small Carbon Clusters

Chongmu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

초 록 Morse potential을 변형한 2체항(2-body tem)과 Axilrod-Teller potential을 변형한 3체항(3-body tem)으로 구성된 포텐셜에너지 함수를 사용하여 C_2-C_6 cluster 동소체들의 에너지를 3체항 세기 인자(3-body intensity factor)의 함수로 나타냄으로써 3체 인력의 기여도의 증가에 따른 탄소 cluster들의 형태의 변화를 정성적으로 조사하였다. 3체 인력의 기여도가 증가함에 따라 carbon cluster들의 구조는 open structure로부터 closed structure로, 또한 복잡한 구조로부터 단순한 구조, 즉 3차원적인 형태로부터 2차원 및 1차원적인 형태로 변해감을 알 수 있었다.

Abstracts A potential energy function comprising a two-body potential term which is modified from Morse potential and a three-body potential term which is modified from Axilrod-Teller potential has been developed for small carbon clusters. The structural changes of small carbon clusters C_2-C_6 are qualitatively investigated by employing this potential energy function representing the energies of the small carbon cluster isotopes as a function of the three body intensity factor. It is found that the structure of the small carbon cluster changes from open structure to closed one, from complicated structure to simple one, and from three-dimensional structure to two-or-one-dimensional one as the degree of the three-body interaction increases.

1. 서 론

지금까지 C계에 관한 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 이론적인 연구는 거의 대부분이 양자역학에 기초를 둔 ab initio 계산에 의한 것으로 주로 small carbon cluster를 대상으로 한 것이었다. 통계역학에 기초를 둔 Statics¹⁾, Monte Carlo²⁾ 또는 Molecular dynamics³⁾ 등의 테크닉은 ab initio 테크닉에 비해 계산 시간이 훨씬 짧고, 적용범위도 넓은 간편한 시뮬레이션 방법이지만, 대상 계(system)에 적합한 포텐셜에너지 함수(PEF: potential energy function)가 있어야 사용이 가능하다. C계가 이러한 테크닉에 의하여 시뮬레이션 되지 못했던 것은 바로 C계를 위한 PEF가 개발되지 못했기 때문이다. PEF를 이용한 이러한 시뮬레이

션은 아직 유아기에 머무르고 있으며, 특히 원자번호가 작은 수소, 산소, 질소, 탄소 등의 중요한 원소들에 대한 PEF가 개발되지 않아 유기물질에 대한 시뮬레이션이 현재로서는 불가능한 실정이다.

본 논문에서는 C계를 위한 PEF를 제시하고 이 PEF를 사용하고 3-body force가 여러 carbon cluster들의 상대적인 안정도에 미치는 효과를 정성적으로 연구하고자 한다.

2. C계를 위한 PEF

Particle간에 작용하는 힘을 계산하는 데 있어 오랫동안 2-body interaction만을 고려해왔으나 오늘날은 many-body force의 중요성이 널리 인식되고 있다. 그러나 multi-body interaction의 계산시간은 차수가 높아감에 따

라 크게 증가하는 반면, 그 기여도가 낮아지므로 오늘날은 3-body까지를 고려한 PEF를 사용하여 particle간에 작용하는 힘이나 결합 에너지를 계산하는 것이 보통이다. 저자는 Sutherland potential⁴⁾, Born potential⁵⁾, Born-Mayer potential⁶⁾, Brinkman potential⁷⁾, Mie potential⁸⁾, Lennard-Jones potential⁹⁾, Morse potential¹⁰⁾, Buckingham potential¹¹⁾, Buckingham-Corner potential¹²⁾, Stillinger-Weber potential¹³⁾, Tersoff potential¹⁴⁾ 등 지금까지 알려진 많은 potential들을 동원하여 탄소계를 시뮬레이션하려 노력하였으나 실패하던 끝에 Morse-potential¹⁰⁾을 변형한 2-body term(E_2)과 Axilrod-Teller-potential¹⁵⁾을 변형한 3-body term(E_3)으로 구성된 다음과 같은 PEF를 사용하여 small carbon cluster들의 구조를 어느정도 정성적으로 시뮬레이션 할 수 있었다.

