

이온 결합 물질에 대한 원자간 포텐셜 모델

이병주^{1,*} · 이광렬²

¹포항공과대학교 신소재공학과, 첨단원자력대학원
²한국과학기술연구원 계산과학센터

Interatomic Potential Models for Ionic Systems - An Overview

Byeong-Joo Lee^{1,*} and Kwang-Ryeol Lee²

¹Department of Materials Science and Engineering, Division of Advanced Nuclear Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, Korea

²Computational Science Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

Abstract : A review of the development history of interatomic potential models for ionic materials was carried out paying attention to the way of future development of an interatomic potential model that can cover ionic, covalent and metallic bonding materials simultaneously. Earlier pair potential models based on fixed point charges with and without considering the electronic polarization effect were found to satisfactorily describe the fundamental physical properties of crystalline oxides (Ti oxides, SiO₂, for example) and their polymorphs. However, pair potential models are limited in dealing with pure elements such as Ti or Si. Another limitation of the fixed point charge model is that it cannot describe the charge variation on individual atoms depending on the local atomic environment. Those limitations lead to the development of many-body potential models (EAM or Tersoff), a charge equilibration (Qeq) model, and a combination of a many-body potential model and the Qeq model. EAM+Qeq can be applied to metal oxides, while Tersoff+Qeq can be applied to Si oxides. As a means to describe reactions between Si oxides and metallic elements, the combination of 2NN MEAM that can describe both covalent and metallic elements and the Qeq model is proposed.

(Received March 23, 2011)

Keywords : interatomic potential, ionic bond, covalent bond, metallic bond, atomistic simulation

1. 서 론

원자 스케일의 실험적 분석이 가능해지고 소재 특성과 성능의 많은 부분이 원자 레벨의 구조 변화에 영향을 받는다는 것이 알려지면서, 원자 스케일에서 물질의 거동을 이해하는 것이 점점 더 중요해지고 있다. 원자 스케일에서의 물질 거동을 분석, 예측하기 위한 수단으로, 제일원리계산에 비해 많은 양의 원자들을 다룰 수 있는 경험적 원자간 포텐셜 (empirical interatomic potential)을 이용한 원자단위 시뮬레이션 (atomistic simulation) 기법이 오랫동안 연구되어 왔다. 이온 결합, 공유 결합, 금속 결합 물질들은 각기 다른 결합 특성을 가짐으로 인해 서로 다른 접근 방법 (interatomic potential formalism)으로 원자단위 시뮬레이션이 진행되어 왔는데, 서로 다른 결합 특성을 가진 원소가

혼합된 물질에서의 동력학적 특성 (비정질 SiO₂ 내 불순물 원소의 확산)이나 이종 소재 간의 표면, 계면 반응 (Cu 또는 Al 합금과 SiO₂ 간 계면 반응) 분석을 가능하게 하는 원자간 포텐셜 모델의 개발이 현안 문제로 떠오르고 있다.

다양한 부품 소재의 다이내믹한 계면 반응 및 원자 구조 특성을 원자단위 시뮬레이션으로 분석할 수 있기 위해서는 이온, 공유, 금속 결합 특성을 가진 물질들을 한꺼번에 다룰 수 있는 원자간 포텐셜 모델의 개발이 절대적이며, 지난 20여 년간 전 세계적인 노력이 진행되어 왔다. 본 연구는 이온, 공유, 금속 결합 특성을 가지는 물질들을 동시에 모두 기술할 수 있는 원자간 포텐셜 모델의 개발 연구를 시작하기 위한 사전 준비 단계로서, 이온 결합 물질을 중심으로 원자간 포텐셜 모델의 변천사를 살펴보고, 기존에 개발된 공유 결합, 금속 결합 물질에 대한 원자간 포텐셜 모델을 고려하여 이들을 모두 포함시킬 수 있는 모델의 개발 연구 방향을 도출하는 것을 목표로 한다.

*Corresponding author : Byeong-Joo Lee

[Tel: +82-54-2792157, E-mail: calphad@postech.ac.kr]

2장에서는 이온결합 물질에 대한 포텐셜 모델의 개발 과정을 분석하고, 3장에서는 공유 결합, 금속 결합 물질에 대한 대표적 포텐셜 모델을 소개하는 한편, 4장에서는 동일한 목적을 가지고 공유 결합 및 이온 결합 물질, 또는 금속 결합 및 이온 결합 물질에 대해 개발된 포텐셜 모델을 소개하면서, 마지막 5장에서는 종합적인 평가와 함께 이들을 모두 통합할 수 있는 포텐셜 모델의 개발 방향을 도출하고 부분적으로 이슈가 될 수 있는 핵심 기법들을 아울러 정리하였다.

2. 이온 결합 물질을 위한 원자간 포텐셜 모델 개발 연구 역사

강구유체 (hard-sphere fluid)에 대해 1959년 처음 적용되었던 [1] 분자동역학 (MD: molecular dynamics) 시뮬레이션은 비극성 액상, 액상 금속, 분자형 액상 (molecular liquid)을 거쳐 1970년대 초 처음으로 이온 액상의 열역학 특성 계산에 활용된다 [2-4]. Alkali-halide salts가 주종을 이루었던 연구 대상 물질은 곧 산화물 계로 확장 되어 SiO₂ 비정질의 열역학, 구조 특성을 분석하는데 활용된다 [5]. 이 당시 연구 대상이 되던 물질들 (alkali-halides, oxides)의 공통점은 강력한 이온 결합 특성을 가진다는 점이고, 정전기적 상호작용 (electrostatic interaction)을 중심으로 하는 짝 (pair) 포텐셜이 기반이 되는데, 대표적인 수식 모델은 다음과 같은 Born-Mayer-Huggins (BMH) 또는 이의 수정 모델이다.

$$\Phi_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

모든 계산 또는 시뮬레이션 연구가 그렇듯이, MD 시뮬레이션은 미지의 물질 특성에 대한 예측 연구에 활용이 되기 전에, 우선 연구 대상 물질에 대해 알려져 있는 물질 특성들이 사용하는 포텐셜에 의해 잘 재현이 된다는 것을 확인하는 절차를 밟게 된다. 초기 MD 시뮬레이션 연구가 결정상이 아니고 주로 액상이나 비정질에 대해서 진행이 된 것은 아마도 당시의 원자간 포텐셜들이 결정 구조를 정확히 재현해 낼 수 없었기 때문이라 생각된다. 1976년 Woodcock [5] 이후에도 SiO₂ 비정질에 대해서는 10 여 편이 넘는 MD 연구 논문이 발표되는데 이에 사용되었던 원자간 포텐셜들은 SiO₂ 결정상은 물론, 비정질에 대해 조차도 결합 길이 (bond length) 정도는 비슷하게 재현이 되지만 결합 각 (bonding angle)에 대해서는 만족

스럽지 못하다는 평가를 받는다 [6]. 측정 기술의 발달로 원자 구조 및 동력학 등에 대한 정보가 제공이 되면서, 이들 물성을 보다 정확하게 재현해 내는 원자간 포텐셜 모델의 개발이 1980년대 중반 이후 전세계적으로 활발하게 시도가 된다. SiO₂와 관련해서는 1988년에 BMH 수식 모델에 기반을 두되 O-Si-O 결합 각을 좀더 정확하게 재현할 수 있기 위해 many-body 상호작용 항을 추가한 모델이 발표가 되기도 한다. (예들 들어 $(\cos\theta_{jik} - \cos\theta_{jik}^0)^2$ 를 포함하는 항을 에너지에 추가하면 원하는 결합 각 (θ_{jik}^0)을 얻어내기 쉬워진다).

이때까지만 해도 모델 상수 값 도출은 주로 실험 정보를 fitting 함으로써 이루어지는데 실험 정보 양에 한계가 있어 충분한 fitting이 어렵다. 같은 시기 Tsuneyuki 등 [7]은 BMH 수식 모델의 Coulomb 상호작용 항을 산소 이온에서의 과잉 전하 분포 (excess charge distribution)를 고려한 형태로 수정하고, SiO₂ 모델 클러스터들에 대한 제일원리 계산 결과를 모델 상수 fitting에 이용함으로써, 처음으로 α -quartz, α -cristobalite, coesite, stishovite 등 다양한 결정구조들의 구조 특성을 근사하게 재현해 내는데 성공하였다. 이후 Beest 등 [8]은 모델상수 fitting 시 제일원리 계산 결과 이외에 α -quartz의 구조 특성에 대한 실험 정보를 추가함으로써, Tsuneyuki 등 [7]이 도입했던 Coulomb 상호작용 항에 대한 수정 없이도, 결정 상들에 대한 기술 능력을 향상시켰는데, 이 두 포텐셜은 각각 TTAM, BKS라는 별명을 얻으면서 SiO₂에 대해 90년대를 대표하는 포텐셜로 각광을 받는다. 표 1, 2에는 위의 두 포텐셜을 이용하여 계산된 α -quartz, α -cristobalite, coesite의 기초 물성이 앞으로 소개하게 될 다른 포텐셜을 이용한 계산 및 실험 정보와 비교되어 있다.

