

산화물의 격자에너지의 새로운 계산방법

신형섭 · 권순주*

가야공업대학교 세라믹공학과

*포항공과대학교 재료금속공학과

(1993년 10월 25일 접수)

A New Method for the Oxide Lattice Energy Computation

H. S. Shin and S.-J. Kwon*

Dept. of Ceramics Eng., Kaya Univ. of Ceramics

*Dept. Materials Sci. & Eng., Pohang Institute of Sci. & Tech.

(Received October 25, 1993)

요 약

산화물의 격자에너지를 간단하게 계산하는 다음과 같은 방법이 제시되었다: (1) 실제의 격자구조에 계산영역과 중심영역을 설정하고, (2) 이온이 영역에 포함되는 분률을 고려하여 이온들 사이의 위치에너지를 계산한 다음, (3) lattice sum을 수행한다. 이러한 방법에 의하면 매우 작은 영역 확장으로도 기존 보고에 거의 일치하는 수렴값을 얻을 수 있었다. 따라서 제시한 방법이 개념적으로 간단 명료하고, 계산량이 적으며, 정확함이 입증되었다.

ABSTRACT

A new method is proposed for the oxide lattice energy calculation. It is consisted of (1) setting a central and a computation domains in a real lattice, (2) calculation of inter-ionic potential produced by the associated portion of each ion to the relative domain, and (3) summing up the potential energies. Even with a slight expansion of the domain, the lattice energy converges to the published data. The method is superior than any other reported due to the simple and clear concept and the reduced computing.

1. 서 론

산화물의 격자에너지를 이론적으로 계산하기 위하여 매우 다양한 방법들이 제시되어 있다¹⁻⁴⁾. 그런데 이들 계산방법에서는 계산량이 많아 강력한 연산기능을 지닌 컴퓨터를 이용하거나, 계산과정을 단순화시키기 위하여 복잡한 개념을 도입하고 있다. 그래서 본 논문에서는 보다 간편하고 정확하게 격자에너지를 계산하는 방법을 제시하고자 한다.

산화물을 구성하고 있는 이온들 사이의 위치에너지는 일반적으로 다음과 같이 장주기 위치에너지인 Coulomb항과 단주기 위치에너지인 Born-Mayer항의 합으로 나타낸다^{1,2)}.

$$U_{ij} = (q_i)(q_j)/r_{ij} + A_{ij}\exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij}r_{ij}^{-6} \quad (i \neq j) \quad (1)$$

여기에서 q_i 와 q_j 는 이온의 전하, r_{ij} 는 이온 사이의 거리를 나타내며, 단주기 위치에너지 상수 A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} 등은 이론 및 실험에 의해 그 값이 구해진다. 그리고 산화물의 격자에너지는 다음과 같이 이온들 사이의 위치에너지의 총합으로 나타낸다.

$$U = 1/2 \sum_i \sum_j U_{ij} \quad (i \neq j) \quad (2)$$

이와 같이 위치에너지의 합, 즉 격자에너지를 구하는 방법을 lattice sum이라 한다³⁾.

산화물의 격자에너지의 계산은 식 (1)과 (2)를 이용하면 가능하다. 그런데 무한영역에 포함될 수 많은 이온들을 계산 대상으로 하는 것이 현실적으로 불가능하기 때문에, 계산영역을 점차 넓혀가며 계산한 격자에너지가 어떤 값에 수렴할 때, 이 수렴값을 격자에너지로 택하게

된다. 그러나 그와 같은 경우에 계산영역의 증가에 따른 값의 수렴이 매우 느리다. 따라서 작은 계산영역에서도 효율적으로 격자에너지를 계산하기 위하여, 일부 이온에 가중치를 적용하는 방법(Evjén 방법, Euler 방법, ...)³⁾, 역격자 변환을 시키는 방법(Ewald 방법)⁴⁾ 등이 연구되어 있다.

