화학 변화 기술을 위한 분자 동역학 시뮬레이션

DOI: 10.3938/PhiT.21.039

한상수·김형준

Molecular Dynamics Simulations for Describing Chemical Reactions

Sang Soo HAN and Hyungjun KIM

By definition, “chemical reactions” should involve the breaking and the forming of bonds between atoms and are not usually described by using molecular dynamics (MD) simulations employing classical force fields. Here, the major hurdle is that the change in the chemical bonds can only be understood as a pure quantum-mechanical (QM) effect, leading to a change in the fundamental equation of motion for MD from one described by Newtonian mechanics to one described by quantum mechanics. In this article, we introduce recent approaches, reactive force field (ReaxFF) and electron force field (eFF), that were developed to overcome the limitations originating from the extremely heavy computational cost to numerically solve the time-dependent QM equation. These new efforts allow large-scale MD simulations by solving classical (or classical-like) equations of motions where QM effects are essentially approximated by introducing the concept of bond order (ReaxFF) or by describing the electrons with breathing Gaussian wavepackets (eFF). We then discuss how these new simulation methodologies can be applied to inves-

tigate the complicated dynamical problems in which chemical reactions and/or phase transitions induced by electronic excitations are strongly involved.

서론

일반적으로 화학적 현상 (좁은 의미의) 물리적 현상과 구분지어 언급할 때 가장 중요한 차이는 화학 결합(chemical bonding)이 생성되거나 끊어지는 현상이 존재하는지 여부일 것이다. 예를 들자면 화학 흡착과 물리 흡착의 차이가 그러하다. 이처럼 “화학 현상”이라는 용어를 정의하는 데 있어서 “화학 결합”의 변화 유무가 전부가 해도 과언이 아닐 것이다.

그러나 미시적으로 살펴보면 (예를 들어 전자현미경으로 분자 구조를 들여다 본다고 하면) 원자 간의 연결 구조, 즉 화학 결합은 우리가 흔히 분자구조를 그릴 때처럼 실재한다기 보다는 단순히 어느 두 원자가 반데르발스 상호 작용에 비해 수백 배 이상 강한 상호작용을 하고 있는 것으로 생각할 수 있는데, 이러한 강한 상호작용은 양자 역학을 도입해서야만 설명이 가능하다. 예를 들어 두 수소 원자를 가까이 가져가면 두 원자가 수 eV 정도의 강력한 인력을 느끼지만, 핵의 전하가 두 배이고 전자가 하나씩 더 많은 두 헬륨 원자를 가까이 가져가면 단지 1/1000 eV 정도의 약한 반데르발스 상호 작용을 느끼는 것은 전자와 원자핵 사이의 상호작용을 통해 설명해야 하며, 이는 순수한 양자 역학적 효과로만 설명이 가능하다.

결국 “화학적 현상”을 분자 동역학을 통해서 전산 모사를 하려면, “화학 결합”의 변화를 모사해야만 하고 이를 위해서는 양자 역학의 도입이 필수적이라는 결론에 이르게 된다.

물론 제일 원리 분자 동역학(ab initio molecular dynamics)과 같이 실시간으로 양자 역학을 수치적으로 풀면서 동역학을 기술하는 방법이 있기는 하지만, 컴퓨터의 계산 시간의 한계 때문에 이러한 방법으로 시뮬레이션할 수 있는 원자의 수는 적고 시간적 한계에 부딪히게 된다(보통 우리가 수 주

저자약력

한상수 박사는 KAIST 신소재공학과 공학박사(2005)로서 미국 캘리포니아 공과대학에서 박사후연구원 과정(2005-2009)을 거쳐 2009년부터 한국표준과학연구원 선임연구원으로 재직 중에 있다. (sangsoo@kriss.re.kr)

김형준 박사는 미국 캘리포니아 공과대학에서 이론 물리화학으로 박사 학위를 받았으며, 2009년부터 카이스트 EEWS 대학원에서 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 신재생 에너지 및 환경 분야에 관련된 재료 디자인을 연구 중이다. (linus16@kaist.ac.kr)

정도의 컴퓨터 시간을 가지고 시뮬레이션할 수 있는 시스템은 수백 개 정도로 제한되고 시뮬레이션 가능한 시간도 약 수백 피코초 정도에 지나지 않는다). 그러므로 이를 복잡한 큰 규모(large scale) 시스템에 직접 적용하기는 어려운 경우가 많다.