지금까지 소개한 원자간 포텐셜들의 공통점은 정전기적 에너지로 점 전하 (point charge)에 기초한 Coulomb 상호작용 항을 기반으로 한다는 점이다. 초기에는 공유결합과 이온결합 특성을 동시에 가지고 있는 화합물들을 Coulomb 상호작용을 기반으로 하는 이온결합 포텐셜만으로 기술하는 것이 합당한가에 대한 우려가 있었다 [9]. 그러나, 관련 화합물들의 기초 물질 특성이 Coulomb 상호작용을 주요 항으로 하는 BMH 수식 모델로도 충분히 기술이 되고, 각 이온들의 전하량을 나타내는 식 [1]의 q_i 값에 대해 알려져 있는 공식 전하 (formal charge) (Si 이온의 경우 +4, O 이온의 경우 -2) 값을 사용하는 것이 아니라 fitting 과정 중 결정되는 부분 전하 값을 사용하며 (TTAM, BKS의 경우 $q_{Si}=+2.4$, $q_O=-1.2$), 나머지 비

Table 1. Comparison of the properties of α -quartz calculated by the TTAM [7], BKS [8], TS [17], MEAM [47] and COMB10 [81] potentials with experimental data [ref. 7, 8, 47, 81 and references therein]

	expt	TTAM	BKS	TS	MEAM	COMB10
a (Å)	4.916	5.02	4.94	4.93	4.78	4.86
c (Å)	5.405	5.54	5.45	5.39	5.26	5.32
Si-O-Si(°)	143.7	147	148.1	144.5		
Energy (eV/SiO ₂)	-19.23	-53.47	-58.34		-29.08	-20.63
B (GPa)	39	34	41		35	64
C ₁₁ (GPa)	87	72	91			99
C ₁₂ (GPa)	7	9	8			5
C ₁₃ (GPa)	19	12	15			38
C ₁₄ (GPa)	-18	-14	-18			-10
C ₃₃ (GPa)	106	91	107			111
C ₄₄ (GPa)	58	40	50			42

Table 2. Comparison of the properties of β -cristobalite and coesite calculated by the TTAM [7], BKS [8], TS [17], MEAM [47] and COMB10 [81] potentials with experimental data [ref. 7, 47, 81 and references therein]

	expt	TTAM	BKS	TS	MEAM	COMB10
α -cristobalite						
a (Å)	4.978	4.99	4.92	4.94	4.57	5.02
c (Å)	6.948	6.66	6.60	6.85	6.54	6.94
Si-O-Si(°)	146.8	142	143.9	144		
Energy (eV/SiO ₂)	-19.20	-53.30	-58.24		-27.68	-20.57
B (GPa)	15	20	24		17	
C ₁₁ (GPa)	59	48	65			137
C ₁₂ (GPa)	4	6	7			18
C ₁₃ (GPa)	-4	-4	-1			43
C ₃₃ (GPa)	42	35	38			118
C ₄₄ (GPa)	67	58	70			55
C ₆₆ (GPa)	26	20	28			29
Coesite						
a (Å)	7.136	7.23	7.14	7.17		
b (Å)	7.174	7.43	7.27	7.16		
c (Å)	12.369	12.74	12.49	12.38		
Si-O-Si(°)	143.6		150.5	144.0		

정전기 항들 속에 공유결합 속성이 녹아 있을 것이라는 소망이 BMH에 기반한 고정 (fixed) 점 전하 짝 포텐셜 모델을 오랫동안 사용하게 된 원동력이 되었다고 볼 수 있다. 그러나, BKS 마저도 SiO₂에 대해 알려져 있는 많은 polymorphs 들의 구조 특성을 충분히 만족스럽게 재현해 내는 것은 아니었다. 한편으로는, 격자 동력학, polymorphs 간 상전이 현상 등 새로운 실험 정보들을 BKS 가 재현해 내지 못한다는 점, 또한 전하의 공간 분포를 고려하지 못하고 점 전하를 가정해야만 하고, 전자 분극 (electronic polarization) [10]과 같은 잘 알려진 기

초 현상을 고려하지 못한다는 한계, 특히 짝 포텐셜들이 화합물에 대해서만 적용 가능할 뿐 순수 Si의 기초 물성을 재현하지 못함으로 해서 Si/SiO₂와 같은 이종 소재 계면 구조 분석에는 활용될 수 없다는 한계 등은 BKS 이후에도 많은 연구자들로 하여금 원자간 포텐셜 개발을 계속하게 하는 이유를 제공하였다. Jiang & Brown [11]은 Si와 SiO₂를 각각 SW (Si에 특화된 포텐셜 모델 중 하나)와 BKS로 기술하고, 이온화 에너지, charge variation, bond-softening function에 대한 고유 모델을 도입, Si 내부 산소 원자의 거동을 기술하려고 하였고, Soulaïrol &

Cleri [12] 역시 최근 Si와 SiO₂를 각각 SW와 BKS로 기술하고 계면 원자에는 다른 q 값을 가진 Coulomb 항을 추가함으로써 계면 구조를 기술하려고 하는 등 BMH의 한계를 극복하려는 노력은 계속되고 있다.

BMH에 기반한 고정 점 전하 짝 포텐셜 모델에 변화를 주는 여러 시도 중 가장 오래된 것은 정전기적 포텐셜로 Coulomb 상호작용 항 이외에 전자 분극 (electronic polarization)으로 인한 dipole-charge, dipole-dipole 상호작용을 추가하는 것이다. 분극 효과를 기술하는 대표적인 모델은 1958년 Dick & Overhauser [13]에 의해 제안된 Shell 모델이다. Shell 모델에서는 각 이온들이 원자핵과 core electron으로 이루어진 core와 valence electron으로 구성된 shell로 나누어져 있다고 간주한다. Shell의 무게중심은 외부 또는 local 전기장에 따라 core의 중심으로부터 벗어나면서 dipole을 형성하는데, 이 shell은 core에 spring으로 연결되어 harmonic restoring force를 통해 상호작용을 한다고 간주하고 추가 에너지를 계산한다. BMH 모델이 그랬듯이 이 shell 모델도 각 연구자에 의해 다양한 형태로 수정 또는 변형이 되어 활용이 되어 왔는데, 2 원자 분자, alkali halides 등에 적용되어 물질 특성을 잘 재현해 낸다고 평가를 받았으며 Al₂O₃에도 적용되어 분극 현상이 결국 결정적인 영향을 미치는 것으로 판명된 결합 형성 에너지를 계산하는데 활용된 바 있다 [14]. 이후 BMH에 분극 효과를 고려하는 형태의 원자간 포텐셜 모델은 alkali halides는 물론 2 원 산화물 계에 대해서도 유행을 하게 되는데, 결정구조와 양이온의 종류에 따라 산소 이온의 분극률이 달라진다는 개념을 도입하면서 3 원, 혼합 산화물 계에 까지 적용 범위를 넓혔으며 [15], 다양한 모델에 대한 시도가 이루어진 데 [16] 이어, 급기야는 Born-Mayer에 이어 새로운 유행으로 자리잡은 Morse-Stretch 형으로 비 정전기적 상호작용을 대체하고 확정 점 전하 Coulomb 상호작용에 산소 이온에 대한 dipole polarization 효과를 추가한 모델로 (Shell 모델은 종종 추가 전자를 얻은 음이온만 polarizable한 것으로 간주하여 음이온에만 적용되기도 한다), SiO₂에서 액상에 대한 fitting (force-matching) 만으로도 고상 polymorphs에 대해 BKS를 능가하는 우수한 성능을 보인 Tangney와 Scandolo [17]에 의해 10 여 년간 이어진 TTAM-BKS의 시대는 종말을 고하게 된다 (표 1, 2 참조). 이 TS 포텐셜 [17]은 이후 Herzbach 등 [18]에 의해 진행된, SiO₂의 구조, 열기계, 동력학 특성 등을 대상으로 BKS 포텐셜과 뒤에 소개하게 될 평형 전하 모델 (charge equilibration

model)을 탑재한 포텐셜과의 비교 평가에서 뛰어나게 우수하다는 평가를 받기도 한다.

Shell 모델은 이온결합 물질을 위한 MD 프로그램의 종결자로 알려진 GULP [19]의 대표 포텐셜로 채택이 되어 BMH 계 포텐셜에 대해 비교 우위를 인정받지만, 두 모델 공히 여전히 화합물이 아닌 순수 원소 (SiO₂의 경우 Si)를 기술하지 못하고, 확정 점 전하에 기반을 두어 각 원자 환경에 따라 전하량이 바뀔 수 있음 (양이온, 음이온 간격이 멀어지면 중성 원자로 바뀌어야 한다)을 구현하지 못함으로써 결정적으로 계면, 표면에서의 원자 구조나 반응을 다루는데 취약하다는 한계를 남기게 되고 새로운 포텐셜 모델을 기다리는 신세를 벗어나지 못한다. 이후 원자간 포텐셜의 개발은 비 정전기적 상호작용에 대해 many-body 포텐셜을 도입하고 이에 변동 전하 (variable charge)를 구현할 수 있는 모델을 결합을 시키는 방향으로 전개되는데 이는 각각 3, 4장에서 소개된다.

3. 공유 결합, 금속 결합 물질들을 위한 원자간 포텐셜

산업적으로 가장 관심을 받은 원소 중 하나는 대표적 공유 결합 원소인 Si라 할 수 있고, 하나를 더 꼽으라고 하면 대표적 금속 원소인 Fe가 될 듯하다. Si에 대해서는 30개도 넘는 원자간 포텐셜 모델이 발표된 바 있고, 현재까지도 새로운 모델이 끊임없이 발표되고 있다. Fe 역시 Si 부럽지 않을 정도로 많은 포텐셜 모델이 최근까지 발표되고 있다. 이들 원소에 대한 원자간 포텐셜 모델의 개발 역사를 살펴보는 것은 다음으로 미루기로 하고, 여기서는 두 원소에 대해 대표적인 many-body 포텐셜을 간략하게 소개하고자 한다. 본 연구의 궁극적인 목적이 이온 결합, 공유 결합, 금속 결합 물질을 모두 기술할 수 있는 종합적인 원자간 포텐셜 모델을 개발하는데 있는 만큼, 여기서 대표적인 포텐셜은 각 원소의 기초 물리 특성을 얼마나 정확하게 재현해 내느냐 이외에 얼마만큼 다른 결합 특성을 가진 타 물질계로의 확장성을 가지는가도 중요한 선정 조건이 된다. 다른 물질계로 가장 많이 활용된 Si 포텐셜로는 Tersoff 포텐셜을 선정할 수 있으며, 역시 다양한 합금계로 가장 넓은 확장 실적을 가지고 있는 Fe 포텐셜로는 2NN MEAM 포텐셜을 선정할 수 있다. 다음은 각각에 대한 간략한 설명이다.

3.1. Tersoff 포텐셜

1980년대 초 Rose, Ferrante, Smith 등은 다양한 공유

결합 또는 금속 결합 물질의 cohesive 에너지 곡선들이 적절한 parameter rescaling을 거칠 경우 하나의 수식으로 표현되는 universal 거동을 보인다는 것을 universal equation of state (EOS)와 함께 발표하였다 [20-23]. (자세한 수식은 다음 절에서). 1985년 Abell은 Morse-type 짝 포텐셜 ($D_0[e^{\chi(1-r_{ij}/r_0)} - 2e^{\chi/2(1-r_{ij}/r_0)}]$)이 위 universal 거동을 잘 기술할 수 있음을 보여, 앞서 언급한 것처럼 이후 Morse-Stretch가 Born-Mayer를 대체하는 계기를 만든다. Tersoff은 이에 착안하여 물질계의 총 에너지에 대해 다음과 같은 식을 제안한다.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_c(r_{ij}) [A \exp(-\lambda r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\mu r_{ij})] \quad (2)$$

이 식에서는 물질계의 총 에너지가 각 원자 자리 i 에서의 에너지의 합으로 표현되며 원자 자리에서의 에너지 E_i 는 i 와 다른 모든 인접 원자 j 간의 결합 에너지의 합으로 표현된다. 또, 결합 길이 r_{ij} 로 표현되는 결합 에너지는 각각 repulsive 및 interactive 상호작용을 나타내는 두 개의 짝 포텐셜 항으로 구성된다. 두 항에 공통으로 적용되는 f_c 는 어느 경험적 포텐셜에서도 적용되는 radial cutoff function으로 다음의 형태가 주어진다.