가중치를 적용하는 방법에서는 계산영역의 외각이나 중심에 위치하는 이온에 가중치를 곱하여 lattice sum을 수행한다. 가중치를 Evjén 방법에서는 계산영역의 외각 및 경계에 위치하는 이온에 1 이하, Euler 방법에서는 중심영역에 위치하는 이온에 1 이상으로 적용한다³⁾. Ewald 방법에서는 이온들의 배열을 역격자 변환시켜 lattice sum을 수행한다⁴⁾. 배열을 역격자로 변환시키면, 중앙에서 최인접되어 있는 이온들이 가장 멀리 위치하고, 위치가 멀수록 원점에 가깝게 배열하여 이온들의 배열이 수렴한다. 그러나 이러한 방법들은 가중치에 따라 수렴의 정도가 다르거나, 복잡한 수학적 개념이 요구되기 때문에 쉽게 이용하기 어렵다.

이미 언급하였듯이, 본 연구에서는 산화물의 격자에너지를 간단하게 계산하고자, 개념이 쉽고 계산의 양이 작은 lattice sum 방법을 고안하였다. 격자에너지는, 실격자 내에 계산영역과 중심영역을 단위격자(unit cell) 단위로 설정하고, 각 영역에 포함되는 이온들 사이에 lattice sum을 하는 방법으로 계산하였다. 또한 계산과정에서 이온이 단위격자에 포함되는 분률을 가중치의 의미로 곱해주어 가중치의 적용방법을 단순화시켰다. 한편 본 방법을 다른 방법과 비교 설명하였으며, 계산된 여러 산화물의 격자에너지를 기보고된 자료와 비교하였다.

2. 새로운 격자에너지 계산법

본 연구에서는 격자에너지를 다음과 같은 방법으로 계산하였다: (1) 실격자 내에 일정한 중심영역(C)과 이를 정중앙에 포함하는 계산영역(R)을 설정한다. 단 각 영역은 단위격자 단위로 한다. (2) 계산영역(중심영역을 포함) 내의 모든 이온과 중심영역에 포함된 이온들 사이의 위치에너지에 각 이온이 해당구역에 포함되는 분률을 곱한다. (3) 이를 합산하여, lattice sum을 구한다. 이러한 개념은 다음 같이 표현된다.

$$U = 1/2 \sum_i \sum_j U_{ij} f_i f_j \quad (i \neq j) \quad (3)$$

여기에서 U_{ij} 는 식 (2)에 나타낸 이온 사이의 위치에너지, f_i 와 f_j 각 이온이 계산영역 또는 중심영역에 포함되는

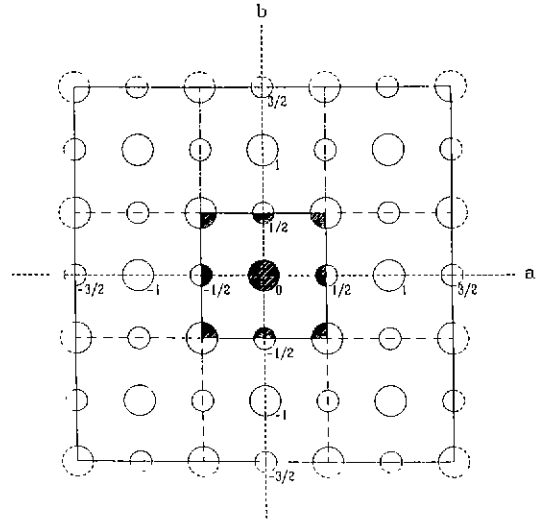


Fig. 1. Lattice energy calculation model for 2-dimensional rock salt structure.
●: ion in central domain
○: ion in computation domain

분률을 나타낸다.