본 논문에서는 추가적인 컴퓨터 계산 시간이 많이 소모되는 슈뢰딩거 방정식을 직접 풀지 않으면서도 분자 동역학 시뮬레이션에 근사적으로 양자 역학적 효과를 고려하여 화학 변화를 동역학적 관점에서 이해하려는 최근 노력을 소개한다. 이러한 노력은 복잡한 화학 촉매 반응이나 상변이를 이해하고 예측하는데 중요한 방법론을 제공하고 있다.

양자역학적 요소가 고려된 분자 동역학 방법론

1. Reactive force field (ReaxFF)

분자동역학 시뮬레이션을 구동하기 위해서는 원자들 간의 상호작용을 묘사해주는 힘장(force field) 혹은 원자간 포텐셜(interatomic potential)이 필수적이며, 이들의 정확성이 시뮬레이션의 정확성을 결정짓게 된다고 해도 과언이 아니다. 일반적으로 화학분야에서 많이 사용되고 있는 UFF^[1]나 DREIDING^[2]과 같은 힘장(generic force field)은 분자구조 및 분자들의 구조변화 시 발생하는 에너지차이(conformation energy difference) 등을 제대로 묘사할 수는 있다. 하지만 화학반응(원자들 간의 결합이 생성되거나 끊어지는 거동)은 예측할 수 없다는 단점을 지니고 있다. 이러한 힘장을 가지고 분자동역학 시뮬레이션을 구동할 때, 원자들의 종류, 초기위치뿐만 아니라 “결합정보(bond connectivity)”가 필요하다. 시뮬레이션 과정 중에 이 결합정보는 업데이트되지 않고 초기에 정해진 결합은 계속 유지되도록 하기 때문에 보통의 힘장을 이용한 분자 동역학 시뮬레이션으로는 화학결합의 변화를 예측할 수가 없다.

이에 반해 리액티브 포스필드(Reactive force field, ReaxFF)^[3,4]는 그 이름에서 알 수 있듯이 원자들 간의 화학반응을 예측할 수 있도록 개발되었다. ReaxFF는 등식 (1)에서 보는 바와 같이 결합 차수(bond order; BO) 개념을 도입하였다. 이 BO_{ij} 는 두 원자 i 와 j 간의 거리(r_{ij})에 따른 함수이다. $BO_{ij} = 1, 2, 3$ 의 값은 두 원자 간의 단일결합(single bond), 이중결합(double bond), 삼중결합(triple bond)을 의미하고, 0의 값은 결합이 전혀 없음을 나타낸다.

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}$$

$$= \exp \left[p_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo,4}} \right]$$

Fig. 1. Interatomic distance dependency of the carbon-carbon bond order.^[3]

$$+ \exp \left[p_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (1)$$

여기서 첫 번째 지수 함수 항은 sigma 결합, 두 번째 항은 pi 결합, 그리고 세 번째 항은 두 번째 pi 결합을 의미한다. 탄소-탄소 결합의 경우, 삼중결합까지 가질 수 있으므로 BO의 최대값은 3이 된다. 따라서 이 경우 등식 (1) 내 3개의 지수 함수 항이 모두 필요하다. 반면 탄소-수소 및 수소-수소 결합의 경우, BO의 최대값은 1이므로 sigma 결합을 묘사하는 첫 번째 항만 필요로 한다.

