

< 논문 >

나노스케일 계의 상태기준에 관한 연구

임민종*, 최경민**, 김덕줄**, 정한식***, 정효민***, 최순호†
 (2006년 11월 20일 접수, 2007년 3월 25일 심사완료)

A Study on the Phase Criteria of Nanoscale Systems

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

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

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 this 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.

기호설명

a	: 격자정수 (Å)	h	: 압입깊이 (m)
d	: 실제의 분자직경 (Å)	N	: 분자개수 (---)
F	: 분자간력 (N)	m	: 분자질량 (kg)
fs	: 펨토초 (10^{-15} s)	n	: 수밀도 (개/ m^3)
g	: 반경분포함수 (---)	p	: 압력 (N)
		ps	: 피코초 (10^{-12} s)
		R	: 기체정수 ()
		r	: 분자간 거리 (Å)
		T	: 온도 (K)
		t	: 시간 (s)
		v	: 속도 (m/s)
		x	: x 방향 (---)
		y	: y 방향 (---)
		Z	: 초당 충돌횟수 (---)

† 책임저자, 경상대학교 친환경에너지기계 연구사업팀
 E-mail : choi_s_h@naver.com
 TEL : (051)410-4261 FAX : (051)410-4261

* 학생회원, 부산대학교 대학원 기계공학과

** 정회원, 부산대학교 기계공학과

*** 정회원, 경상대학교 정밀기계공학과

z	: z 방향 (---)
ϵ	: L-J 포텐셜 우물의 깊이 (J)
λ	: 무질서계수 (---)
σ	: L-J 포텐셜 분자의 직경 (Å)
ψ	: 포텐셜에너지 (J)

1. 서 론

1950년대 초에 처음으로 소개된 몬테칼로법(Monte-Carlo Method, 이하 MC)⁽¹⁾ 및 분자동역학법(Molecular Dynamics, 이하 MD)⁽²⁾을 이용한 다양한 전산모사기법(Computer Simulation Method)이 개발됨에 따라 1970년대 후반부터 해외에서 관련 연구가 활발히 진행되고 그 결과들이 발표되고 있음은 주지의 사실이다. 하지만 전산모사기법의 기본은 계(System)를 구성하고 있는 입자 개개의 운동궤적을 추적(Tracing) 및 계산해야하는 관계로 아직까지는 컴퓨터의 성능상 10^{26} 단위의 입자들을 포함하는 거시계(Macroscale System)에 대한 적용은 요원하며, 주로 $10^3 \sim 10^5$ 개 정도의 입자들을 포함하는 미시계(Nanoscale or Microscale System)에 한해 적용하고 있다. 물론 평형상태(Equilibrium State)의 물성연구에 한하여 3차원의 주기경계조건(3 Dimensional Periodic Boundary Conditions, 이하 3D PBC)의 적용으로 계산계가 무한히 반복되어 있는 것처럼 인위적이고 작위적인 거시계의 흉내를 냄으로서 물성치를 예측하기는 하지만 이와 같은 경우에도 보다 정확한 결과를 도출하기 위해서는 장시간에 걸친 계산시간을 요하는 결점을 피할 수는 없다.

국내의 경우에도 1990년도부터 전산모의실험이 활발히 수행되기 시작하였으며, Nam⁽³⁾ 등에 의한 액적기화현상, Park^(4,5) 등에 의한 액막(Liquid Film)의 특성 및 열전도율, Lee⁽⁶⁾ 등에 의한 벌크 용융상태, Choi⁽⁷⁾ 등에 의한 구리의 역학적 물성, Yang⁽⁸⁾ 등에 의한 흡착물질의 표면증발현상, Im⁽⁹⁻¹¹⁾ 등에 의한 원자수준에서의 응력해석, 그리고 Choi⁽¹²⁻²⁰⁾ 등에 의한 기액계면현상, 기체분자의 속도분포 및 박막물성에 관한 연구들이 수행되었거나 진행 중이다.

나노스케일계의 연구는 전술한 바와 같이 현재 최대 10^5 개 수준의 입자들을 이용하기 때문에

증발(Evaporation), 응축(Condensation), 결정화(Crystallization), 용융(Melting), 적층(Deposition)과정 등과 같은 상변화현상(Phase Transition Phenomena)을 취급하는 경우에는 수천 개의 입자덩어리라 할지라도 이는 클러스터(Cluster)의 영역에 포함되므로 그 상태를 구분하는 것이 매우 애매모호할 수밖에 없다.

일반적으로 고체, 액체, 기체의 상태구분을 하는 경우 고체는 정형화된 격자구조(Lattice Structure)와 운동범위의 구속에 의해 상태구분이 명확하기는 하지만 용융상태 근처에서는 결정구조의 일부가 붕괴되어 무질서한 구조를 취한다고 할지라도 고체의 속성을 가지고 있는지 액체의 속성을 가지고 있는지에 대한 구분이 어렵다. 특히 유체의 경우에는 고밀도상태에서는 액체와 증기의 구분이 한층 어려워지며, 액체상태의 고유 특징으로 알려진 반경분포함수(Radial Distribution Function, 이하 RDF)의 특징이 임계점 부근의 증기에서도 나타날 것이기 때문에 상황은 더욱 복잡해질 것으로 예측된다. 따라서 나노스케일계의 경우에는 상태를 구분할 수 있는 새로운 기준의 수립이 요구되며, 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 수행되었다.

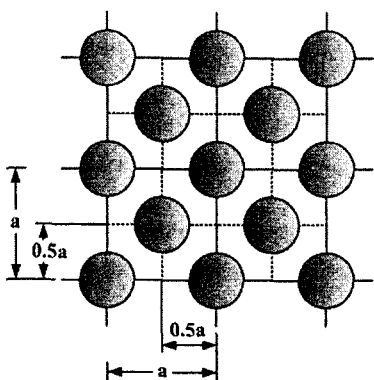
2. 상구분에 관한 기존연구

물질의 상 구분을 위해 전산모의실험을 이용한 연구는 1961년에 Verlet이 고체내부의 격자구조상태의 파악을 위해 식 (1)의 무질서계수(Disorder Parameter)인 λ 를 제안한 것이 최초라고 할 수 있다.⁽²¹⁾

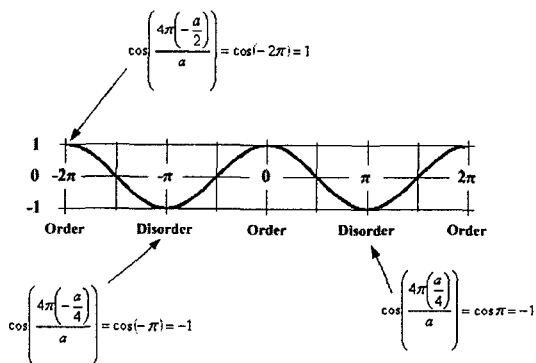
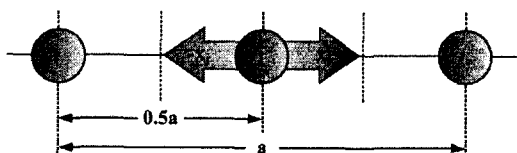
$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{4\pi \cdot \Delta x_i}{a}\right) \quad (1a)$$

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

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



(a) Lattice structure in a solid state



(b) Positional disorder rate according to the molecular displacement

Fig. 1 Calculation principle of the disorder parameter from molecular displacements.