본 논문의 내용을 보다 명확하게 설명하기 위하여 다음과 같은 영역 표현을 약속하자 실격자내의 어떤 영역(D) 중앙에 원점을 정했을 때, 그 영역이 결정 a축 상의 좌표 a_1 에서 a_2 , b축상 좌표 b_1 에서 b_2 , c축상 좌표 c_1 에서 c_2 에 위치하면 다음과 같이 표기하기로 한다.

$$C \text{ 또는 } D = (a_1, a_2) \times (b_1, b_2) \times (c_1, c_2) \quad (4)$$

그리고 n차원 구조에서 한변이 p 단위격자인 C와 q 단위격자인 R을 설정한 경우, 간단히 $\langle n, p, q \rangle$ 로 표시하기로 한다. C는 R의 정중앙에 설정되기 때문에, 이러한 표기법을 이용하면, 계산되는 영역을 간단 명료하게 나타낼 수 있다. 예를들어 Fig.1과 같이 2차원 rock salt 구조에서 C를 1x1 단위격자, R을 3x3 단위격자들로 설정한 경우는 $\langle 2, 1, 3 \rangle$ 이며, 각 영역이 $R = (-3/2, 3/2) \times (-3/2, 3/2)$, $C = (-1/2, 1/2) \times (-1/2, 1/2)$ 로 표시된다.

한편 Fig.1의 2차원 rock salt 구조는 단위격자가 4회전 대칭축을 지니고 있다. 이러한 경우 C의 이온들과 R의 부분영역 $(1/2, 3/2) (-1/2, 1/2)$ 의 이온들 사이의 이온쌍 집합과 C의 이온들과 R의 또 다른 부분영역 $(-3/2, -1/2) \times (-1/2, 1/2)$ 의 이온들 사이의 이온쌍 집합이, 거리의 관점에서 1:1 대응 관계에 있다. 또한 그와 같은 1:1 대응 관계가 R의 또 다른 2개의

Table 1. Short Range Potential Parameters Used in the Lattice Energy Calculation^{5,6)}

Interactions	Charges	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁻⁶)	Method
Li-O	1	292.3	0.3472		e.g.*
Mg-O	2	1428.5	0.2945		e.g.
Ba-O	2	1214.4	0.3522		em.**
Al-O	3	1474.4	0.3006		em.
Ti-O	4	754.2	0.3879		em.
U-O	4	2246.8	0.3554		e.g.
Fe(oct.)-O	2	694.1	0.3399		em.
Fe(tet.)-O	2	599.4	0.3399		em.
Fe(oct.)-O	3	1102.4	0.3300		em.
Fe(tet.)-O	3	976.6	0.3300		em.
O-O	-2	22764.3	0.1490	27.88	em.

*e.g.: electron gas method

**em.: empirical method

부분영역 $(-1/2, 1/2) \times (1/2, 3/2)$, $(-1/2, 1/2) \times (-3/2, -1/2)$ 에 대하여도 성립된다. 따라서 이 경우의 식 (3)의 격자에너지 식을 다음과 같이 풀어 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
 U_{(2,1,3)} &= 1/2 \{ 1 \times \sum_{i \in (-1/2, 1/2) \times (-1/2, 1/2)} \sum_{j \in (-1/2, 3/2) \times (-3/2, 3/2)} U_{ij}^{\text{eff}} \\
 &= 1/2 \{ 1 \times \sum_{i \in (-1/2, 1/2) \times (-1/2, 1/2)} \sum_{j \in (-1/2, 1/2) \times (-1/2, 1/2)} U_{ij}^{\text{eff}} \\
 &\quad + 4 \times \sum_{i \in (-1/2, 1/2) \times (-1/2, 1/2)} \sum_{j \in (-1/2, 3/2) \times (-1/2, 1/2)} U_{ij}^{\text{eff}} \\
 &\quad + 4 \times \sum_{i \in (-1/2, 1/2) \times (-1/2, 1/2)} \sum_{j \in (-1/2, 3/2) \times (-1/2, 3/2)} U_{ij}^{\text{eff}} \} \\
 &\quad (i \neq j) \quad (5)
 \end{aligned}$$

계산식이 복잡하게 보이나, 거리상 대응 관계에 있는 이온쌍의 집합을 하나의 항으로 계산할 수 있어, 식 (3)을 그대로 이용하는 것보다 계산에 소요되는 시간을 상당히 줄일 수 있다.