$$E_1 = E_2 + E_3 \dots\dots\dots (1)$$

$$E_2 = Ae^{-\alpha r} + Be^{-\beta r} \dots\dots\dots (1a)$$

$$E_3 = Z(1 + 3\cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3) [1/(r_1 r_2 r_3)^n - 1/(r_1 r_2 r_3)^{2n}] \dots\dots\dots (1b)$$

여기서 여러 parameter의 값은 표1에 보인바와 같으며 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 와 r_1, r_2, r_3 는 세 원자 또는 particle로 구성된 삼각형의 세 각과 세 변의 길이를 나타낸다. A, B, C와 α, β, γ 는 2-체 포텐셜의 parameter들이며, Z는 3-체 인력인자(3-body interaction factor)이다.

Table 1. Potential energy function의 parameter들

A = 1764.18
B = -105.347
C = 0.160254
$\alpha = 4.83539$
$\beta = 1.84871$
$\gamma = 608.000$
$c = 1.28556$
Z = 7.0
n = 0.9

본 PEF의 parameter들은 주로 C_2 와 C_3 의 구조 및 결합에너지를 기초로 하여 결정하였으며, 이 중 일부는 저자가 임의로 결정한 것

C₂ CURVES

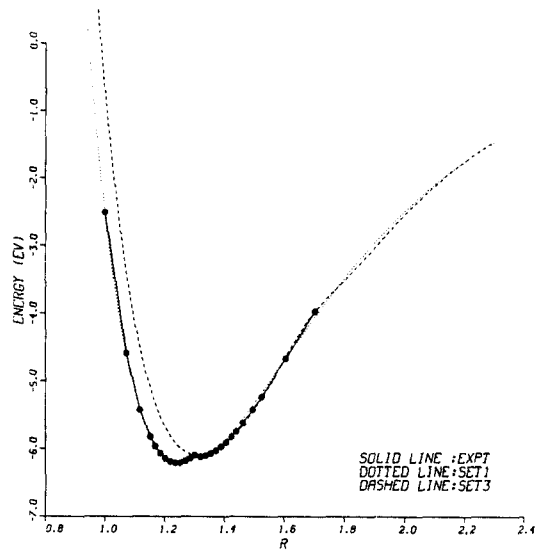


Fig. 1. C₂ potential well.

도 있다. 그러나 이 PEF도 cluster의 구조와 같은 정상적인 특성에만 유효할 뿐 에너지에 관련한 정량적인 특성을 정확히 제공하지는 못한다. 이 PEF는 C계를 위한 완전한 PEF를 개발하는 과정에서 얻어진 하나의 시도로 보아 무방할 것이다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 C_2 에 대한 potential well을 보인 것이다. 실선은 실험치, 점선은 본 연구에서 사용한 PEF의 E_2 (1)식), 그리고 dashed line은 다음과 같은 일반적인 Morse potential¹⁰⁾을 사용하여 얻은 에너지 곡선이다.

$$E_2 = Ae^{-\alpha r} + Be^{-\beta r} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 $A=1680.8, B=-341.63, \alpha=3.9967$ 및 $\beta=2.3831$ 이다. 이 값들이 표 1의 A, B, α, β 값들과 다른 이유는 같은 에너지(E_c) 값에 대해 전자는 E_2 를 2개항으로 parameter들을 최적화 한 반면, 후자는 E_2 를 3개항으로 최적화 했기 때문이다.

본 연구에서 사용한 PEF과 같이 (1a)식의 세변제 항을 추가하지 않고는 C_2 potential well의 특성인 이중의 minimum을 시뮬레이션할 수 없음을 알 수 있다.

