

분자궤도계산법에 의한 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 전자상태 및 화학결합 계산

이동윤 · 김봉서 · 송재성 · 김현식*

한국전기연구원 전자기소자연구그룹, *(주)매트론

Calculation on Electronic State and Chemical Bonding of $\beta\text{-MnO}_2$ by DV- X_α Method

Dong Yoon Lee, Bong Sue Kim, Jae Sung Song and Hyun Sik Kim*

Electric and Magnetic Devices Group, Korea Electrotechnology Research Institute

* Mattron co. LTD

Abstract

The electronic structure and chemical bonding of $\beta\text{-MnO}_2$ were theoretically investigated by DV- X_α (the discrete variation X_α) method, which is a sort of the first principle molecular orbital method using Hatre-Fock-Slater approximation. The calculations on several cluster models having different sizes were carried out for the determination of a model suited for analyzing bulk state. The $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ model was selected as a sufficiently suitable model for the calculation of electronic state and chemical bonding by the comparison of the calculated XPS (X-ray photo-electron spectrum) and experimentally measured XPS. By using this model, the electron energy level, the density of state, the bond overlap population, the charge density distribution, and the net ionic transfer between cations and anions were calculated and discussed.

요 약

$\beta\text{-MnO}_2$ 의 전자상태와 화학결합을 하트리-폭-슬레이터 근사를 사용하는 제1원리 분자 궤도법의 일종인 DV- X_α 법에 의해 이론적으로 조사하였다. 벌크상의 $\beta\text{-MnO}_2$ 에 대한 상태를 해석하기에 적합한 클러스터 모델을 결정하기 위하여, 여러 가지 다른 크기를 지닌 수종의 클러스터 모델들에 대한 계산을 행하였다. 실험적으로 측정된 XPS와 이론적으로 계산된 XPS를 비교함으로써, $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ 모델이 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 전자 상태와 화학 결합을 계산하기에 가장 적합한 모델임을 결정하였다. 이 모델을 사용하여 에너지 준위, 상태 밀도, 유효 공유 결합 전하, 유효 전하, 전자 밀도 분포를 구하고, 이에 대한 고찰을 행하였다.

1. 서 론

신소재를 설계하거나 소재의 물성과 관련된 응용 기술을 개발함에 있어서, 결정의 물성-결정구조-조성의 관계를 아는 것은 중요한 일이다. 이러한 관계는 X-선 또는 중성자 결정 구조 해석을 통한 실험적인 방법이나, 결정의 전자 상태 및 화학 결합을 계산하는 이론적인 방법으로 규명되어 질 수 있다. 이론적인 방법의 하나인 전자상태계산법

은, 실험적으로 구조-물성 관계에 대한 규명이 불가능하거나, 가능하더라도 과도한 연구 시간을 요하거나 또는 실험적으로 결정된 내용의 검증이 필요할 경우, 비교적 단시간에 실험 장치 없이 결과를 얻음으로 신소재 개발에 즉시 활용이 가능한 유력한 도구이다.

전자 상태 계산법은 에너지밴드계산법과 분자 궤도법의 두 종류로 크게 분류할 수 있다. 에너지 밴드 계산법은 Bloch의 결정구조의 무한대 병진

대칭 근사를 바탕으로 하는 계산법으로, 에너지 계산의 정량성이 매우 높은 방법이나, 공공, 불순물, 계면 등의 비완전성 결정에 대한 계산에 매우 불리한 단점을 지니고 있다. 반면 분자궤도법은 계산의 대상이 되는 분자에 포함된 모든 원자의 전자궤도를 계산하므로, 완전한 결정 뿐 아니라 밴드 계산법으로는 계산이 불가능한 다양한 물질 상태 및 실질적인 물질 상태에 대한 계산이 가능하지만, 계산에 포함시킬 수 있는 원자 수에 제한이 있고, 정량성이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

Discrete Variation X_α 법(DV- X_α)은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자궤도법의 일종으로, 경험적 실험 자료의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다.^{1,2)} 이 방법은 원자궤도의 선형적 1차 결합에 의해 분자궤도를 나타내는 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)법, 수개 내지 수백 개의 원자로 구성된 클러스터 모델을 사용하는 클러스터법, Hatree의 SCF(Self-Consistent Field)법 등을 사용하는 것으로 특징지어진다. 이러한 특성 때문에 DV- X_α 법은 화학 환경에 유동적인 수치 기저 함수를 적용하여, 불순물, 원자 공공, 결정 표면, 각종 계면, 용액 등의 다양한 물질 상태에 대한 계산이 가능하고, DV 수치 적분법의 적용으로 다중심 적분을 수치적으로 행하므로 여러 가지 물리량을 비경험적으로 계산하는 것이 가능하다.

