

C₂₀ Cluster 의 안정한 구조 탐색

유동선, 이규현.

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 관악구 관악로 1, 대한민국.

e-mail: will1792@snu.ac.kr, khlee1992@naver.com

본 실험에서는 탄소 cluster 중에서 fullerene 구조를 가질 수 있는 가장 작은 cluster인 C₂₀ cluster에 대해, 기존 연구에서 가장 안정한 것으로 제시된 cage(fullerene), bowl, ring의 3가지 구조와 Si₂₀ cluster를 모방한 구조 하나의 안정성을 확인하였다. ab-initio calculation을 지원하는 Edison nanophysics의 LCAODFLab을 이용하여 LDA-CA, GGA-PBE 두 가지 방법으로 계산하였다. 계산 값을 바탕으로 각 구조의 원자화에너지를 비교한 결과 LDA와 GGA 모두 cage, bowl, ring의 순서로 안정하였다. 최적화한 구조에 대하여 구조분석을 진행하였다. 최적화 결과 Bowl은 C_{5v}, ring은 D_{10h}, cage는 C_{2h} 대칭성을 가지는 구조였으며, LDA, GGA 계산 모두 C₂₀ 구조의 spin polarization에는 영향을 받지 않았다.

INTRODUCTION

일반적으로 탄소 cluster의 fullerene 구조는 높은 화학적 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. Fullerene은 탄소의 수에 따라 다양한 구조를 가지는데, 탄소 60개로 이루어진 C₆₀ fullerene은 이 중에서도 특히 안정성이 높아 연구자들의 주목을 받고 있다. C₂₀은 탄소 cluster 중에서 fullerene 구조로 존재할 수 있는 가장 작은 cluster이다. 하지만 C₂₀ fullerene은 다른 fullerene에 비해서 탄소결합 간의 각도가 작고 곡률이 높으며, 반응성이 높은 것으로 알려져 안정성에 대한 논란이 있어왔다.[1-5] 지난 십수년간의 여러 연구들을 통해 C₂₀ cluster의 여러 가지 가능한 이성체 중에 ring, bowl, cage의 세 가지가 가장 안정함은 잘 알려져 있다.[1,6] 그러나 그 구조 중에서 무엇이 가장 안정한 구조인지는 상당히 민감한 문제이며 여러 연구들에서 서로 상충되는 결과를 제시하였다. 계산의 근사 방법에 따라 안정한 순서가 바뀌므로 이 문제에 대해서는 보다 더 정확한 계산이 요구된다. 때문에 다양한 연구에서 이와 관련된 계산을 진행해 왔다. 주로 사용된 계산법은 HF(Hartree-Fock), LDA(local density approximation), GGA(generalized gradient approximation), CC(coupled cluster), DMC(diffusion quantum Monte Carlo) 등이다. 기존 연구 결과에 따르면 HF와 LDA는 cage, bowl, ring의 순서로 안정하다고 예측하며, GGA는 사용된 functional에 따라 다양한 결과를 예측하며, 가장 정확하다고 알려진 DMC는 bowl, ring, cage 순서로 예측한다. 본 연구에서는 잘

알려진 ring, bowl, cage 구조와 함께 Si₂₀ cluster를 모방한 구조를 SIESTA 패키지를 사용한 LCAODFTLab에서 LDA-CA와 GGA-PBE 계산법을 사용해 에너지를 계산해 보고 이를 기존 연구와 비교한다.

METHODS

Density functional theory(DFT)를 기반으로 Ab initio 계산을 수행할 수 있는 EDISON Nanophysics의 LCAODFTLab을 사용하여 이전의 연구결과에서 알려진 C₂₀의 ring, bowl, cage 구조와 함께 Si₂₀ cluster를 모방한 구조를 하나 선택하여 최적화하고 이들의 에너지를 계산한다. 동일한 방법으로 한 개의 탄소 원자에 대해서도 에너지를 계산한 뒤 각 이성체의 에너지와 비교하여 원자화 에너지를 구했다. 또한 Accelrys material studio를 통해 각 구조의 결합 길이를 얻어 구조분석을 진행 하였다. cage 구조의 경우 LDA-CA, GGA-PBE 두 계산법에 대하여 spin polarization, spin non-polarization 으로 계산한 결과 역시 비교하였다. Norm-conserving 유사 퍼텐셜을 이용하여 전자이온간 상호작용을 기술했으며, exchange correlation 에너지는 LDA의 CA(Ceperley-Alder) functional과 GGA의 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) functional을 통해 기술했다. Basis는 single-zeta basis set을 사용한다. 최적화 과정은 원자들에 가해지는 힘이 0.040000 eV/Å 이하가 될 때까지 진행한다.