그림 1은 탄소-탄소 거리에 따른 BO [등식 (1)에서 얻어진 값]를 보여준다. 여기서 BO의 값은 탄소-탄소 거리에 따라 0부터 3까지 연속적인 곡선을 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 결합이 전혀 없을 때($BO=0$)부터 단일결합($BO=1$), 이중결합($BO=2$), 그리고 삼중결합($BO=3$)으로 전이될 때까지 “부드러운” 변화가 일어날 수 있도록 묘사할 수 있다. 이 BO는 분자동역학 시뮬레이션 과정 중에 계속 업데이트된다. 따라서 초기에 두 탄소원자가 3 Å 정도 떨어져 있을 경우 이 두 원자는 결합을 하지 않고 있지만($BO=0$), 시뮬레이션 중에 두 원자가 1 Å 떨어지게 되면 이 두 원자는 삼중결합($BO=3$)을 가지도록 할 수 있다. 이처럼 ReaxFF는 BO와 원자간 거리

REFERENCES

- [1] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
- [2] S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990).
- [3] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
- [4] 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).

의 상관관계를 도입함으로써 화학결합의 생성 및 파괴되는 거동을 묘사할 수 있게 하였다. 일반적인 힘장의 경우, sp^1 , sp^2 및 sp^3 등의 hybridization에 따라 같은 원자라 할지라도 실제 분자동역학 시뮬레이션에서는 각각 다르게 취급한다. 예로서, 탄소(C) 원자의 경우 sp^1 , sp^2 및 sp^3 의 결합특성을 갖는 원자들은 각각 C_1, C_2, C_3의 힘장 타입(type)으로 부여하고, 각각 다른 힘장이 작용하도록 한다. 반면에 ReaxFF는 이러한 hybridization을 시뮬레이션 과정 중에 자동적으로 계산할 수 있으므로, 단순히 원자의 종류 정보만 부여해주면 된다는 장점을 지니고 있다.

등식 (1)에 의해 두 원자간의 BO가 결정되면, 결합에너지(E_{bond})는 등식 (2)에 의해 계산된다. 여기서 결합에너지는 BO의 함수(거리의 함수)로 표기되므로, 결합에너지도 거리에 대해 연속적인 곡선을 지니게 된다.

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp[p_{bc,1}(1 - BO_{ij}^{p_{bc,2}})] \quad (2)$$

일반적으로 등식 (1), (2) 내 파라미터들[등식 (1)의 9개 파라미터, 등식 (2)의 3개 파라미터]은 양자역학계산에 의해 계산된 두 원자간의 결합 분해(bond dissociation) 곡선을 피팅(fitting)함으로써 얻게 된다.

ReaxFF 내에는 결합에너지(E_{bond})뿐만 아니라 valence angle 에너지(E_{val}) 및 torsion angle 에너지(E_{tors}) 항도 포함되어 있고, 이들 모두 BO의 함수로 만들어서 원자 간의 결합이 있을 시에만 이러한 항들이 계산되도록 하였다. 이밖에도 결합 유무에 상관없이 모든 원자들 간에 반데르발스 에너지(E_{vdw})와 쿨롱에너지(Coulomb energy, $E_{coulomb}$)도 계산되도록 하였다. 특히 $E_{coulomb}$ 을 계산하기 위해 필요한 원자들의 전하 정보는 분자동역학 시뮬레이션 중에 고정된 값을 사용하지 않고, 매 스텝(step)마다 변화되도록(geometry의 의존) 하여 좀 더 실제 상황을 잘 설명할 수 있도록 하였다.

계산속도를 비교해 보면, ReaxFF는 DFT(density functional theory)보다 10^6 배 빠른 속도를 보인다.^[3] 하지만 일반 힘장에 비해서는 10–50배 정도 늦은 속도를 보인다. ReaxFF를 가지고 나노초(nano second) 단위의 분자동역학 시뮬레이션을 수행할 때 CPU 1개만 사용하더라도 원자 2000개 정도는 큰 무리 없이 고려할 수 있다. 또한 병렬 계산을 하게 되면 10^5 개 원자 이상을 고려할 수도 있다.