실제 격자에너지를 계산함에 있어 고려되어야 할 사항은 식 (1)에 나타난 단주기 위치에너지의 상수값들을 구하는 문제이다. 본 논문의 대상인 산화물 격자는 산소이온이 형성한 골격의 빈자리를 크기가 작은 양이온이 채우는 형태로 구성되어 있기 때문에, 양이온과 양이온은 분리되어 서로 접촉하지 않는 반면, 산소와 산소는 서로 접촉하거나 매우 인접하여 있다. 따라서 양이온 사이의 단주기 위치에너지는 고려할 필요가 없다. 그러나 산소 사이에는 공유결합력 및 Van der Waals 인력을 포함하는 단주기 위치에너지를 고려하여야 한다. 그래서 산화물의 격자에너지 계산과정에서 필요한 자료는 이온들의 전하량, 이온사이의 거리, 양이온과 산소이온 사이의 위치에너지 상수(A_{o-o} , ρ_{o-o}), 산소이온과 산소이온 사이의 위치에너지 상수(A_{o-o} , ρ_{o-o} , C_{o-o}) 등이다. 본 연구에서 사용한

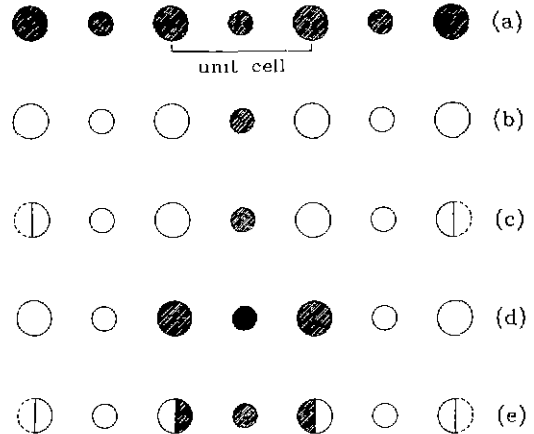


Fig. 2. Lattice models of the 1-dimensional rock salt structure used for various lattice sum methods.

●: center ion or ion in central domain

○: ion in the computation domain

(a) direct method

(b) centroid method

(c) Evjen method

(d) Euler method

(e) this method

산화물의 단주기 위치에너지 상수를 Table 1^{5,6)}에 나타내었다.

Catlow 등은 장주기 위치에너지, 즉 Coulomb항은 Ewald 방법⁴⁾, 단주기 위치에너지는 Born-Mayer항을 empirical simulation^{5,6)}하여 계산하였다. 따라서 장주기 위치에너지의 계산에 본 연구의 방법에서는 실격자, Catlow 등의 방법에서는 역격자가 이용되어 서로 다르다. 그러나 lattice sum 수렴의 개념과 관계없는 단주기 위치에너지의 계산에서는, Catlow 등의 방법과 같이 Born-Mayer항을 그대로 이용하였기 때문에 그들이 계산한 단주기 위치에너지 상수를 그대로 사용하였다.

3. 기존 lattice sum 방법들과 비교

여러가지 lattice sum 방법을 Fig. 2에 1차원 rock salt 구조를 이용하여 나타내었다. 가장 원시적인 Direct 방법 (Fig. 2-a)은, 단순히 계산영역 내에 위치하는 모든 이온 사이의 위치에너지를 구하고, 이를 합하는 방법이다. Centroid 방법(Fig. 2-b)은 하나의 중심이온과 계산영역 내의 다른 이온들 사이의 위치에너지를 합하는 방법이다³⁾. 한편 Evjen 방법(Fig. 2-c)은 Centroid 방법을 조금 개선하여, 중심이온과 계산영역내 다른 이온들 사이에 lattice sum을 하되, 보다 빠른 수렴을 위하여 중심이온

Table 2. Madelung Constants of the 1-Dimensional Rock Salt Structure Calculated by Various Lattice Sum Methods

Domains(cells)		Computation methods			
Computation	Central	Direct*, Centroid**	Evjen**	Euler***	This method
1	1	1.66667 (120.23)	1.33333 (96.18)	1.37500 (99.19)	1.39583 (100.67)
6	2	1.23333 (88.97)	1.40000 (100.99)	1.38616 (99.99)	1.38705 (100.05)
9	3	1.49127 (107.57)	1.38016 (99.56)	1.38629 (100.00)	1.38645 (100.01)
12	4	1.30642 (94.24)	1.38975 (100.25)	1.38629 (100.00)	1.38635 (100.00)

Madelung const. of infinite 1-D rock salt lattice is $2\ln 2 (=1.38629436)$.