β - MnO_2 는 산화물임에도 불구하고 높은 전기 전도도를 지니고 있고, 산 용액을 이용하는 전기화학 장치에서 양극에 사용 시 낮은 산소 과전압을 지니고 있고, 강산성의 용액 중에서 안정하여 사용 중에 치수 변화가 거의 발생하지 않기 때문에, 습식 제련 장치, 폐수 처리 장치, 해수 담수화 장치 등의 전기화학 장치의 DSA(Dimensionally stable anode) 양극으로의 응용이 크게 기대되는 물질이다.^{3,4)} β - MnO_2 의 촉매 특성 및 전기 전도도를 향상시키기 위한 연구는 MnO_2 의 제조 상의 난점 때문에 많은 시간이 필요한 힘든 연구이다. 전산모사를 통한 분자설계법은 이러한 실험적 난점을 극복하여 실험을 행하지 않고도 신소재를 설계하도록 도와주므로, MnO_2 계 소재의 개발에 유용할 것으로 기대되고 있다. 그러나 대부분의 Mn 산화

물에 대한 연구는 모델링이 용이한 MnO 에 집중되어 왔고 MnO_2 에 대한 연구는 부족한 편이다.⁵⁻¹³⁾ 이에 따라 본 연구에서는 DV- X_α 법을 이용하여 β - MnO_2 의 전자상태를 계산하고자 하였다. 본 계산의 주안점은 β - MnO_2 계 전극의 전자 구조 및 화학 결합 상태와 특성과의 관계를 이해하고, 다양한 불순물 첨가 효과와 결합 및 계면 구조의 계산하기에 적합한 클러스터 모델을 찾고자 하는 것이다. 이를 위해 여러 가지 크기의 클러스터 모델을 만들어 계산을 행하고, 그 결과를 상호 비교 검토하고 실험적으로 얻어진 측정치와 비교를 행하였다. 이 때 전자 상태 밀도(density of state), 이온 유효 전하(net ionic charge), 전자 궤도 에너지 준위, 전자 밀도 분포, 유효 공유 결합 전하(bond overlap population) 등 다양한 전자 상태 및 화학 결합에 관한 물리량들을 계산하고 이에 대한 해석을 행하였다.

2. 본 론

2-1. 계산 방법

본 연구에 사용된 DV- X_α cluster 계산법은 Hatree-Fock-Slater의 근사를 이용하는 분자 궤도 계산법의 일종으로, 제1원리 계산에 따른 local density function 이론을 토대로 하여 사용되어진다. 이 계산법에서는 Hatree-Fock hamiltonian을 아래의 식과 같은 Slater X_α 교환포텐셜을 이용하여 풀다.

$$V_{xc} = -3\alpha \left[\frac{3}{8}\rho(r) \right]^{1/3} \quad (1)$$

여기서 $\rho(r)$ 은 r 위치에서의 전자 밀도, 상수 α 는 0.7의 값을 사용한다. 분자 궤도는 원자 궤도의 선형적 결합(LCAO)에 의해 형성되며, cluster 내에 있는 모든 원자의 내각 궤도를 포함한 모든 궤도가 LCAO법에 의해 다음과 같이 계산되어진다.

$$\phi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j \quad (2)$$

여기서 c_{ij} 는 계수이며, χ_j 는 클러스터에 속한 개개 원자의 궤도에 해당하는 기저 파동 함수이다. DV- X_α 법은 α_i 에 대해 슈레딩거 방정식의 radical 부분을 해석하여 수치적인 방법으로 얻어진 궤도함수

를 사용한다.

클러스터에 속한 모든 궤도의 에너지 값과 파동함수는 영년 방정식 $(H-S)C=0$ 의 해를 구함으로써 계산되어진다. 이 영년방정식에서 행렬요소 H_{ij} 와 S_{ij} 는 다음 수치 적분에 의해 구하여진다.

$$H_{ij} = \sum_k^N \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h \chi_j(r_k) \quad (3)$$

$$S_{ij} = \sum_k^N \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k) \quad (4)$$

여기서 r_k 는 3차원 실공간에서 취하여진 총 N 개의 샘플점 중의 하나이고 $\omega(r_k)$ 는 r_k 점에서 샘플점의 밀도이고, χ_i 는 원자기저함수이고 h 는 1전자 해밀토니언이다.

