

DV-X α 분자궤도법을 이용한 양자재료설계

김양수 · 이동윤^a

삼성 SDI 중앙연구소 에너지 랩, ^a한국전기연구원 재료응용연구단

Quantum Material Design using the DV-X α Molecular Orbital Method

Yang Soo Kim and Dong Yoon Lee^a

Energy Lab., Corporate R & D Center SAMSUNG SDI Co., LTD

Industry Application Research Laboratory, Korea Electrotechnology Research Institute

1. 처 음

현대에 있어서 재료과학 · 공학 등은 금속, 세라믹, 반도체 등 다양한 재료에 대한 연구 방향으로 나아가고 있다. 물질의 전자상태에 대한 연구 방법 중에서 분자궤도법이란 방법은 금속, 반도체, 절연체를 완전히 같은 이론으로 다룰 수 있다. 현재 사용하고 있는 분자궤도법이라는 이론적 수단은, 처음에는 간단한 유기화합물의 전자상태를 계산해서 이 화합물의 화학반응과 유기물의 물성연구에 이용된 것이다. 본래 분자궤도법은 쉬레딩거 방정식을 가지고 물질의 전자상태를 이론적으로 구하는 것이므로 유기화합물만이 아니라, 모든 물질에 적용할 수 있다. 유기화합물은 대체로 탄소와 수소만으로 되어 있는 물질이므로, 그 전자상태는 유기물의 단위구조로 되는 간단한 분자로 이루어져 있으며, 그 결합이나 연결 등의 메커니즘을 알 수 있고 컴퓨터 발달에 따라 매우 정밀한 계산이 가능하게 되어 높은 기술적인 진보를 가져왔다. 그렇지만 유기화합물과 달리 무기화합물은 주기표에서 약 100여개 원소를 대상으로 하고 있으며, 이중, 2/3가 금속원소이다. 화합물의 경우 그 조합 등을 생각하면 무한에 가까운 수가 된다. 따라서 전자상태도 마찬가지로 매우 다양하고, 간단한 물질에 대해 이해를 했다고 해도 반드시 다른 원소에 대해 적용이 가능한 것은 아니다. 따라서 각각 물질에 대해 정확한 계산을 하는데, 이론

이라는 것은 모두 근사로 하므로, 실제 물질과 가까운 것을 찾는 방법을 개발해서, 이 계산법을 잘 이용하는 것이 커다란 문제로 된다. C, H, O, N 등 경원소를 기본으로 하는 유기물질에 있어서는 상기와 같이 전자상태계산에 의한 그 성질을 이해하는 것은 비교적 이른 시기부터 행해져 왔으며, 큰 성공을 가져왔다. 이에 반해 다른 물질, 특히 구성원소가 주기율표에 크게 걸쳐 있는 무기물에 대해서는 성질도 천차만별이므로 이론적인 방법으로도 통일적으로 다루는 것이 곤란했다. 전자상태계산법에 대해서도 유기물에 대해서는 성공한 방법이 대상을 무기물 일반에 확대하면 적합하지 않은 것들이 생겨나 이대로는 안심하고 재료과학에 적용할 수 없었다. 그러나 이것을 해결한 것은 최근 계산기 성능의 비약적인 향상이었다. 이로써 지금까지 계산 시간을 절약하기 위해 여러 가지 근사를 도입하는데 이와같은 근사를 제거해도 정확도가 높은 계산이 가능하게 되었다. 이로써 재료과학의 여러 가지 문제의 적용이 가능하게 되었고, 계산기에 의한 양자역학에 기초한 재료설계, 즉 양자재료설계의 시대가 시작한 것이다. 물질의 미시적인 구조와 물성 · 기능 그리고 변화 등은 거의 모두가 그 물질중의 전자상태 및 그 안정성과 변화에 유래하므로, 종래의 분자궤도법 보다 훨씬 일반적으로 사용할 수 있는 방법의 개발과 응용은 재료과학에 있어서 매우 매력적인 주제일 것이다.

Discrete variational(DV) X α 법¹⁾이라는 분자궤도 계산 방법은 주기표의 어느 원소일지라도 간단히 다룰 수 있고, 재료과학의 연구에 매우 유용한 방법이다. 이 방법은 원래 화학물질의 전자상태를 계산하는 방법이므로 금속에 한하지 않고 반도체, 이온화합물, 고체, 액체, 기체 등의 존재 상태에 대해서도 한정되지 않고 적용할 수 있다. 현재 이러한 기초적인 이론데이터를 쌓아가고 있으며 가까운 미래에 실용적인 재료과학에 사용할 수 있는 이론을 만드는데 목표를 두고 연구해가고 있다. 본 논문에서 이 DV-X α 법과 응용 예에 대해 자세히 설명을 하고자 한다.