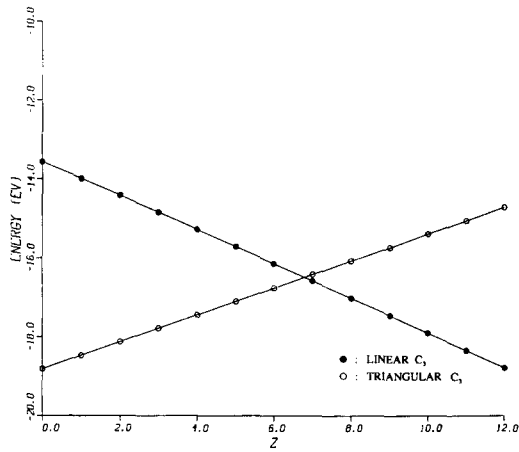
ENERGY (C_3) VS Z

Fig. 2. C_3 energies as a function of three-body intensity factor Z

그림 2는 3-body intensity factor인 Z 값에 따른 C_3 구조의 변화를 보인 것이다. 일반적으로 세 원자로 구성된 small cluster(trimer)의 평형구조는 직선구조 또는 삼각형 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 이 그림은 상기 (1)식의 PEF에서 Z 값 만을 0에서부터 12까지 변화시키면서 사용하여 계산한 직선형 C_3 와 삼각형 C_3 의 결합에너지값을 Z의 함수로 나타낸 것이다. 3-body interaction이 약할 때에는 삼각형 구조가 더 안정하나, 3-body의 기여도가 증가함에 따라 직선적 구조가 더 안정해짐을 알 수 있다. $Z=6.8$ 정도를 기준으로 하여 그 이상의 범위에서는 직선적 구조가 더 안정한 것으로 보인다. C계에서 실제 Z 값은 7.0 정도 되므로 직선적 C_3 구조가 더 안정한 것으로 생각되며, 이것은 다른 보고와 일치하는 결과이다. 그림 3은 C_3 이등변삼각형 구조에서 각과 에너지의 관계를 보인 것이다. C_3 의 구조가 이등변삼각형이라 가정할 때, 세 탄소원자가 이루는 사잇각을 θ 라 하고, θ 의 변화에 따른 2-body interaction 에너지 E_2 와 3-body interaction 에너지 E_3 및 E_2 와 E_3 를 합한 총에너지 E_T 값을 (1)식을 사용하여 구한 다음, θ 의 함수로 나타낸 것이다. θ 는 (1b)식의 θ_i 에 해당하며, $\theta_2=\theta_3=90^\circ-\theta/2$ 의 관계가 성립된다. 2-body 에너지항은 60°

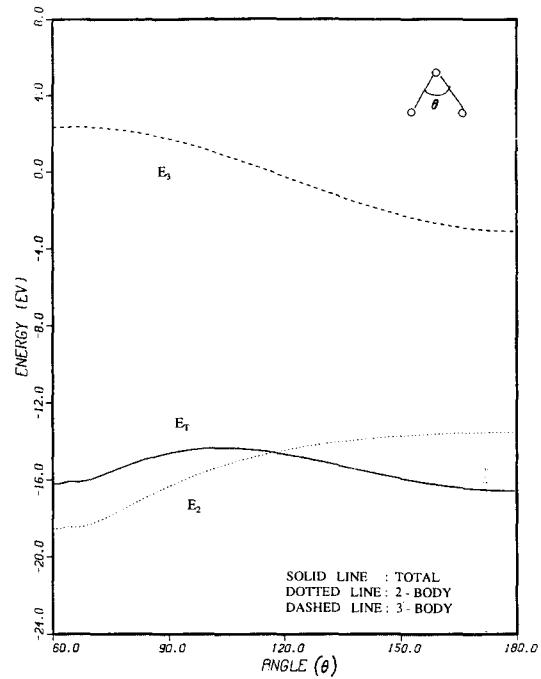
 C_3 CURVES

Fig. 3. C_3 energies as a function of the bond angle θ of equilateral triangular C_3

에서 에너지값이 최저로서 정삼각형 구조를 선호하는 반면, 3-body 에너지항은 180° 에서 에너지값이 최저로서 직선적 구조를 선호하는 경향을 나타내고 있다. 실제로는 2-body와 3-body를 같이 고려하여 전체 에너지값이 minimum이 되는 정삼각형 구조와 직선구조가 안정하며, 이중에서도 직선구조가 미소하게 더 낮은 에너지값을 보이므로 가장 안정한 구조이다.