2. Electron force field (eFF)

ReaxFF를 이용해서 화학 결합의 생성과 끊어짐을 묘사할 수는 있지만, 여전히 분자 동역학 내에서 전자의 동역학을 직접 기술하지는 않는다. 그러나 들뜬 상태의 전자의 거동이 핵

의 동역학에 미치는 영향을 동시에 고려하려면 전자의 동역학을 직접적으로 고려해야만 한다. 그러나 이는 시간에 의존하는 슈뢰딩거 방정식을 풀어야 하는 매우 복잡한 문제로 귀결되기 때문에, 분자 동역학 시뮬레이션에 접목하기에 어려운 문제가 된다.

그러나 다행히도 보통 화학 결합에 관련된 전자는 주로 자유 상태가 아닌 속박 상태(bound state)이기 때문에 주변의 퍼텐셜을 국소적으로 조화 근사(local harmonic approximation)할 수 있으며, 잘 알려져 있듯이 조화 퍼텐셜 내의 양자역학적 거동을 보이는 입자를 파동 묶음(wave packet)의 움직임 입장에서 바라보면 에렌페스트 이론(Ehrenfest theorem)에 따라 고전 역학적으로 기술할 수 있게 된다.

따라서 위치 x 에 놓인 한 개의 전자를 크기 s 의 한 개의 가우시안 파동 함수(Gaussian wavefunction)로 묘사하고, 다체계 전자 파동함수를 각 가우시안 파동 함수의 하트리 곱으로 나타내면 (즉, 각 전자는 서로 독립적으로 운동하는 것으로 가정하면),

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \prod \exp \left[- \left(\frac{1}{s^2} - \frac{2p_s}{s} i \right) (\mathbf{r} - \mathbf{x})^2 \right] \exp[i\mathbf{p}_s \cdot \mathbf{r}] \quad (3)$$

로 쓸 수 있으며, 이때 각 전자의 운동 방정식은 가우시안 파동 함수의 3차원적 위치($\mathbf{x}$)와 크기(s)의 네 개의 자유도에 대하여 아래와 같이 고전 역학적으로 나타내어진다.

$$\begin{aligned} d\mathbf{p}_x/dt &= -\nabla_x V, & \mathbf{p}_x &= m_{elec} \dot{\mathbf{x}} \\ d\mathbf{p}_s/dt &= -\partial V/\partial s, & \mathbf{p}_s &= (3m_{elec}/4) \dot{s} \end{aligned} \quad (4)$$

이처럼 전자의 양자 역학적 거동을 효과적으로 네 개의 자유도를 지닌 고전 역학적 거동으로 근사하고, 이를 3차원적 고전 역학적 움직임을 보이는 핵(양전하를 띤 점전하로 묘사)과 더불어 동역학 시뮬레이션을 하는 방법이 2007년 캘리포니아 공대(Caltech)의 Julius T. Su와 William A. Goddard, III에 의해 제안된 전자 힘 마당 동역학(electron force field; eFF) 시뮬레이션 방법이다.^[5]

위에 언급한 근사를 도입하면, (1) 핵과 핵은 쿨롱 퍼텐셜로, (2) 전자와 핵, 전자와 전자의 정전기적 상호작용은 가려진 쿨롱 퍼텐셜 (가려짐의 크기는 s 에 비례)로 표현되며, 전자의 양자역학적 운동 에너지는 $E_k = \langle \Psi | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi \rangle = \sum \frac{3}{2s^2}$ 으로 표현된다. 그러나 전자와 전자의 상호 작용에는 정전기

REFERENCES

- [5] J. T. Su and W. A. Goddard III, Phys. Rev. Lett. **99**, 185003 (2007).

Fig. 2. Spin and distance dependent parameterized Pauli potential between two electrons.^[5]

적 상호작용뿐만 아니라 전자가 페르미온이기 때문에 생기는 파울리 반발이 존재하게 되는데 (이는 위에서 다체계 전자의 파동 함수를 빠른 동역학적 시뮬레이션을 위해 하트리 곱으로 나타내면서 무시되었던 상호작용이다), eFF 이론에서는 이 효과를 비교적 간단하게 “두 전자의 파동 함수가 반대칭적으로 유지되기 위해 필요한 양자역학적 운동에너지 소모량”으로 이해하여 파울리 반발력을 전자 스핀에 의존하는 거리의 함수로 주어지는 퍼텐셜 함수(그림 2)로 근사하였다.