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

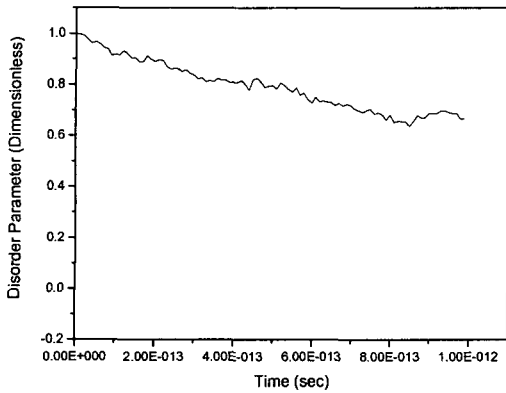
상기의 식에서 N 은 계 내의 총 분자수, 하첨자 i 는 특정분자의 번호, a 는 격자정수, 그리고 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 는 각각 기준좌표방향으로의 변위를 나타내는 것이다.

무질서계수의 값은 격자정수(Lattice Constant) a 와 각 고체분자의 평형위치로부터의 변위비를 여현함수(Cosine Function)로 표현한 것으로서 상기

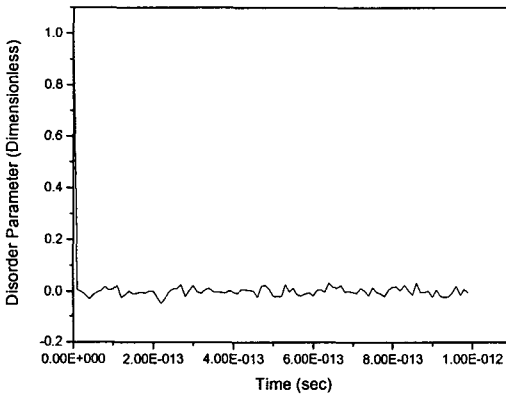
의 식 (1)과 Fig. 1로부터 변위 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = 0$, 그리고 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = \pm a/2$ 인 경우 동일하게 $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ 의 값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 각 분자가 전혀 움직이지 않았거나 평형위치로부터 $\Delta x_i = \Delta y_i = \Delta z_i = \pm a/2$ 의 거리를 이동한 경우에는 전체적으로 보아 결정구조의 변화를 구별할 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 진동할 뿐이다. 따라서 무질서계수는 항상 $-1 < \lambda < 1$ 의 값을 가지므로 전체적으로는 $\lambda = 0$ 의 값이 계산될 뿐이다.

Fig. 2는 3D PBC조건을 적용한 fcc<111>의 고체상태의 아르곤계에 대해 계산한 λ 의 값을 보이는 것으로서 고전적 관점에서 분자의 움직임이 없는 0 K에 대해 반복계산시키는 경우 분자의 위치값을 배경도실수로 지정한다고 할지라도 마지막 비트에 쌓이는 쓰레기값(Garbage)에 의한 미소변위에 의해 Fig. 2(a)에 보인 것처럼 λ 의 값이 서서히 0에 접근해가며, Fig. 2(b)의 30 K의 고체계의 경우에는 최초계산에서는 $\lambda = 1$ 이나 수회의 계산 후 곧 $\lambda = 0$ 의 값을 취함을 알 수 있으며, 이는 Fig. 3의 (d)에 보인 것과 같은 100 K의 액체계와 동일한 거동을 보이는 관계로 Verlet의 무질서계수법은 계의 상(Phase)을 결정하기 위한 판별 기준으로는 부족하다고 할 수 있다.

한편 국내에서의 기존연구들을 간략히 소개하면, Lee 등이 원자들의 용융상태를 조사하기 위해 보로노이(Voronoi) 다면체 해석법⁽⁶⁾을 적용하여 결정(Crystal)과 용융체(Liquid)의 판별기준으로 사용하였는데 이는 다면체를 구성하는 위상학적인 성질인 면의 수(Face Number), 모서리의 수(Edge Number) 및 정점(Vertex)의 수를 사용하여 기하학적 성질인 비구형(Aspherisity)의 정도를 파악하는 방법이다. 즉 알려진 결정고유의 비구형성과 실험 후 변화된 비구형성과의 차이로 용융의 정도를 예측하였다. 또 Im 등은⁽⁹⁻¹¹⁾ 나노압입



(a) 0 K



(b) 30 K

Fig. 2 Calculation example of the disorder parameters in on each temperatures

(Nano-indentation) 과정에서 시편에 발생하는 변형 과정과 발생응력의 측정을 미리 결정한 일정한 반경 내부(Predetermined Volume, 이하 PV)에 존재하는 분자의 수를 개수(Counting)하여 구하였으며,⁽⁹⁻¹¹⁾ 나노압입 과정에서 발생하는 결정구조의 변형에 의한 결함의 크기와 깊이 및 응력수준을 압입과정 전의 초기의 분자간 거리와의 차이로서 파악하였다. 하지만 이 방법은 고체계의 온도가 높은 경우 분자들의 열운동(Thermal Motion)에 의해 PV 내부에 존재하는 분자들의 수가 끊임없이 변동하기 때문에 이 영향을 회피하기 위해 시편의 온도를 1 K라는 극저온으로 설정하여 수행하였다.