2. DV-X α 법의 역사

X α 법은 1951년 Slater²⁾가 제안한 X α 포텐셜이라는 근사적인 포텐셜을 가지고 전자상태 계산을 하는 전자상태계산법이다. 이 방법은 물질의 전자상태를 간단한 일전자근사의 범위 내에서 가능한 한 실제에 가까운 전자상태를 계산할 수 있도록 제안되었다. 게다가 비경험적 Hartree · Fock 법에 비해 계산시간을 단축시키는 것이 특징이다. 이 X α 법(혹은 Hartree · Fock · Slater법)은 1963년 F. Herman, S. Skillman,³⁾ 1965년 D. A. Liberman, J. T. Waber, D. T. Cromer⁴⁾ 등이 원자구조 계산에 응용 시킴으로 주목을 받게 되었다. 여기서 얻어진 원자 포텐셜과 파동함수는 고체전자구조 계산등 여러 분야에 이용되고 있다. 1966년 K. H. Johnson^{5,6)}이 multiple scattering-X α 분자궤도법을 개발했다. 이전까지만 해도 원자번호가 큰 원소를 포함한 분자나 클러스터 계산은 불가능에 가까웠으나, MS-X α 법을 사용하면 작은 유기분자이외의 계에서도 제일원리(first-principles)의 전자상태계산이 가능하게 되었고, 분자궤도론의 응용에 비약적인 발전을 가져오게 되었다. MS-X α 법은 X α 포텐셜을 이용하므로 계산시간을 단축시킬 수가 있다. 분자궤도 계산방법은 종래 결정의 밴드이론에 쓰인 산란파방법(KKR법)을 분자궤도계산이 될 수 있게 개량시킨 것이다. 이 방법에서는 X α 근사에 첨가해 Muffin-tin 포텐셜의 근사가 필요하다. 게다가 분자궤도가 보통의 분자궤도법에 이용하는 LCAO

가 아니라 각 원자에서 산란된 산란파의 중첩으로 표현되어 화학적으로 중요한 공유결합 개념을 직접적으로 표현하는 데 어려움이 있다. 이러한 이유로 해서 화학분야에 대해 접근하기 어렵다는 단점이 있다.

MS-X α 법에 뒤이어 DV-X α 법이란 분자궤도 계산법을 개발하여 여러 분야에 적용하고 있다.^{7,8)} 이 DV-X α 법에서는 분자궤도를 LCAO법으로 나타낼 수가 있으므로 MS-X α 법이 가지고 있는 결점은 없다. MS-X α 법이 어떤 쪽인가에 대해 말하면 물리학을 하는 사람들에 인기가 있는 방법인데 비해 DV-X α 법은 화학자들을 향한 것이라고 말할 수 있을 것이다. DV-X α 법은 위에서 말한 대로 여러 가지 응용에 적용하고 있으며 종래 분자궤도법의 응용에 관계가 없었던 문제에 대해 응용하는 것도 상당히 흥미를 줄 것이다.

3. DV-X α 분자궤도법

3-1 DV-X α 법

DV-X α 법은 위에서 언급한 대로 X α 법²⁾의 범주에 들어가는 방법들 중의 하나이다. X α 법은, 독립해 있는 각각의 전자에 할당되어 있는 파동함수를 전부 곱해줌으로 전전자계의 파동함수를 나타내는 일전자근사, 스핀방향이 같은 전자끼리는 접근하지 않는다고 하는 교환상호작용, 스핀방향이 다른 전자끼리도 정전반발력에 의해 접근하지 않는다고 하는 상관상호작용, 등을 전부 다뤄, Hartree-Fock-Slater법을 기초로 해서, 이 교환-상관상호작용항에 계수 α 를 곱하여, 실제의 원자, 분자와 매우 비슷한 포텐셜을 표현하는 것이다. 몇 개의 원자핵과 전자로 이루어진 모든입자의 운동은, 슈뢰딩거의 파동방정식

$$H^{total}\Psi^{total} = E^{total}\Psi^{total} \quad (1)$$

로 나타낼 수가 있다. H^{total} 은 전해밀토니안으로써, 운동에너지를 나타내는 연산자와 포텐셜에너지를 합한 것이다. 또한 E^{total} 은 전에너지, Ψ^{total} 은 모든 계의 파동함수이다. 이 식을 정확하게 푸는 것은 불가능하지만, 근사적인 방법으로 간단히 하는 것은 가능하다. 원자핵은 원자에 비해 약 천배 정도

