

알루미늄 규산염(Al_2SiO_5) 광물의 결정구조와 안정성에 대한 계산광물학 연구

A Computational Mineralogy Study of the Crystal Structure and Stability of Aluminum Silicate (Al_2SiO_5) Minerals

김주혁(Juhyeok Kim) · 손상보(Sangbo Son) · 권기덕(Kideok D. Kwon)*

강원대학교 자연과학대학 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea)

요약 : 알루미늄 규산염(Al_2SiO_5) 광물은 온도와 압력 환경에 따라 남정석, 홍주석, 규선석으로 상전이
가 일어나는 동질이상(polymorph)으로 변성암의 변성정도를 유추하는 데 사용되는 중요한 광물이다.
이번 연구에서는 고전분자동력학 시뮬레이션(classical molecular dynamic simulations)과 양자역학 계
산방법인 밀도범함수이론(density functional theory)을 이용하여 압력에 따른 알루미늄 규산염 광물의
결정구조와 엔탈피를 계산하고, 상대적인 안정성을 평가하였다. 격자상수 계산결과, 분자동력학과 밀
도범함수이론 계산 모두 압력에 따라 부피가 줄어드는 기존의 실험결과와 동일한 경향을 보였다. 특
히, 밀도범함수이론으로 얻어진 격자상수는 실험과 약 1% 이내의 오차로 매우 정확한 결과를 보였다.
그러나 엔탈피 계산 결과, 분자동력학에서는 압력에 따른 엔탈피의 변화가 거의 없어 광물 간 안정성
이 역전되는 상전이 압력을 구할 수 없었다. 밀도범함수이론 계산 결과는 실험과 동일한 경향을 보여
주었지만, 전자의 교환-상관 관계를 나타내는 범함수에 따라 상전이 압력이 크게 다른 결과를 보여주
었다. 밀도범함수이론 계산 결과는 결정구조와 엔탈피에 대해서 모두 높은 수준의 정확도를 보여주지
만, 동질이상의 상도표 작성에는 정량적으로 큰 오차를 보여주었다.

주요어 : Al_2SiO_5 , 고전분자동력학 시뮬레이션, 밀도범함수이론, 동질이상

ABSTRACT : Aluminum silicates (Al_2SiO_5) undergo phase transitions among kyanite, andalusite, and
sillimanite depending on temperature and pressure conditions. The minerals are often used as an
important indicator of the degree of metamorphism for certain metamorphic rocks. In this study, we
have applied classical molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory (DFT) to the
aluminum silicates. We examined the crystal structures as a function of applied pressure and the
corresponding stabilities based on calculated enthalpies at each pressure. In terms of the lattice
parameters, both methods showed that the volume decreases as the pressure increases as observed in
the experiment. In particular, DFT results differed from experimental results by much less than 1%. As
to the relative stability, however, both methods showed different levels of accuracy. In the MD
simulations, a transition pressure at which the relative stability between two minerals reverse could not
be determined because the enthalpies were insensitive to the applied pressure. On the other hand, in
DFT calculations, the relative stability relation among the three minerals was consistent with experiment,

*Corresponding author: +82-33-250-8553, E-mail: kkwon@kangwon.ac.kr

although the transition pressure was strongly dependent on the choice of the electronic exchange-correlation functional.

Key words : Al_2SiO_5 , computational mineralogy, classical molecular dynamics, density functional theory, polymorphs

서 론

남정석(kyanite), 홍주석(andalusite), 규선석(sillimanite)은 동일한 화학조성(Al_2SiO_5)을 갖지만 결정구조가 서로 다른 동질이상(polymorphism)을 보여주는 알루미늄 규산염(aluminium silicates) 광물이다. Al_2SiO_5 광물은 Al 성분이 많은 이질기원 변성암에서 흔히 발견되며, 광물 내부에 물을 포함하고 있지 않기 때문에 변성암의 변성 온도와 압력을 유추하는 데 유용한 지시광물(index minerals)로 사용된다(Klein *et al.*, 1993; Donna, 2002). 홍주석은 주로 접촉변성 광물조합에서 발견되지만, 규선석은 광역변성 광물조합에서 발견된다. 그리고 홍주석이나 규선석 보다 밀도가 높은 남정석은 상대적으로 압력이 가장 높은 변성 환경을 지시한다.

결정학적으로 Al_2SiO_5 광물은 원자 결합 구조가 서로 완전히 다른 재결합형(reconstructive) 동질이상 광물이다(Fig. 1). 기본적으로 AlO_6 팔면체와 SiO_4 사면체로 구성되어있으나, 광물에 따라 Al의 배위수(coordination number)에 큰 차이가 있다. 남정석은 모든 Al이 O와 6배위를 이루고, 삼사정

계(triclinic)이다. 그러나 사방정계(orthorhombic)인 홍주석과 규선석은 배위수가 6인 Al 이외에도, 각각 배위수 5와 배위수 4를 가지는 Al을 포함한다. 온도와 압력 조건에 따라 이러한 결합구조에서 차이를 보이는 Al_2SiO_5 광물은 상전이 연구에 매우 중요한 광물이다(Burt *et al.*, 2006; Ralph *et al.*, 1984; Yang *et al.*, 1997a; Yang *et al.*, 1997b).