하지만 본 연구의 저자들은 물질의 상태 혹은 변형에 대한 기준으로 제시된 상기의 기존방법들과는 달리 물질을 구성하고 있는 분자들은 각각 자신의 상태에 따른 고유한 포텐셜에너지(Potential Energy)의 준위가 있을 것으로 예측하고 있으며, 이 분자간 포텐셜에너지를 이용하여 물질의 상태기준에 대한 판별을 시도하였다. 특히 본 연구에서 시도하는 방법은 액체상태의 경우에는 기존의 RDF 계산결과와 비교하면 그 타당성을 충분히 입증할 수 있을 것으로도 예상하고 있다. 그러나 본 연구에서 의도하고 있는 모든 계산이 완료되지 않은 관계로 현재까지 수행된 계산만을 중심으로 분자간 포텐셜에너지를 이용한 다양한 물질상태의 구분에 대한 결과를 4장에 기술하였다.

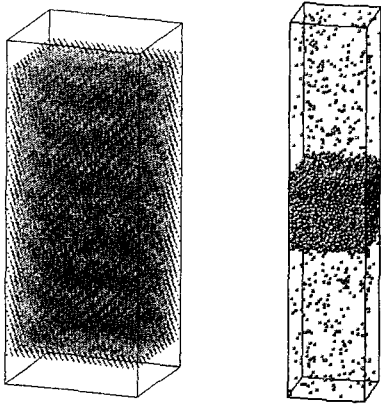
3. 분자동역학법 및 계산계

분자동역학법을 이용한 전산모사방법은 관련 참고문헌^(22,23)들에 상세하게 기술되어져 있는 관계로 본 논문에서는 특별히 언급하지는 않으나 계산의 단순화를 위해서 식 (2)의 레나드-존스 포텐셜(Lennard-Jones)의 대표적인 물질인 아르곤을 사용하여 고체, 액체, 기체의 상구분에 대한 연구를 진행하였다.

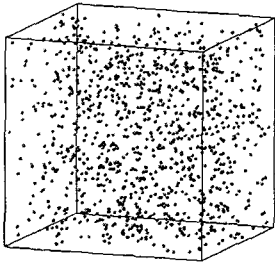
$$\psi(r) = 4 \cdot \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2a)$$

$$F(r) = 48 \cdot \epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \frac{1}{r} \quad (2b)$$

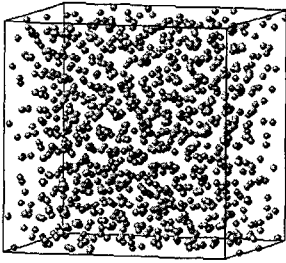
식 (2)에서, Fig. 3에 보인 계는 고체, 액체, 증기, 액적 및 기-액 혼합계를 이용하여 각 상(Phase)에서의 분자의 특성을 파악하기 본 연구에서 수행한 계산계를 보이는 것으로서 (a)는 fcc<111>의 구조로 배치한 고체계로서 표면에서의 고체분자와 계 중앙에 위치한 고체분자의 특성을 파악하기 위해 박막형태로 계를 구성한 것이다. 그리고 (b)와 (c)는 각각 기-액계면에서의 분자특성을 파악하기 위해 증기와 액이 혼합된 포화상태(Saturated State)의 액막(Liquid Film)과 액적(Liquid Droplet)을 보이는 것이며, (d)는 포화상태의 증기계, (e)는 포화상태의 액체계를 보인



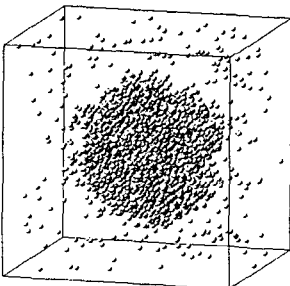
(a) Solid system (b) Liquid film system



(c) Vapor system



(d) Liquid system



(e) Liquid droplet system

Fig. 3 Snapshots to show the various simulation systems

것이다.

시뮬레이션은 정형화된 fcc<111>의 결정구조로 배치한 고체계의 경우를 제외하고는 모두 유체상태인 관계로 초기의 분자배치에 의한 영향이 존재하지 않으며, 따라서 가장 단순한 형태의 입방(Cubic)구조로 배치하였다.⁽¹⁵⁾ 초기배치 및 초기의 속도를 부여한 후 사전에 지정한 일정횟수의 반복계산마다 1회씩 식 (3)을 이용하여 분자의 운동속도를 인위적으로 제어함으로써 원하는 온도까지 이행시키고,^(22,23) 이후 충분한 시간동안 계에 어떤 인위적인 조작도 가하지 않는 완화(Relaxation)과정을 통해 평형상태를 구현하였다.

$$v_i^{new} = v_i^{old} \sqrt{\frac{T_{des}}{T_i}} \quad (3)$$

식 (3)에서 하첨자 i 는 특정분자 i 를 의미하며, v 는 속도를, 상첨자 new 와 old 는 속도제어 전후를, 그리고 T_{des} 와 T_i 는 각각 계의 설정온도와 현재 계산된 분자 i 의 순간온도를 나타내는 것이다.

계산계가 평형상태에 도달하였음의 여부는 전 에너지 및 포텐셜에너지 그리고 운동에너지의 변동(Fluctuation)을 감시하여 확인하였으며, 이후 대표적인 분자를 선정한 후 포텐셜 에너지를 조사하여 각 상에서 분자 1개에 대한 이틀 값이 어떤 범위에 있는지를 조사하였다. 계의 천이과정을 결정하는 반복계산의 시간간격 Δt 는 안정된 계를 구현하면서도 가능한 신속하게 평형상태로 이행시키기 위해서 고체계인 경우 $\Delta t=1 \text{ fs}$, 기-액혼합계, 액적 및 액체계는 $\Delta t=5 \text{ fs}$, 그리고 증기계의 경우에는 $\Delta t=10 \text{ fs}$ 를 사용하였으며, 분자간의 상호작용력의 계산을 위한 절단거리(Cut-off Length)로서는 3.5σ 를 사용하였다.^(12~20)

4. 계산결과

4.1 증기, 액체, 고체계의 포텐셜에너지

상구분을 위한 포텐셜에너지의 계산을 위해 Fig. 3의 (a), (c), (d)의 고체, 액체, 증기계의 중앙에서 운동하는 1개의 특정분자를 선택하여 절단거리내의 인접분자들과의 포텐셜에너지의 시간추이를 계산하여 Fig. 4에 그 결과를 보인 것이다.