클러스터의 전하이동과 화학결합을 계산하기 위해서 Mulliken 밀도분석을 사용한다.¹⁴⁾ 1번째 궤도의 점치기밀도 Q'_{ij} 은 다음과 같이 정의된다.

$$Q'_{ij} = c_{ii} c_{ji} S_{ij} \quad (5)$$

1번째 원자의 궤도 함수 밀도는 다음과 같이 주어진다.

$$Q_i = \sum_j f_j Q'_{ij} \quad (6)$$

여기서 f_j 는 j 번째 분자 궤도의 점유 수이다.

원자 A의 유효 전하 Q_A 와 이온 결합의 척도로써 사용될 수 있는 net charge N_A 는 다음과 같이 정의된다.

$$Q_A = \sum_{i \in A} Q_i, N_A = Z_A - Q_A \quad (7)$$

여기서 Z_A 는 원자 A의 원자 번호이다.

원자 A와 원자 B 사이의 공유 결합의 척도로 사용되는 유효 공유 결합 전하는 다음과 같이 계산된다.

$$Q_{AB} = \sum_i f_i Q'_{AB} \quad (8)$$

여기서

$$Q'_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} Q'_{ij} \quad (9) \text{ 이다.}$$

β - MnO_2 는 $P4_2/mnm$ 의 공간군에 속하는 rutile의

Table 1. The fractional coordinates of independent sites, the Wyckoff letter and the valence state of β - MnO_2 .¹⁵⁾

Atom	Valence state	Wyckoff letter	x	y	z
Mn	4	2a	0	0	0
O	-2	4f	0.3046	0.3046	0

결정형을 지니고 있고, 격자 상수는 $a=4.404 \text{ \AA}$, $c=2.876 \text{ \AA}$ 이며, 단위세포 당 2개의 분자 단위 ($z=2$)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 Table 1에 나타나 있다.¹⁵⁾ 이 결정구

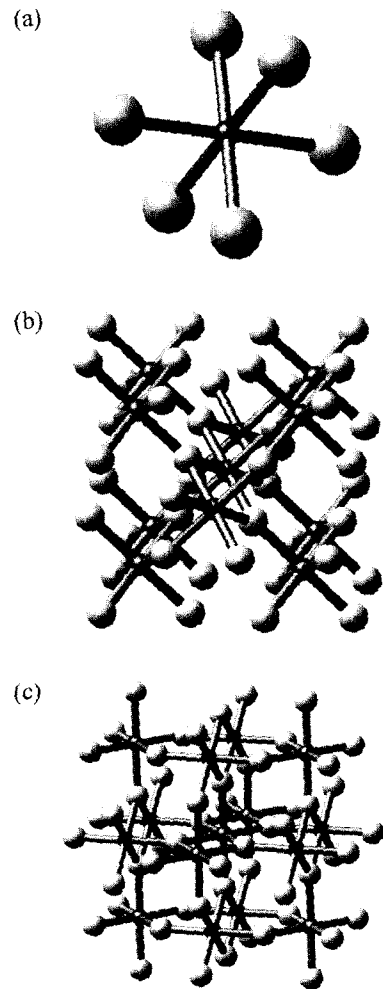


Fig. 1. Models used for the calculation on electronic states of β - MnO_2 . (a) MnO_6 , (b) $\text{Mn}_{11}\text{O}_{44}$, (c) $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$. Small black sphere means Mn atom and big white sphere means O atom.

조에서 Mn 원자는 6개의 배위 산소를 지니고 있고, 이들 배위 산소와 2개의 짧은 등가 결합과 4개의 긴 등가 결합을 형성하고 있다. 여기서 짧은 결합의 길이는 1.8775 Å, 긴 결합의 길이는 1.891 Å 이다.