Al_2SiO_5 광물은 결정구조에서 확인한 차이를 보이지만, 에너지 차이는 매우 작아서, 실험적으로 정확한 상도표(phase diagram)를 완성하는데 어려움이 있었다. Holdaway and Mukhopadhyay (1993)는 Al_2SiO_5 광물의 삼중점이 $504 \pm 20^\circ\text{C}$, 0.38 ± 0.03 GPa라고 발표한 바 있다. 이외에 여러 연구에서 Al_2SiO_5 광물의 삼중점과 상도표를 구했으나, 온도/압력 기술기에서만 작은 오차를 보였을 뿐, 경향성은 동일한 상도표가 작성되었다(Berman, 1988; Hemingway *et al.*, 1991; Holdaway, 1971; Olbricht *et al.*, 1994; Robie and Hemingway, 1984).

이번 연구에서는 계산광물학(computational mineralogy)을 이용하여 Al_2SiO_5 광물의 결정구조를 비

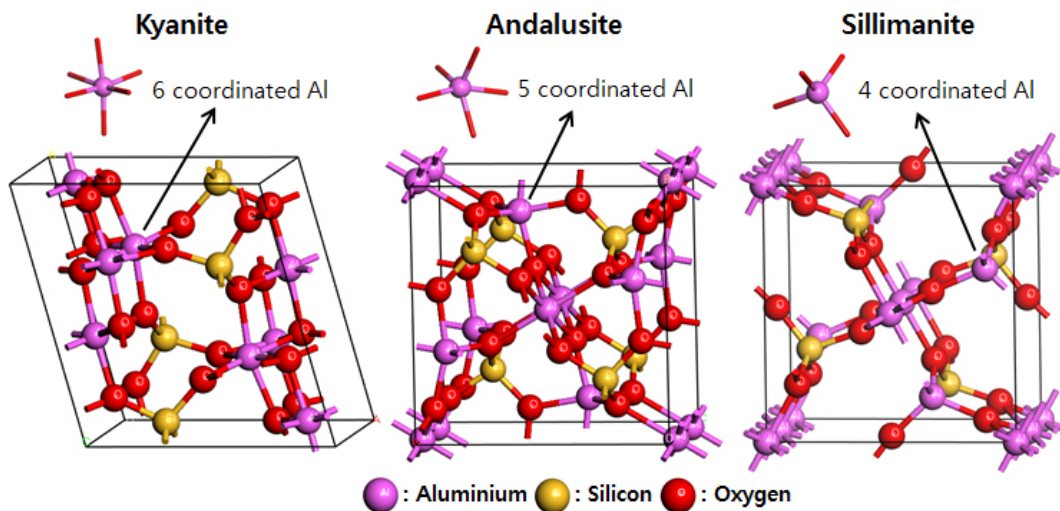


Fig. 1. Crystal structures of Al_2SiO_5 polymorphs. Andalusite and sillimanite contain five- and four-coordinated Al, respectively, besides six-coordinated Al.

교하고 상대적 안정성을 평가하였다. 계산광물학은 컴퓨터를 이용한 이론적인 계산을 통해 광물의 구조와 물성을 연구하기 때문에, 실험으로 재현하기 어려운 지구내부의 고압 조건에서 생성되는 광물의 물리화학적 성질을 연구하는데 유용하다(Payne *et al.*, 1992; Price and Volcadlo, 1996). 그리고 계산광물학은 실험 과정과 비교하여 시간과 비용을 크게 절약할 수 있다. 최근 컴퓨터의 저장용량과 계산 처리능력이 크게 발전함에 따라 계산광물학의 한계와 응용력도 크게 증가하였다(Allen and Tildesley, 2017; Trabado *et al.*, 2002).

계산광물학은 크게 분자역학(molecular mechanics)과 양자역학(quantum mechanics) 이론을 사용하는 방법으로 나뉘며, 이들은 서로 상호보완적인 관계로 사용되고 있다. 분자역학 방법은 시스템의 에너지를 원자들의 주어진 전하(atomic charge)와 거리에 따른 상호작용 함수를 이용하여 묘사하며, 양자역학과 달리 전자를 고려하지 않기 때문에 상대적으로 큰 시스템에 적용할 수 있고 계산속도 또한 빠르다. 하지만 분자역학 방법은 원자들의 상호작용을 묘사하는 가변변수가 필요하기 때문에 가변변수를 포함한 함수의 형태인 힘 장(force field)의 선택이 매우 중요하다(Cygan, 2001). 가변변수를 사용하지 않는 *ab initio* 방법인 양자역학 계산은 분자역학과 달리 전자를 다루기 때문에 상대적으로 많은 계산자원이 요구된다. 특히, 현재까지 광물과 같이 다중 전자(multi-electrons) 시스템에 대한 슈뢰딩거 파동방정식의 정확한 해를 푸는 것은 불가능하지만, 시스템의 단일전자에 대한 전자밀도를 변수로 하는 밀도범함수이론(density functional theory, DFT) 방법론이 고안됨으로써 고체에 대한 양자역학 계산이 가능하게 되었다(Kwon and Sposito, 2017; Mattsson *et al.*, 2004; Sholl and Steckel, 2011).

이번 연구에서는 분자역학 계산방법인 고전분자동력학 시뮬레이션(classical molecular dynamic simulations, MD)과 양자역학 계산방법인 밀도범함수이론을 통해 Al_2SiO_5 광물의 결정구조를 계산하고 서로 비교하였다. 이후에는 압력에 따른 상대적인 안정성을 평가하고, 실험적으로 얻어진 상도표를 재현할 수 있는지 평가하였다. 고전분자동력학 시뮬레이션 방법에서는 규산염광물 시뮬레이션에 널리 사용되는 ClayFF (Cygan *et al.*, 2004) 힘 장을 사용하였다.