무겁고, 통상, 전자보다 느리게 운동하고 있다고 함으로, 원자핵의 위치를 고정해서, 전자의 운동만을 고려한 근사를 행할 수 있다(단열근사). 또한, 다전자계에서는, 어떤 한 개의 전자에는 원자핵에서 작용하는 정전인력과 다른 전자에 의해서 작용하는 척력이 작용한다. 이 중에서 다른 전자로부터 작용하는 척력에 대해서는 이 전자들의 평균적인 전하밀도에 의한 정전척력으로서 근사한다. 이때 각 전자는 다른 전자와 원자핵이 만든 평균전장을 독립해서 운동한다고 고려할 수 있다(일전자근사).

이 근사들을 이용하면, 일전자 슈레딩거 방정식은

$$h(r_1)\phi_k = \varepsilon_k\phi_k(r_k) \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 h 는 일전자에 대한 해밀토니안, ϕ_k 는 분자궤도 k 의 파동함수, ε_k 는 그 궤도 에너지이다.

$X\alpha$ 법에서는, 교환포텐셜항로서는 Slater의 $X\alpha$ 퍼텐셜

$$V_{V_c\uparrow}(r) = -3\alpha\left\{\frac{3}{4\pi}\rho_{\uparrow}(r)\right\}^{1/3} \quad (3)$$

을 이용한다. 여기서 ρ_{\uparrow} 는 up spin을 갖는 전자의 전하밀도로서,

$$\rho_{\uparrow}(r) = \sum_{k\uparrow} f_k \phi_{k\uparrow}^*(r)\phi_{k\uparrow}(r) \quad (4)$$

로 나타낸다. $f_{k\uparrow}$ 는 up spin을 갖는 전자의 궤도 $\phi_{k\uparrow}$ 의 점유수이고, down spin을 갖는 전자에 대해서도 같은 식으로 계산을 한다. 이때 변분원리를 적용함으로써, 일전자 해밀토니안은

$$h(r_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} - 3\alpha\left\{\frac{3}{4\pi}\rho_{\uparrow}(r_1)\right\}^{1/3} \quad (5)$$

로 나타낼 수 있다. 제1항은 운동에너지 연산자, 제2항은 원자핵의 인력 퍼텐셜, 제3항은 전자구름과의 반발 퍼텐셜, 제4항은 교환 퍼텐셜이다. ρ 는 전하밀도로서,

$$\rho = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (6)$$

이다. 따라서 식 (2)에 대응하는 일전자 방정식은 식(2), (5)를 이용하면,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} - 3\alpha\left\{\frac{3}{4\pi}\rho_{\uparrow}(r_1)\right\}^{1/3} \right] \phi_k(r_k) = \varepsilon_k\phi_k(r_k) \quad (7)$$

로 된다. 파라미터 α 는 통상의 분자궤도에서는, 모든 원자에 대해서 $\alpha = 0.7$ 로도 실험치와 매우 비슷한 결과를 얻을 수 있다.

좌변의 해밀토니안을 규격화시킨 일전자 파동함수 ϕ_k 를 끼고 모든 공간에 걸쳐 적분을 하면, 일전자궤도에너지 ε_k 를 얻을 수 있다. $X\alpha$ 법에 있어서, 일전자궤도 에너지는 Mulliken⁹⁾의 전기음성도 값에다 마이너스부호를 붙인 것과 같다.

DV- $X\alpha$ 법에서는 이 에너지를 얻는 방법으로서 우선, 분자궤도의 파동함수를 표현하기 위해서, 구성원자의 각원자궤도의 파동함수의 선형결합으로 근사한 LCAO(linear combination of atomic orbital)법을 이용한다. 결국

$$\phi_k(r_1) = \sum_i c_{ik}\chi_i(r_1) \quad (8)$$

로 쓸 수가 있다. 여기서 χ_i 는 원자궤도의 파동함수, 계수 c_{ik} 는 이 기저함수의 분자궤도에의 기여의 크기를 나타낸다. 이것을 이용해서 $X\alpha$ 법의 일전자방정식을 풀면, 유효일전자해미토니언을 h 로 해서,

$$h(r_1)\sum_i c_{ik}\chi_i(r_1) = \varepsilon_k\sum_i c_{ik}\chi_i(r_1) \quad (9)$$

로 된다. 이 식 (9)의 양변에 χ_i^* 을 곱해서 모든 공간에 걸쳐 적분을 하면, 이 방정식은 다음의 영년 방정식으로 된다.

$$\sum_i (H_{ij} - \varepsilon_k S_{ij})C_{jk} = 0 \quad (10)$$

여기서 H_{ij} 및 S_{ij} 는 각각 공명적분, 중첩적분이라고 하며,

$$H_{ij} = \int \chi_i^*(r_1)h(r_1)\chi_j(r_1)dr_1 \quad (11)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^*(r_1)\chi_j(r_1)dr_1 \quad (12)$$

이다.