(): relative percentage to the Madelung const. of infinite lattice

*central domain=computation domain

**one ion in central domain=1

***Table 1 in Ref.[3]

이외의 이온에 1 이하의 가중치를 곱하여 주는 방법이다. 이 방법에서 가중치는 일반적으로 이온들의 전하량과 가중치를 곱한 값의 총합이 0이 되는 제약조건에 의하여 결정된다. Euler 방법(Fig. 2-d)에서는, 중심이온 대신 중심영역을 정하고, 이에 속한 모든 이온들에 1 이상의 가중치를 곱하여 lattice sum하는 방법이다³⁾.

본 논문에서 제시하고 있는 방법(Fig. 2-e)은 중심영역과 계산영역을 설정한다는 점에서는 Euler 방법과 동일하지만, 영역을 항상 단위격자 단위로 설정하고, 가중치 대신 이온이 영역에 속한 분률을 곱하여 주어 계산을 단순화시킨 것이 다른 방법에 비하여 개선된 점이다. Evjen과 Euler 방법 등은 계산영역의 증가에 따른 lattice sum의 수렴 정도가 가중치 설정 방법에 따라 다르다. 그러나 저자들의 방법에서 사용한 분률은 단위격자에 속한 이온의 수를 구할 때와 동일하게, 이온의 위치에 따라 영역의 내부에서는 1, 경계면에서는 1/2, 모서리에서는 1/4, 꼭지점에서는 1/8로 하였다. 이러한 값들은 이온들이 실제로 각 영역에 속하는 분률이기 때문에 항상 일정하여 계산의 개념이 간단하다.

앞에서 설명된 여러 방법들의 수렴성을 정량적으로 비교하기 위해서는, 원자배열 구조에 의해서 그 값이 결정되는 Madelung 상수²⁾의 개념을 이용하는 것이 타당하다. 그러나 저자들의 방법에서는 계산과정에서 Madelung 상수가 이용되지 않았다. 따라서 다른 방법과 정량적으로 비교하기 위하여 분률 및 모든 이온사이의 거리를 고려한 다음 식으로부터 Madelung 상수를 환산

하였다.

$$M = 1/2 \sum_i \sum_j (\pm 1) f_i f_j / p_{ij} \quad (i \neq j) \quad (6)$$

여기에서 p_{ij} 는 r_{ij} 와 인접 양이온-음이온 사이의 거리 r_{ca} 와의 비이며, (± 1) 는 양이온 또는 음이온 사이에서는 $(+1)$, 양이온과 음이온 사이에서는 (-1) 이 된다. 각 계산방법에 따른 1차원 rock salt 격자(Fig. 2)의 Madelung 상수를 계산영역을 확장시키면서 계산하여 Table 2에 나타냈다. Evjen 방법의 결과는 계산영역의 경계에 위치하는 이온들의 가중치로 이온이 영역에 포함되는 분률을 곱하여 계산하였으며, Euler 방법의 결과는 Hosoya의 보고³⁾를 인용하였다. 유의할 점은 모든 방법에 동일한 계산영역을 설정할 수 없었다는 것이다. 예를 들어 Evjen 방법과 저자들이 제시한 방법에서는 계산 영역의 경계에 위치하는 이온에 분률을 곱해주지만, 다른 방법들에서는 곱해주지 않는다. 따라서 절대적인 비교에는 문제가 있으나, 계산영역 증가에 따라 수렴해 가는 정도는 상대적으로 비교해 볼 수 있다. Table 2에서 가중치를 곱해주지 않은 Direct 방법이나 Centroid 방법은 수렴이 매우 느린 반면, 저자들의 방법과 Euler 방법은 거의 비슷한 정도로 작은 계산영역에서 Madelung 상수가 수렴하고 있다.