연구방법

고전분자동력학 시뮬레이션

고전분자동력학 시뮬레이션(이하 본문에서는 분자동력학으로 표기)은 시스템을 구성하는 원자들에 대한 포텐셜 에너지 혹은 힘이 주어졌을 때, 뉴턴 운동방정식을 적용하여 이를 수치적분법으로 해석함으로써 시간에 따른 원자들의 위치를 계산한다(Allen and Tildesley, 2017). 적분법에 사용하는 시간 간격은 주로 원자의 진동 주기에 해당하는 1 fs (1 fs = 10^{-15} sec)가 사용된다. 이번 연구에서는 원자들 간의 상호작용을 나타내기 위한 힘 장으로 ClayFF (Cygan *et al.*, 2004)를 사용하였다.

$$E_{total} = E_{Coul} + E_{VDW} + E_{bond\ stretch} + E_{angle\ bend} \quad (1)$$

ClayFF를 적용한 시스템이 갖는 전체 에너지(E_{total})는 식 (1)로 표현된다. 오른쪽 항의 E_{Coul} 과 E_{VDW} 는 비결합된 원자사이의 상호작용을 나타내는 항으로서, E_{Coul} 은 정전기적인 상호작용(coulomb interaction), E_{VDW} 는 반데르발스(van der Waals)에 대한 에너지를 나타낸다. $E_{bond\ stretch}$ 와 $E_{angle\ bend}$ 는 결합된 원자사이의 상호작용을 나타내는데, $E_{bond\ stretch}$ 는 서로 잡아당기거나 밀어내려는 에너지, $E_{angle\ bend}$ 는 원자가 이루는 각에 대한 에너지를 나타내며, ClayFF는 수산기 또는 물 분자에만 이 항들을 사용한다. 위 네 개의 항들을 풀어서 쓰면 다음과 같이 표현된다(식 (2)-(5)).

$$E_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j} D_{0,ij} \left[\left(\frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$$E_{bond\ stretch} = k_1 (r_{ij} - r_0)^2 \quad (4)$$

$$E_{angle\ bend} = k_2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (5)$$

고전분자동력학 시뮬레이션은 Materials Studio의 Forcite 모듈(Accelrys, 2016)을 사용하였다. 시뮬레이션 절차는, 온도와 부피가 일정한 NVT 양

Table 1. Calculated structure parameters of Al₂SiO₅ polymorphs

Minerals	Lattice Parameters	EXP	MD	LDA	PBE	PBEsol
kyanite	<i>a</i> (Å)	7.126	7.255	7.072	7.203	7.139
	<i>b</i> (Å)	7.852	7.968	7.805	7.932	7.871
	<i>c</i> (Å)	5.572	5.700	5.531	5.634	5.584
	<i>α</i> (°)	90.0	89.8	90.1	89.9	90.0
	<i>β</i> (°)	101.1	100.7	101.1	101.1	101.1
	<i>γ</i> (°)	106.0	106.0	106.0	106.0	106.0
	volume (Å ³)	293.6	311.6	287.5	303.1	295.5
	error in volume (%)		6.1	-2.1	3.2	0.7
andalusite	<i>a</i> (Å)	7.798	8.144	7.719	7.879	7.798
	<i>b</i> (Å)	7.903	8.095	7.844	7.981	7.916
	<i>c</i> (Å)	5.557	5.563	5.535	5.611	5.579
	<i>α</i> (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	<i>β</i> (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	<i>γ</i> (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	volume (Å ³)	342.5	365.9	335.1	352.8	344.3
	error in volume (%)		6.8	-2.2	3.0	0.5
sillimanite	<i>a</i> (Å)	7.488	7.622	7.448	7.571	7.513
	<i>b</i> (Å)	7.681	7.689	7.606	7.779	7.693
	<i>c</i> (Å)	5.777	5.890	5.745	5.815	5.785
	<i>α</i> (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	<i>β</i> (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	<i>γ</i> (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	volume (Å ³)	332.3	345.3	325.5	342.5	334.4
	error in volume (%)		3.9	-2.1	3.1	0.6

EXP = experimental results (Winter and Ghose, 1979).

MD = classical molecular dynamic simulations; LDA, PBE, PBEsol=DFT calculation with the LDA, PBE, and PBEsol functional, respectively.

상블(ensemble) 하에서 온도를 298 K로 유지한 다음, 시뮬레이션 시간 간격을 1 fs로 설정하고 40 ps (1 ps = 10⁻¹² sec) 동안 계산하였다. 그리고 최종적으로 압력과 온도가 일정한 NPT 앙상블 하에서 압력조건의 변화를 주면서 각각 80 ps 동안 시뮬레이션을 실시하고, 시간에 따른 원자들의 위치 및 속도 궤적(trajecory) 결과를 분석하였다. 시뮬레이션을 위해 사용된 광물 구조는 Winter and Ghose (1979)의 2 × 2 × 3 supercell을 사용하였다.