DV-X α 법에서는 여기에서, X α 법의 일전자방정식이 공간의 임의의 점에서 성립한다고 하는 것에 착안하여, 이 공명적분과 중첩적분의 계산을 공간에 적당한 양의 샘플점 (sample point)을 선택해서, 각 점에서의 원자궤도와 퍼텐셜 값을 구해, 이 점에 weight function을 곱한 뒤, 전체 합을 구하는 것을 전부 수치적으로 행한다. 즉 식 (11), (12)는

$$H_{ij} = \sum_s \omega(r_s) \chi_i^*(r_s) h(r_s) \chi_j(r_s) \quad (13)$$

$$S_{ij} = \sum_s \omega(r_s) \chi_i^*(r_s) \chi_j(r_s) \quad (14)$$

로 한다. 여기서 ω 는 샘플점 r_s 에서의 무게이고, 함수값의 변화가 큰 곳에서는 많은 샘플점을 갖도록 하면서, 원자중심으로부터 동경방향으로 페르미 분포에 따르게 구대칭분포를 갖게 된다. DV-X α 법에서는 이러한 적분을 수치적으로 구하기 때문에 원자궤도 χ_i 에는 실제의 원자에 대한 슈뢰딩거방정식을 풀어 얻어진 수치해를 이용하여, 원자주위의 전자의 움직임을 잘 표현할 수 있다.

DV-X α 법에서는 일전자 근사와 LCAO 근사를 중심으로 이 원자궤도 χ_i 를 미리 구해, Hartree의 자기무당착법(self-consistent법)에 의해, 임시로 주어진 해밀토니안 h 로부터 얻어진 전하밀도가 행렬로 나타내지는 영년방정식의 고유벡터로서 풀어진 c_{ik} 로부터 얻어진 전하밀도가 같게 되게끔 퍼텐셜을 이동시켜서 이것이 일치했을 때 원하는 실제 전자밀도와 일전자 궤도에너지가 구해진다.

3-2. 멀리켄의 밀도 분석

구성원자의 공유결합성과 이온성을 기술하기 위해 멀리켄⁹⁾이 제안한 밀도분석을 이용한다. 분자궤도 k 의 점유수를 f_k 로 하면

$$Q_{ij} = S_{ij} \sum_k f_k C_{ik} C_{jk} \quad (15)$$

로 놓으면, Q_{ij} 는 원자궤도 i 와 j 간의 파동함수의 중첩영역에 있는 전자밀도로 고려할 수 있고, overlap population이라고 부른다. 원자 A에 속하

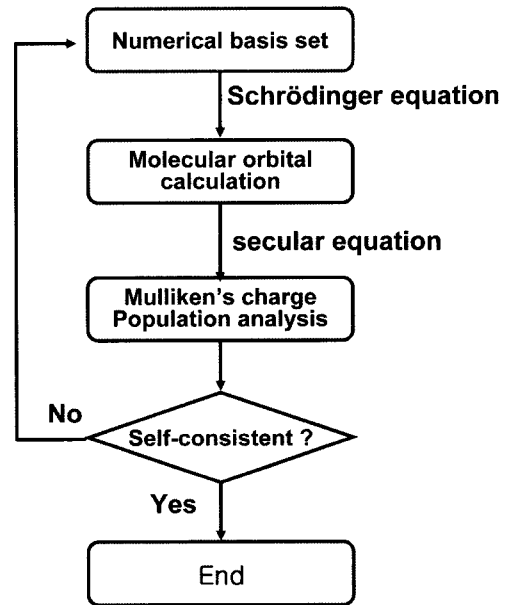


Fig. 1. Schematic flow chart of DV-X α method.