Fig. 4로부터 증기분자의 포텐셜에너지는 주로

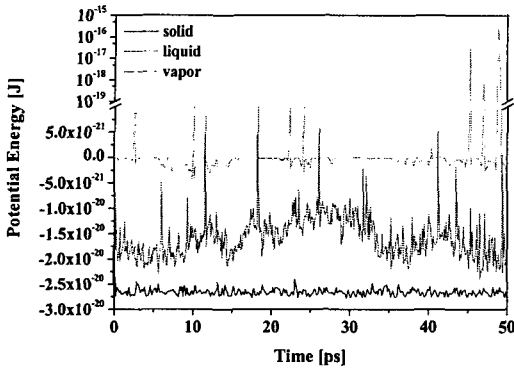


Fig. 4 Typical potential energy of a solid, a liquid and a vapor state (Refer to (a), (c) and (d) of Fig. 3)

+의 값을 가지나 간혹 주위에 다른 기체분자들이 접근하는 경우 -0.2×10^{-21} J 정도의 값을 가짐을 알 수 있다. 물론 고밀도상태의 임계점(Critical Point) 근방에서는 다르겠지만 이와 같은 경우를 제외한다면 증기상태에서는 충돌시를 제외하고는 주위에 인접분자가 존재하지 않으므로 증기분자는 포텐셜에너지를 가지지 않고 +의 운동에너지만을 가지 때문이다. 이에 반해 액체상태의 분자는 약 $-1.0 \sim -2.0 \times 10^{-20}$ J 정도의 포텐셜에너지를 가지는 것으로 관찰되며, 따라서 액체분자는 증기분자에 비해 적어도 10배 이상의 낮은 포텐셜에너지를 가짐을 알 수 있는데 이는 Kim 등의 연구결과와⁽¹⁴⁾ 동일하다. 본 연구에 앞서 액체상태와 증기상태에 대해서만 수행된 이들의 연구에서는 포텐셜에너지와 인접분자들의 수를 개수(Counting)하여 2가지의 상을 구분하려고 하였다.

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 2.5 σ 에서 거의 0의 값을 가지므로 본 연구에서는 오직 포텐셜에너지만을 상구분의 판단기준으로 채택하였다.

전술한 Fig. 4의 증기상태와 액체상태와는 달리 고체상태의 경우에는 액체상태보다 더욱 낮은

-2.8×10^{-20} 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 식 (4)로 주어지는 이론적인 충돌횟수(Collision Frequency)와도 비교할 수 있다고 판단된다.⁽²⁴⁾

$$Z = \frac{2}{3} \pi d^2 n^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} \quad (4)$$

식 (4)에서 n 은 수밀도(Number Density), d 는 분자의 실제직경, T 는 계의 평균온도, 그리고 R 은 기체정수(Gas Constant)를 나타낸다. 예를 들어 Fig. 4의 포화증기상태의 경우 50 ps 동안 7회의 충돌이 발생하였으며, 이는 1.4×10^{11} 회/초의 충돌회수에 해당한다. 하지만 증기상태와 액체상태의 불연속적인 피크치를 비교하면 충돌전 상태로 간주할 수 있는 포텐셜에너지의 값(일종의 배경치, Background Value)에 대해 피크를 명확히 구분할 수 있는 증기상태와는 달리 액체상태의 경우에는 일부의 피크치가 여전히 음의 영역에 있고, 다양한 크기의 피크가 관찰되는 관계로 분자간 거리가 어느 정도 가까워졌을 때 충돌이라고 볼 수 있는지에 관해 세밀한 해석이 필요하다고 판단된다. 뿐만 아니라 증기 및 액체상태의 분자사이에 발생하는 충돌회수의 정량적인 평가를 위해서는 본 연구에서 수행한 모의실험보다 훨씬 장시간에 걸친 계산이 요구되며, 사실 분자간 충돌현상은 본 연구목적과는 별개의 연구주제인 관계로 여기

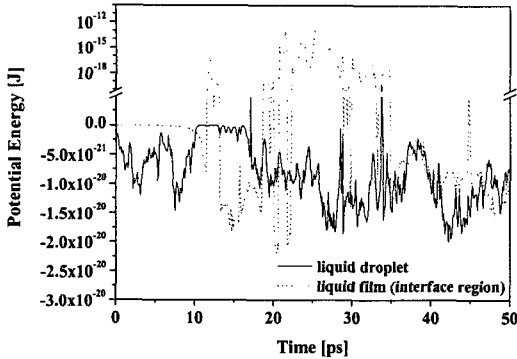


Fig. 5 Typical potential energy of a liquid-vapor interface region (Refer to (b) and (e) of Fig. 3)

에서는 본 연구에서 제안하고 있는 방법을 적용하면 분자간 충돌현상의 해석에 응용될 수 있다는 가능성만을 확인하고 상세한 해석과 평가는 유보하기로 한다. 하지만 이후의 4.2절의 내용인 기-액계면에서의 분자운동은 분자간 충돌이 지배적인 현상이므로 이를 언급하지 않을 수 없으며, 따라서 정성적인 관점에서만 기술할 것이다.

4.2 기-액계면에서의 포텐셜에너지

Fig. 5는 Fig. 3의 (b), (e)의 액막과 액적의 기-액계면에서 움직이는 분자의 포텐셜에너지를 계산한 것으로서 실선은 액적의 경우를, 그리고 점선은 액막의 경우에 대한 것이다. 포텐셜에너지의 시간추이의 관찰로부터 액적의 기-액계면에서 포착한 특정분자의 경우에는 기-액계면(≈0~10 ps)→증기(≈10~17 ps)→기-액계면(≈17~25 ps)→액체(≈25~35 ps)→기-액계면(≈35~40 ps)→액체(≈40~45 ps)→기-액계면(≈45~50 ps)의 영역순으로 이동함을 알 수 있으며, 17~25 ps 동안의 기-액계면 영역에서 약 1회, 그리고 25~35 ps 동안의 액체영역에서 약 2회 정도의 충돌이 발생하였음을 추측할 수는 있다.