밀도범함수이론

광물과 같은 다중 전자 시스템에 대한 슈뢰딩거 방정식(Schrödinger equation)의 정확한 해를 푸는

것은 현재로서는 불가능하다. 밀도범함수이론은 이를 보완하기 위해 고안된 양자역학 계산방법으로, 식 (6)과 같은 단일전자와 시스템의 전자밀도에 대한 방정식인 콘-샴 방정식(Kohn-Sham equation)을 통해 시스템의 바닥상태에너지를 계산한다(Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (6)$$

식 (6)의 왼쪽 항에서 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 은 전자의 운동에너지를 나타내며, V 는 하나의 전자와 여러 원자핵 사이의 전하에 의한 쿨롱 상호작용(coulomb

interaction)에 의한 포텐셜을 의미한다. V_H 는 하나의 전자와 그 전자를 포함하는 모든 전자들에 의해 정의되는 전자구름(=밀도) 사이의 척력(repulsion)에 해당하는 Hartree 포텐셜을 의미한다. V_{XC} 는 전자들 사이의 교환-상관(exchange-correlation) 에너지에 해당한다. 현재 V_{XC} 항은 정확하게 풀 수 있는 해법이 존재하지 않아 근사법을 사용한다. 이번 연구에서는 V_{XC} 를 근사하기 위해 LDA (Kohn and Sham, 1965)와 GGA-PBE 그리고 GGA-PBEsol (Perdew *et al.*, 1996; Perdew *et al.*, 2008) 범함수를 각각 사용하였다.

양자역학 계산은 CASTEP 코드를 사용하여 (Clark *et al.*, 2005; Segall *et al.*, 2002) 압력에 따른 광물의 구조최적화를 실시하였다. 사용된 cutoff 에너지와 k -point grid는 광물 내의 특정 원자에 미치는 힘이 0.01 Å/eV 미만으로 수렴되도록 cutoff 에너지를 800 eV로 설정하였으며, 남정석은 $7 \times 7 \times 10$, 홍주석은 $6 \times 6 \times 8$, 규선석은 $7 \times 7 \times 9$ 의 k -point grid를 사용하였다.

결과 및 토의

격자상수 계산

Table 1은 분자동력학과 밀도범함수이론을 사용하여 얻은 Al_2SiO_5 의 격자상수를 정리한 결과이다. 분자동력학을 통해 얻은 격자상수는 298 K와 1기압(1.013×10^4 GPa) 조건 하에서 80 ps 동안의 NPT 시뮬레이션을 실시한 결과에 대한 평균값이다. 밀도범함수이론 값은 온도와 압력을 적용하지 않은 조건(0 K, 0 GPa)에서 구조 최적화를 통해 각 광물에 대한 결정구조를 얻었다. 실험값과 비교하였을 때, 분자동력학을 사용하여 얻은 격자상수 결과는 약 1.4-4.4%의 오차를 보였고, 부피는 최대 6.8%의 오차를 가졌다. 밀도범함수이론을 이용한 구조최적화 결과는 모두 기존 실험으로 얻은 격자상수와 약 1% 이내의 매우 작은 오차를 보였다. 특히, LDA 계산 결과는 기존 실험결과보다 음의 오차를 갖는 부추정(underestimation)의 경향, GGA를 사용한 계산결과는 기존 실험결과보다 과추정(overestimation)의 경향을 보여주었고, 이는 각각의 근사법을 사용했을 때 얻을 수 있는 전형적인 경향이다(Perdew *et al.*, 1996; Winkler *et al.*, 1995). Aryal *et al.* (2008)의 연구결과에서도 Al_2SiO_5

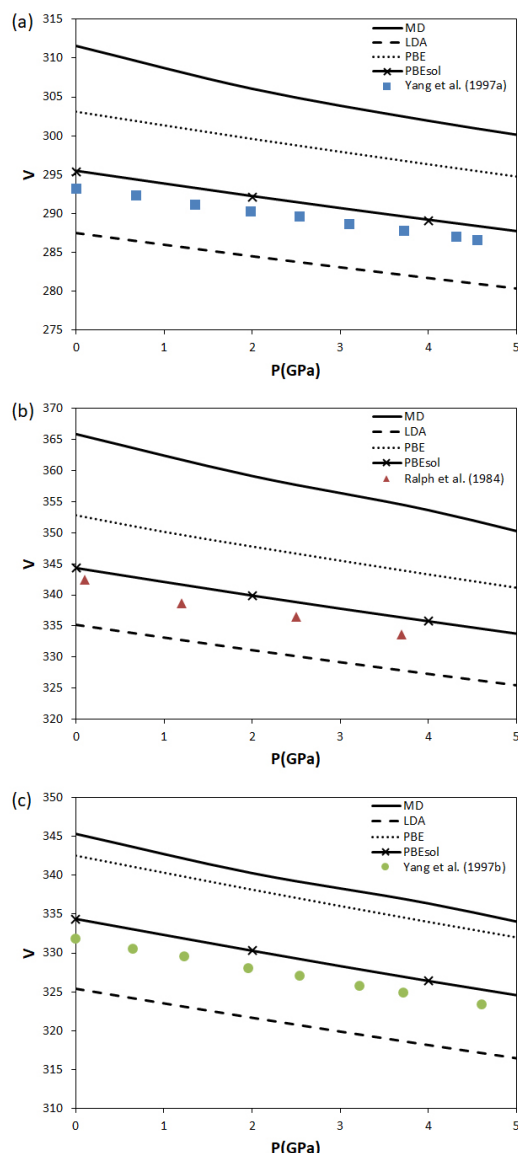


Fig. 2. Calculated volume of Al_2SiO_5 polymorphs vs. applied pressure: (a) kyanite, (b) andalusite, (c) sillimanite. MD = classical molecular dynamic simulations; LDA, PBE, PBEsol=DFT calculation with the LDA, PBE, and PBEsol functional, respectively. Solid symbols represent experimental results.