4. 새로운 방법의 평가

저자들이 제시한 새로운 방법으로 2차원 및 3차원 rock salt 구조의 Madelung 상수를 계산하여 Table 3과

Table 3. Madelung Constants of 2-Dimensional Rock Salt Structure

Central domain (cells)	Distance from central domain to the side of computation domain(cells)			
	0	1	2	3
1	0.80690 ⟨2,1,1⟩	1.61692 ⟨2,1,3⟩	1.61554 ⟨2,1,5⟩	1.61554 ⟨2,1,7⟩
4	1.18545 ⟨2,2,2⟩	1.61628 ⟨2,2,4⟩	1.61554 ⟨2,2,6⟩	1.61554 ⟨2,2,8⟩
9	1.32267 ⟨2,3,3⟩	1.61605 ⟨2,3,5⟩	1.61554 ⟨2,3,7⟩	1.61554 ⟨2,3,9⟩
16	1.39358 ⟨2,4,4⟩	1.61593 ⟨2,4,6⟩	1.61554 ⟨2,4,8⟩	1.61554 ⟨2,4,10⟩

*⟨n, p, q⟩: expression of calculated domains
 n: dimension
 p: cells in the side of central domain
 q: cells in the side of computation domain

Table 4. Madelung Constants of 3-Dimensional Rock Salt Structure

Central domain (cells)	Distance from central domain to the side of computation domain(cells)			
	0	1	2	3
1	0.66812 ⟨3,1,1⟩	1.74810 ⟨3,1,3⟩	1.74756 ⟨3,1,5⟩	1.74756 ⟨3,1,7⟩
8	1.13019 ⟨3,2,2⟩	1.74784 ⟨3,2,4⟩	1.74756 ⟨3,2,6⟩	1.74756 ⟨3,2,8⟩
27	1.31739 ⟨3,3,3⟩	1.74775 ⟨3,3,5⟩	1.74756 ⟨3,3,7⟩	1.74756 ⟨3,3,9⟩
64	1.41780 ⟨3,4,4⟩	1.74770 ⟨3,4,6⟩	1.74756 ⟨3,4,8⟩	1.74756 ⟨3,4,10⟩

*⟨n, p, q⟩: expression of calculated domains

Table 4에 나타내었다. 2차원과 3차원 구조 모두, 중심 영역과 계산영역 경계까지의 거리를 1단위격자 이상으로 설정하면 수렴값에 근접했으며, 2격자 이상이되면 수렴값을 나타냈다. 그리고 중심영역이 계산영역보다 작게 설정되었을 때는, 중심영역의 증가에 따른 Madelung 상수의 변화가 별로 크지 않았다. 따라서 중심영역의 증가보다는 계산영역을 증가시켜 lattice sum을 수행하는 것이 타당하다고 판단되었다. 더우기 계산과정에서 중심영역이 늘어나면, 계산량이 급격히 증가하기 때문에, 계산영역을 증가시켜 계산하는 것이 바람직하였다. 한편 근사적으로 격자에너지를 계산하는 일반적 방법, 즉 계

Table 5. Lattice Energies of BaO (unit: eV/molecule)

Central domain (cells)	Distance from central domain to the side of computation domain(cells)			
	0	1	2	3
1	-13.113 ⟨3,1,1⟩	-33.590 ⟨3,1,3⟩	-33.581 ⟨3,1,5⟩	-33.581 ⟨3,1,7⟩
8	-21.913 ⟨3,2,2⟩	-33.586 ⟨3,2,4⟩	-33.581 ⟨3,2,6⟩	-33.581 ⟨3,2,8⟩
27	-25.459 ⟨3,3,3⟩	-33.584 ⟨3,3,5⟩	-33.581 ⟨3,3,7⟩	-33.581 ⟨3,3,9⟩
64	-27.358 ⟨3,4,4⟩	-33.583 ⟨3,4,6⟩	-33.581 ⟨3,4,8⟩	-33.581 ⟨3,4,10⟩

*⟨n, p, q⟩: expression of calculated domains

Table 6. Lattice Energies of α -Fe₂O₃ (unit: eV/molecule)