그림 4와 5는 각각 직선 C_3 와 삼각형 C_3 구조에서 원자간 거리와 에너지 관계를 나타낸 것이다. 직선 C_3 구조에서는 $R_1=R_2=1.21\text{\AA}$ 에서 에너지값이 최저가 되므로 C_3 에서 평형 원자간 거리가 1.21\AA 임을 알 수 있다. 한편, 삼각형 C_3 구조에서는 R_1 과 R_2 의 사잇각이 60° 인 경우이므로 $R_1=R_2=1.21\text{\AA}$ 정도인 정삼각형 구조가 가장 안정한 구조인 것으로 보인다.

그림 6은 C_4 cluster들의 에너지를 Z의 함수로 나타낸 것으로 Z 값이 6.2일 때를 기준으

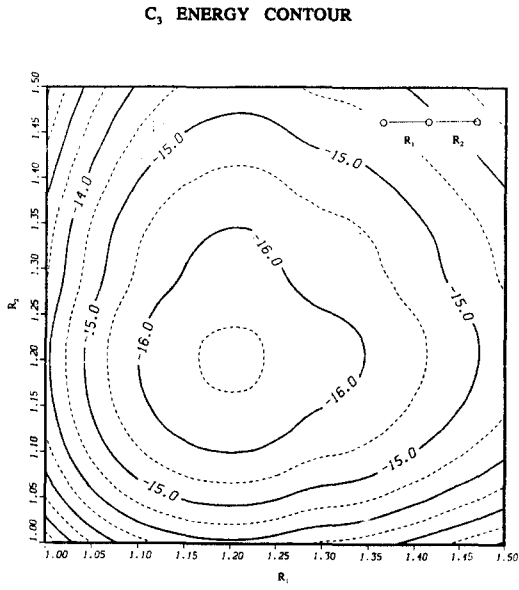


Fig. 4. Energy contour for linear C_3

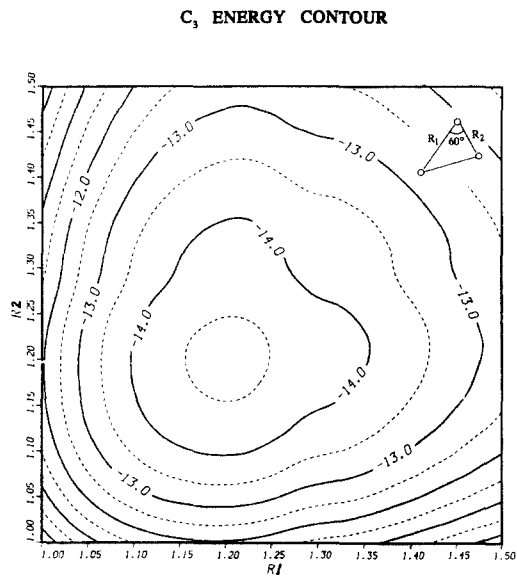


Fig. 5. Energy contour for triangular C_3

로 그 이하에서는 rhombic 구조, 그 이상의 Z 값에 대해서는 직선적 구조를 나타낸다. 이 결과에 따르면 $Z=7.0$ 에서 직선적 C_4 구조가 더 안정한데, 이것은 Magers¹⁶⁾ 등의 ab initio 계산결과와 일치한다. C_4 의 평형구조를 rhombic 구조로 보고한 논문¹⁷⁾도 있으나 최근에는 직선구조가 평형구조란 설¹⁸⁾이 더 유력하다.