에 대한 LDA 계산결과는 실험값보다 부추정되었고, Pisani *et al.* (2012)의 연구에서도 GGA를 이용한 구조최적화 결과가 실험값보다 과추정으로

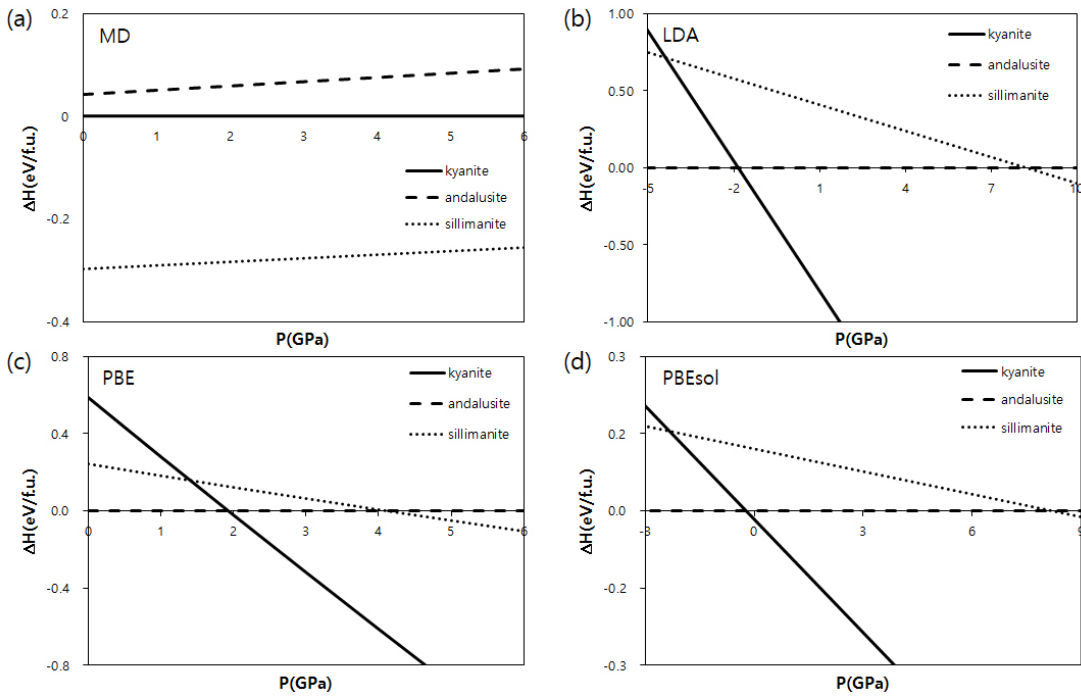


Fig. 3. Relative enthalpy-change of Al_2SiO_5 vs. applied pressure. (a) Classical molecular dynamic (MD) simulation results, DFT results calculated with (b) the LDA functional, (c) the PBE functional, and (d) the PBEsol functional.

계산된 바 있다. 그리고 GGA-PBEsol은 약 0.4% 이하로 가장 작은 오차를 보였다.

Fig. 2는 압력의 증가에 따른 Al_2SiO_5 의 부피변화에 대한 계산결과이다. MD와 DFT 계산 모두 압력이 증가함에 따라 부피가 감소하는 경향을 보였으며, 이는 기존의 실험결과와 일치한다(Ralph *et al.*, 1984; Yang *et al.*, 1997a; Yang *et al.*, 1997b). 그리고 DFT 계산은 MD보다 더 작은 오차를 보였으며, GGA-PBEsol이 실험값과 가장 일치하는 값을 보였다. GGA-PBEsol의 전체적인 오차는 약 0.5%로, 약 3%의 오차를 보이는 GGA-PBE보다 약 6배 정도 오차를 줄였다.

엔탈피 계산

DFT를 통해 온도가 기여하는 에너지 부분을 계산하기 위해서는 광물의 격자진동(phonon) 계산이 추가적으로 필요하다(Giannozzi *et al.*, 1991). 하지만 이는 비교적 많은 계산량이 요구되기 때문에, 이번 DFT 연구에서는 격자진동 계산 없이(즉, $T = 0$ K) 압력만 변화시켜 주어 광물의 에너지를 계산하

였다. 이번 연구에서는 계산 온도를 0 K로 고정했기 때문에, 광물의 안정성을 판단할 때 사용되는 깁스자유에너지(Gibbs free energy) 항에서 엔트로피의 변화는 무시될 수 있다($TS = 0$). 즉, 계산된 광물의 전체에너지를 엔탈피로 고려하였다. 분자동역학 계산에서는 298 K에서 압력 변화에 따른 엔탈피를 계산하였다.