는 원자궤도 i , 원자B에 속하는 원자궤도 j 에 대해서 overlap population의 합을 구한 것이 bond overlap population이 되며, A-B의 공유결합성의 강하기의 척도가 된다. 또 식(15)에 있어서 Q_{ij} 의 j 에 대한 전체 합

$$Q_i = \sum_j Q_{ij} \quad (16)$$

은 원자궤도 i 의 orbital population으로 부르고 궤도 i 에 분배된 전자수로 생각할 수 있다. 어떤 원자에 속한 궤도에 대해서 Q_i 의 합을 구하면 그 원자에 속한 유효전자수가 얻어진다. 원자번호와 유효전자수와의 차를 net charge라고 부르며, 이온성의 크기를 목적으로 한다. 이와 같이 전자밀도의 해석법은 어떻게 해도 편의적인 것인데, 분자의 전자상태를 이해하기 위해서는 유용한 것이다. 계산으로 얻어진 분자궤도 하나하나를 프론티어궤도로 대표되어 지듯이 분자의 성질을 알기 위해 중요한 것이다. 개략도를 Fig. 1에 나타냈다

4. DV-X α 법 장점

DV-X α 법의 장점에 대해 앞에서 약간 다뤘는데

여기서 요약해보도록 하자.

(1) 먼저 $X\alpha$ 법 포텐셜을 이용하므로, 계산시간이 단축되고, 큰系の 제 1 원리계산이 가능하다. MS- $X\alpha$ 법에서는 muffin-tin 근사(혹은 이것을 수정한 것)를 이용하므로 원자간 영역에 있어서의 포텐셜에 대해 부정확하다. DV- $X\alpha$ 법에서는 정확한 SCF 계산이 가능하다. 단, 우리가 이용하는 방법에서는 Mulliken 전자밀도 해석법으로 구해진 전자밀도를 이용해서 근사적인 SCF 포텐셜(SCC, Self-consistent-charge 법으로도 불림)로 계산을 하므로 전에너지 계산 등, 정밀도가 요구되는 경우에는 부적합하지만, 간단하고 큰系の 계산에 용이하다.

(2) 분자궤도의 기저함수로서, 분자에 있어서 각 원자에 대한 슈레딩거 방정식으로 얻어진 수치원자궤도 함수를 이용한다. 이 원자궤도 함수는 주기표의 모든 원자에 대해서 용이하게 계산할 수 있으므로 어떠한 원소가 포함되어 있어도 같은 방법으로 비슷한 정밀도를 가지고 계산할 수 있다. 그러나 중원소에 대해서는 상대론적 효과가 크게 되므로 DV 법에서는 슈레딩거 방정식 대신에 Dirac 방정식을 이용한 DV-DS(dirac-Slater) 법^{11,12)}에 의해 계산을 한다. 또 통상 모든 전자를 포함한 계산을 하므로 내각전자와 가전자를 동시에 평가할 수 있다. 따라서 내각여기, 다전자여기를 포함한, 여러 가지 여기상태에 대한 계산도 가능하다. 게다가 기저함수의 원자궤도는 전자밀도의 변화를 반영한 분자 안에 있는 국재된 원자에 대해 구하는 것이므로, 최소의 기저로 정확한 계산이 되며, 결과를 해석하는 것도 직접적이 된다.

(3) $X\alpha$ 법에서는 직접 얻어진 궤도 에너지는 전 에너지의 궤도 전자수에 대해 미분이 된다. 이것은 Hartree·Fock 법의 경우(전에너지의 차이)와 달리 Koopmans 정리를 따르지 않고, 그대로는 이온화에너지 근사에 사용하지 않는다. 그러나 $X\alpha$ 법의 ϵ_i 은 Mulliken의 전기음성도(부호를 바꾼 것)와 같고, 전하이동 등 화학에 있어서 제반문제를 이야기하는데 유용하다. 또 이온화나 광여기등의 전자천이 에너지는 [슬레이터 천이상태]²⁾ 계산으로 얻어진 궤도 에너지 차를 가지고 구할 수 있다. 이 계산에서는 궤도완화 효과가 들어가므로 Koopman 정리에 의한 결과보다도 정확한 값이 얻어져 실

Mulliken의 전자밀도 해석

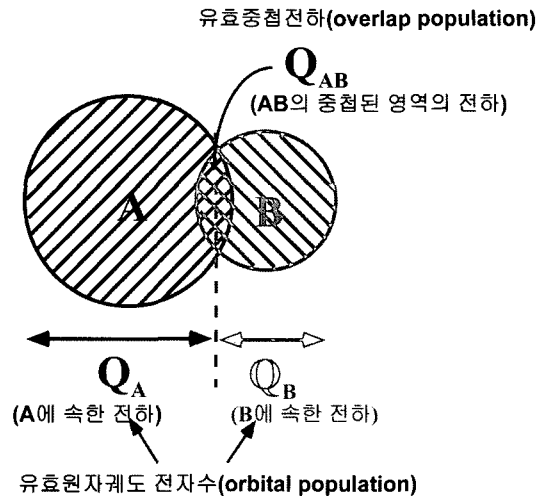


Fig. 2. Schematic of Mulliken's population analysis.