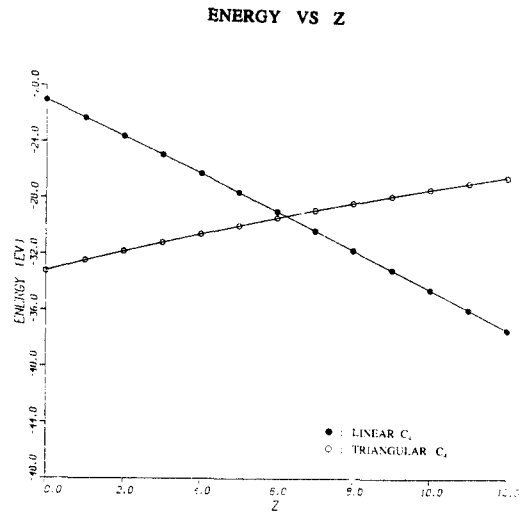


Fig. 6. Energies of C_4 isotopes as a function of three-body intensity factor Z

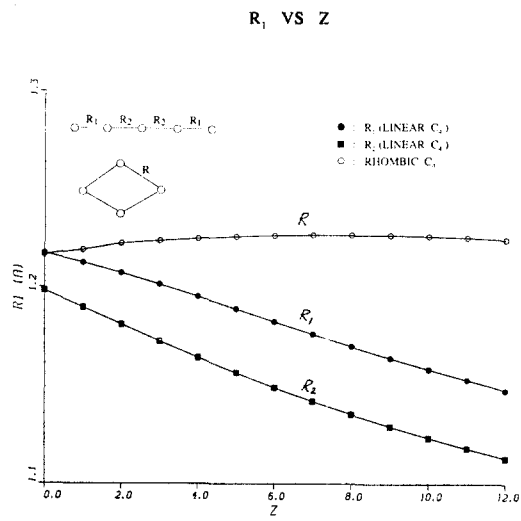


Fig. 7. Bond lengths versus three-body intensity factor Z both for linear C_4 and for rhombic C_4

그림 7은 직선구조의 C_4 와 사방형구조의 C_4 에서의 원자간 거리를 Z 의 함수로 나타낸 것이다. 직선구조의 C_4 에서는 원자간 거리가 3-body interaction의 증가에 따라 모두 감소하는 반면, 사방형 C_4 구조에서는 3-body의 기여도가 증가함에 따라 원자간 거리가 미소하게 증가하였다가 Z 가 8.5 이상으로 커짐에 따

라 다시 감소하는 경향을 보인다. 사방형 C_4 구조의 작은 그림 7에 보인 바와 같이 Z 값이 증가함에 따라 계속 감소하는 영향을 보인다. 이것은 면적의 감소, 즉 점점 더 closed structure로 변해감을 의미하는 것이라 하겠다.

ENERGY VS Z

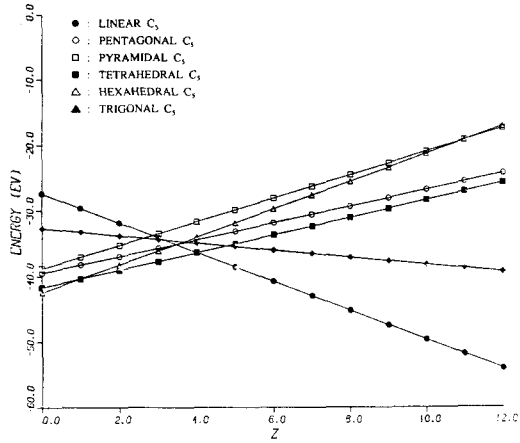


Fig. 8. Energies of various C_5 isotopes as a function of three-body intensity factor Z