Fig. 3은 Al_2SiO_5 광물의 상대적인 엔탈피를 나타내며, 낮은 에너지를 가질수록 더 안정한 상태를 의미한다. MD 및 DFT 결과는 각각 남정석 및 홍주석의 엔탈피를 기준으로 도시하였다. 광물에 주어진 압력이 0 GPa (zero)일 경우, LDA와 GGA-PBEsol은 모두 남정석-홍주석-규선석 순으로 안정한 결과를 보였으나, GGA-PBE는 홍주석-규선석-남정석 순으로 안정한 결과를 보였다(Fig. 3). 이를 1기압에서의 실험결과(Olbricht *et al.*, 1994)와 비교하였을 때, LDA와 GGA-PBEsol 결과는 기존 실험결과와 경향이 일치하였다. MD는 규선석-남정석-홍주석 순으로 안정한 결과를 보였으며, GGA-PBE와 같이 실험과 상이한 결과를 보였다.

Fig. 3에서 압력에 따른 엔탈피의 교차점을 상전

이것이 일어나는 압력으로 판단하면, GGA-PBE 결과에서 규선석이 남정석으로 상전이가 일어나는 압력은 약 1.4 GPa으로 계산된다(Fig. 3c). 그러나 MD의 결과(Fig. 3a)는 남정석과 홍주석에 비해 규선석의 에너지 차이가 너무 크며, 별다른 교차점도 존재하지 않아 상전이가 일어나는 압력조건을 판단할 수 없다. DFT 계산을 통해 얻은 그래프는 모두 3지점의 교차점이 존재한다. LDA 계산결과(Fig. 3b)는 약 -4.3, -1.8, 8.1 GPa에서 교차점이 존재하였지만, 상전이 압력의 범위가 너무 크며 음의 값을 가지는 압력이 존재한다. GGA-PBEsol(Fig. 3d)은 광물간의 에너지 차이가 가장 작아 합당한 결과를 얻을 것이라 기대되었지만 LDA와 마찬가지로 상전이 압력의 범위가 너무 크며 음의 값을 가지는 압력이 존재하였다. 따라서 LDA와 GGA-PBEsol 결과는 이후 Al_2SiO_5 광물의 상도표를 작성하는데 고려하지 않았다. 이와 반대로 GGA-PBE(Fig. 3c)의 교차점은 약 1.4, 2.0, 4.0 GPa로 상전이 압력의 범위가 상대적으로 좁았고, 모두 양의 값을 가지기 때문에 차후 상도표를 작성하는 데에는 GGA-PBE 결과만을 사용하였다.

상도표 작성

일반적으로 평형상태에서 두 광물이 공존하는 조건의 온도와 압력의 기울기($\frac{dP}{dT}$)를 알면 두 광물의 상도표를 작성하는 데 큰 도움이 된다. 기울기를 구하는 방법으로는 클라페이론 방정식(Clapeyron equation)을 사용할 수 있다(Brownlow, 1996). 남정석과 홍주석을 $dG = VdP - SdT$ 식에 이용하면, 상전이 지점에서 두 광물의 깃스 자유 에너지는 같으므로 다음과 같은 클라페이론 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{and}} - S_{\text{ky}}}{V_{\text{and}} - V_{\text{ky}}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (7)$$

즉, 엔트로피와 부피의 변화를 알면 그 기울기를 얻을 수 있으므로, Al_2SiO_5 광물의 상도표를 작성할 수 있다. 그러나 이번 연구에서는 엔트로피를 계산하지 않았기 때문에 위와 같은 방법을 사용할 수 없다. 또 다른 방법으로는 압력과 온도를 모두 변화해가면서 깃스 자유 에너지를 직접 계산하여 상도표를 작성하는 방법이 있다. 하지만, 앞서 언급했듯이 DFT에서 온도 조건을 변화하면서 계산

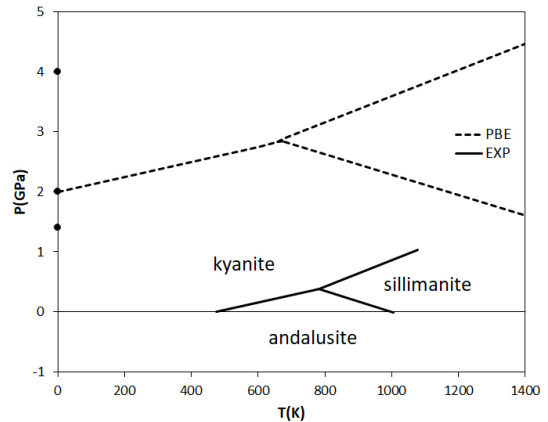


Fig. 4. Phase diagram of Al_2SiO_5 obtained based on the DFT (PBE) calculations. Solid lines are experimental data (Olbricht *et al.*, 1994), and solid circles are the transition pressures at $T = 0$ K obtained from DFT calculations.

하기 위해서는 상대적으로 많은 계산이 요구된다. 따라서 이번 연구에서는 Oganov and Brodholt (2000)처럼 실험적으로 얻어진 Al_2SiO_5 상도표의 기울기를 사용하였고, 0 K에 해당하는 계산결과를 절편값으로 사용하여 상도표를 작성하였다. 이러한 방법은 당연히 상당한 오차가 존재할 것으로 예상할 수 있으나, 이번 연구에서는 간단한 방법으로 상대적인 안정성에 대한 계산결과와 경향을 평가하고자 하였다.