Fig. 1은 본 연구에 사용되어진 3가지 모델인, $[\text{MnO}_6]^8$, $[\text{Mn}_{11}\text{O}_{44}]^{-44}$, 및 $[\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}]^{-52}$ 을 보여주고 있다. 모든 모델은 계산의 정밀도를 높이기 위해 중심에 Mn 원자를 놓고, 모델에 포함되는 모든 Mn 원자는 6개의 O 원자와 결합하여 8면체를 만들도록 구성되어 있다. 계산의 수행 시 embedded method를 적용하여, 모델에 속한 모든 원자들의 전체 전자에 대한 계산을 행한 후, 최종적인 물리적 양은 core에 속한 수 개의 원자 만으로부터 구하였다. 이는 최외곽에 있는 원자들은 dangling bond를 지니고 있기 때문에 상당히 왜곡된 결과를 보여주기 때문이다. 한편 계산에 큰 영향을 주는 전체 전하량을 중성으로 가져가기 위하여, $6 \times 6 \times 6$ 단위세포에 해당하는 범위에 걸쳐 마델룽장을 인가하여 계산을 행하였다.

전이금속을 지닌 결정의 전자 구조 계산은 전이금속에 작용하는 훈트 법칙 때문에 스핀 분극을 포함하는 계산을 할 필요가 있다. 여기서는 전이금속에서 전자의 두 가지 스핀 상태에 대해, 페르미 준위 부근에서 주로 π 결합을 형성하는 스핀을 상향 스핀, σ 결합을 형성하는 스핀을 하향 스핀으로 규정한다. 본 계산에서 전이금속의 d 궤도에 속한 모든 전자는 훈트 법칙에 따라 상향 스핀 궤도부터 채워가는 것으로 스핀의 초기 값을 설정하였다.

2-2. 계산 결과 및 고찰

DV- X_α 법으로 전자상태를 계산할 경우, 모델 및 계산 방법의 적합성의 판단은 이론적으로 계산되어진 XPS와 실험적으로 측정된 XPS를 비교함으로써 이루어진다. Fig. 2는 실험적으로 측정된 β - MnO_2 와 본 연구에서 계산되어진 결과를 비교한 것으로서, 화살표로 나타낸 결합 에너지의 피크의 개수와 위치에 있어서 상당한 유사성을 보여주고 있다. 특히 $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ 모델의 경우 $\text{Mn}_{11}\text{O}_{44}$ 모델에 비해 크게 개선된 결과를 보여주고 있어, 모델에

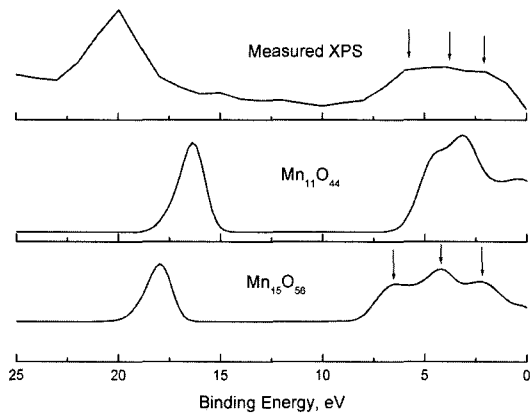


Fig. 2. The comparison of XPS of β - MnO_2 directly measured and that calculated by DV- X_α method.

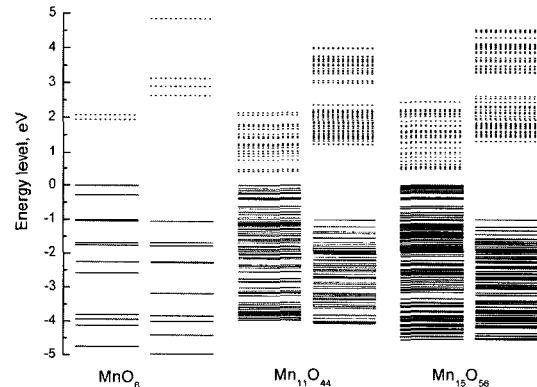


Fig. 3. The schematic diagram of molecular orbital levels calculated using MnO_6 , $\text{Mn}_{11}\text{O}_{44}$ and $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ models. Solid lines mean the electron-occupied levels and dotted lines mean the unoccupied levels. The energy values of all levels appear as relative values to HOMO level having the value of 0 eV. Each model has a pair of level diagrams corresponding to up- and down spins.

