

# 산소 K-전자껍질 에너지-손실 흡수끝-부근 구조 양자계산을 이용한 SiO<sub>2</sub> 동질이상 광물의 전자구조 연구

## Local Electronic Structures of SiO<sub>2</sub> Polymorph Crystals: Insights from O K-edge Energy-Loss Near-Edge Spectroscopy

이 유 수(Yoo Soo Yi)\* · 이 성 근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부

(Laboratory of Physics and Chemistry of Earth Materials, School of Earth and Environmental Sciences,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**요약:** 지구물질의 거시적 성질로부터 지구시스템 진화의 실마리를 찾을 수 있으며, 이런 거시적인 물성은 지구물질의 원자구조에 의하여 결정되기 때문에 지구물질의 원자구조(즉, 전자구조)를 파악하는 것은 지구시스템의 현상의 이해에 매우 중요하다. 지구내부의 잘 알려지지 않은 물질들의 원자구조를 규명하기 위하여 최근에는 범밀도함수 이론에 기반한 양자계산이 이용되고 있다. 본 연구에서는 온-포텐셜 선형화 보충 평면파가 이용된 양자계산을 통해 저온석영과 스티쇼바이트에 대한 산소원자 K-전자껍질 에너지-손실 흡수끝-부근 구조(energy-loss near-edge structure; ELNES) 스펙트럼과 각 전자 오비탈에 대한 국소상 태밀도(partial local density of states; PLDOS)를 계산하였다. 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼은 저온석영과 스티쇼바이트의 결정구조에 따라서, 저온석영에서는 ~538 eV에서 세기가 강한 피크가 나타나고 스티쇼바이트에서는 ~537과 ~543 eV에 강한 피크가 나타난다. 이와 같은 결정구조에 따른 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼의 차이는 지구내부 다양한 결정질과 비정질 규산염 물질의 산소원자 주변의 환경을 파악하는 중요한 지표로 이용될 수 있다.

**주요어:** 저온 석영, 스티쇼바이트, 전자구조, 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼, 온-포텐셜 선형화 보충 평면파

**ABSTRACT:** Essentials of understanding the geochemical evolution and geophysical processes in Earth's system are macroscopic properties and atomistic (and electronic) structures of Earth materials. Recent advances in quantum calculations based on the density functional theory allow us to unveil the previously unknown details of local atomic structures in diverse silicates in Earth's interior. Here, we report the O K-edge ELNES (energy-loss near-edge structure; ELNES) spectra and PLDOS (partial local density of states) for oxygen atoms in  $\alpha$ -quartz and stishovite using the quantum calculations based on FP-LAPW (full potential linearized augmented plane wave). The calculated O K-edge ELNES spectrum of  $\alpha$ -quartz shows a strong peak at ~538 eV due to corner-sharing oxygen linking two SiO<sub>4</sub> tetrahedra and that for stishovite shows two distinct peaks at ~537 and ~543 eV corresponding to edge-sharing oxygen linking SiO<sub>6</sub> octahedra. The significant differences in spectral features of O K-edge ELNES spectra suggest that the O K-edge features can be useful indicator to distinguish various oxygen sites in diverse crystal and amorphous silicates in the Earth's interior.

**Key words:**  $\alpha$ -quartz, stishovite, electronic structure, O K-edge ELNES spectrum, FP-LAPW

\*교신저자: yys2064@snu.ac.kr

## 서 론

지구 심층부에서 일어나는 지구물질의 상전이 현상이나 외핵과 맨틀 사이의 물질교환에 의한 화학조성의 변화는 지구 내부의 분화와 판구조 운동의 원동력이 되는 맨틀의 동역학적인 특성을 이해하는데 있어 매우 중요하다. 예를 들어, 맨틀과 외핵의 경계부(CMB; core-mantle boundary) 부근에서 일어나는 대표적인 현상 중에 하나인 MgSiO<sub>3</sub> 페로브스카이트(perovskite; Pv)와 포스트-페로브스카이트(post-perovskite; pPv)의 상전이 현상은 CMB 부근에서 초-저속도층(ultra low velocity zone ULVZ)이라 불리는 불연속 층의 존재와 지구 심층부의 맨틀 물질의 불균질성(heterogeneity)을 설명해주는 중요한 요소이다(Iitaka *et al.*, 2004; Murakami *et al.*, 2004; Oganov and Ono, 2004; Stixrude and Karki, 2005; Mao *et al.*, 2006; Shim, 2008).

