

## Cluster계산법에 의한 $\text{MnO}_2$ 의 전자구조와 화학결합

이동윤, 김봉서, 송재성

한국전기연구원 전자기소자연연구그룹, 창원시 성주동 28-1, 641-120, Korea

전지의 전극 및 산소발생 촉매로써 널리 사용되는 rutile구조를 갖는  $\beta\text{-MnO}_2$ 의 전자상태 및 화학결합상태를 Discrete Variation  $X\alpha$  법 (DV- $X\alpha$  법) 을 이용하여 계산하였다. 결정의 전자상태 계산은 X-선회절 또는 중성자회절에 의해 구하여진 결정구조와 함께, 결정의 물성과 결정구조 및 조성과의 관계를 규명하는데 상호보완적인 중요한 수단이다. 본 연구에서 사용한 전자상태계산 방법은 비경험적인 제1원리계산 분자궤도법의 일종으로써, Hartree-Fock-Slater에 의해 제기된 교환포텐셜을 이용하는 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 DV- $X\alpha$  법이다. 이 방법은 결정의 병진대칭을 가정하는 밴드계산법과는 달리, 결정의 주기성을 적용할 수 없는, 점결합, 결정입계, 표면, 불순물원소첨가 등이 존재하는 경우의 국재화된 전자상태를 계산하는데 매우 적합하고, 여기상태계산이 가능하므로, 최근 크게 각광을 받고있는 나노재료나 표면촉매, 신기능성물질 등의 매커니즘 규명 및 개발에 유용한 도구로 부상하고 있다. 본 연구에서  $\text{MnO}_2$ 의 계산에 사용된 cluster는  $\text{MnO}_6^{-8}$ ,  $\text{Mn}_9\text{O}_{40}^{44}$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{O}_{44}^{44}$  및  $\text{Mn}_{15}\text{O}_{30}$ 으로써, 이들 cluster를 적용한 계산 및 산소공공 또는 Mn의 불순물치환등에 대한 계산이 행하여졌다.

본 연구의 전자상태계산에 의해 얻어진 물리량들에는 분자궤도에너지준위(MO level), 파동함수, 전자상태밀도(Density of State), 공유결합의 척도가 되는 Bond Overlap Population, 이온결합의 척도가 되는 Net Charge, d궤도 전자의 상태분포, 전자밀도 및 차분전자밀도, 전자천이스펙트라 등이 있다.  $\text{MnO}_2$ 의 경우 이들 여러 가지 양자화학적 값들 중에서 Mn d궤도의 분포상태, Mn d궤도와 O p궤도와의 상호작용, 페르미에너지 준위 부근에서의 파동함수 및 이에 따른 화학결합상태가 특히 중요한 의미를 지닌다.