포함되는 원자의 개수가 증가할수록 측정치에 보다 가까운 계산결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 MnO_6 , $\text{Mn}_{11}\text{O}_{44}$, $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ 모델을 이용하여 계산한 분자 궤도 에너지의 도표를 나타낸 것이다. 분자 궤도 도표는 계산마다 각각 왼쪽에 보이는 전자의 상향 스핀과 오른쪽의 하향 스핀 두 개의 준위 집합으로 구성된다. 실선은 전자 점유 궤도를, 점선은 비점유 궤도를 각각 의미하고, 모든 에너지 준위는 전자가 채워진 최상위 궤도 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)의

에너지준위를 0으로 조정하여 이에 대한 상대적인 값으로 나타나 있다. 이 그림에서 보듯 클러스터에 포함된 원자의 수가 증가함에 따라 밴드 구조는 정교화하고, $Mn_{15}O_{56}$ 의 모델에서는 밴드 내에서 에너지준위들의 차이가 매우 작아서 밴드의 경계가 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있다. band gap의 크기에 있어서도, 모델의 크기가 증가함에 따라 MnO_6 의 2.07 eV에서 $Mn_{11}O_{44}$ 의 0.49 eV로 작아지고, $Mn_{15}O_{56}$ 의 경우 0.53 eV로 조금 증가하나 그 차이는 미미하다. 이러한 계산 값은 절대온도 0 K에 해당하는 값이므로, 일반적으로 알려져 있는 실온에서의 band gap인 0.26 eV에 비교하여 합리적인 값인 것으로 판단된다. 이와 같은 밴드 구조의 관찰을 통하여 rutile TiO_2 결정형에 대한 계산에 적용되는 $Ti_{15}O_{56}$ 의 모델이, rutile $\beta-MnO_2$ 의 계산에 있어서도 적합한 클러스터 모델이 됨을 알 수 있다.¹⁶⁾ 이에 따라 본 논문에서 MnO_2 의 전자 상태와 화학 결합의 분자 궤도 계산에 대한 모델로 $Mn_{15}O_{56}$ 을 사용하였다.

Fig. 3에서 상향 스핀의 궤도는 페르미 에너지 부근에서 전자 점유 궤도와 비점유 궤도 사이에서 작은 band gap을 보여주고, 하향스핀의 궤도는 큰 band gap을 보여주고 있다. 상향 스핀에 속한 전도대의 궤도는 Fig. 4의 $Mn_{15}O_{56}$ 의 상태 밀도 분포도에서 보듯 Mn 3d와 O 2p로 구성된 π 혼성

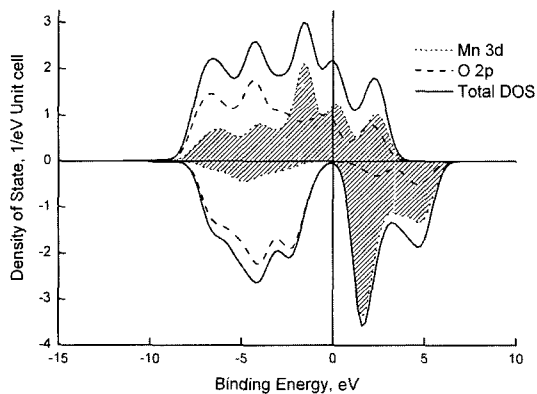


Fig. 4. DOS (Density of state) calculated using $Mn_{15}O_{56}$ cluster model. The unit of DOS is eV^{-1} per unit cell. The positive value corresponds to up-spin state and the negative value corresponds to down-spin state.

궤도로써 좁은 영역에 강하게 국소화(localized)되어 있고, MnO_2 의 전기 전도를 지배한다. Mn 3d와 O 2p로 구성된 혼성 궤도가 전기 전도를 지배하는 기구는 Fig. 4에서 보이는, HOMO와 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 전자가 채워지지 않는 최하위 분자 궤도) 부근에서 나타나는 Mn 3d 궤도와 O 2p 궤도의 강한 상호 작용과 연관이 있다. 이러한 상호 작용은 양이온-음이온-양이온 이중 상호 작용으로 알려져 있고, 산화물의 주요한 전도 매커니즘 중의 하나이다.¹⁷⁾ 일반적으로 전이금속 산화물에서 분자 궤도의 혼성은, 전도대의 하부는 전이금속의 3d 성분을 주성분으로 하고 여기에 산소의 2p 성분이 일부 섞이고 있으며, 가전도대의 상부는 산소 2p를 주성분으로 하고 여기에 전이금속의 3d 성분이 일부 섞이는 것을 특징으로 한다. 전이금속 3d 준위의 에너지 값은 원자번호가 증가하여 3d 궤도를 차지하고 있는 전자 수가 증가함에 따라 전도대의 상부에서 가전도대의 하부 방향으로 낮아지는 경향을 지니고 있다.¹⁸⁾ 이러한 전이금속 3d 궤도의 에너지 준위 저하는 3d 궤도와 산소 2p 궤도의 중첩의 증가를 일으킨다. 이에 따라 3d 궤도 전자 수가 5인 Mn은 3d 궤도가 상당히 낮아져서, O 2p로 구성된 가전도대에 매우 근접하여, Fig. 4에서 보듯, π 결합을 하는 상향스핀 궤도 준위도의 페르미 준위 부근에서 Mn 3d와 O 2p 궤도의 혼성이 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이에 따라 energy band gap도 적은 전이금속 3d 전자수를 가진 산화물들에 비해 크게 감소하는 결과를 가져오고 있다. Fig. 5는 Mn 3d 궤도와 산소 2p 궤도의 상호 작용을 확인하기 위하여 산소를 중심에 지닌 새로운 모델인 Mn_3O_{15} 클러스터 모델을 이용하여 계산된 LUMO의 파동 함수를 보여주고 있다. Fig. 5에서 중심에 위치한 산소 2p 궤도는 주위에 있는 Mn 3d 궤도와 강한 상호 작용을 통하여 Mn 이온들을 연결시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