액막의 기-액계면에서 포착한 분자의 경우에는 증기(≈0~10 ps)→기-액계면(≈10~45 ps)→액체(≈45~50 ps)의 영역순으로 이동하고 있다. 하지만 Fig. 4의 액적의 경우와는 달리 10 ps에서 30 ps 까지 매우 급격한 포텐셜에너지의 변화를 보이는데 포텐셜에너지의 최저치가 4.1절에서의 액체의

경우에 해당하는 관계로 기액계면에서의 분자는 높은 빈도의 충돌을 거쳐 액체영역으로 이행하며, 액체영역에서도 충돌에 의해 재차 기-액계면으로 튕겨나오고 이와 같은 충돌현상을 여러번 거쳐 액체영역으로 흡수됨을 알 수 있으며, 기액계면에서 액체영역으로 이행하는 다른 분자들도 유사한 거동을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 증기분자를 액체로 흡수시키는 흡착(Absorption)현상을 고려하는 경우 액체의 자유표면보다는 액체를 분무(Spray)시켜 미소크기의 액적을 이용하는 경우 그 효율이 일반적으로 높을 것으로 추정되는 결과이다. 하지만 4.1절에서 이미 기술하였듯이 분자동역학법에서 Soft Sphere Model을 사용한 기존의 연구들에서 분자간 충돌에 대한 포텐셜에너지의 변화에 대한 명확한 결과를 발표한 참고문헌이 적어도 본 연구의 저자들이 조사한 범위내에는 없기 때문에 충돌현상에 관한 정량적인 기술은 유보할 수밖에 없다.

4.3 표면압입시의 포텐셜에너지

최근의 NEMS 혹은 MEMS 응용분야에서는 기계적인 물성을 평가하기 위한 방법으로 나노인덴테이션 시험(Nanoindentation Test)이 주목을 받고 있으며,^(9-11,25) 이는 압입자(Indenter)를 시편의 표면에 압입하면서 압입압력 p 와 압입깊이 h 의 측정으로부터 각종의 역학적인 특성을 간접적으로 예측하는 방법이다.⁽²⁶⁾ 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^(27,28)이 자주 이용되고 있으나 이미 2절의 기존연구에서 언급한 바와 같이 계의 평균온도가 높아 활발한 열운동상태에 있는 고체의 경우에는 특정분자의 변형을 구분하는 방법에 한계가 존재하거나 매우 까다로운 것 또한 사실이다.

Fig. 6은 RDF, 즉 $g(r)$ 을 이용하여 고체입자의 변형정도를 파악하기 위해 Fig. 3의 (a)에 보인 fcc<111> 구조의 아르곤 고체계에서 정중층에 위치한 1개의 입자를 중심으로 10 σ 까지의 거리에

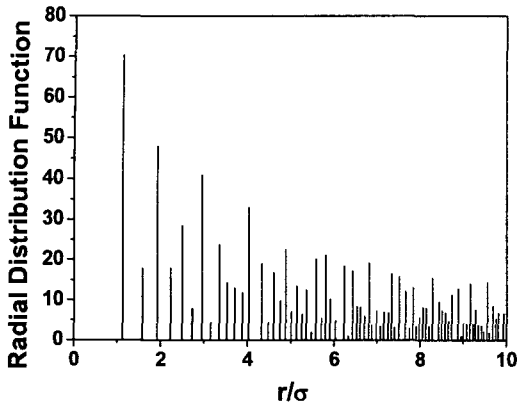
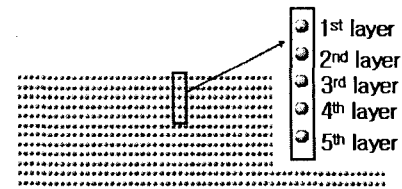


Fig. 6 Radial distribution function of the solid system shown in (a) of Fig. 3

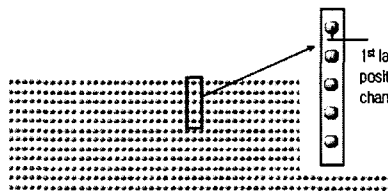
따른 $g(r)$ 를 계산한 것으로서 평가된 값은 액체상이나 기체상과는 달리 이산적인 형태를 보인다. 이는 고체물질이 가지는 고유한 특징으로서 입자배열이 체심입방, 면심입방 등의 고유한 격자구조에 따라 일정한 간격으로 배치되고, 이들 사이의 간격에는 아무것도 존재하지 않기 때문이며, 이 $g(r)$ 을 이용하여 분자의 변형정도를 파악하는 것은 다음과 같은 이유로 인하여 극히 어렵다는 사실을 쉽게 추측할 수 있다.

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 적다. 따라서 이 정도의 분자간 거리의 변화로부터 변형전의 $g(r)$ 과 변형후의 $g(r)$ 의 특징을 파악한다는 것은 무리가 따를 수 밖에 없다.

본 연구에서는 개개 분자의 포텐셜에너지를 이용하여 분자의 변형정도를 파악하기 위해 Fig. 7의 (a)에 보인 것과 같은 박막형태의 고체계를 준비하고 비현실적이기는 하지만 Fig. 7의 (b)와



(a) Before deformation



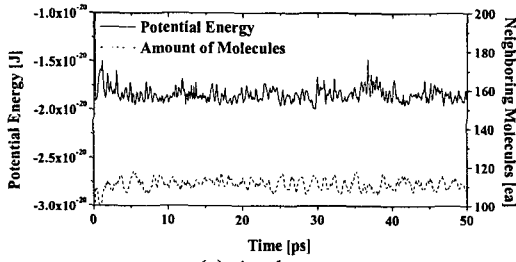
(b) After deformation of only a surface molecule

Fig. 7 Deformation of only a surface molecule for the calculation of a potential energy.

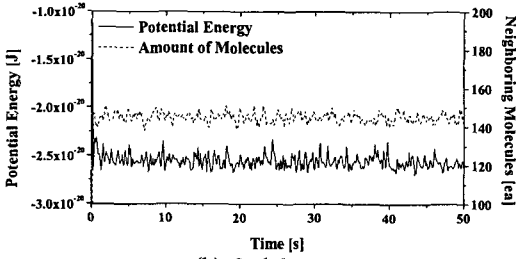
같이 표면층에 존재하는 임의의 1개분자만을 깊이방향으로 압입시켜 포텐셜에너지를 측정하였다. 물론 분자간의 거리가 매우 커서 2체 포텐셜만으로 타당한 전산모의실험의 결과를 얻을 수 있는 증기상태와는 달리 고체의 경우에는 2체포텐셜 뿐만 아니라 3체 혹은 4체 포텐셜에 의한 영향을 고려해야만 한다. 하지만 현재까지 이에 대한 명확한 기준을 제시한 연구결과가 없는 관계로 본 연구에서는 계산의 단순화를 위해 편의상 2체 포텐셜의 영향만을 고려하였다.

Fig. 8과 Fig. 9는 표면층(제1층)부터 5번째 층까지의 분자들의 포텐셜에너지와 인접분자들의 갯수를 측정한 것으로서 Fig. 8은 변형전, 그리고 Fig. 9는 변형후의 포텐셜에너지를 보이는 것이다.