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R_{ij}) / (S_{ij} - R_{ij})], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (3)$$

Interactive 항 앞에 붙어있는 b_{ij} 는 Tersoff 포텐셜에서 가장 중심적인 역할을 하는 bond order (bond strength) 항으로, 최인접 원자간의 상호작용 만을 고려할 수 있도록 하는 기능, 적정 결합 길이와 결합 각을 유지하게 하는 기능 및 국부적인 환경이 이들에 미치는 영향 등 많은 기능을 포함하고 있으며, 다음의 수식적 형태가 부여된다.

$$b_{ij} = x_{ij} (1 + \beta_i^{n_1} \zeta_{ij}^{n_1})^{-1/2n_i} \quad (4)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (5)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c_i^2/d_i^2 - c_i^2/[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2] \quad (6)$$

θ_{ijk} 는 ij 결합과 ik 결합 사이의 각을 나타내고, χ_{ij} 는 합금계에만 사용되는 보정항이며 ($\chi_{ii} = 1$), ω_{ik} 는 통상 1의 값이 주어지나 보다 복잡한 다원 합금계를 기술할 때의 필요성에 대비, 모델의 유연성을 높이기 위해 유보해

놓은 항으로 경우에 따라 다음 식으로 표현되기도 한다.

$$\exp[\mu^m (r_{ij} - r_{ik})^m] \quad (7)$$

1986년 Si에 대해 처음 발표된 [24] Tersoff 포텐셜은 수식적 형태의 수정 [25], 모델 상수 값의 수정 [26]을 거쳐 확정이 되었으며, carbon [27] 및 SiC [28] 계에 적용되면서 완성이 된다. Tersoff 포텐셜이 2원계에 적용될 때는 χ_{ij} 에 1이 아닌 값이 부여되며, λ 와 μ 에는 두 원소간의 산술평균 값이, A, B, R, S 에는 두 원소의 기하평균 값이 적용된다.

3.2. EAM 포텐셜

EAM (Embedded-Atom Method)은 “불순물 원자의 embedding energy가 불순물이 포함되지 않은 host 상태 (불순물 자리의 전자 밀도)만으로 결정될 수 있다.”는 70년대 제일원리 계산 연구 결과에서 힌트를 얻어, 모든 개개 원자들을 이를 제외한 다른 모든 원자들로 구성된 host에 대한 불순물 원자라고 간주하여 계의 총 에너지를 다음의 식으로 표시한다.

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (8)$$

F 는 electron density ρ_i 값을 가지는 원자 자리 i 에 불순물로서 원자가 채워질 때의 에너지 변화를 나타내는 embedding energy이고 ϕ_{ij} 는 r_{ij} 거리를 두고 있는 i, j 원자 간의 짝 상호작용이다. 한 원자 자리의 전자 밀도는 주변 원자들로부터 공급되는 기여 분의 총 합으로 결정되므로 F 항은 many-body 효과를 나타낸다고 볼 수 있으며, 1983년 Daw와 Baskes [29,30]에 의해 제안된 EAM은 첫 many-body 포텐셜로서 이후 발표된 수많은 many-body 포텐셜 모델들의 효시가 된다. 처음 발표 당시만 해도 ρ_i 값은 주위 원자 기여 분의 단순 합으로 계산될 수 있고, ϕ 는 유효 전하를 가정한 Coulomb 상호작용 형태를 가진다는 것 이외에 F 의 수식적 형태 등에 대해서는 정해진 수식 형태가 없었다. 단지, 비슷한 시기에 Rose 등 [23]에 의해 universal equation of state (EOS)가 발표되면서, ρ_i 함수로서의 F 값을 구하는데 Rose universal EOS가 가이드라인을 제공하는 정도였다 [31]. F 함수 형태의 불확실성, ϕ 수식 형태에 대한 임의성으로 인해 이후 수많은 다양한 수식적인 형태를 가진 EAM 계열의 포텐셜들이 개발되며, 오늘날 단순히 EAM이라는 이름만으로는 어떠한 포텐셜 수식을 의미하는지 구분이 어렵게 된다.

Table 3. Materials systems where a 2NN MEAM interatomic potential is available

Materials Class	Materials System
Pure elements	Fe, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb, Ti, Zr, Mg, Mn, C, Si, Ge, In, Sn
Carbide system	Fe-C, Ti-C, Nb-C, Mo-C, W-C, Fe-Ti-C, Fe-Nb-C, Fe-Mo-C, Fe-W-C
Nitride system	Fe-N, Ti-N, Nb-N, Al-N, Fe-Ti-N, Fe-Nb-N, Fe-Al-N
Hydride system	Fe-H, V-H, Al-H, Ni-H
Fe-binary system	Fe-Al, Fe-Cr, Fe-Cu, Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-Nb, Fe-Pt, Fe-Sn, Fe-Ti, Fe-W
Metallic binary system	Ag-Cu, Ag-Zr, Al-Mg, Al-Ni, Al-V, Cu-Ni, Cu-Ti, Cu-Zr, Ni-V, Ni-W
Metallic ternary system	Cu-Zr-Ag
Semiconducting system	Ga-N, In-N, Ga-In, Ga-In-N

EAM은 ρ 를 계산할 때 단순 총 합에 의존함으로써 주로 fcc 금속 원소에 적용이 되었을 뿐, 결합의 방향성을 가지는 bcc나 diamond 구조의 원소에는 적용이 어려웠다. Baskes는 이후, ρ 를 계산할 때 s, p, d, f 전자각 전자분포를 상징하는 Legendre 다항식 형태의 방향성을 추가함으로써 결합의 방향성을 가지는 Si에 대한 포텐셜 개발을 시도하였고 [32], 다양한 fcc, bcc, diamond 구조와 기체 원소 [33] 및 hcp 원소 [34]에 대한 모델 상수 값들을 정리된 수식적 형태와 함께 발표함으로써 Modified EAM (MEAM) 포텐셜을 선보이게 된다. MEAM 을 이해하는데 도움이 되는 문헌으로는 참고 문헌 [33-35]를 추천할 수 있다. 이 MEAM은 공유 결합 원소인 C, Si, Ge, 많은 종류의 금속 원소, O, N, H 등 기체 원소들을 하나의 공통된 수식적 형태로 기술함으로써 모든 경험적 포텐셜 모델들이 가지는 꿈을 가시적인 것으로 만들었다는 평가를 받을 수 있으나, 실제로는 대부분의 원소들에 대해 구조적인 불안정성 (0 K가 아닌 온도에서 구조가 무너지거나 다른 엉뚱한 구조로 전이가 일어남) 등 MD 시뮬레이션에 전혀 사용이 불가능할 정도의 결정적인 문제들을 안고 있었다. Lee 등 [36,37]은 그러한 문제가 모델 상수 값 문제가 아니라 MEAM에서 최인접 원자간 상호작용만을 고려하는 데서 연유하는 문제라는 것과 제2인접 원자간 상호작용을 부분적으로 함께 고려했을 때 제반 문제들이 해결되면서 가장 좋은 결과가 얻어질 수 있다는 연구 결과를 발표하면서 이를 구현할 수 있도록 MEAM을 다시 한번 수정하게 된다. 이 포텐셜은 이후 다른 금속 관련 포텐셜 모델들이 시도조차 하지 못했던 Carbides, Nitrides 등 다양한 합금계와 C, Si, Ge 등 공유 결합 원소에 대한 적용성을 보이면서 금속 결합과 공유 결합 원소는 어쩌면 하나의 포텐셜 수식 형태로 기술이 가능할지도 모른다는 꿈에 대한 실현 가능성을 실천하고 있는 중이다. 2NN (Second Nearest Neighbor) MEAM으로 명명된 이 포텐셜의 합금계에 대한

적용성과, 개발 및 응용 현황에 대해서는 참고 문헌 [38-40]를 추천할 수 있으며, 표 3에는 현재까지 2NN MEAM 포텐셜이 개발된 원소와 합금계가 나열되어 있다.

3.3. Many-body 포텐셜을 이용한, 산화물에 대한 원자간 포텐셜 개발

앞선 언급한 바와 같이 모든 경험적 원자간 포텐셜 모델의 꿈은 다양한 결합 특성을 가진, 가능한 많은 종류의 원소들을 하나의 수식적 형태로 구현하는 것이다. 앞서 이온 결합 물질에 적용되었던 짝 포텐셜로 공유 결합이나 금속 결합 물질을 기술하는 것은 불가능하다는 것이 오랜 경험을 통해 알려져 왔다. 그러나 1980년대 말, 1990년대에 들어 Tersoff, MEAM등 우수한 성능을 가진 many-body 포텐셜들이 선 보이면서 연구자들은 이 모델들을 이용하여 산화물 계를 기술하려는 시도를 하게 된다. 정전기 상호작용 항 없이 many-body 포텐셜 모델로만 산화물을 기술하려는 이유는 장범위 Coulomb 상호작용 항을 계산하기 위해 치러야 하는 복잡한 계산을 피하면서 ($1/r$ 에 비례하는 Coulomb 상호작용 항은 인접 원자의 개수가 r^2 에 비례하여 증가하기 때문에 단순한 합으로는 수렴하지 않는다), Si/SiO₂ 또는 금속/금속산화물 계면에 대한 시뮬레이션 연구가 가능해지기 때문이다.