ENERGY VS Z

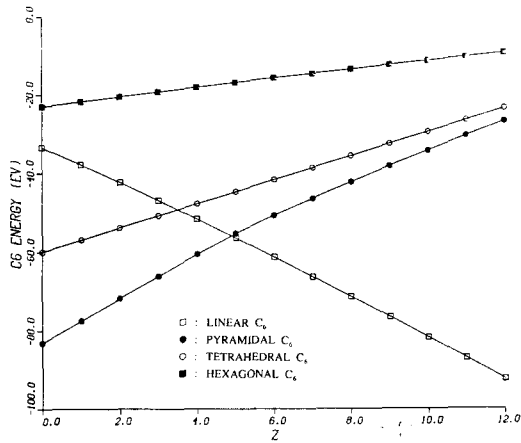


Fig. 9. Energies of various C_6 isotopes as a function of three-body intensity factor Z

그림 8과 9는 각각 C_5 와 C_6 의 동소체 구조들의 에너지값을 Z 의 함수로 나타낸 것이다.

그림 2, 6, 8 및 9의 data부터 C_3, C_4, C_5 및 C_6 안정구조를 Z 값의 범위에 따라 정리하면, 표2와 같다. 표2로부터 small carbon cluster의 구조는 3-body의 기여도가 증가함에 따라 복잡한 구조로부터 간단한 구조로, 즉 open structure로부터 closed structure로 바뀌는 경향을 알 수 있다.

Table 2. 3-body intensity factor의 범위에 따른 C_3, C_4, C_5 및 C_6 의 안정구조들

cluster 종류	Z 값의 종류	안정구조
C_3	$Z < 6.8$	삼각형 (triangular)
	$Z > 6.8$	직선형 (linear)
C_4	$Z < 6.2$	사방형 (rhombic)
	$Z > 6.2$	직선형 (linear)
C_5	$Z < 1.0$	육면체 (hexahedral)
	$1.0 < Z < 4.0$	사면체 (tetrahedral)
	$Z > 4.0$	직선형 (linear)
C_6	$Z < 5.0$	피라미드형 (pyramidal)
	$Z > 5.0$	직선형 (linear)

R (LINEAR C_6) VS Z

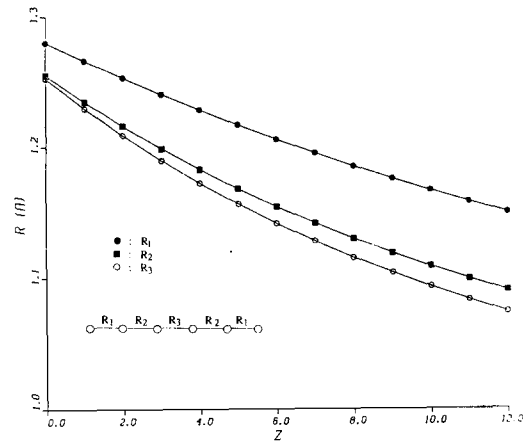


Fig. 10. Bond lengths vs. three-body intensity factor Z for linear C_6

이러한 경향은 그림 10, 11 및 12에 보인 원자간 거리와 Z 의 관계로부터도 알 수 있다. 그림 10, 11 및 12는 각각 1차원적 형태인 직선형 C_6 , 2차원적 형태인 육각형 C_6 및 3차원적 형태인 이중 피라미드형 C_6 구조에 대하여 원자간 거리를 3-body intensity factor Z 의 함

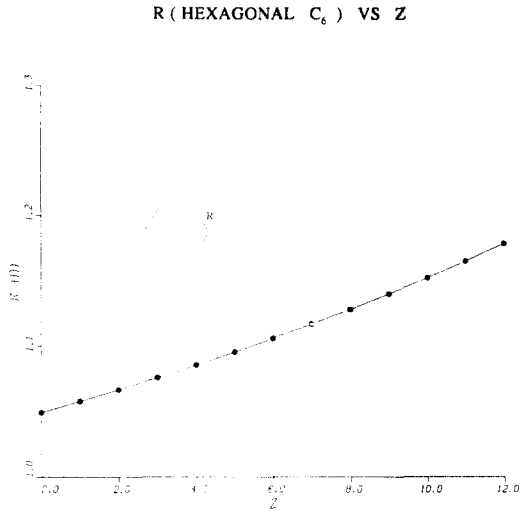


Fig. 11. Bond lengths vs. three-body intensity factor Z for hexagonal C_6 .