$\beta-MnO_2$ 결정 내의 원자들 사이의 화학 결합 상태를 조사하기 위해서는 전자 밀도 분포도, 공유 결합도의 척도가 되는 유효 공유 결합 전하(bond overlap population), 이온도(ionicity)의 척도가 되는 유효 전하(net charge) 등을 알아야 한다. Fig. 6

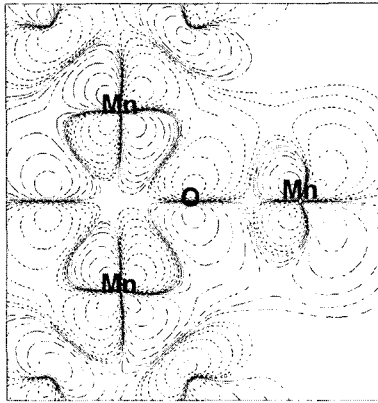


Fig. 5. The wave function of LUMO calculated using Mn_3O_{15} model having an oxygen atom in the center position. In this figure the interaction of Mn-O-Mn appears.

에 $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ 모델에 대해 계산한 차전자 밀도(deformation density) 분포도가 나타나 있다. 차전자 밀도는 식 (10)에서와 같이 cluster를 이용하여 계산된 전자 밀도에서 중성 자유 원자에 해당하는 전자 밀도를 뺀 것으로 실제 결합에 관여하는 전자의 분포를 조사하는데 매우 유용하다.

$$\Delta\rho = \rho_{calc} - \rho_{free} \quad (10)$$

Fig. 6(a)와 (b), (c)는 각각 상향 스핀을 지닌 전

자들에 대한 차전자 밀도와 하향 스핀을 지닌 전자들에 대한 차전자 밀도 및 모든 전자들에 대한 차전자 밀도를 보여주고 있다. 여기서 실선은 양의 값을 점선은 음의 값을 나타내며, 원자들 사이에 나타나는 양의 값이 클수록 그 영역에서의 원자간 결합의 크기가 큰 것을 의미한다. Fig. 4에서 페르미 준위 부근에서 상향 스핀은 Mn 3d 궤도와 O 2p 궤도가 혼성된 π 결합 궤도를 형성한다. Fig. 6(a)에서 보듯 π 결합을 형성하는 전자궤도들은 Mn과 O 사이에서 음의 차전자 밀도만을 나타내고 특별히 큰 결합을 보여주지 않고 있다. 반면 (b)의 σ 결합을 형성하는 하향 스핀 전자 간에는 강한 공유 결합의 존재를 의미하는 양의 잉여 전자 분포가 나타난다. 이로부터 $\beta\text{-MnO}_2$ 결정에서 원자간 결합은 Mn 3d와 O 2p 궤도의 σ 결합에 의해 주도됨을 알 수 있다.