RESULTS & DISCUSSION

계산에 사용된 C_{20} 의 구조는 Fig 1. 에서 확인할 수 있다. 이 중 a)bowl, b)cage, c)ring의 세 구조는 기존에 알려져 있는 안정한 구조이며, d)a -structure는 B. Li and P. Cao의 연구를 참고해 제작한 구조이다.[7]

각 구조에 대한 LDA-CA, GGA-PBE 계산 결과는 Fig 2. 와 같다. 원자화에너지를 계산한 결과 LDA는 cage, bowl, ring, a 순서로 안정한 것으로 나타났고, GGA 역시 cage, bowl, ring, a 순서로 안정한 것으로 나타났다. $\Delta E = E_{ring} - E_{cage}$ 는 LDA가 10.2660eV, GGA가 6.9934eV로 나왔다. C. R. Hsing et al.에 따르면 LDA-CA는 cage, bowl, ring의 순서로 $\Delta E = 4.0eV$, GGA-PBE는 bowl, ring, cage의 순서로 $\Delta E = -1.0eV$ 정도가 나온다.[8] 기존의 계산 값과 차이가 큰데, 이 차이는 우리가 부정확한 single-zeta basis set을 사용하였기 때문이다. K. Ragha-vachari et al.에 따르면 C_{20} 과 비슷한 시스템인 C_{24} cluster의 에너지를 계산하는 데에 있어서 double-zeta basis set을 사용하는 것과 triple-zeta basis set을 사용하는 것이 서로 반대의 순서를 보여준다.[9] 따라서 single-zeta basis set의 사용이 상당히 부정확할 것임을 예상할 수 있다. 보다 정확한 DMC와 같은 방법을 사용하면 bowl, ring, cage 순서가 나오는데 LDA-CA에서 순서가 다르게 나오는 것은 LDA 자체가 더 조밀한 구조를 선호하는 경향이 있으므로 제일 조밀한 cage의 에너지를 가장 낮게 계산하기 때문이다.[1]

또한 이번 연구에서 DFT를 사용하였는데 DFT자체가 Jahn-Teller 효과로 인한 에너지 안정을 제대로 기술하지 못하기 때문에 공유결합 cluster에 부적합하다고 알려져 있다.[8] 따라서 가장 안정한 C_{20} 이성체를 정하는 문제에 있어서는 이보다 더 정확한 DMC 같은 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

GGA-PBE 로 계산한 최종 구조를 Material studio로 확인한 결과는 Fig 3. 과 같다. Fig 3. a)에 나타난 bowl 구조의 경우 bowl의 외각에