험스펙트럼과 일치한다. 게다가 오제분광등의 다전자여기에 관계하는 천이도 쉽게 다룰 수 있다.

(4) 분자궤도 계산 및 각종 물성치의 계산에는 원자적분이 많이 필요한데 이것들은 다중심 적분이므로 실제계산이 곤란한 경우가 많다. DV- $X\alpha$ 법에서는 식 (13), (14)로 나타난 것처럼 수치적분을 행하므로 다중심적분의 곤란함을 피할 수 있고, 이것들의 제일원리 계산이 가능하게 된다. 예를 들어 UV와 X선 전자스펙트럼의 피크 위치는 Slater의 천이상태의 계산으로 얻어지는데 피크강도와 쌍극자천이의 가정으로 정확한 계산¹³⁾이 가능하다.

DV- $X\alpha$ 분자궤도법 계산은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 3가지 중요한 block으로 되어 있다. Fig. 2에 나타난 1회의 루프를 iteration으로 부르고, 각 iteration 때마다 수치기저함수를 갱신한다. 분자궤도결과를 Mulliken 방법으로 해석해서 구한 각 원자 주위에서의 전자밀도(마지막 값)가 수치기저함수를 구하기 전에 가정한 전자밀도(초기치)와 일치할 때 까지 계산을 행하는 것으로 전자의 분포는 self-consistent로 구해진다. 또 self-consistent한 계산이 달성되면 동시에 수치기저함수도 주어진 화학적 환경에 가장 적절한 것으로 된다고

생각한다.

이상과 같은 장점을 살려 여러 가지 문제에 대해 응용을 할 수 있으며 실제로 응용을 하고 있다. 그러나 이 방법의 간단화에는 수치적분의 정밀도의 한계라는 문제가 따르므로 이것을 개선해야 한다는 문제가 남아 있다.

5. DV-X α 법의 응용

우선 DV-X α 법에서는 주기표의 모든 원소를 대상으로 해서 重 원소도 輕 원소와 같이 다룰 수가 있다. 금속, 반도체 또는 무기화합물 등의 고체도 클러스터 모델을 가지고서 전자상태계산이 가능하다. 현재까지 DV-X α 법을 이용해서 행한 계산 예를 소개한다.

(a) 금속 : 몇 개의 원자로부터 수십 개의 금속 원자를 포함한 금속 클러스터 계산을 행한다. 이 계산은 금속 클러스터 자체를 이해하는 데 중요함과 동시에 여러 가지 문제에 대해 모델 클러스터로서 유용하다. 금속 내부나 표면의 국소전자상태는 많은 분야에서 중요한 연구과제가 된다. 금속원소의 조합, 조성·구조를 설정해서 모델 클러스터의 계산을 행하므로 여러 가지 합금과 금속간 화합물의 전자구조를 근사적으로 얻을 수가 있다. 또 금속중의 불순물과 격자결합 부근의 전자상태는 금속재료의 가장 기초적인 문제로 되고, 그 물성을 평가하는데 중요하다.¹⁴⁾ X α 법에서는 스핀분극한 경우의 계산도 쉽게 행할 수 있으므로 자기적 성질의 대한 이론도 가능하다.⁸⁾

(b) 반도체 : 실리콘이나 GaAs 등 화합물 반도체의 전자구조 및 그 불순물효과에 대해서 클러스터 모델을 이용한 계산이 행해지고 있다. 실리콘 클러스터에서는 원자수가 20개 정도인 경우 밴드갭이 3 eV 정도가 되어, 실험치에 비해 매우 크다. 이론으로 예상을 하면 원자수가 1000개 정도의 클러스터가 되면 실험치의 밴드 갭과 비슷한 값이 나온다. 화합물 반도체에서는 GaAs 중의 Zn의 불순물 효과에 대한 계산에¹⁵⁾가 있으며, Zn의 이상상란의 원인에 대해 규명을 했다.

(c) 무기화합물 : 각종 금속 화합물인 세라믹스, 유리질등에 대해서 클러스터 모델의 계산이 행해

지고 있다.¹⁶⁾ 또 천이금속착체에 대해서도 여러 가지 계산 예가 있으며,¹⁷⁻²⁰⁾ 결합성에 대한 이론과 결정 파라미터의 계산에 이용되고 있다.