Central domain (cells)	Distance from central domain to the side of computation domain(cells)			
	0	1	2	3
1	-93.338 ⟨3,1,1⟩	-152.092 ⟨3,1,3⟩	-152.296 ⟨3,1,5⟩	-152.307 ⟨3,1,7⟩
8	-107.312 ⟨3,2,2⟩	-152.188 ⟨3,2,4⟩	-152.300 ⟨3,2,6⟩	-152.315 ⟨3,2,8⟩
27	-130.768 ⟨3,3,3⟩	-152.223 ⟨3,3,5⟩	-152.307 ⟨3,3,7⟩	-152.314 ⟨3,3,9⟩
64	-135.964 ⟨3,4,4⟩	-152.246 ⟨3,4,6⟩	-152.314 ⟨3,4,8⟩	-152.314 ⟨3,4,10⟩

*⟨n, p, q⟩: expression of calculated domains

산영역과 중심영역의 크기를 동일하게 하는 방법은 영역 증가에 따른 수렴의 정도가 매우 낮았다.

저자들의 방법으로 입방정 rock salt 구조를 갖는 BaO 및 육방정 corundom 구조를 갖는 α -Fe₂O₃의 격자에너지를 영역 설정을 바꾸어 가면서 계산하여 Table 5와 Table 6에 나타내었다. 격자에너지는 결정구조에 큰 영향을 받지 않고 중심영역 경계에서 계산영역 경계까지의 거리를 1 단위격자 이상으로 하면 거의 수렴값을 나타냈다. 이와 같이 계산 결과가 빨리 수렴하기 때문에, 작은 영역의 설정이 가능하고, 결과적으로 계산량도 매우 적다.

여러 산화물의 격자에너지를 저자들의 방법과 기 보고된 Madelung 상수를 이용한 계산⁷⁾으로 구하여, empirical simulation⁶⁾, 이론적계산⁸⁾, 관찰된 결과⁹⁾ 등과 함께 Table 7에 나타내었다. 격자에너지의 계산에 필요한 자

Table 7. Calculated and Observed Lattice Energies of Oxides (unit: eV/molecule)

Oxides	Structures	This method*	Catlow ^{5,6)}	Madelung	Observed ⁹⁾
Li ₂ O	Antifluorite	-28.95	-29.98	-30.27	-30.07
MgO	Rock salt	-41.31	-41.29	-40.96	-40.79
BaO	Rock salt	-33.58	-33.74	-32.51	-32.41
Al ₂ O ₃	Corundum	-160.92	-160.50	-161.74	-160.86
Fe ₂ O ₃	Corundum	-152.32	-150.85	-158.47	-153.11
TiO ₂	Rutile	-112.45	-112.45	-125.01	-126.01
UO ₂	Fluorite	-99.99	-100.38	-109.65	-106.70
BaTiO ₃	Perovskite	-147.91	-154.5**		-158.20
Fe ₃ O ₄	Inverse spinel	-190.87	-189.64		
BaFe ₁₂ O ₁₉	Magnetoplumbite	-916.44			

*calculated domains <3,2,8>, central domain 8 cells, computation domain 512 cells

**electron gas method, Ref. [7]

료인 격자정수, 원자위치 등은 Megaw¹⁰⁾, CRC Handbook¹¹⁾ 등의 자료를 이용하였다. 계산은 3차원격자, 중심영역을 8단위격자 $C=(-1, 1) \times (-1, 1) \times (-1, 1)$, 계산영역을 512 단위격자 $R=(-4, 4) \times (-4, 4) \times (-4, 4)$, 즉 <3, 2, 8>로 수행하였다. 저자들의 방법으로 계산된 격자에너지는 Catlow 등의 결과와 거의 일치하고 있으나, TiO₂, UO₂, BaTiO₃ 등에서는 관찰된 값과 약간 차이가 있었다. 한편 기 보고된 Madelung 상수를 이용하면 격자에너지를 간단하게 계산할 수 있다⁷⁾. 그런데 Madelung 상수를 이용하여 계산한 격자에너지는 rock salt, fluorite 등과 같이 단순한 구조에서는 관찰된 결과에 근접하였으나, 구조가 약간 복잡한 corundum 등의 구조에서는 차이가 있었다.