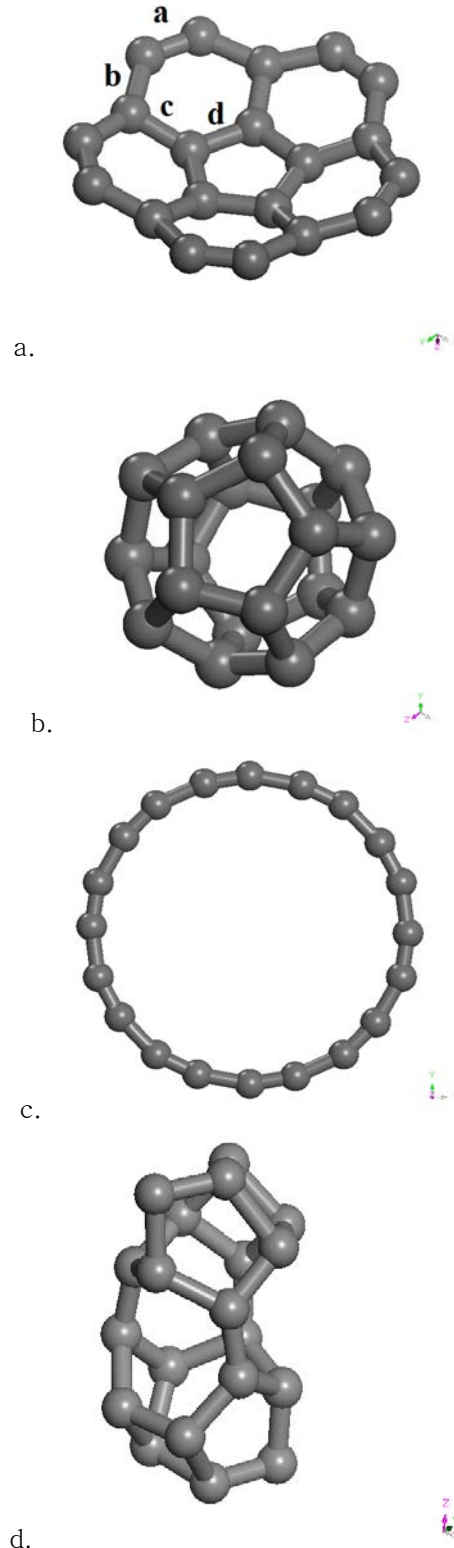
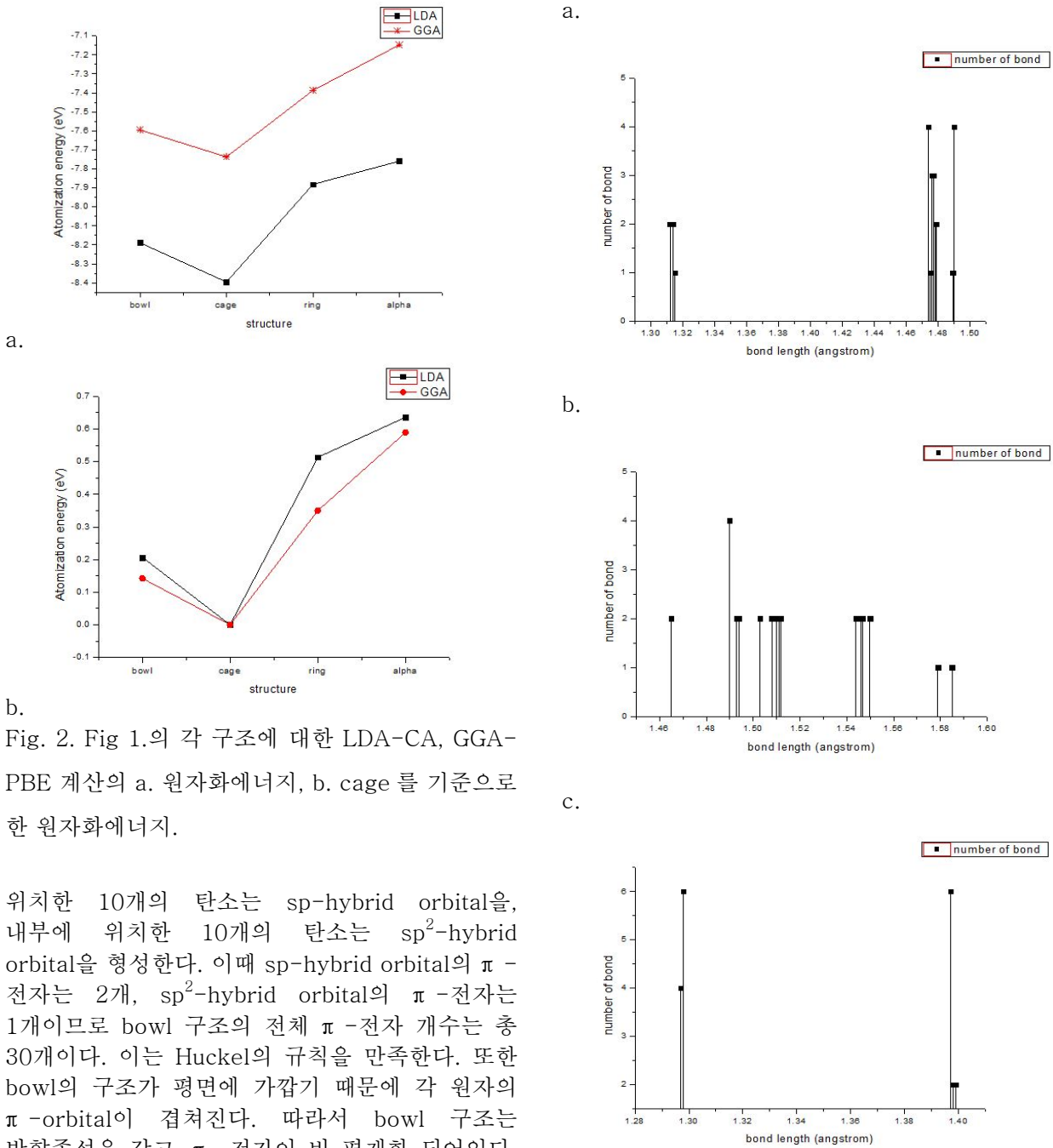