두 개의 전자 궤도가 상호 작용을 하면, 결합 궤도와 반결합 궤도를 형성한다. 그런데 많은 원자로 구성된 결정 내에서의 상호 작용은 다수의 궤도에 의해 복합적으로 발생하므로, 결합 성분과 반결합 성분은 매우 복잡한 분포를 형성하게 된다. 이러한 복잡한 상태를 조사하기 위해서는 결합 성분과 반결합 성분의 분포를 보여주는 공유 결합 전하도(overlap population diagram)의 작성이

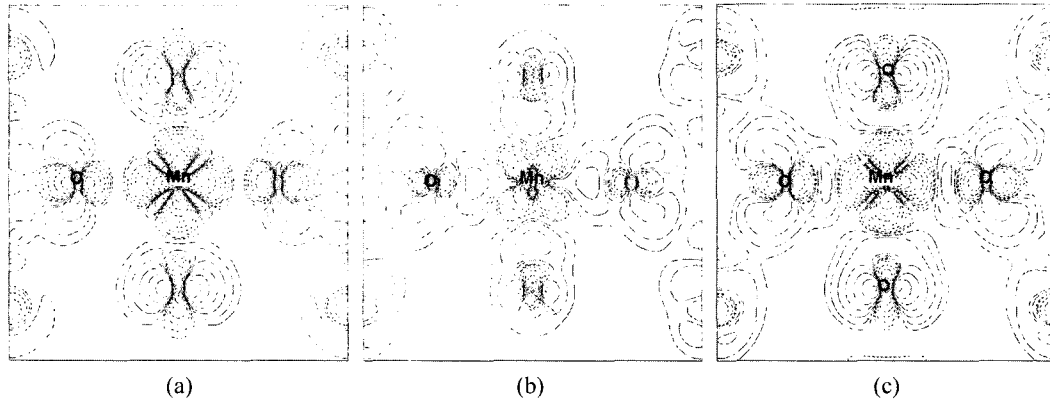


Fig. 6. The deformation electron density distribution map calculated using $\text{Mn}_{15}\text{O}_{56}$ model. (a) the deformation density of up-spin composing π bonding, (b) the deformation density of down-spin composing σ bonding, and (c) the deformation density of all levels, corresponding to the summation of (a) and (b). The deformation density is defined as the difference between the electron density calculated and the electron density corresponding to free atoms. A solid line means a positive value and a dotted line means a negative value.

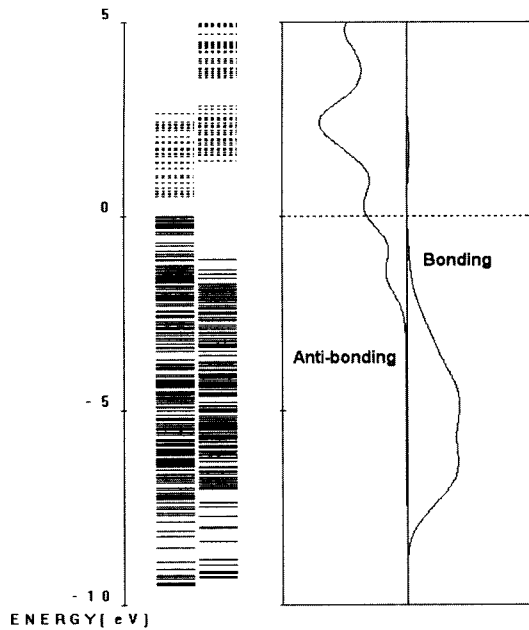


Fig. 7. The overlap population diagram of Mn-O bond calculated using $Mn_{15}O_{56}$ model.

필요하다. Fig. 7은 $Mn_{15}O_{56}$ 모델의 중심에 놓여있는 Mn과 O 사이의 공유 결합 전하도를 보여주고 있다. 그림에서 왼쪽의 상향 스핀전자들에 의해 형성된 π band 궤도들은 반결합 성분이 주로 되어 있고, 오른쪽의 하향 스핀 전자들에 의해 형성된 σ band 궤도들은 결합 성분이 주로 되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 전자 밀도 분포의 해석을 통하여 예측된 것과 잘 일치하고 있으며, β - MnO_2 의 band gap이 π 반결합 궤도에 의해 주도됨을 말해 주고 있다. 공유 결합 전하도에서 전자가 채워진 분자 궤도의 부분을 합하면 유효 공유 결합 전하가 된다. Mn과 O 원자 사이의 유효 공유 결합 전하는 0.179이며, 이 중 결합성분이 0.230, 반결합성분이 0.051이다.

β - MnO_2 결정에서 Mn과 O의 이온도는 양 원자 사이에서 이루어진 전자 전달에 의해 형성된 유효 전하양으로 평가될 수 있다. $Mn_{15}O_{56}$ 모델을 이용하여 계산되어진 Mn 이온의 유효 전하는 +1.990, O 이온의 유효 전하는 -1.002 였다. 이 값은 일반적인 MnO_2 내의 원자 결합을 순수한 이온 결합으로 보고 사용하는 Mn +4가, O -2가와는 다른데, 이는 실제 MnO_2 결정 내에서 유효 결합 전하의

값에서 보듯, Mn과 O 사이의 결합은 공유결합과 이온결합이 섞여있기 때문으로, 본 계산에 의해 결정된 유효전하가 실질적인 이온 원자가라고 할 수 있다.