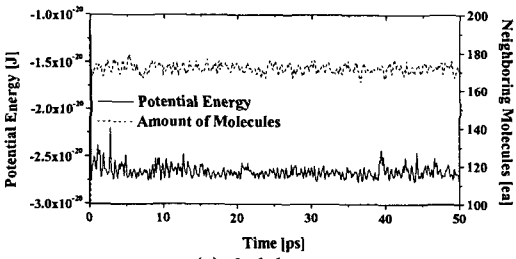
Fig. 8에서 알 수 있듯이 포텐셜에너지 및 인접분자의 갯수는 고체계의 평균온도에 대응하는 열운동에 의한 요동은 존재하지만 평균적인 관점에서 본다면 포텐셜에너지의 경우 표면층만 다를 뿐 2번째 층부터는 깊이에 상관없이 거의 일정한 값을 가짐을 관찰할 수 있다. 이에 반해 인접분자의 수는 4번째의 층부터 일정해지는데 이는 3절에서 기술하였듯이 포텐셜에너지의 절단거리와 인접분자의 갯수를 파악하기 위한 거리로서 공히



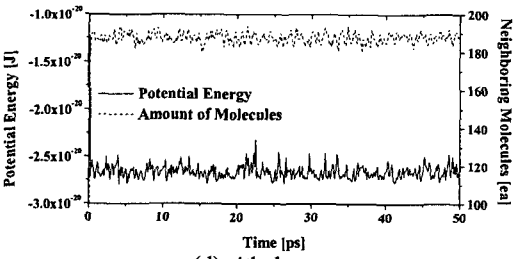
(a) 1st layer



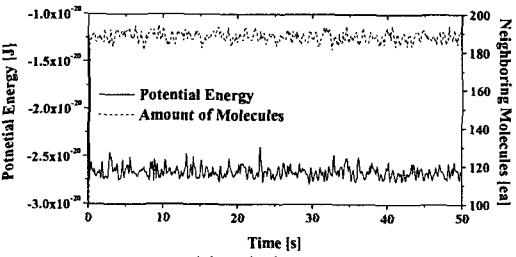
(b) 2nd layer



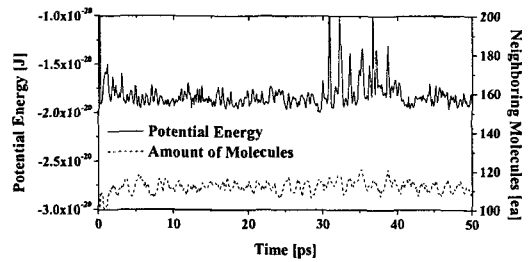
(c) 3rd layer



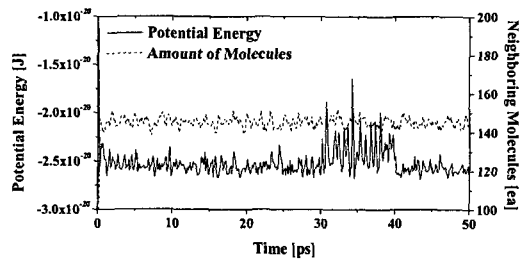
(d) 4th layer



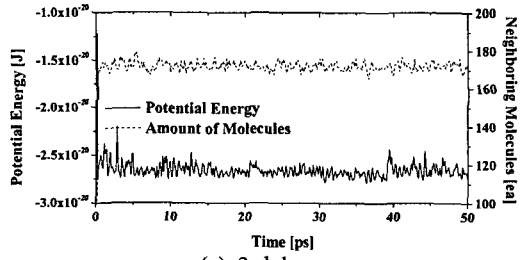
(e) 5th layer



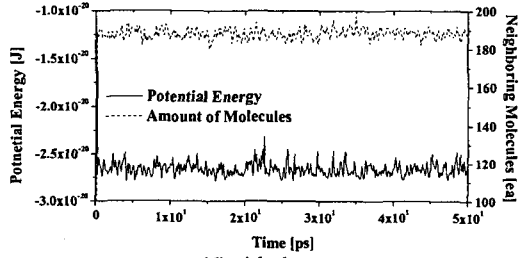
(a) 1st layer



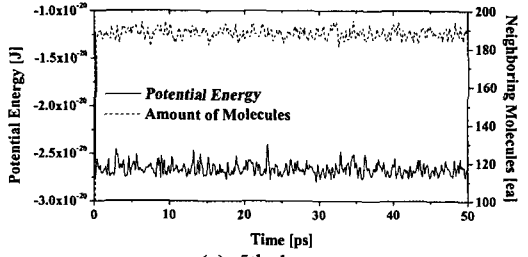
(b) 2nd layer



(c) 3rd layer



(d) 4th layer



(e) 5th layer

Fig. 8 Measured intermolecular potential energy before deformation (Refer to (a) of Fig. 7)

Fig. 9 Measured intermolecular potential energy after deformation (Refer to (b) of Fig. 7).

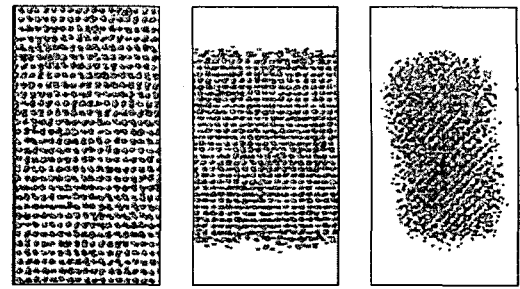
3.5 σ 를 선택하였으나 L-J 포텐셜의 경우 분자간 거리가 약 2.0 σ 를 초과하면 거의 0에 가까운 값을 가진다는 사실에 기인한다.

Fig. 9는 평형상태에 있는 표면층의 분자만을 30 ps부터 40 ps의 시간에 걸쳐 깊이방향으로 압입시킨 후에 다시 원래의 위치로 복귀시킨 경우에 측정된 표면층부터 5번째 층까지 분자들의 포텐셜에너지를 측정한 결과로서 표면층의 분자와 바로 아래층의 분자는 포텐셜에너지가 급격히 변화하며, 3번째 층부터의 분자들은 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 물론 이와 같은 관찰은 실제의 압입시험과는 달리 표면층의 1개분자만을 변위시킨 결과에 비롯된 것으로서 압입자를 이용한 압입시험을 모사(Simulation)한다면 의심의 여지없이 평면방향 및 이에 수직인 깊이방향으로 보다 넓은 범위에 걸친 많은 분자들의 포텐셜에너지 도약(Potential Energy Jump)이 관찰될 것으로 기대된다. 이에 반해 인접분자들의 갯수는 포텐셜에너지의 경우와는 달리 변형전의 상태인 Fig. 8과 비교하여 관찰할 수 있을 정도의 유의미한 변화는 존재하지 않음을 알 수 있으며, 따라서 분자의 움직임이 거의 없는 절대영도(0 K)에 가까운 극저온영역을 제외하고는 주변의 분자갯수를 개수(Counting)하여 변형상태를 파악하는 것보다는 포텐셜에너지를 이용하는 본 연구에서의 시도가 보다 타당한 접근방법이라고 간주할 수 있다.