Fig. 1. 계산에 사용한 C_{20} cluster 구조. a. bowl, b. cage(fullerene), c. ring, d. a -structure

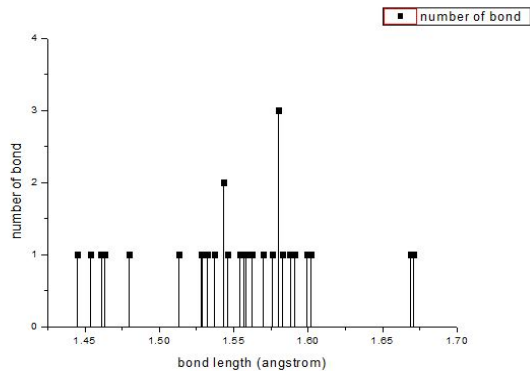


a.

b.

Fig. 2. Fig 1.의 각 구조에 대한 LDA-CA, GGA-PBE 계산의 a. 원자화에너지, b. cage 를 기준으로 한 원자화에너지.

위치한 10개의 탄소는 sp -hybrid orbital을, 내부에 위치한 10개의 탄소는 sp^2 -hybrid orbital을 형성한다. 이때 sp -hybrid orbital의 π -전자는 2개, sp^2 -hybrid orbital의 π -전자는 1개이므로 bowl 구조의 전체 π -전자 개수는 총 30개이다. 이는 Huckel의 규칙을 만족한다. 또한 bowl의 구조가 평면에 가깝기 때문에 각 원자의 π -orbital이 겹쳐진다. 따라서 bowl 구조는 방향족성을 갖고, π -전자가 비 편재화 되어있다. 이 영향으로 Fig 1. a) 에서 외각에 위치한 5개의 결합 a는 다른 결합보다 길이가 짧다. 이는 Fig 3. 에서 역시 확인할 수 있다. 또한 남은 20개의 결합 중 5개의 c 결합은 10개의 b 결합과 5개의 d결합에 비해 길이가 0.015\AA 더 길다. 이는 resonance 상태에서 단일 결합과 이중 결합의 기여도가 다르기 때문이다. cage 구조의 경우 이론적으로 모든 탄소가 sp^2 -hybrid orbital을 가지며, 결합 길이가 거의 일정하다. 하지만 앞에서 언급한 Jahn-Teller



d.

Fig. 3. GGA-PBE 방법으로 계산한 최종 구조의 결합 길이 당 개수(가로축 : 결합 길이, 세로축 : 결합 개수) a. bowl, b. cage(fullerene), c. ring, d. α -structure

효과에 의해 대칭성이 낮아지고, cage 구조가 작아 다른 탄소 fullerene 구조에 비해 곡률이 커 안정성이 낮으므로, 안정화 과정에서 구조가 일그러진다.[10-12] 따라서 Fig 3. b)의 cage 구조는 결합 길이 분포가 넓게 퍼져 있다. ring 구조의 경우 한 탄소에 이중결합 2개가 존재하거나 삼중결합과 단일결합이 1개씩 존재하는 두 가지 가능성이 있다. 두 경우 모두 탄소가 sp-hybrid orbital을 형성하나, Jahn-Teller 효과에 의해 구조에 왜곡이 생기므로 한 탄소가 이루는 결합 2개의 길이가 각각 달라진다. Fig 3. c) 에서 모든 탄소에 결합 길이가 각각 1.40Å, 1.30Å 인 두 가지의 결합이 존재한다는 것이 이를 뒷받침한다. α -structure 의 경우 초기에는 D_{3h} 대칭 형태였으나, Jahn-Teller 효과에 의해 C_2 대칭이 되었다. 또한 cage 구조와 마찬가지로 구조의 곡률이 커 안정화 과정에서 왜곡 현상이 발생하므로 결합 길이가 넓게 분포한다. Bowl은 D_{5h} 이고 cage는 I_h , ring은 D_{20h} 구조가 가장 대칭성이 높은 구조이나 Jahn-Teller 효과에 의해 그러한 구조는 불안정 하므로 왜곡이 생기게 된다.[8] 따라서 cage는 C_{3v} , ring은 D_{10h} 구조가 더 안정하게 된다. 최적화 결과 ring은 D_{10h} 가 나왔고 cage는 C_{2h} 가 나왔다. Bowl은 여전히 C_{5v} 이다. Cage가 C_{2h} 가 나온 이유는 부정확한 basis set의 사용 때문으로 생각된다.