Simulation 또는 이론에 의하여 격자에너지를 계산하는 경우, TiO₂, BaTiO₃ 등과 같은 유전재료의 격자에너지가 크게 평가되는 경향이 있다⁵⁻⁶⁾. 그런데 저자들의 방법에서는 단주기 위치에너지 상수로 Catlow 등이 supercomputer로 simulation한 값^{5,6)}을 이용하였기 때문에, 그들과 마찬가지로 유전재료의 격자에너지가 약간 크게 계산되었다. 그러나 본 연구의 결과가 Catlow의 결과와 거의 일치하기 때문에 격자에너지의 계산방법은 정확하다고 판단된다. 한편 Madelung 상수를 이용한 계산은 단순한 구조의 격자에너지 계산에는 적당하지만, BaTiO₃, Fe₃O₄, BaFe₁₂O₁₉ 등과 같은 복잡한 다원자구조 산화물의 격자에너지 계산에는 이용할 수 없다. 반면에 저자들의 방법에서는 복잡한 산화물의 격자에너지를 단주기 위치에너지 상수와 격자구조의 정보를 이용하여 간단하게 계산할 수 있었다.

5. 결 론

저자들이 새로 제시한 산화물 격자에너지 계산방법은 다음과 같은 우수성을 갖고 있다

- (1) 계산된 격자에너지는 기보고된 값들과 거의 일치하는 정확성을 보였다.
- (2) 기본적인 영역의 설정을 단위격자 단위로 하고, 이온이 영역에 포함되는 분율을 가중치 의미로 이용하였기 때문에 수학적 개념이 간단하다.
- (3) 중심영역과 계산영역 경계와의 거리를 1단위격자 이상으로만 설정하면 격자에너지는 거의 수렴값에 도달한다
- (4) 계산영역의 증가에 따른 lattice sum의 수렴이 Euler 방법과 비슷하며, 계산량이 매우 적다.

감사의 글

본 연구는 계면공학 연구센터를 통한 과학재단의 지원으로 수행되었습니다. 그 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. C.R.A. Catlow, C.M. Freeman, M.S. Islam, R.A. Jackson, M. Leslie and S.M. Tomlinson, "Interatomic Potentials for Oxides," *Phil Mag.*, **58**(1), 123-141 (1988).
2. G.V. Lewies and C.R.A. Catlow, "Potential Models for Ionic Oxides," *J. Phys. C.*, **18**, 1149-1161 (1985).
3. H. Hosoya, "Damping Factors for the Calculation of the Madelung Constants of Ionic Crystals- Mathemati-

- cal Relation between Evjen's method and Euler's Transformation of Series," *Physica*, **113B**, 175-188 (1982).
4. R.P. Ewald, *Ann Physik*, **64**, 253 (1921).
 5. C.M. Freeman and C.R.A. Catlow, "A Computer Modeling Study of Defect and Dopant States in SnO₂," *J. Sol. State Chem.*, **85**, 65 (1990).
 6. G.V. Lewis, C.R.A. Catlow and A.N. Cormack, "Defect Structure and Migration in Fe₃O₄," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1227 (1985).
 7. E.A. Mackrodt and R.F. Stewart, "Defect Properties of Ionic Solids: II. Point Defect Energies Based on Modified Electron-Gas Potentials," *J. Phys. C*, **12**, 431 (1979).
 8. C. Kittel(Ed.), "Introduction to Solid State Physics," pp. 67, Chap. 3, 6th Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, (1986).
 9. G.V. Samsonov, "The Oxide Handbook," pp. 84, 2nd Ed., IFI/Plenum, 1982.
 10. H.D. Megaw(Ed.), "Crystal Structures: a Working Approach," Chap 4 and Chap. 11, W.B. Saunders Com., Philadelphia, 1973.
 11. R.C. Weast(Ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", pp. B-188, 67th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1986/1987.