하지만 분자의 변형정도나 응력상태의 해석을 위해서는 압입압력과 분자의 변위와의 상관관계(Correlation), 혹은 포텐셜에너지의 상승에 대한 분자간 거리의 변화 및 전위(Dislocation)와의 상관관계 등을 구하기 위한 체계적이고 광범위한 후속연구가 필요함은 자명한 사실이다.

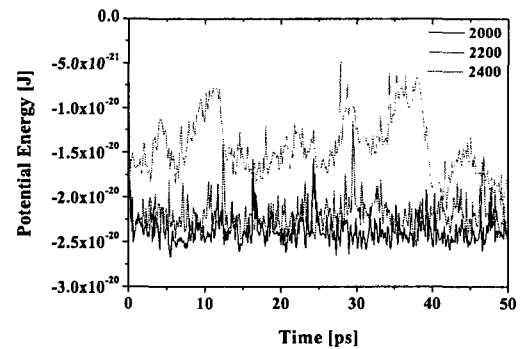
4.4 표면응용시의 포텐셜에너지

현재의 레이저산업에서의 기술진보는 femto초 혹은 pico초 LASER의 이용을 보편화시켰으며, 이체는 기존의 재래식 가공기술로는 불가능에 가까웠던 고도의 가공정밀도를 요구하는 NEMS 기기의 제작에 필수적인 요소로까지 인식되고 있다. 하지만 최근의 연구결과들(29,30) 의하면 가공재료의 사이즈가 수십 나노미터인 클러스터 영역에

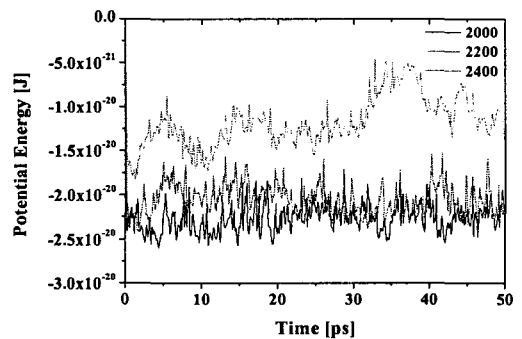


(a) Bulk State (b) Solid film (c) Solid cluster

Fig. 10 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. 11 Solid film system Measured intermolecular potential energy after deformation.

속하는 경우에는 벌크상태(Bulk State)에서의 용융점(Melting Point)과는 상당히 다른 온도에서 용융이 시작된다는 사실이 밝혀졌으며, 2절에서 소개한 바와 같이 국내에서도 보로노이(Voronoi) 다면

체를 이용한 해석법을 적용하여 용융상태를 평가하기 위한 연구가⁽⁶⁾ 진행되고 있다.

본 연구에서는 기존연구⁽⁶⁾와는 달리 Fig. 10의 (b)와 (c)에 보인 것과 같이 고체상의 박막계와 클러스터계를 준비하고 4.1절에서 수행한 고체계와 동일한 온도의 평형상태로 이행시켰다. Fig. 10의 (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. 11은 Fig. 10의 (b) 및 (c)의 계에서 표면부근에서 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 선택하여 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 있다 할지라도 포텐셜에너지가 높으며, 따라서 보다 낮은 온도에서 용융상태가 시작될 수 있음을 시사하는 것으로서 최근의 연구결과들에^(29,30) 의해 밝혀진 나노계 입자덩어리의 용융온도 상승에 대한 보고와 일치되는 결과라고도 할 수 있다.

5. 결론

거시계에서는 격자구조의 유지여부, 전단응력(Shear Stress)에 대한 저항성 혹은 분자운동의 구속성으로부터 물질의 상태를 구분하는데 반해 관찰대상이 미시계인 NEMS/MEMS 분야에서는 당연히 이와 같은 구분은 분자 혹은 원자적 관점(Atomistic View)에서 수행되어야 할 것으로 판단된다. 하지만 계가 $10^3 \sim 10^4$ 개 정도의 분자들로 이루어진 경우에도 전통적인 거시계의 관점에서 사용하는 기준을 적용할 수 있을 것인가에 대해서는 최근의 10년에 걸쳐 발표되고 있는 나노스케일계의 연구결과들을 참조한다면 상당한 의문의 여지가 있음을 부인할 수 없다.

본 연구에서는 나노계의 상태를 구분하기 위한 수단으로서 분자의 포텐셜에너지를 이용하여 상태구분을 위한 시도를 수행하였으며, 이와 같은 접근방법은 적어도 저자들의 선행연구에 대한 조사범위 내에서는 국내외에서 수행된 적이 없다.

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.

기존의 나노인덴테이션시험을 모사하는 연구에서는 특정분자의 변형은 인접분자수를 개수하여 확인하는 관계로 열적요동을 억제하기 위해 불가피하게 계산계를 0 K에 가까운 극저온으로 만들어야 했으나 본 연구에서 채택한 분자의 포텐셜에너지를 감시하는 방법은 계를 구성하고 있는 입자들의 열적진동과는 무관하게 변형된 분자들의 확인이 가능하므로 전산모의실험시 계의 온도

제어에 관한 제약조건으로부터 자유로운 장점이 있다. 뿐만 아니라 고체박막 및 클러스터계에 대한 계산에서는 표면분자는 주변 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.

하지만 본 연구에서의 나노스케일계의 상태를 구분하기 위해 채택한 포텐셜에너지의 감시법은 상술한 바와 같이 다양한 상황에 적용될 수 있고 계의 온도설정으로부터 자유로운 등 기존의 방법과 비교하여 몇가지의 장점을 분명히 가지고 있지만 이의 적용을 일반화시키기 위해서는 계산계의 특정상태, 예를 들어 평형상태에서의 표면층이나 각 층의 원자들의 대표적인 고유한 포텐셜에너지값을 미리 파악해두어야 하는 점이나 개개 분자들의 포텐셜에너지를 감시해야 하는 관계로 심한 계산부하를 가지는 면도 동시에 가지고 있음을 주지해야만 하며, 이는 후속연구를 통해 개선되어야할 점이다.