이러한 시도는, Si에 대한 또 다른 포텐셜 모델인 SW (Stillinger-Weber [41]) 포텐셜을 확장하여 SiO₂를 기술하고 Si/SiO₂ 계면 구조와 산화 막에 발생하는 응력을 계산하려고 했던, Watanabe 등 [42,43]에 의해 처음으로 보고된다. 한편, Tersoff 포텐셜을 수식에 대한 수정 없이 그대로 SiO₂에 적용하려던 Umeno 등 [44]은 2 원계 물질일 경우 순수 원소의 (산술, 기하) 평균값을 사용하던 λ, μ, A, B 에 대해 독립적으로 force matching method를 이용하여 fitting한 값을 사용하면, BKS [8] 등으로 기술하기 어려웠던 β -cristobalite, β -quartz도 기술할 수 있음을 보고한다.

Billeter 등 [45]은 Tersoff 포텐셜을 더 적극적으로 수정하게 되는데, Umeno의 접근 방법 이외에도 앞의 식 [7]에서 ω_k 에 대한 표현을 보다 유연하게 바꾸고, 총 에너지 식에 zero point (core) 에너지 항을 새로 도입하는 한편, 배위 수 변동에 따른 에너지 변화를 보다 부각시키는 항을 추가한다. 이러한 수식 형태의 수정은 모델 상수 수의 증가를 야기하는데, 가공의 시편들을 많이 만들어 놓고 그 에너지와 힘을 제일원리로 계산, 최소제곱 최적화를 시도함으로써 상수 값을 구한다. 이러한 과정을 통해 개발된 포텐셜은 물질의 특성치를 fitting 대상에 포함시키지 않았음에도 불구하고 α , β -quartz, α -cristobalite 구조 특성을 우수하게 재현해 내고 있으나, 2006년 발표 당시에는 이미 결합 특성에 보다 충실한 다른 우수한 포텐셜들이 많아져서 인지 커다란 주목을 받지는 못한 것으로 보인다.

정전기 상호작용 항 없이 many-body 포텐셜로만 산화물을 기술하려는 시도는 위에 언급한 SW나 Tersoff 말고도 MEAM을 이용해서도 이루어진 바 있다. 첫 시도는 Baskes [46]에 의해 Al_2O_3 에 대해 일찌감치 이루어진 바 있고, 또 다른 시도는 Kuo와 Clancy [47]에 의해 SiO_2 를 대상을 이루어진다. Al_2O_3 는 polymorphs가 이슈가 되지 않아 단순히 α - Al_2O_3 (Corundum)에 대해 계산된 기초 물리 특성을 실험 정보와 비교하는 것이 전부이지만, SiO_2 의 경우는 α -quartz 이외에도 다양한 polymorph들의 기초 물리 특성을 얼마나 재현해 내느냐가 원자간 포텐셜의 우수성을 가늠하는 척도가 될 수 있다. Kuo & Clancy [47]는 놀랍게도 기존 MEAM 수식 형태를 수정 없이 그대로 사용하면서도 α , β -quartz, α , β -cristobalite, β -tridymite 등의 기초 특성을 근사하게 재현해 내어 금속-공유-이온 결합 물질에 대한 기술 가능성을 보여준다.(표 1, 2 참조)

4. Many-body 포텐셜과 이온 결합 포텐셜의 결합

앞의 2장을 마무리하면서 shell 모델이 이온 결합 물질을 위한 최후의 원자간 포텐셜 모델로 자리를 굳히지 못한 이유를 두 가지로 요약하였었다. 하나는 화합물에만 적용이 되고 그 구성 원소의 기본 특성은 기술하지 못한다는 것이었고 다른 하나는 개개 원자 환경에 따라 전하 상태가 바뀔 수 있음을 고려하지 못한다는 점이었다. 이후 원자간 포텐셜의 개발은 비정전기적 상호작용에 대해 many-body 포텐셜을 도입하고 이에 변동 전하를 구현할 수 있는 모델을 결합시키는 방향으로 전개된다고 하였는

데, many-body 포텐셜 중 대표적인 Tersoff과 EAM-2NNMEAM에 대해서는 3장에서 소개하였으므로 여기서는 변동 전하 (variable charge)를 구현하는 모델의 발전 과정에 대해 소개한다.

4.1. Charge Equilibration 모델

여기서 소개하는 charge equilibration 모델은 1991년 Rappe & Goddard [48]에 의해 처음 발표되었지만, 이러한 발표가 있기까지는 양자화학의 발달과 함께 축적된 전기음성도, 이의 평형이론 등 앞선 연구자 [49-57]들의 노력이 밑거름이 된 것은 두말할 나위 없다. Rappe & Goddard [48]는 분자들에서의 평형 전하를 연구하면서, 알려져 있는 Coulomb 상호작용 이외에 고려된 개개 원자의 에너지가 전하 상태에 따라 어떻게 달라질 수 있는가에 관심을 두고 전하를 가진 원자의 에너지 (atomic energy)를 다음과 같이 표현한다.

$$E_A(q) = E_{A0} + q_A \left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} q_A^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_{A0} + \dots \quad (9)$$

1, 2차 미분 항은 각각 다음과 같이 표현될 수 있는데,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_{A0} = \frac{1}{2}(IP+EA) = \chi_A^0, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_{A0} = IP-EA = J_A^0 \quad (10)$$

여기서 IP와 EA는 각각 이온화 포텐셜과 전자친화도, χ^0 는 전기음성도, J^0 는 orbital내 두 전자 사이의 Coulomb repulsion을 나타내는 atomic hardness의 의미를 부여 받는다. Atomic energy 항과 Coulomb 상호작용 항을 합쳐서 총 정전기 에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} E(q_1 \dots q_N) &= \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 q_A + \frac{1}{2} q_A^2 J_{AA}^0) + \sum_{A < B} q_A q_B J_{AB} \\ &= \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 q_A) + \frac{1}{2} \sum_{A,B} q_A q_B J_{AB} \end{aligned} \quad (11)$$

J_{AB} 는 A, B 원자에 위치한 단위 전하 사이의 Coulomb 상호작용이고 AB 사이 거리 r_{AB} 에 의존할 것인데, Rappe & Goddard는 이를 atomic charge density에 대한 Coulomb integral 방법으로 구하고, atomic charge density 표현에 대해서는 다음과 같은 Slater-type orbital을 제시한다.

$$\phi_{n\zeta}^{slat} = N_n r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (12)$$

위의 총 에너지를 각 이온의 q 로 미분하면 원자 스케일의 chemical 포텐셜이 얻어진다.

$$\chi_A(q_1 \dots q_N) = \frac{\partial E}{\partial q_A} = \chi_A^0 + \sum_B J_{AB} q_B = \chi_A^0 + J_{AA}^0 q_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} q_B \quad (13)$$

임의의 원자 A의 chemical 포텐셜은 다른 모든 원자의 전하 상태에 의존하게 되는데, charge equilibration 모델의 핵심은 평형 상태에서 모든 원자들의 chemical 포텐셜이 서로 같다는 것이다. 이 조건에 얻어지는 N-1 개의 관계식 ($\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_N$)과 총 전하량 합이 일정 (전기적 중성의 경우 0)하다는 관계식으로부터 총 N개 원자 (또는 이온) 각각의 전하량 값을 모두 구할 수 있는 것이다.

Rappe & Goddard의 charge equilibration 모델은 발표 당시는 물론 그 이후에도 주로 organic, inorganic molecule의 특성 계산에 활용되어 오다가 Goddard 그룹에서는 1999년 처음으로 SiO₂에 적용 예가 발표된다 [58]. 이 SiO₂연구에서는 Morse-Stretch 짝 포텐셜에 charge equilibration 기능을 추가한 형태의 포텐셜이 quartz-stishovite 상전이와 silica 비정질 구조 분석에 적용된다. 이어 Swamy & Gale [59]은 동일한 모델을 Titanium 산화물계에 적용하여 rutile, anatase, brookite, TiO₂-II, Ti₂O₃, monoclinic 고온 및 저온 Ti₃O₅ 상은 물론 TiO, ramsdellite-type TiO₂, g-Ti₃O₅, 두 가지의 Magneli phase: Ti₄O₇ 및 Ti₆O₁₁ 등 광범위한 산화물 상들의 특성 계산에 적용 가능함을 보인 괄목할 만한 결과를 내놓는다. 이러한 지원 사격에도 불구하고 이 SiO₂ 포텐셜은 후에 Herzbach 등 [18]에 의해 진행된, 점 전하 모델에 기반한 BKS [8], 같은 Morse-Stretch 짝 포텐셜에 dipole polarization 효과를 추가한 TS [17] 포텐셜과의 비교 평가에서 그리 뛰어난 평가를 받지는 못하고 만다. 그 이유는 charge equilibration 모델 자체의 성능보다는 물리화학 보다는 유기화학 분야의 연구 전문성을 가지고 있는 저자들의 학문적 배경 및 경험에서 찾아야 할 것으로 생각된다.

Charge equilibration 모델을 발표한 Goddard 그룹이 주로 유기 고분자 화합물에 관심을 가지는 동안, Tersoff이나 EAM에 사전 지식을 가지고 있는 다른 연구자들은 many-body 포텐셜에 charge equilibration (Qeq) 개념을 도입하여 한 차원 높은 포텐셜 모델들을 선보이게 된다. 이러한 과정들은 크게 금속/금속-산화물을 대상으로 하는 “EAM + Qeq” 형태와 Si/SiO₂를 대상으로 하는 “Tersoff + Qeq” 형태로 나누어 분석할 수 있다.

4.2. EAM + Charge Equilibration 모델

1994년 Streitz & Mintmire [60]는 charge equilibration

개념을 처음으로 결정질 금속 산화물 (Al₂O₃)에 적용하면서, 조금 더 구체적인 수식적 형태를 제시한다. Rappe & Goddard [48]에 대한 설명과 약간 중복의 감이 있지만 편의를 위해 Streitz & Mintmire의 Qeq 모델을 다시 정리하면 다음과 같다.