3. 결 론

Rutile 구조를 지닌 β - MnO_2 결정의 전자 구조 및 화학 결합 상태를 클러스터 모델을 이용하여 DV- X_α 법에 의해 계산하였다. 다양한 크기의 클러스터 모델을 적용하여 계산한 결과, 계산된 XPS와 실험에 의해 결정된 XPS의 비교 및 분자궤도 에너지 준위도를 조사함으로써, $Mn_{15}O_{56}$ 모델이 bulk의 전자 상태를 설명하기에 충분한 계산 모델임을 알 수 있었다. $Mn_{15}O_{56}$ 모델을 사용하여 계산된 에너지 준위도는 π 결합 band에 속한 궤도들에 의해 band gap의 크기가 결정됨을 보여주었으며, Mn과 O 원자 간의 유효 공유 결합도를 통해서 때의 결합은 반결합적임을 알 수 있었다. Mn과 O 원자 간의 주결합 상태는 차전자 밀도 분포도와 파동함수의 계산 결과를 통해 분석해 볼 때, σ 결합에 의해 결정되는 것으로 나타났다. 이 때 Mn-O 결합의 유효 공유 결합 전하는 0.179였고, 이온 유효 전하는 Mn이 +1.990, O가 -1.002로 계산되었으며, 이로부터 rutile MnO_2 는 공유 결합과 이온 결합이 혼재된 결합을 하고 있음을 알 수 있다. 전자 상태 밀도 분포도 및 파동함수는 페르미 준위 부근에서 π 결합 band에 속한 Mn 3d 궤도와 O 2p 궤도 사이에 강한 상호작용이 존재함을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 대한민국 산업자원부의 산업기반기술개발사업 (A04-76-1)의 연구비로 행해졌음을 알립니다.

참고문헌

- 1) Adachi, H., Tsukada, M. and Satoko, C., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978).

- 2) Ellis, D. E., Adachi, H. and Averill, F. W., *Surf. Sci.*, **58**, 496 (1976).
- 3) Jantscher, W., Binder, L., Fiedler, D. A., Andraus, R. and Kordesch, K., *J. Power Sources*, **79**, 9 (1999).
- 4) Morita, M., Iwakura, C. and Tamura, H., *Electrochimica Acta*, **24**, 639 (1979).
- 5) Fang, Z., Solov'yev, I. V. and Sawada, H., *Phys. Rev. B*, **59**, 762 (1999).
- 6) Isobe, H., Soda, T., Kitagawa, Y., Takano, Y., Kawakami, T., Yoshioka, Y. and Yamaguchi, K., *Inter. J. Quantum Chem.*, **85**, 34 (2001).
- 7) Nayak, S. K. and Jena, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 644 (1999).
- 8) Nakao, Y. and Hirao, K., *J. Chem. Phys.*, **114**, 7935 (2001).
- 9) Gutsev, G. L., Rao, B. K., Jena, P., Wang, X. and Wang, L., *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 598 (1999).
- 10) Johnson, K. B. and Smith, Jr, F. C., *Phys. Rev. B*, **5**, 831 (1972).
- 11) J. van Elp, Potze, R. H., Eskes, H., Berger, R. and Sawatzky, G. A., *Phys. Rev. B*, **44**, 1530 (1991).
- 12) Szotek, Z. and Temmerman, W. M., *Phys. Rev. B*, **47**, 4029 (1993).
- 13) Canadine, R. M. and Hiller, I. H., *J. Chem. Phys.*, **50**, 2984 (1969).
- 14) Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 183 (1955).
- 15) Bolzan, A. A., Fong, C., Kennedy B. J. and Howard, C. J., *Australian J. Chem.*, **46**, 93 (1993).
- 16) Nishikawa, T., Nakajima, T. and Shinohara, Y., *J. Molecular Structure (Theochem)*, **545**, 67 (2001).
- 17) Rogers, D. B., Shannon, R. D., Sleight, A. W. and Gillson, L., *Inorg. Chem.*, **8**, 841 (1969).
- 18) 足立裕彦, "양자재료화학입문", 한림원, 서울, 209 (1999).