이처럼 각 전자의 움직임을 크기 s 가 변화하는 가우시안 함수와 거리와 스핀에 따라 매개변수화된 파울리 퍼텐셜 (parameterized Pauli potential)을 이용하여, 시뮬레이션 박스 내에서 전자와 (점전하로 근사된) 핵의 동역학을 고전역학의 형태를 띤 운동 방정식을 수치적으로 풀어서 동시에 시뮬레이션할 수 있다는 점이 eFF 방법의 특징이라 할 수 있다.

화학 현상의 분자 동역학적 기술

1. ReaxFF를 이용한 metal organic framework(MOF) 다공소재의 가수분해 반응 이해

MOF는 금속이온과 유기 분자들이 규칙적인 배열을 갖는 결정으로서 비표면적이 $10,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 매우 커 수소 및 이산화탄소와 같은 가스들의 저장(storage)에 유리하다. 하지만 많은 MOF는 물(H_2O)에 취약해서 이를 상용화하는 데 큰 어려움이 있다. 실험적으로 왜 MOF가 물에 취약한지를 연구하기란 여간 어려운 일이 아니다. 하지만 ReaxFF와 분자동역학 시뮬레이션을 이용하게 되면 그 메커니즘을 규명해 볼 수 있다.^[6]

그림 3의 ReaxFF 분자동역학 시뮬레이션 결과에서 보는 바와 같이, IRMOF-1 소재는 4.5 wt%의 H_2O 분자가 함유되더라도 상온에서 쉽게 구조가 붕괴되는 것을 확인할 수 있다. 초기구조(그림 3(a))에서 H_2O 분자들은 MOF 기공 내에 무작위로 분포되어 있다. 하지만 시간이 지남에 따라 H_2O 분자들

Fig. 3. ReaxFF-MD simulation snapshots of IRMOF-1 with 16 H_2O molecules (4.5 wt% H_2O) at 0 ps (initial structure) (a), 10 ps (b), 2000 ps (c). In Fig. (b), the yellow balls indicates OH and H atoms dissociated from H_2O .^[6]

은 MOF 내 금속(Zn) 이온이 있는 부분을 공격하기 시작하고, 이때 H_2O 는 H^+ 와 OH^- 로 분해가 일어난다. H^+ 는 유기물(BDC)과 결합해서 H_2BDC 를 만들고, OH^- 는 Zn 이온과 결합하게 되어, 본래 MOF가 지니고 있는 Zn과 BDC간의 Zn-O 결합을 끊어버리게 된다(그림 3(b)). 결국 이러한 반응이 반복적으로 일어나게 되면 MOF의 구조는 붕괴된다(그림 3(c)). 이 반응은 등식 (5)로 표기할 수가 있다.

이처럼 ReaxFF를 사용하게 되면 MOF 고체와 H_2O 기체간의 화학반응(가수분해 반응)을 규명할 수 있고, 이 메커니즘을 토대로 수분에 강한 MOF를 설계하기 위한 조건(금속이온과 유기물간의 coordination이 많도록)을 제공해 줄 수 있다.

ReaxFF는 다루는 물질의 제약을 거의 받지 않는다. 즉, 이론적으로 금속, 세라믹, 고분자, 생체재료 및 가스 등 모든 시스템을 고려할 수 있다. 현재까지 ReaxFF를 활용한 연구분야로 나노소재,^[7-11] 연료전지,^[12,13] 촉매,^[14,15] 이차전지,^[16] 고에너지 물질(high energy material),^[17] 고분자^[18] 및 DNA^[19] 등 다양하게 있다.