(d) 전자분광 : ESCA, X선 및 UV 흡수광 및 발광 스펙트럼의 이론해석이 행해지고 있다.²¹⁻²³⁾ 또 천이금속화합물이나 회토류화합물의 경우, d 궤도간의 d-d천이, f 궤도간의 f-f천이가 가시·자외선 흡수 스펙트럼에 나타난다. 이와같이 d-d천이, f-f천이등에 관련된 스펙트럼을 상세히 기술하는 것이 가능하다.^{24,25)}

(e) 표면 : 금속 및 화합물의 표면전자상태와 화학흡착연구에 이용되고, 또 고체표면상에서의 결정성장의 기초연구에 이용되고 있다.

(f) 재료설계 : 합금이나 금속간 화합물의 클러스터 모델 계산²⁶⁾을 행해 그것으로부터 얻어진 d 궤도 레벨과 결합차수를 파라미터로 한 초내열합금, 티타늄 합금, 알루미늄 합금등 각종 특수합금의 특성을 예측할 수 있었다. 이 이론을 가지고 실용합금중의 합금원소의 고용한계, 상석출, 기계적 강도와 열적 안정성, 변태 온도, 확산과 전기저항, 그리고 내식성등 많은 특성을 예측할 수 있고,²⁷⁻³²⁾ 실제로 고성능의 합금의 설계에 성공했다.³³⁾

(g) 2차전지 : 2차전지의 양극재료의 전자상태 및 화학결합.³⁴⁻³⁸⁾

클러스터 모델을 사용하면 원소의 조합성 그리고 클러스터 크기와 형태를 자유로 가정해서 이론적인 예상을 할 수 있으므로 이것이 원자사이즈의 구조 또는 물질 설계가 된다고 생각된다.

6. 맺음말

이상 DV-X α 법이 많은 분야에서 응용된다는 것을 소개했는데, 실제로 실용적인 것으로 하기 위해서는 훨씬 더 많은 경험이 필요하고, 기술적인 과제를 극복해 가는 것이 불가결하다고 생각한다. 그 하나는 DV 적분법의 정밀도의 개선이고, 또 하나는 보다 정확한 SCF 계산을 행하는 간편한 계산방법의 개발이다. 이것과 동시에 특징을 살려 새로운 분야를 개척해 가는 것도 큰 과제의 하나라고 생각한다.

또한 이 방법은 복잡한 물질에 대해서 매우 간

DV-X α 분자궤도계산 프로그램 [SCAT]

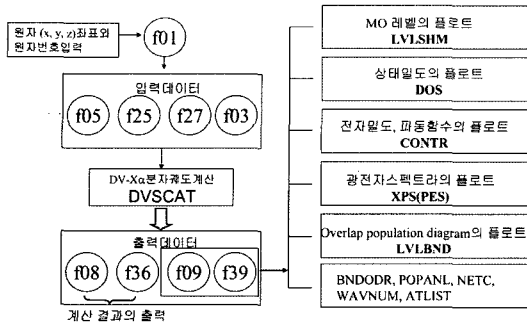


Fig. 3. DV-SCAT code for DV-X α molecular method.

편하게 정확한 계산이 된다. 최근에는 이론계산에 있어서 초보자도 간단히 사용할 수 있으며, 개인용 컴퓨터를 가지고서도 상당한 계산이 될 수 있는 소프트웨어가 개발되어 있다. 소프트웨어의 개략도는 Fig. 3 과 같다. 또한 입문서^{39,40)}가 출판되어 있다. 전자상태에 관심 있는 독자는 한번 사용해 보길 권하고 싶다. 지금부터의 재료학등은 양자론에 의한 단순히 정성적으로 이해하는 것으로 만족할 수 없고, 물질 탐색이나 실험계획에 적극적으로 양자론을 사용할 필요가 있을 것이다. 이러한 국면에서 실제로 자신이 전자상태계산을 할 필요성이, 이론가뿐만 아니라 실험가에게도 필요할 것으로 생각한다.

참고문헌

- 1) 김양수 외, 양자재료화학입문, 도서출판 한림원 (1999).
- 2) Slater, J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 4, McGraw-Hill (1974).
- 3) Herman, F. and Skillman, S., *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hill (1963).
- 4) Liberman, D. A., Waber, J. T. and Cromer, D. T., *Phys. Rev.*, **137**, A 27 (1965).
- 5) Johnson, K. H., *J. Chem. Phys.*, **45**, 3085 (1966).
- 6) Johnson, K. H. and Smith, F. C., Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 139 (1970).
- 7) Averill, F. W. and Ellis, D. E., *J. Chem. Phys.*, **59**, 6413 (1973).
- 8) Adachi, H., Tsukada, M. and Satoko, C., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978).