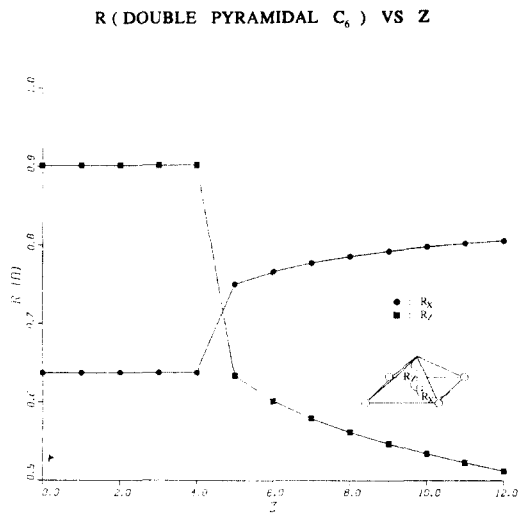


Fig. 12. Bond lengths vs. three-body intensity factor Z for double pyramidal C_6 .

수로 나타낸 것이다. 3-body force가 증가함에 따라 1차원 구조에서는 원자간 거리가 수축되고, 2차원 구조에서는 원자간 거리가 확장되어 면적이 늘어나며, 3차원 구조에서는 면적은 증가하는 반면, 더 납작해져 2차원 구조에 가까워짐을 알 수 있다.

4. 결 론

여러 형태의 carbon cluster들의 안정도를 Morse potential을 변형한 2-body항과 Axilrod-Teller potential을 변형한 3-body항으로 구성된 포텐셜에너지 함수를 사용하여 정성적으로 시뮬레이션 할 수 있었다. 3-body의 기여도가 증가함에 따라 carbon cluster들의 구조는 open structure로부터 closed structure로, 또한 복잡한 구조로부터 2차원 및 1차원적인 형태로 변해감을 알 수 있었다.

* 감사의 말 *

본 논문의 출판은 RETCAM을 통한 과학재단의 재정지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) P. S. Ho, Phys. Rev., B3, 4035 (1971).
- 2) A. Nordsieck, Math. of Comp., 16, 22 (1962).
- 3) B. J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys., 27, 1208 (1957).
- 4) Sutherland., private communication.
- 5) Born, M. and Huang, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Oxford Univ. Press, London, 1954).
- 6) Born, M. and Mayer, J.E., Z. Phys., 75, 1 (1932).
- 7) Brinkman, J. A., J. Appl. Phys., 25, 961 (1954).
- 8) Mie, G. Ann. Phys., 11, 657 (1903).
- 9) Lennard-Jones, J. E., Proc. R. Soc., A106, 463 (1924).
- 10) Morse, P.M., Phys. Rev., 34, 57 (1929).
- 11) Buckingham, R. A., Proc. R. Soc., A168, 264 (1938).
- 12) Buckingham, R. A., J. Plan. Space Sci., 3, 205 (1961).
- 13) F. Stillinger and T. Weber, Phys. Rev., B 31, 5262 (1985).
- 14) J. Tersoff., Phys. Rev. Lett, 56, 632 (1986).
- 15) B. M. Axilrod and E. Teller, J. Chem.

- Phys., **11**, 299 (1943).
- 16) D. H. Magers, R. J. Harrison, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **84**, 3284 (1986).
- 17) R. A. Whiteside, R. Krishnan, D. J. DeFrees, and J. A. Pople, Chem. Phys Lett., **78**, 538 (1981).
- 18) D. E. Bernholdt, D. H. Marers, and R.J Bartlett, J. Chem. Phys., **89**, 3612 (1988).