우선 고립된 원자가 전하를 가질 때의 에너지를 나타내는 local atomic energy 식은 동일하다.

$$E_i(q_i) = E_i(0) + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} J_i^0 q_i^2 \quad (14)$$

전하 q_i 를 가지는 원자들이 서로 상호작용을 하고 있을 경우 총 정전기 에너지는 atomic energy E_i 와 Coulomb 상호작용 에너지의 합이 된다.

$$E_{es} = \sum_i E_i(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} V_{ij}(r_{ij}; q_i, q_j) \quad (15)$$

Coulomb 상호작용 V_{ij} 를 구하기 위한 Coulomb integral은 다음의 식으로 표현된다.

$$V_{ij}(r_{ij}; q_i, q_j) = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \rho_i(r_1; q_i) \rho_j(r_2; q_j) / r_{12} \quad (16)$$

Atomic charge density ρ 에 대해 Rappe & Goddard는 Slater-type orbital form을 제안했었는데 Streitz & Mintmire는 그 전에 다음과 같은 atomic charge density 분포를 제안한다.

$$\rho_i(r; q_i) = Z_i \delta(r - r_i) + (q_i - Z_i) f_i(r - r_i) \quad (17)$$

여기서 Z_i 는 effective core charge로 생각할 수 있고, f_i 는 valence charge의 반경 분포를 나타내는 함수로 볼 수 있는데, Rappe & Goddard에서처럼 Slater 1s orbital을 가정하여 다음과 같은 식이 제시된다.

$$f_i(r) = \frac{\xi_i^3}{\pi} \exp(-2\xi_i r) \quad (18)$$

Coulomb integral을 포함시켜 총 정전기 에너지를 다시 표현하면 다음과 같은데,

$$E_{es} = \sum_i E_i(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \{ q_i q_j [f_i f_j] + q_i Z_j ([f_i / f_j] - [f_j / f_i]) + q_j Z_i q_j Z_i ([f_j / f_i] - [f_i / f_j]) + Z_i Z_j ([f_i / f_j] - [f_j / f_i] + 1/r_{ij}) \} \quad (19)$$

$$[\rho_a | \rho_b] = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{\rho_a(r_1) \rho_b(r_2)}{r_{12}}, \quad [a | \rho_b] = \int d^3 r \frac{\rho_a(r)}{|r - r_a|} \quad (20)$$

이를 q_i 에 대해 정리하면 아래의 식이 얻어진다.

$$E_{es} = E_0 + \sum_i q_i \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} q_i q_j V_{ij} \quad (21)$$

$$E_0 = \sum_i E_i(0) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} Z_i Z_j ([f_i/f_j] - [i/f_j] - [j/f_i] + 1/r_{ij}) \quad (22)$$

$$\chi_i = \chi_i^0 + \sum_j Z_j ([j/f_i] - [f_i/f_j]) \quad (23)$$

$$V_{ij} = \mathcal{J}_i \delta_{ij} + [f_i/f_j] \quad (24)$$

전하량이 0일 때 정전기 에너지가 0이 되도록 위 식 (21)을 조정한다. (E_0 항을 뺀 것을 새로운 E_{es} 라고 한다)

$$E_{es} = \sum_i q_i \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} q_i q_j V_{ij} \quad (25)$$

이제 남은 일은 E_{es} 를 최소화시키는 q_i 값들을 구하는 일이다. 다음의 전기적 중성 조건 식을 만족시키면서

$$\sum_i q_i = 0 \quad (26)$$

이는 Rappe & Goddard가 했던 것처럼 electronegativity equalization 조건, 즉 다음 식으로 얻어지는 atomic chemical 포텐셜이 모두 같다는 조건을 이용한다.

$$\mu = \mu_i = \partial E_{es} / \partial q_i \quad (27)$$

Streitz & Mintmire는 이 charge equilibration 기법을 EAM과 결합시켜, 계의 총 에너지를 위의 정전기 에너지와 EAM에 의한 에너지의 합으로 표현하였다.

$$E_{tot} = E_{es}(q, r) + E_{EAM}(r) \quad (28)$$

MD 시뮬레이션을 위해서는 각 원자의 공간 좌표 값으로 위 총 에너지를 다음 예처럼 미분하여 각 원자에 미치는 힘을 얻게 되는데,

$$-f_x = \frac{dE_{tot}}{dx} = \sum_i \frac{\partial E_{es}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial x} + \frac{\partial E_{es}}{\partial x} + \frac{\partial E_{EAM}}{\partial x} \quad (29)$$

각 원소의 charge에 대한 미분을 포함하는 오른쪽 첫 번째 항은 전하 평형 및 전기적 중성 조건으로 인해 고려할 안 해도 된다.

$$\sum_i \frac{\partial E_{es}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial x} = \mu \frac{\partial}{\partial x} \sum_i q_i = 0 \quad (30)$$

MD 시뮬레이션 중 전하 평형 계산은 매 time step이 끝나고 각 원자에 대해 새로운 공간 좌표가 구해진 다음 수행한다. 이 EAM+Qeq 포텐셜은 순수 Al과 Al_2O_3 의 기초 물리 특성을 동시에 기술함은 물론 Al/ Al_2O_3 계면에서 양이온과 음이온의 전하가 어떻게 변화해 가는지를 보여 줌으로써 원자단위 시뮬레이션의 새 지평을 열었다고 평가할 수 있다. 이 포텐셜 덕분에 훗날 사람들은 Al 나노 클러스터의 산화 과정을 동적으로 감상할 수 있는 즐거움을 맛보게 된다 [61,62].

지금까지 설명한 Streitz & Mintmire [60]의 모델을 실제로 활용할 수 있기 위해서는 두 가지 추가 고려할 필요가 있다. 하나는 위 식에서 $[f_i/f_j]$, $[i/f_j]$ 등으로 표시했던 Coulomb integral을 어떻게 구할 것이냐 하는 것이고, 다른 하나는 앞서 잠깐 언급했던 것처럼 $q_i q_j$ 항이 $1/r$ 의 장범위를 가짐으로써 그 합이 수렴을 하지 않는데 이를 어떻게 구할 것이냐 하는 것이다. 이들은 이미 이온 화학 분야에서는 잘 알려진 문제로 Coulomb integral에 대해서는 ref. [63,64]을 그리고 두 번째 문제를 위한 Ewald summation에 대해서는 ref. [65-69]를 참고할 수 있다. 최근 Zhou 등 [70]은 위 두 문제의 해법을 구체적인 수식과 함께 제시하면서, EAM+Qeq 포텐셜 [60]을 좀더 평형으로부터 많이 벗어난 조건에서 사용할 때, 또 양이온 금속이 여러 원소로 되어 있는 혼합 산화물을 다룰 때 발생할 수 있는 문제를 지적하고 이를 방지할 수 있는 항을 추가함으로써 보완된 수식 형태를 발표한 바 있다. 즉, Streitz & Mintmire의 EAM+Qeq 모델은 원자 간 거리가 (압축 등으로 인하여) 줄어들 때 각 이온 전하 상태의 불안정성이 야기될 수 있고, 양이온이 두 종류 이상이 되면 산소 이온이 없는 상태에서도 두 금속 원자 사이에 정전기적 상호작용이 생겨서 합금계에 대한 EAM의 기술이 의미를 잃게 되는데, Zhou 등은 금속 원소가 (-) 전하를 갖지 못하고 산소 원자가 (+) 전하를 갖지 못하도록 하면 위 문제가 해결됨을 확인하고 이를 구현할 수 있는 항을 추가하게 된다. 이 수정 모델에서는 추가 항으로 인하여 정전기 포텐셜을 최소화할 때 $N \times N$ 연립방정식을 푸는 방법은 사용할 수가 없고 conjugate gradient method를 사용하게 되는데, 큰 계에서는 오히려 보다 효율적인 방법이 될 수도 있으며, Zhou는 이 모델을 O-Al-Ni-Co-Fe 다원 합금계에 까지 확장한다 [71]. 한 가지 논란의 여지가 있는 부분은, Streitz & Mintmire [60]의 경우 EAM 에너지가 Rose Universal EOS [23]를 만족하는 것으로 EAM 수식을 전개한 반면, Zhou는 EAM과 정전기 항을 더한 총 에

너지가 Rose의 식을 만족하도록 모델 상수의 수식화를 전개했다는 점이다. (두 그룹의 EAM은 수식 표현이 다르고, Zhou의 EAM은 Rose를 모르는 상태에서 수식 표현이 개발된 거 같다). Rose의 EOS는 공유 결합이나 금속 결합 물질에는 적용이 잘되는 반면 이온 결합 물질에서는 차이를 보이는데, 이 경우도 정전기 기여 분을 별도로 고려하면 잘 적용이 된다고 알려져 있다 [72,73]. 따라서 이 부분은 추후 개선이 이루어져야 할 것으로 보인다.

Zhou의 EAM+Qeq에 이어 보다 최근에는 Lazic 등 [74]에 의해 MEAM+Qeq 가 시도된 바 있다. 이때의 MEAM은 Baskes의 MEAM 계열과는 다른 것이고, Qeq는 Zhou의 것과 동일하나 Coulomb 포텐셜을 계산하는 방법은 Ewald가 아닌 PPPM (Particle-Particle-Particle-Mesh [75]) 방법을 사용한다. 이 방법은 아직 full paper의 본격적인 출판이 이루어지지 않은 상태인데 추후 새로운 MEAM의 성능, Rose EOS의 적용 방법 등에 초점을 두고 지켜 볼 필요가 있겠다.

4.3. Tersoff + Charge Equilibration 모델

EAM+Qeq 포텐셜과 Tersoff+Qeq 포텐셜 수식의 근본적인 차이는, EAM+Qeq의 경우 두 개의 서로 다른 포텐셜 함수들이 서로의 수식 형태에 영향을 주지 않고 단순히 합쳐지는 반면, Tersoff+Qeq의 경우는 정전기 항을 추가하는 것 이외에 Tersoff 수식 표현 자체에 수정이 가해진다는 점이다. 이는 Tersoff 포텐셜 자체가 처음 발표될 당시부터 다양한 확장을 염두에 두고 수식 형태가 개발되었기 때문인 것으로 생각된다. Tersoff에 charge equilibration 기능을 추가하여 SiO₂를 기술하려는 노력은 1996년 Yasukawa [76]에 의해 처음으로 시도된다. 설명의 편의를 위해 Tersoff energy 식을 다시 한번 써 보자.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} f_c(r_{ij}, R, S) [A \exp(-\lambda r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\mu r_{ij})] \quad (2)$$

이 식에는 radial cutoff f_c 의 수식적 형태가 r_{ij} 값이 R , S 일 때를 경계로 바뀐다는 것을 강조하기 위해 r_{ij} , R , S 의 함수로 표현되어 있다. Yasukawa는 위의 총 에너지에 atomic energy $\sum_i \phi_i$ 와 Coulomb energy $\frac{1}{2} \sum_i \sum_j E_{IONij}$ 항을 추가하는데 각각의 수식적 표현은 다음과 같다.

$$\phi_i = \frac{I_{Ei} + A_{Ei}}{2e} q_i + \frac{I_{Ei} - A_{Ei}}{2e} q_i^2 \quad (31)$$

$$E_{IONij} = \frac{f_{Lij} \eta_{ij} q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (32)$$

I_E 와 A_E 는 4.1절에서 소개한 IP와 EA, 즉 이온화 에너지와 전자 친화도에 해당한다. Atomic energy에 대한 표현은 Rappe와 Goddard의 Qeq 모델 [48]과 차이가 없지만, Coulomb 상호작용 항은 전하의 공간 분포를 반영한 Coulomb integral을 사용하지 않고 점 전하 개념을 사용하였다는 점에서 차이를 보인다. (실제로 Yasukawa의 논문에서 Rappe와 Goddard나 Streitz & Mintmire는 인용된 적이 없다). 단지 $q_i q_j$ 앞에 모델 상수 η 를 추가함으로써 유효 점 전하 개념을 사용하였다고 볼 수 있다. f_{Lij} 는 cutoff function f_c 와 같은 함수 꼴이지만 장 범위 포텐셜이라는 점을 고려 다른 R , S 값이 사용된다. Coulomb 항에 cutoff function이 포함 된다는 것은 Coulomb 포텐셜 계산에 Ewald summation을 사용하지 않는다는 것이고 실제로는 Madelung energy 값이 재현되도록 cutoff radius를 조정한다.