- 9) Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- 10) Rosen, A. and Ellis, D. E., *J. Chem. Phys.*, **62**, 3039 (1975).
- 11) Adachi, H., Rosen, A. and Ellis, D. E., *Molecular Sci.*, **33**, 199 (1979).
- 12) Adachi, H. and Taniguchi, K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**, 1944 (1980).
- 13) Adachi, H. and Imoto, S., *Mater. Trans. JIM*, **18**, 375 (1977).
- 14) Adachi, H., Nasu, S. and Fujita, F. E., *Material Sci. Forum*, **37**, 173 (1989).
- 15) Fukushima, K. and Adachi, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1851 (1989).
- 16) Adachi, H. and Kakano, M., *J. Solid State Chem.*, **93**, 556 (1991).
- 17) Kim, Y. S., No, K. S., Chung, K. S., Lee, J. C. and Ooi, K., *Mater. Lett.*, **57**, 4140-4146 (2003).
- 18) Kim, Y.-S., Kanoh, H., Hirotsu, T. and Ooi, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 55-58 (2002).
- 19) Kim, Y.-S., Kanoh, H., Hirotsu, T. and Ooi, K., *Mat. Res. Bull.*, **1854**, 1-6 (2002).
- 20) Kim, Y.-S., Chitrakar, R., Kanoh, H., Hirotsu, T. and Ooi, K., *Chem. Lett.*, **10**, 1224-1225 (2000).
- 21) Tanaka, I., Kawai, J. and Adachi, H., *Solid State Commun.*, **93**, 553 (1995).
- 22) Tanaka, I., Kawai, J. and Adachi, H., *Phys. Rev. B.*, **52**, 11733 (1995).
- 23) Kim, S. K., Kim, Y. S., Hong, I. J., Tanaka, I. and No, K., *J. Appl. Phys.*, **97**, 073519 (2005).
- 24) Ogasawara, K., Ishii, T., Tanaka, I. and Adachi, H., *Mater. Trans. JIM*, **40**, 396 (1999).
- 25) Ogasawara, K., Ishii, T., Tanaka, I. and Adachi, H., *Mater. Trans. JIM*, **40**, 416 (1999).
- 26) Morinaga, M., Yukawa, N. and Adachi, H., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 653 (1984).
- 27) Morinaga, M., Yukawa, N., Adachi, H. and Ezaki, H., *Proc. Int. Symp. on Superalloys*, The Metallurgical Society of AIME, 523 (1984).
- 28) Morinaga, M., Yukawa, N. and Adachi, H., *Phil. Mag.*, **A51**, 247 (1985).
- 29) Morinaga, M., Yukawa, N., Adachi, H. and Ezaki, H., *Phil. Mag.*, **A51**, 223 (1985).
- 30) Morinaga, M., Saito, J., Yukawa, N. and Adachi, H., *Acta Metall. Mater.*, **38**, 25 (1990).
- 31) Morinaga, M., Nasu, S., Adachi, H., Saito, I. and Yukawa, N., *J. Phys. Condens. Matter.*, **3**, 6817 (1991).

- 32) Saito, J., Morinaga, M. and Adachi, H., *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.*, **9**, 160 (1992).
- 33) Morinaga, M., Yukawa, N. and Adachi, H., *J. Jpn. Inst. Metal.*, **27**, 165 (1988).
- 34) Kim, Y.-S., Li, J., Tanaka, I., Koyama, Y. and Adachi, H., *Mater. Trans. JIM*, **41**, 1088-1091 (2000).
- 35) Kim, Y.-S., Mizuno, M., Tanaka, I. and Adachi, H., *Mater. Trans. JIM*, **39**, 709-713 (1998).
- 36) Kim, Y.-S., Koyama, Y., Tanaka, I. and Adachi, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6440-6445 (1998).
- 37) Koyama, Y., Tanaka, I., Kim, Y.-S., Nishitani, S. R. and Adachi, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4804-4808 (1999).
- 38) Koyama, Y., Kim, Y.-S., Tanaka, I. and Adachi, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2024-2027 (1999).
- 39) 김양수 외, 재료설계를 위한 전자상태계산, 도서출판 한림원 (2005).
- 40) <http://www.dvxa.com>