cage 구조에서 LDA-CA와 GGA-PBE 계산 각각에 spin이 미치는 영향은 대한 영향은 Fig 4. 와 같다. LDA와 GGA 모두 spin polarization, spin non-polarization 에 따른 에너지 차이가 무시할 수 있는 수준이다.

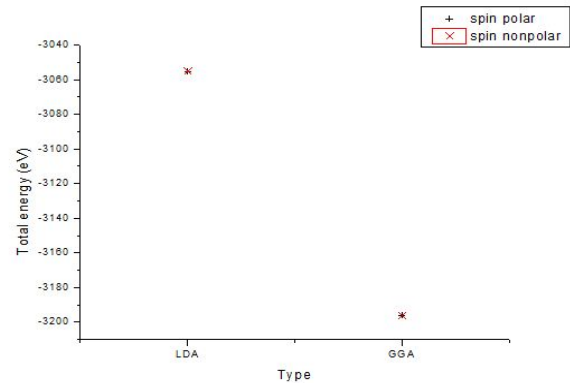


Fig. 4. cage 구조의 spin-polarization 유무에 따른 LDA-CA, GGA-PBE 계산 결과 비교

CONCLUSION

C_{20} cluster의 서로 다른 4가지 구조에 대하여 LDA-CA 계산과 GGA-PBE 계산을 각각 수행하였다. 그 결과 두 계산 방법 모두 cage, bowl, ring, α -structure 순으로 안정하다는 결론을 얻었다. 이는 기존의 연구 결과와 다소 다른 결과이다. 기존 연구와 다른 결과가 나온 것은 부정확한 single-zeta basis set을 사용하였기 때문으로 생각된다. 그리고 C_{20} cluster를 연구하는 데는 DFT가 적합하지 않은 것을 확인하였다. 또한 GGA-PBE 방법으로 얻은 구조의 결합 길이를 분석하여 각 구조의 특성을 확인하였다. 마지막으로 본 계산법에서는 C_{20} cluster에 대하여 spin polarization의 영향이 무시할 만한 수준이라는 사실 역시 확인하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

연구 주제 선정에 도움을 주신 서울대학교 재료공학부의 한승우 교수님과 서울대학교 전산재료 연구실, 본 논문을 발표할 수 있게 해주신 Edison 나노물리 전문센터에 감사 드립니다.

REFERENCES

- [1] J. C. Grossman et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 3870 (1995)
- [2] K. Raghavachari et al., Chem. Phys. Lett. **214**, 357 (1993)
- [3] C.J. Brabec et al., Phys. Rev. B **46**, 7326 (1992)
- [4] H. Handschuh et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 1095 (1995)
- [5] P. R. C. Kent et al., arXiv:physics/9909037v1 [physics.atm-clus] (2008).

- [6] S. Grimme and C. Mück-Lichtenfeld, CHEMPHYSICHEM **2**, 207 (2002).
- [7] B. Li and P. Cao, Phys. Rev. A. **62**, 023201 (1995)...
- [8] C. R. Hsing et al., Phys. Rev. B **79**, 245401 (2009).
- [9] K. Raghavachari et al., Chem. Phys. Lett. **220**, 385 (1994).
- [10] W. R. Lee et al., Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 30, No. 2, 445 (2009).
- [11] Z. Xian, Chin. Phys. Lett. Vol 18, No. 8, 1080 (2001).
- [12] P. R. Taylor et al., arXiv:chem-ph/9409001v2 (2008).