앞서 언급했듯이 Yasukawa는 atomic energy와 Coulomb 에너지를 추가하는 것 이외에 Tersoff의 수식 표현에도 수정을 가한다. 이는 전하에 따라 이온 반경과 단범위 상호작용이 변화하는 것을 기술하기 위한 것으로 두 원소의 기하평균 값을 취하던 2원 A , B 모델 상수 표현을 다음과 같이 바꾸는 것이다.

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \exp[\lambda_{ij}(D_i + D_j)/2] \quad (33)$$

$$B_{ij} = \sqrt{B_{Si} B_{Sj}} \exp[\mu_{ij}(D_i + D_j)/2] \quad (34)$$

각 이온에 대해서는 이온이 가질 수 있는 최대 전하 Q_U 값과 최소 전하 Q_L 값이 모델 상수로 부여된다. 양극한의 전하 값을 가질 때의 이온 반경이 얼마나 변하는지는 Pauling 이온 반경 모델로부터 쉽게 구할 수 있는데 그 값들 D_U , D_L 역시 모델 상수로 주어지며 사이 값들은 다음의 식들로부터 얻어진다.

$$D_i = D_{Ui} + |b_{Di}(Q_{Ui} - q_i)|^{n_{Di}} \quad (35)$$

$$b_{Di} = (D_{Li} - D_{Ui})^{\frac{1}{n_{Di}}} / (Q_{Ui} - Q_{Li}) \quad (36)$$

$$n_{Di} = \ln[-D_{Ui} / (Q_{Li} - Q_{Ui})] / \ln[Q_{Ui} / (Q_{Ui} - Q_{Li})] \quad (37)$$

전하에 따른 단 범위 상호작용의 변화는 위의 B_S 에서 반영이 되는데 다음과 같은 수식에 의한다.

$$B_{Si} = B_i [a_{Bi} - |b_{Bi}(q_i - Q_{0i})|^{n_{Bi}}] \quad (35)$$

$$b_{Bi} = |a_{Bi}|^{\frac{1}{n_{Bi}}} / \Delta Q_i \quad (36)$$

$$a_{Bi} = 1/(1 - |Q_{0i}/\Delta Q_i|^{n_{Bi}}) \quad (37)$$

$$Q_{0i} = (Q_{Ui} + Q_{Li})/2 \quad (38)$$

$$\Delta Q_i = (Q_{Ui} - Q_{Li})/2 \quad (39)$$

Tersoff의 수식에 비해 더 늘어나는 모델 상수는 각 이온에 대한 cutoff R 과 S , I_E 와 A_E , Q_U 와 Q_L , D_U 와 D_L 그리고 n_B 와 η 모두 10 개가 된다. Yasukawa는 이 포텐셜 모델을 Si-O-H 계에 적용하여 H₂O 존재 유무에 따라 SiO₂의 균열 전파 거동이 어떻게 달라질 수 있는지를 분석하는데 활용함으로써 새로운 수준의 원자단위 시뮬레이션을 보여준다 [76]. 이 모델은 곧바로 Al,Cu/TiN,W,SiO₂ 박막 계면에서 접합 강도 (adhesion strength)를 계산하는 데 활용되며 [77], SiO₂ 모델 상수 값의 수정에 이어 [78], 최근에는 Coulomb 상호작용 항에서 effective charge ratio η 에 대한 수식적 표현을 2s Slater-type orbital에 기초한 형태로 바꾸면서 수식 형태의 업그레이드가 이루어진다 [79].

Yasukawa는 α -Quartz의 기계적 특성 거동에만 관심이 있었던 듯, SiO₂의 다른 polymorphs에 대해 자신의 포텐셜이 얼마나 기술 능력을 보이는 지에 대해서는 발표를 한 것이 없다. (사실 96년 발표 당시 모델은 α -Quartz의 기초 물성에 대해조차도 기술 능력이 뛰어난 건 아니었다). 일본 Ibaraki, Hitachi 연구소의 한 연구원에 의해 조용히 발표되고 활용되어 온 이 모델은, 10년이 지난 후 미국 Florida, Sinnott & Phillpot [80] 그룹에 의해 보다 면밀한 (혹독한) 평가를 받게 된다. Streitz & Mintmire의 EAM+Qeq 모델 [60]이 발표 10년 후 Zhou [70]에 의해 그랬던 것처럼.

2007년 Sinnott & Phillpot 그룹의 Yu등 [80]은 Yasukawa의 포텐셜이 α , β -quartz, α , β -cristobalite에도 적용이 됨을 확인한다. 다만, polymorphs 간의 열역학적 안정성에 대한 순서가 지켜지지 않아 α -cristobalite가 가장 안정한 상으로 예측된다. 하지만 보다 결정적인 문제로, Zhou가 Streitz & Mintmire [60]의 EAM+Qeq 모델에서 발견했던 것처럼, 각 이온들의 전하 상태가 불안정해져서 Si의 전하량이 일정 값에서 Gaussian 분포를 하는 것이 아니라 bimodal 분포를 보이는 등 물리적으로 받아들이기 어려운 거동을 보임이 확인된다. Yu 등은 이러한 전하 불안정성을 방지하고 polymorphs들의 기초 물성에 대한 기술 능력을 향상시키려고 노력하는데, 우선 전하 불안정성을 방지하기 위해 q 의 2차 식으로 표현되어 있는 atomic self-energy를 4차 항까지 확장시킨다. (이온이 전하를 가질 때의 에너지 부담을 증가 시킴으로써 전하를 안정화시키려고 한 것이다). 또한,

polymorphs의 상대적 안정성이나 기초 물성을 잘 맞게 하는데 O-Si-O, Si-O-Si 결합 각이 중요한 역할을 한다고 보고 이들을 강제로 맞추어 주는 bond-bending energy 항, 예를 들면 $(\cos\theta_{Osis} - \cos\theta_{OsiO})^2$,을 추가한다. 그리고 위와 같은 추가 항의 도입으로 다른 부분에서 발생하는 문제를 해소하기 위해 Tersoff의 repulsive항을 또 수정하게 된다. 이러한 처방들을 통해서 일단 Yasukawa 포텐셜에서 발생한 심각한 문제들은 봉합이 되며, 저자들은 이 포텐셜 수식에 COMB (Charge Optimized Many-Body 포텐셜)이라는 이름을 붙여준다.

COMB SiO₂ 포텐셜은 Yasukawa 포텐셜에서 드러나는 문제를 가리키는 했지만 근본적인 처방보다는 현상의 처방에 급급하여 너무 여러 항을 기계적으로 추가했다는 인상을 가지게 한다. 2007년 발표 당시의 COMB SiO₂ 포텐셜은 정작 중요한 물질인 비정질 SiO₂가 만들어지지 않았고, 나중에 알려진 바에 의하면 α -quartz의 탄성 계수 등 기초 물성에 대해서도 계산 결과를 공개하기가 어려운 수준이었다. COMB SiO₂는 2010년 수정 버전이 발표된다 [81]. 이 버전에서는 수식 형태가 대폭 수정이 되는데, 우선 Coulomb 상호작용에서 사용하던 effective point charge와 cutoff을 이용한 summation 기법을 Slater 1s orbital에 대한 Coulomb integral과 Ewald-like summation [82] 기법으로 대체하고, q 에 대한 4차의 atomic self-energy나 bond-bending 항은 유지를 하되, 수정을 가했던 Tersoff의 repulsive항은 원래대로 돌려 놓는 대신 atomic self-energy에 또 다른 penalty 항을 추가한다. 이렇게 수정된 COMB10 SiO₂ 포텐셜은 α , β -quartz, α , β -cristobalite, β -tridymite, coesite, stishovite에 까지 적용이 되고 α -quartz의 탄성특성에 대해서도 좋은 기술 능력을 보이지만, polymorphs의 기초 특성에 대해 전반적으로 TTAM이나 BKS만 못하다는 자체 평가를 내놓아 여운을 남긴다 (표 1, 2 참조). COMB10 포텐셜은 비슷한 시기에 Hf/HfO₂, Cu/Cu₂O [83,84] 계에 대해서도 적용 결과가 발표된다. Si/SiO₂ [81]를 포함, 이들 논문에서는 bond-bending 항의 수식 형태가 대상 물질계마다 달라지는데, 이는 Tersoff 수식을 금속 물질계에 적용했을 때의 한계가 아닌가 생각된다. 한 가지 덧붙인다면, COMB에서는 charge equilibration을 선형 연립방정식이나 conjugate gradient method를 통해 구현하지 않고, Lagrangian에 전하로 인한 포텐셜, 운동 에너지 항을 추가시켜 전하에 대한 운동 방정식을 푸는 방법을 사용한다. 이 방법은 계산량을 기존의 O(N²)에서 O(N)으로 줄이는데, 전하 값의 수렴성 문제로 인해 운동 방정식에 damping 항을 추가함으로써 시뮬레이션 중 에너지

지가 보존되지 않는다 [80].