Fig. 4는 기존 상도표의 기울기(Olbricht *et al.*, 1994)와 이번 GGA-PBE 계산으로 구한 0 K에서 일어나는 상전이 압력을 사용하여 얻은 Al_2SiO_5 상도표이다. 기존의 실험결과 보다 전체적으로 더 높은 압력 범위에 도시된다. 기존 상도표의 삼중점은 약 774 K, 0.37 GPa에 하나의 점으로 위치하지만, DFT 계산결과는 약 658 ± 21 K, 2.82 ± 0.04 GPa으로 계산되었다. 비록 이론적으로 얻은 삼중점의 압력이 실험값 보다 약 7배 정도 차이가 나지만, 간단한 이론 계산으로 실험과 동일한 전체적인 경향성을 얻을 수 있었다. DFT 양자역학 계산은 어떠한 가변변수 없이 실험과 동일한 경향을 보이는 압력에 따른 광물의 상대적인 안정성을 예측할 수 있지만, 정량적으로 상전이가 일어나는 압력과 온도에는 상당한 오차가 있음을 알 수 있다. 물론 이번 연구에서는 격자진동의 열적효과(thermal contribution)와 엔트로피를 고려하지 않았기 때문에 실험값과 차이를 가질 수 있다. 그러나 이번

LDA와 GGA의 계산 결과에서처럼 동질이상 광물 사이의 상대적 에너지가 전자 교환-상관 근사법에 따라 크게 차이가 나는 사실은(Demichelis *et al.*, 2010) 단일전자를 다루는 DFT가 Al_2SiO_5 동질이상 광물의 열역학 안정성(thermodynamic stability)을 정확하게 묘사하기 어렵다는 것을 의미한다. 이를 보완하기 위해, random-phase approximation (Zhang *et al.*, 2018)처럼 보다 높은 단계의 교환-상관 근사법이나 섭동이론(perturbation theory)과 같은 다중전자 양자계산 방법이 필요할 것으로 판단된다(Ren *et al.*, 2012).

결 론

이번 연구에서는 고전분자동력학 시뮬레이션과 밀도범함수이론을 사용하여 Al_2SiO_5 광물의 압력에 따른 결정구조의 변화와 상대적인 안정성을 평가하고, 이를 기존 실험결과와 비교하였다. ClayFF를 힘 장으로 사용한 분자동력학으로 계산된 격자상수는 실험과 약 1-4%의 오차를 보였으나, 압력에 따른 부피변화의 경향성은 기존 실험결과와 일치하였다. 그러나 엔탈피 계산결과에서 분자동력학 방법은 압력에 따라 거의 변화가 없었기 때문에, 광물사이의 안정성이 반전되는 상전이 압력을 구할 수 없었다. 즉, 분자동력학 방법으로 구한 결정구조는 실험경향과 일치하지만, 동질이상 에너지 계산은 상대적으로 신뢰도가 낮다는 것을 보여준다.

밀도범함수이론 양자역학 계산에서는 격자상수가 약 1% 이내의 작은 오차를 보였으며, 압력에 따른 부피변화에서도 기존 실험결과와 동일한 경향성을 보였다. 특히, PBEsol을 사용한 구조는 실험과 단지 0.5%의 오차만을 보여주었다. 그러나 압력 변화에 따른 엔탈피 계산을 통해 얻은 광물간의 상전이 압력은 PBE 결과가 가장 높은 신뢰도를 보여주었다. 이후, PBE 계산결과를 통해 Al_2SiO_5 광물의 상도표를 작성하여 실험결과와 경향성이 일치하는 결과를 얻었으나, 삼중점의 압력이 실험결과와 약 7배 정도 높게 계산되었다. 계산된 삼중점에 대해서 큰 정량적 오차에 대한 원인은, 다른 광물에 비하여 동질이상 광물의 에너지 차이가 매우 작으며, 이 에너지 차이가 일반 밀도범함수이론 계산이 가지는 오차 범위에 해당하기 때문이다. 따라서 정량적 오차를 더 줄이기 위해서는 더 높은 수준의 밀도범함수이론 계산을 사용해야만 한다. 그러나 어떠한 가변변수 없이 순수한 이론적

인 계산으로 얻은 이번 연구의 결과는, 차후 이와 비슷한 시스템의 광물을 계산할 때 사용될 수 있는 기초자료로 충분히 활용될 만한 가치가 있다고 판단된다. 이번 연구는 일반적으로 널리 사용되는 계산광물학 방법에 대한 정확성을 테스트하는 선행연구로써 진행되었으며, 정량적 오차를 줄이기 위해 최근에 다시 주목받고 있는 random-phase approximation (Zhang *et al.*, 2018)과 같은 양자역학 계산 방법을 차후에 적용할 계획이다.

사 사

이 연구는 2016년도 한국연구재단(NRF-2016R1D1A1B03931919)과 2017년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비(관리번호-520170514)를 지원받아 수행되었습니다. 원고에 대한 검토와 유익한 조언을 주신 김영호 교수님과 익명의 심사위원께 감사드립니다.