2. eFF를 이용한 물질의 고온, 고압에서의 상변이 현상 이해

어떠한 물질이 고온($20,000 - 2,000,000 \text{ K}$), 고압(고유의 원래 밀도보다 수 배 정도 증가될 정도)에 놓이게 되면 전이된 전자의 동역학과 높은 운동 에너지를 가진 핵의 동역학이 어우러져서 바닥 상태의 물질과는 전혀 다른 성향을 가지게 되고, 이러한 물질은 보통의 상온보다는 높은 온도이지만 플

REFERENCES

- [6] S. S. Han, S.-H. Choi and A. C. T. van Duin, Chem. Commun. **46**, 5713 (2010).

Fig. 4. Shock Hugoniot curve (equation of state during shock compression) derived from eFF simulations for (a) H_2 molecular system^[5] and (b) Li solid system.^[20]

라즈마를 형성하기에는 낮은 온도이기에 따뜻한 응집 물질(warm dense matter)이라고 불리운다. 그러나 이러한 따뜻한 응집 물질의 상변화와 같은 물리/화학적 변화를 이해하는 것은 매우 어려운 일이다. 이는 이러한 극한 조건을 실험적으로 제어하고 구조 변화를 분석하는 것은 위험할 뿐만 아니라 실험적 부정확도가 높기 때문이다. 그러나 eFF 시뮬레이션을 이용하면 이러한 조건 내에서의 물질의 상변이 현상을 시뮬레이션하고 이해할 수 있다. 특히 이러한 고온, 고압의 조건은 물질에 충격파(shock wave)가 가해졌을 때에도 형성되는데, 충격파에 의한 압축동안의 상태 방정식(equation of state)을 특별히 위고니오 곡선(Hugoniot curve)이라고 부른다.

eFF가 개발된 후에, 이를 분자 시스템(수소)의 위고니오 곡선(그림 4(a))^[5]이나 응집 물질 시스템(리튬)의 위고니오 곡선(그림 4(b))^[20]을 계산하는 데에 이용하였으며, 이는 존재하는 실험 데이터와 정확히 일치하는 것을 확인하였다. 이는 eFF 시뮬레이션이 고온/고압에서 일어나는 물질의 복잡한 물리/화학적 성질을 규명하는데 있어서 효과적이고 정량적이라는 것을 보여준다.

수소의 경우에는 100 GPa 정도에서 수소 분자에서 수소 원자로의 상변이가 일어나는 것이, 그리고 300 GPa 이상에서

는 원자에서 플라스마 상태로 상변이가 일어나는 현상이 eFF 시뮬레이션을 통해서 관측되었으며, 아이러니컬하게도 이는 eFF보다 시뮬레이션 복잡도가 수만 배 이상 커서 시뮬레이션이 쉽지 않은 경로 적분 몬테카를로(path integral Monte Carlo: PIMC) 시뮬레이션보다도 실험값과 더 잘 일치하는 정확한 상태 방정식을 예측한다(원론적으로는 PIMC가 가장 정확해야 하지만, 실제 유한한 시간 내에 시뮬레이션을 가능하게 하기 위하여 가정한 여러 근사에 의해서 PIMC에서 수소 분자에서 원자로의 상변이가 제대로 기술되지 않았기 때문에 추정된다).

리튬의 경우에는 조금 더 복잡한 형태의 상변이가 관측된다. 40 GPa에서 고압 조건에 의해 전자는 격자 틈새(interstitial position)로 전이되고 이는 핵 간의 대칭 깨짐을 유도하여, 리튬은 밀집된 면심 입방 격자(face centered cubic; fcc)에서 단위 격자에 16개의 원자가 있는 복잡한 cI16 구조로 상변이가 일어난다. 이러한 고체-고체 상변이는 저온에서 이미 2000년에 실험적으로 규명되었던 현상이다.^[21] 그러나 eFF 연구를 통