후 기

본 연구는 국립 경상대학교 2단계 BK21 친환경냉열에너지기계연구사업팀 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. N. and Teller, E., 1953, "Equation of State Calculation by Fast Computing Machine," *J. of Chem. Phys.*, Vol. 21, pp. 299~322.
- (2) Alder, B. J. and Wainwright, T. E., 1957, "Phase Transition for a Hard Sphere System," *J. of Chem. Phys.*, Vol. 27, pp. 1208~1209.
- (3) Nam, G. W. and Yoon, W. S., 2003, "Molecular Dynamics Simulation of Droplet Vaporization," *KSME Fall Annual Meeting*, Muju, pp. 121~126.
- (4) Lee, J. I., Park, S. H. and Kwon, O. M., 2002, "Characterization of Thin Liquid Films Using Molecular Dynamics Simulation," *KSME Int. J.* Vol. 16, No. 11, pp. 1477~1484.
- (5) Koo, J. O., Choi, Y. K., Lee, J. S. and Park, S. H., 2004, "Estimation of Thermal Conductivity at Liquid and Vapor Interface by Molecular Dynamics Simulation," *KSME Spring Annual Meeting*, Pyeongchang, pp. 1558~11563.
- (6) Lee, B. S., Park, S. H. and Lee, J. S., 2005, "Molecular Dynamics Study on Bulk Melting Process in Ultra short Pulsed Laser Processing Using Voronoi Polyhedron Analysis," *KSME Fall Annual Meeting*, Pyeongchang, pp. 164~169.
- (7) Choi, K. S. and Cho, M. H., 2005, "Prediction of Solid Material Properties Using Fully Flexible Cell Molecular Dynamics Simulation," *KSME Fall Annual Meeting*, Pyeongchang, pp. 1184~1189.
- (8) Yang, Y. J., Kadosaka, O., Shibahara, M., Ka, M. and Kim, S. P., 2004, "Molecular Dynamics Study on Evaporation Process of Adherent Molecules on Surface by High Temperature Gas," *KSME Int. J.* Vol. 18, No. 12, pp. 2104~2113.
- (9) Kwon, S. J., Park, J. Y., Lee, Y. M., Kim, S. Y. and Im, S. Y., 2005, "A Study of Atomic-level Stress Calculation in Molecular Dynamics Simulation," *KSME Fall Annual Meeting*, Pyeongchang, pp. 1171~1173.
- (10) Lee, Y. M., Kim, S. Y., Park, J. Y., Kwon, S. J. and Im, S. Y., 2005, "Thermostat Study in Nanoindentation Simulation," *KSME Fall Annual Meeting*, Pyeongchang, pp. 1123~1126.
- (11) Lee, Y., Park, J. Y., Kim, S. Y., Jun, S. and Im, S. Y., 2005, "Atomistic Simulations of Incipient Plasticity under Al(111) Nanoindentation," *Mech. of Materials*, Vol. 37, No. 10, pp. 1035-1048.
- (12) Choi, S.-H., 2004, "A Study on the Velocity Distribution of Gas Molecules by the Molecular Dynamics Method," *J. of KOSME*, Vol. 28, No. 3, pp. 441~450.
- (13) Choi, H.-K., Kim, H.-M., Choe, S.-Y., Kim,

- K.-K. and Choi, S.-H., 2005, "Effect by the Application of the Verlet Neighboring List in a Molecular Dynamics Simulation," *J. of KOSME*, Vol. 29, No. 1, pp. 60~67.
- (14) Kim, H.-M., Park, K.-H., Choi, H.-K. and Choi, S.-H., 2005, "A Study on the Characteristic of Molecular Motions on a Liquid-Vapor Interface by a Molecular Dynamics Method," *J. of KOSME*, Vol. 29, No. 1, pp. 34~41.
- (15) Choi, H.-K., Song, C.-S., Kim, H.-M., Lee, J.-H. and Choi, S.-H., 2005, "A Study on the Phenomena at a Liquid-Vapor Interface by the Molecular Dynamics," *Trans. of KSME(B)*, Vol. 29, No. 1, pp. 159~168.
- (16) Choi, S.-H., Maruyama, S., Lee, J.-H. and Kim, K.-K., 2003, "Evaluation of the Phonon Mean Free Path in Thin Films by Using Classical Molecular Dynamics," *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol. 43, No. 5, pp. 747~753.
- (17) Choi, S.-H., Maruyama, S., Lee, J.-H. and Kim, K.-K., 2004, "Feasibility Study of a New Model for the Thermal Boundary Resistance at Thin Film Interface," *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol. 44, No. 2, pp. 317~325.
- (18) Choi, S.-H. and Maruyama, S., 2004, "Variations in the Thermal Conductivity of Insulating Thin Films with Temperature and Pressure," *J. of Kor. Phys. Soc.*, Vol. 45, No. 4, pp. 897~906.
- (19) Choi, S.-H. and Maruyama, S., 2005, "Thermal Boundary Resistance at an Epitaxially Perfect Interface of Thin Films," *Int. J. of Thermal Sciences*, Vol. 44, pp. 547~558.
- (20) Choi, H.-K. and Choi, S.-H., 2006, "Conceptual Study on the Thermal Equilibrium State of Nanoscale Systems," *Computational Materials Sciences*, Submitted and in Review.
- (21) Loup Verlet, 1967, "Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard Jones Molecules," *Phys. Rev.* Vol. 159, No. 1, pp. 98~103.
- (22) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York.
- (23) Haile, J. M., 1997, *Molecular Dynamics Simulation--Elementary Methods*, Wiley & Sons, New York.
- (24) Nishikawa Masaru, 1983, *Kinetic Theory of Gas Molecules*, Kyouritsu Shuppan, Tokyo.
- (25) Kim, S. Y., Jeon, S. K. and Im, S. Y., 2004, "Molecular Dynamics Study in Solid Mechanics," *J. of KSME*, Vol. 44, No. 3, pp. 46~54.
- (26) Han, J. H., 2002, "Principle and Application of Nanoindentation Test," *J. of KSME*, Vol. 42, No. 11, pp. 48~54.
- (27) Subra Suresh, 2006, "Colloid Model for Atoms," *Nature Materials*, Vol. 5, pp. 253~254.
- (28) 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.
- (29) 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.
- (30) 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.