이상으로 현재까지 문헌을 통해 선을 보인, 이온 결합 물질계와 연계된 원자간 포텐셜 모델들을 간략하게 정리해 보았다. 앞에 언급한 모델 들 이외에도 많은 연구자들에 의해 다양한 이온 결합 물질계에 대해 포텐셜들이 개발되고 발표되었음을 알고 있으나, 주로 포텐셜 모델 수식 형태의 발전 방향과 관련된 부분으로 논의를 한정하면서 언급을 하지 못한 문헌들이 많이 있다. 그렇더라도 CALTECH의 Goddard 그룹에서 제안한 ReaxFF (Reactive Force Field) 포텐셜 만큼은 반드시 언급을 하고 넘어가고자 한다.

ReaxFF는 Tersoff에서와 같이 Bond-Order 개념에 기반을 두고 bond order와 bond distance 또는 bond energy 간 상관관계를 이용하여 bond dissociation을 기술함으로써 화학 반응 과정을 정확하게 시뮬레이션 하는데 목표를 둔 것으로 bonding angle, torsion, charge equilibration, van der Waals 상호작용까지 모든 상호작용을 고려할 수 있게 설계되었다. 이는 주로 hydrocarbon 계에서 많은 분자들 간 반응을 기술할 수 있도록 포텐셜이 개발되었는데 [85], 이 외에도 Si/SiO₂[86] 계를 비롯 많은 산화물 계에도 적용이 되고 있다. Hydrocarbon 계에 대해서는 Tersoff 수식을 확장한 Brenner-REBO [87-89] 계열의 포텐셜과 경합이 되고, charge equilibration 기능면에서는 COMB 계열과

경합을 할 수 있는, 금속을 제외하고는 가장 넓은 범위를 기술할 수 있는 포텐셜 모델이라고 볼 수 있다. 그러나 이 포텐셜은 예를 들면 Carbon 한 원소에 대해 모델 상수의 개수가 90 여 개에 달하는 등 많은 수의 모델 상수를 필요로 하며, 그 값들을 구하기 위해서는 또한 많은 양의 제일원리계산 정보를 제공하고 전산화된 최소제곱 적합 (least-square fitting) 과정을 거치게 되는데, 최소제곱 적합이 만능이 아니기 때문에 좋은 포텐셜 모델 상수를 구하는 것이 쉽지 않다. Hydrocarbon [85] 계 포텐셜이 발표된 지 10년이 지났는데도 아직 ReaxFF 포텐셜 모델 상수가 준비된 물질계는 10여 개에 불과하다는 것이 그 어려움을 반증하는 것이지만, 그럼에도 불구하고 더 많은 물질계에 대한 ReaxFF 포텐셜의 발표를 기대할 필요가 있다.

5. 종합 평가 및 향후 원자간 포텐셜 모델 개발 방향의 도출

지금까지 소개한 여러 포텐셜 모델들은 전하 분포의 고려, Coulomb 상호작용 항의 총 합 계산, 전하 평형의 구현 등 다양한 기능을 포함하고 있으면서도 각 기능을 구현하는데 역시 다양한 방법을 사용하고 있다. 그러나, 각 기능과 기능을 구현하는 방법들이 포텐셜의 성능에 어떤 영

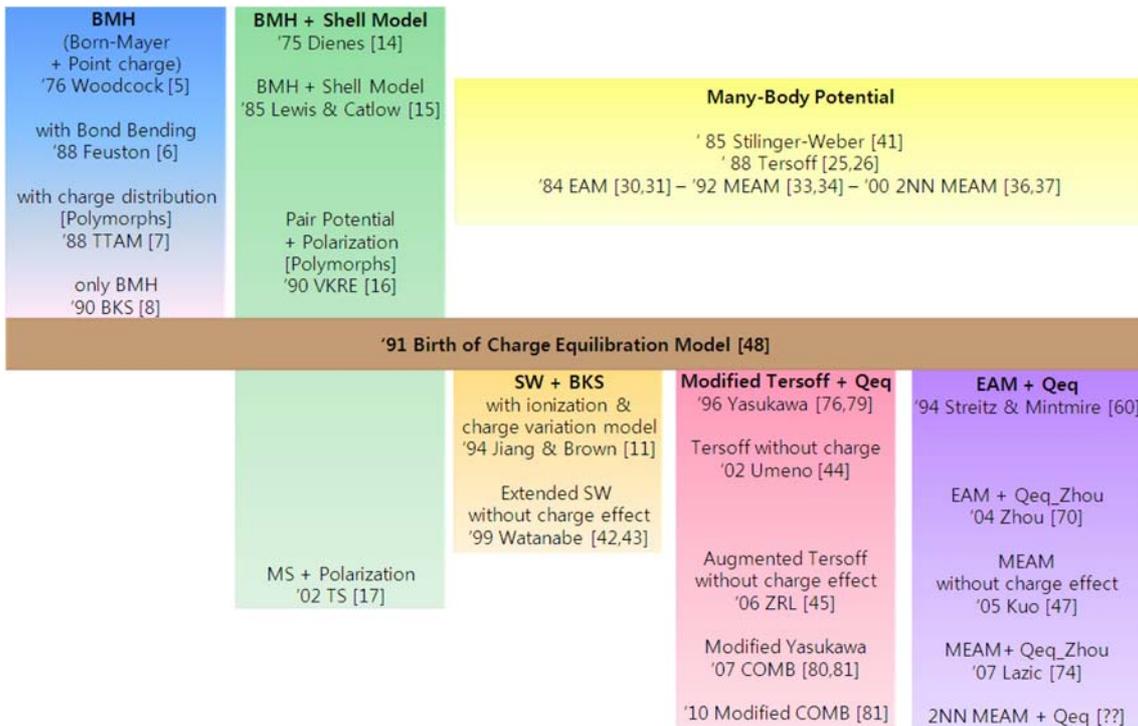


Fig. 1. A chronicle of interatomic potential development for ionic systems.

향을 미치지는 아직 분명하게 알려져 있지 않은 상태이다. 최적의 성능을 가진 포텐셜 모델이 개발될 수 있기 위해서는 위에 대해 체계적인 연구가 수행되어 상관관계가 밝혀질 필요가 있다. 이 장에서는 각 포텐셜 모델의 기능과 성능을 비교, 분석하면서, 모델에 사용된 기능 및 구현 방법과 포텐셜 성능 간의 상관 관계를 규명하기 위해 향후 어떤 연구가 수행이 되어야 하고, 최상의 포텐셜 개발은 어떠한 형태로 이루어져야 하는지 향후 연구 방향을 도출하고자 한다. 설명의 편의를 위해 본 고에서 소개한, 이온 결합 물질계 관련 주요 원자간 포텐셜 모델들을 개발 연도별, 전하 효과의 기술 방법, 비 정전기 포텐셜 모델 종류 등으로 구분하여 도표 형식으로 그림 1에 정리하였다.

5.1. Charge Effect

Tersoff이나 MEAM은 전하 효과를 고려하지 않고도 SiO₂ 및 polymorphs에 대해서 상당한 수준의 기술 능력을 보이고 있다 [44,45,47]. 그러나 올바른 물리화학적 배경에 근거를 둔 모델이 모델 상수 결정도 쉽고 확장성 (transferability)이 좋을 수 밖에 없다. 이온 결합 물질계에 대해서는 전하 효과를 고려하는 것이 자연 현상에 바탕을 둔, 올바른 접근 방법일 것이다.

5.2. Point Charge vs. Charge Distribution

초기 Born-Mayer 짝 포텐셜에 점 전하 개념을 사용한 BMH 모델들에서 가장 인상적인 것은, 1976년도 순수한 BMH 모델 이후 bond-bending [6]이나 전하 공간 분포 [7]를 고려하는 등 다양한 시도가 있었지만, 정작 가장 우수한 성능은 아무런 추가 기능을 포함하지 않고 제일원리계산, 실험 정보 등을 모아 모델 상수 값 fitting에 충실했던 BKS [8]에서 얻어졌다는 사실이다. 그러나, 전하의 공간 분포를 추가로 고려한 TTAM이 동급의 포텐셜 계열에서 가장 먼저 SiO₂의 polymorphs 기술에 성공한 것과 Yasukawa가 초기에는 유효 점 전하 모델을 사용하다가 후에 전하 분포를 고려한 모델로 수정을 가하였다는 점을 고려하면, 단순한 점 전하보다는 어떤 형태로든 전하의 공간 분포를 고려할 때 우수한 성능을 기대할 수 있을 것으로 보인다.

5.3. Shell 모델

Charge equilibration 기법이 알려지고 나서 대부분의 Qeq 기법이 many-body 포텐셜과 결합이 되는데, shell 모델이 many-body 포텐셜과 결합된 예는 필자들의 검색에 의하면 아직 보고된 바가 없다. Bond dissociation, 표면, 계

면 등의 결합에서 하전 상태가 달라질 수 있음을 기술할 수 있다는 것은 그렇지 못한 경우보다 훨씬 많은 응용 범위를 가질 수 있으므로, shell 모델에 대한 새로운 수정 작업보다는 many-body + Qeq 결합 모델을 더 발전시키는 데 역량을 집중할 필요가 있다고 본다.

5.4. Coulomb Integral

알려진 모든 기능을 다 갖춘, many-body + Qeq의 최종 버전인 COMB10 [81]이 SiO₂ polymorphs 기초 물성에 대해 BKS나 TTAM 보다 떨어지는 기술 능력을 보인다는 것은 시사하는 바가 크다. COMB 저자들이, 초기 모델 [80]에서 Yasukawa [76]에서와 같은 유효 점 전하 개념을 사용하다가 비정질 SiO₂를 기술할 수 있기 위해 Coulomb integral을 사용하였다고 하나 [81], 비정질 SiO₂는 점 전하를 사용하던 BKS에서도 문제없이 다루어지던 물질이기 때문에 Yasukawa 2010 [79]처럼 전하 공간 분포를 고려한 유효 점 전하 개념에 비해 Coulomb integral이 더 우수하다는 명백한 증거가 없다. 추후 연구에서는 Coulomb Integral을 사용한 모델이 전하 공간 분포를 고려한 유효 점 전하 개념을 사용한 모델에 비해 어떠한 성능 상의 장점을 가지는지 체계적으로 분석할 필요가 있겠다.