REFERENCES

- [7] S. S. Han, H. S. Kim, K. S. Han, J. Y. Lee, H. M. Lee, J. K. Kang, S. I. Woo, A. C. T. van Duin and W. A. Goddard III, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 213113 (2005).
- [8] S. S. Han, J. K. Kang, H. M. Lee, A. C. T. van Duin and W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **123**, 114703 (2005).
- [9] K. D. Nielson, A. C. T. van Duin, J. Osgaard, W.-Q. Deng and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **109**, 493 (2005).
- [10] S. G. Srinivasan and A. C. T. van Duin, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13269 (2011).
- [11] T. T. Järvi, A. C. T. van Duin, K. Nordlund and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **115**, 10315 (2011).
- [12] A. C. T. van Duin, B. V. Merinov, S. S. Han and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **112**, 3133 (2008).
- [13] A. C. T. van Duin, B. V. Merinov, S. S. Han, C. O. Dorso and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11414 (2008).
- [14] J. Ludwig, D. G. Vlachos, A. C. T. van Duin and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4274 (2006).
- [15] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin and W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7630 (2009).
- [16] D. Bedrov, G. D. Smith and A. C. T. van Duin, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2978 (2012).
- [17] A. Strachan, A. C. T. van Duin, D. Chakraborty, S. Dasgupta and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 098301 (2003).
- [18] K. Chenoweth, S. Cheung, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard III and E. M. Kober, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7192 (2005).
- [19] R. M. Abolfath, A. C. T. van Duin and T. Brabec, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11045 (2011).
- [20] H. Kim, J. T. Su and W. A. Goddard III, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **108**, 15101 (2011).
- [21] M. Hanfland, K. Syassen, N. E. Christensen and D. L. Novikov, *Nature* **408**, 174 (2000).

Fig. 5. Predicted atomistic structure of amorphous lithium that can be developed under high pressure (> 60 GPa) and high temperature ($> 6,000$ K) condition.^[20]

해 예측된 더욱 흥미로운 점은, 고압 조건뿐만 아니라 고온 조건($> 6,000$ K)이 같이 가해지게 되면 열 에너지로 인한 무질서도의 증가 때문에, 리튬이 cI16 고체 구조에서 또다시 그림 5와 같은 비결정질 리튬으로의 상변이를 일으킬 수 있다는 것이다. 특히 이 비결정질 리튬은 낮은 압력에서 단순히 녹아서 만들어진 액체상의 리튬과는 구조적 성격이나 수송 성격이 전혀 다를 것이라는 점이 eFF 시뮬레이션을 통해 예측되었다.

맺음말

원자 수준의 현상을 정확히 이해하고 기술하기 위해서는 양자 역학적인 묘사가 필요한 경우가 많지만, 현 컴퓨터 자원의 한계로 인해 양자 역학을 정확히 풀면서 동역학 시뮬레이션을 하는 데는 실질적인 제약이 많다. 그렇기 때문에 화학 결합의 형성과 끊어짐 혹은 전자 전이로 인한 상변이 현상과 같은 화학 변화를 큰 규모의 분자 동역학 시뮬레이션을 통해 연구하는 일은 여전히 도전적인 분야이다. 본 논문에서는 양자 역학에 결합 차수의 개념이나 파동 함수 묶음을 통한 전자의 고전 역학적 기술을 도입해서, 고전 분자 동역학의 틀 내에서 양자 역학의 필수적인 요소를 근사적으로 시뮬레이션하기 위한 최신 노력을 소개했다. 여전히 이러한 방법에 한계점은 존재한다. 예를 들어 ReaxFF는 시스템에 따른 매개 변수를 상황에 맞게 재조정해야지만 정량적으로 정확한 결과를 얻을 수 있으며, eFF는 아직까지는 그 사용 범위가 탄소 원자 정도까지로 제한적이다. 그러나 다양한 형태의 화학 변화를 분자 동역학 시뮬레이션을 통해 기술하려는 노력은 분자 동역학의 응용 범위를 확대시키기 위해서 꼭 필요하며, 이러한 노력을 바탕으로 화학 변화를 수반하는 계의 동역학적 성질을 분자/원자 수준에서 이해하고 더 나아가 이러한 화학 변화를 동역학적으로 제어할 수 있을 것이라 기대한다.