REFERENCES

- Accelrys, Inc. (2016) Forcite module. Materials Studio. San Diego.
- Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (2017) Computer simulation of liquids (2nd Ed.). Oxford university press, Oxford, 640p.
- Aryal, S., Rulis, P., and Ching, W. Y. (2008) Density functional calculations of the electronic structure and optical properties of aluminosilicate polymorphs (Al_2SiO_5). American Mineralogist, 93, 114-123.
- Berman, R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$. Journal of petrology, 29, 445-522.
- Brownlow, A. H. (1996) Geochemistry (2nd Ed.). Prentice Hall, New Jersey, 580p.
- Burt, J. B., Ross, N. L., Angel, R. J., and Koch, M. (2006) Equations of state and structures of andalusite to 9.8 GPa and sillimanite to 8.5 GPa. American Mineralogist, 91, 319-326.
- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., and Payne, M. C. (2005) First principles methods using CASTEP. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 220, 567-570.
- Cygan, R. T. (2001) Molecular modeling in mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 42, 1-36.
- Cygan, R. T., Liang, J. J., and Kalinichev, A. G.

- (2004) Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1255-1266.
- Demichelis, R., Civalleri, B., D'Arco, P., and Dovesi, R. (2010) Performance of 12 DFT functionals in the study of crystal systems: Al_2SiO_5 orthosilicates and Al hydroxides as a case study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110, 2260-2273.
- Donna, L. W. (2002) Coexisting andalusite, kyanite, and sillimanite: Sequential formation of three Al_2SiO_5 polymorphs during progressive metamorphism near the triple point, Sivrihisar, Turkey. *American Mineralogist*, 87, 405-416.
- Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., and Baroni, S. (1991) *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43, 7231.
- Hemingway, B. S., Robie, R. A., Evans Jr. H. T., and Kerrick, D. M. (1991) Heat capacities and entropies of sillimanite, fibrolite, andalusite, kyanite, and quartz and the Al_2SiO_5 phase diagram. *American Mineralogist*, 76, 1597-1613.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136, B864.
- Holdaway, M. J. (1971) Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *American journal of science*, 271, 97-131.
- Holdaway, M. J. and Mukhopadhyay, B. (1993) A reevaluation of the stability relations of andalusite; thermochemical data and phase diagram for the aluminum silicates. *American Mineralogist*, 78, 298-315.
- Klein, C., Hurlbut, C. S., and Dana, J. D. (1993) *Manual of Mineralogy*, 20th edition. John Wiley & Sons, New York, 681p.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140, A1133.
- Kwon K. D. and Sposito G. (2017) Dirac's dream: Understanding metal sorption by geomeia using density functional theory. *Chemical Geology*, 464, 4-13.
- Mattsson, A. E., Schultz, P. A., Desjarlais, M. P., Mattsson, T. R., and Leung, K. (2004) Designing meaningful density functional theory calculations in materials science-a primer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 13, R1.
- Oganov, A. R. and Brodholt, J. P. (2000) High-pressure phases in the Al_2SiO_5 system and the problem of aluminous phase in the Earth's lower mantle: *ab initio* calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 430-439.
- Olbricht, W., Chatterjee, N. D., and Miller, K. (1994) Bayes estimation: A novel approach to derivation of internally consistent thermodynamic data for minerals, their uncertainties, and correlations. Part I: Theory. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 36-49.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, J. D. (1992) Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64, 1045.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77, 3865.
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Xiaolan, Z., and Burke, K. (2008) Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100, 136406.
- Pisani, C., Schütz, M., Casassa, S., Usvyat, D., Maschio, L., Lorenz, M., and Erba, A. (2012) CrysCor: a program for the post-Hartree-Fock treatment of periodic systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 7615-7628.
- Price, G. D. and Vocablo, L. (1996) Computational mineralogy. *CR ACAD SCI II A*, 323, 357-371.
- Ralph, R. L., Finger, L. W., Hazen, R. M., and Ghose, S. (1984) Compressibility and crystal structure of andalusite at high pressure. *American Mineralogist*, 69, 513-519.
- Ren, X., Rinke P., Joas, C., and Scheffler, M. (2012) Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science. *Journal of Materials Science*, 47, 7447-7471.
- Robie, R. A. and Hemingway, B. S. (1984) Entropies of kyanite, andalusite, and sillimanite: additional constraints on the pressure and temperature of the Al_2SiO_5 triple point. *American Mineralogist*, 69, 298-306.
- Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., and Payne, M. C. (2002) First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2717.
- Sholl, D. and Steckel, J. A. (2011) *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons,

- New York, 238p.
- Trabado, G. P., Plata, O., and Zapata, E. L. (2002) On the parallelization of molecular dynamics codes. *Computer physics communications*, 147, 711-715.
- Winkler, B., Milman, V., and Payne, M. C. (1995) *Ab initio* total energy studies of minerals using density functional theory and the local density approximation. *Mineralogical Magazine*, Vol. 59, Mineralogical Society, 589-596.
- Winter, J. K. and Ghose, S. (1979) Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. *American Mineralogist*, 64, 573-586.
- Yang, H., Downs, R. T., Finger, L. W., Hazen, R. M., and Prewitt, C. T. (1997a) Compressibility and crystal structure of kyanite, Al_2SiO_5 , at high pressure. *American Mineralogist*, 82, 467-474.
- Yang, H., Hazen, R. M., Finger, L. W., Prewitt, C. T., and Downs, R. T. (1997b) Compressibility and crystal structure of sillimanite, Al_2SiO_5 , at high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 39-47.
- Zhang, M. Y., Cui, Z. H., and Jiang, H. (2018) Relative Stability of FeS_2 Polymorphs with the Random Phase Approximation Approach. *Journal of Materials Chemistry A*, <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA00759D>.

Received March 2, 2018, Revised March 29, 2018,
Accepted March 30, 2018, Associate Editor: Yong Jae Lee