5.5. Summation of Long Range 포텐셜

1/r의 범위 의존성을 보이는 Coulomb 포텐셜의 총 합 계산은 Ewald method를 사용하는 것이 기본이다. 그러나 Ewald 방법 역시 표면 등을 고려할 때는 특수한 기법을 필요로 하는 것으로 알려져 있다 [70]. PPPM (Particle-Particle-Particle-Mesh [75]), direct summation method [82] 등 문헌 상의 다양한 방법을 종합적으로 검토, 평가해서 최적의 방법을 결정해야 할 것으로 보인다.

5.6. Charge Equilibration Method

Charge equilibration은 선형 방정식으로부터의 역행렬을 계산하는 방법 [60], Conjugate gradient method를 사용하는 방법 [70], Lagrangian dynamics를 사용하는 방법 [80] 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 여러 문헌에서 보고된 전하의 안정성 문제, 다원 합금계로의 확장성 문제 등을 고려해 가면서 가장 안정하고 효율적인 charge equilibration 방법을 찾기 위한 체계적인 연구가 시도되어야 할 것이다.

5.7. Manybody 포텐셜

Tersoff 포텐셜은 새로운 결합 특성을 가진 물질을 다룰

때마다 수식적 형태를 고치는 것을 전제로 설계된 포텐셜이다. Cu, Hf 등의 원소를 다룰 때 Si에는 없던 항이 추가되고 원소에 따라 (fcc, hcp 등등) 추가 항의 수식 형태가 계속 바뀌어야 한다면, 이는 추가 항의 확장성 (transferability)이 떨어진다는 것을 의미한다. 이런 경우, 여러 원소에 대한 포텐셜이 축적될 수록 다원 합금계를 다루기가 어려워진다. 2NN MEAM은 Tersoff과는 또 다른 차원에서 bond order의 개념을 가지고 있고, 다원 합금계를 다룰 때 Tersoff에서처럼 평균치 개념만을 적용하지 않으며, 이미 다양한 금속과 공유 결합 원소 및 합금계에 대해 적용성이 검증된 포텐셜인 만큼, 2NN MEAM + Qeq가 개발된다면 Tersoff+Qeq와 EAM+Qeq를 합한 것과 같은 성능과 활용성을 보일 수 있을 것으로 기대된다.

6. 결 론

현재까지 개발된, 각 원자의 국부적인 환경에 따라 전하량이 변할 수 있음을 고려한 원자 포텐셜 모델은 EAM 또는 Tersoff 포텐셜에 Qeq (charge equilibration) 기능을 결합시킨 형태를 가진다. EAM과 Tersoff은 각각 주로 금속 및 공유 결합 물질에 적용되어 온 포텐셜 모델로 더 이상의 확장에 한계를 가지고 있다. 이온 결합, 공유 결합, 금속 결합 물질을 동시에 모두 기술함으로써, 다양한 이종 소재 간 계면 반응 및 소재 반응 현상을 시뮬레이션을 위한 원자간 포텐셜로 2NN MEAM+Qeq 형태를 제안한다. 최고 성능의 원자간 포텐셜을 개발하기 위해서는 전하의 안정성과 다원 합금계로의 확장성을 고려하면서 Coulomb integral 채택 여부, long range 포텐셜의 summation 방법, charge equilibration 방법에 대해 체계적인 분석, 검증 및 선택이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 나노기반 정보에너지 사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구로 (2010K000992), 저자 (이병주)의 한국과학기술연구원 연구 연가 중에 수행되었으며, 한국과학기술연구원 계산과학센터의 지원에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
2. L. V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 257 (1971).
3. A. Rahman, R. H. Fowler, and A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **57**, 3010 (1972).
4. L. V. Woodcock, *Advances in Molten Salts Chemistry*, Vol. 3 Chap. 1, pp.1-75, Plenum, New York (1975).
5. L. V. Woodcock, C. A. Angell, and P. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **65**, 1565 (1976).
6. B. P. Feuston and S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988).
7. S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 869 (1988).
8. B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, and R.A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
9. C. R. A. Catlow and A.M. Stoneham, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 4321 (1983).
10. J. R. Tessman, A. H. Kahn, and W. Shockley, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
11. Z. Jiang and R. A. Brown, *Chem. Engin. Sci.* **49**, 2991 (1994).
12. R. Soulaïrol and F. Cleri, *Solid State Sciences* **12**, 163 (2010).
13. B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
14. G. J. Dienes, D. O. Welch, C. R. Fischer, R. D. Hatcher, O. Lazareth and M. Samberg, *Phys. Rev. B* **11**, 3060 (1975).
15. G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1149-1161 (1985).
16. P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino and I. Ebbsj, *Phys. Rev. B* **41**, 12197 (1990).
17. P. Tangney and S. Scandolo, *J. Chem. Phys.* **117**, 8898 (2002).
18. D. Herzbach, K. Binder, and M.H. Mser, *J. Chem. Phys.* **123**, 124711 (2005).
19. J. D. Gale and A.L. Rohl, *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
20. J. H. Rose, F. Ferrante, and J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 675 (1981).
21. J. R. Smith, F. Ferrante, and J. H. Rose, *Phys. Rev. B* **25**, 1419 (1982).
22. J. H. Rose, F. Ferrante, and J. R. Smith, *Phys. Rev. B* **28**, 1835 (1983).
23. J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and F. Ferrante, *Phys. Rev. B* **29**, 2963 (1984).
24. J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
25. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
26. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
27. J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
28. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
29. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983).
30. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
31. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
32. M. I. Baskes, J. S. Nelson, and A. F. Wright, *Phys. Rev. B* **40**,

- 6085 (1989).
33. M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **46**, 2727 (1992).
 34. M. I. Baskes and R. A. Johnson, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2**, 147 (1994).
 35. M. I. Baskes, *Mater. Chem. Phys.* **50**, 152 (1997).
 36. B.-J. Lee and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **62**, 8564 (2000).
 37. B.-J. Lee, M. I. Baskes, H. Kim, and Y. K. Cho, *Phys. Rev. B* **64**, 184102 (2001).
 38. H.-K. Kim, W.-S. Jung, and B.-J. Lee, *J. Mater. Res.* **25**, 1288 (2010).
 39. B.-J. Lee, *J. Phase Equilib. Diff.* **30**, 509 (2009).
 40. B.-J. Lee, W.-S. Ko, H.-K. Kim, and E.-H. Kim, *CALPHAD* **34**, 510 (2010).
 41. F. H. Stillinger and A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
 42. T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino, and I. Ohdomari, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L366 (1999).
 43. T. Watanabe, D. Yamasaki, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, *Appl. Surf. Sci.* **234**, 207 (2004).
 44. Y. Umeno, T. Kitamura, K. Date, M. Hayashi, and T. Iwasaki, *Comput. Mater. Sci.* **25**, 447 (2002).
 45. S.R. Billeter, A. Curioni, D. Fischer and W. Andreoni, *Phys. Rev. B* **73**, 155329 (2006).
 46. M. I. Baskes, "Modified Embedded Atom Method Calculations of Interfaces," Report number: SAND--96-8484C, Sandia National Laboratories, Livermore, (1996).
 47. C.-L. Kuo and P. Clancy, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **13**, 1309 (2005).
 48. A. K. Rappe and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991).
 49. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934).
 50. R. T. Sanderson, *Science* **11**, 207 (1955).
 51. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1960).
 52. R. P. Iczkowsky and J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3547 (1961).
 53. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
 54. P. Politzer and H. Weinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 4218 (1979).
 55. R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
 56. W. J. Mortier, K. van Genechten, and J. Gasteiger, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 829 (1985).
 57. W. J. Mortier, S. K. Ghosh, and S. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4315 (1986).
 58. E. Demiralp, T. Cagin, and W.A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1708 (1999).
 59. V. Swamy and J. D. Gale, *Phys. Rev. B* **62**, 5406 (2000).
 60. F. H. Streitz and J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B* **50**, 11996 (1994).
 61. T. Campbell, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, S. Ogata, and S. Rodgers, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4866 (1999).
 62. T. Campbell, G. Aral, S. Ogata, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **71**, 205413 (2005).
 63. N. Rosen, *Phys. Rev.* **38**, 255 (1931).
 64. C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951).
 65. S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **373**, 27 (1980).
 66. E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **375**, 475 (1981).
 67. D. E. Parry, *Surf. Sci.* **49**, 433 (1975).
 68. J. Hautman and M. L. Klein, *Mol. Phys.* **75**, 379 (1992).
 69. D. M. Heyes, *Surf. Sci. Lett.* **293**, L857 (1993).
 70. X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, J.-S. Filhol, and M. N. Neurock, *Phys. Rev. B* **69**, 035402 (2004).
 71. X. W. Zhou and H. N. G. Wadley, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3619 (2005).
 72. J. R. Smith, H. Schlosser, W. Leaf, J. Ferrante, and J. H. Rose, *Phys. Rev. A* **39**, 514 (1989).
 73. J. Ferrante, H. Schlosser, and J. H. Rose, *Phys. Rev. A* **43**, 3487 (1991).
 74. I. Ladic, M. Ernst, and B. Thijssse, "Atomistic Simulation Methods for Studying Self Healing Mechanisms in Al/Al₂O₃," Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials, 18-20 April 2007, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, (2007).
 75. R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, McGraw-Hill, New York, (1981).
 76. A. Yasukawa, *JSME Int. J., Ser. A* **39**, 313 (1996).
 77. T. Iwasaki and H. Miura, *J. Mater. Res.* **16**, 1789 (2001).
 78. A. Yasukawa, in *Japan Society of Mechanical Engineers*, p.71, Sept. 19, Hitachi City, Ibaraki, Japan, (2003).
 79. A. Yasukawa, *J. Solid Mech. Mater. Engin.* **4**, 599 (2010).
 80. J. Yu, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot, *Phys. Rev. B* **75**, 085311 (2007).
 81. T.-R. Shan, B. D. Devine, M. Hawkins, A. Asthagiri, S. R. Phillpot, and S. B. Sinnott, *Phys. Rev. B* **82**, 235302 (2010).
 82. D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999).
 83. T.-R. Shan, B. D. Devine, T. W. Kemper, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot, *Phys. Rev. B* **81**, 125328 (2010).
 84. B. D. Devine, T.-R. Shan, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot, "Charge Optimized Many-Body Potential for the Copper/Copper Oxide System," (2011) unpublished.
 85. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III, "ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons," *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
 86. A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **107**, 3803 (2003).
 87. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
 88. S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
 89. D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 783 (2002).