이와 같이 결정질, 비정질 규산염 물질에 대한 연구는 지구의 진화양상을 이해하고 특징적인 성질들을 이해하는데 있어 매우 중요하기 때문에 DAC와 기존의 다양한 입자가속기에서의 X선 방법론들을 이용하여 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어, 고압상태에서의 MgSiO<sub>3</sub> Pv-pPv 상전이 현상과 그 결정구조의 변화를 알아내기 위하여 X-선 회절 방법(X-ray diffraction; XRD)을 통한 실험이 수행되었으며(Murakami *et al.*, 2004; Oganov and Ono, 2004), (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> pPv의 XRD와 비공명-비탄성 X-선 산란(non-resonant inelastic X-ray scattering; NRIXS, XRS)의 실험을 수행하여 Fe의 함유량이 증가함에 따라 pPv에서의 지진파의 진행속도가 느려지는 것이 확인되었다(Mao *et al.*, 2006). 그리고 DAC을 이용한 지구내부 고압환경의 in-situ XRS 실험에서 MgSiO<sub>3</sub> 비정질 물질의 국소-원자구조가 압력이 증가함에 따라 <sup>6</sup>Si-O-<sup>6</sup>Si 구조에서 <sup>6</sup>Si-O-2<sup>6</sup>Si 구조로 바뀌는 결과가 보고되었다(Lee *et al.*, 2008). 과거에 비하여 비약적으로 발전한 실험기술에 힘입어 이와 같은 다양한 연구들이 가능하게 되었지만, 아직까지 지구 내부의 극한의 온도-압력 환경을 재현한 상태로 시료의 물성을 파악하는 것은 많은 어려움이 있으며 매우 제한적인 실험만이 in-situ 실험을 통하여 고압상태에서의 물성을 직접적으로 파악할 수 있다. 이 중 XRS 실험은 현재까지는 고압 상태를 유지하며 실험을 수행하여(in-situ) 압력의 변화에 따른 비정질의 원자구조의 변화를 규명하는 유일한 실험방법이다(de Groot, 2001; Rueff

and Shukla, 2010). 규산염 용융체의 원자구조는 높은 무질서도를 갖지만, 기원이 되거나 비슷한 조성을 갖는 결정질 물질과 유사한 특징을 갖고 있음이 알려져 있으며, 이러한 특징은 압력의 증가에 의한 용융체의 국소-전자구조의 변화를 보여주는 XRS 실험 결과의 해석에 응용될 수 있다(Lin *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2008). 그러나 아직 충분한 양의 실험결과와 부재로, 실험결과와 정확한 해석은 용이하지 않다.

비정질 물질의 경우 결정질에 비해 분석이 어려운 단점을 가지고 있으며, Mg-규산염 유리질에 대하여 40 GPa 부근까지의 압력 조건에서 얻은 산소원자 K-전자껍질 XRS 실험 결과가 보고되었다(Lee *et al.*, 2008). 맨틀의 하층부인 CMB 부근의 경우, 130 GPa에 가까운 압력 상태이기 때문에 현재로서는 실험적으로 그 환경을 재현하여 맨틀 용융체의 변화를 관찰하는 것은 불가능하다. 하지만 근래에 접어들어 계산과학의 발달과 함께 제1원리를 이용한 양자계산이 고온-고압의 지구내부에 존재하고 있는 지구물질의 연구에 새로운 해결책으로 제시되었다(Payne *et al.*, 1992; Marx, 2000; Tse, 2002; Carter, 2008). 양자계산을 이용한 연구 방법의 도입으로 실험이 어렵거나 불가능한 고온-고압의 환경에 존재하는 지구물질들에 대한 전자구조를 계산하여 다양한 실험을 통하여 얻어질 수 있는 결과들을 예측할 수 있게 되었으며, 기존 연구의 실험결과와 기원을 시료의 원자구조에서부터 해석할 수 있는 가능성이 열리게 되었다.

XRS 스펙트럼을 얻기 위하여 계산과학이 이용된 모사연구(simulation)가 도입된 초창기에는 원자의 숫자가 작은 클러스터(cluster)에 다중 산란 이론(multiple scattering theory) 등이 사용되었다. 이는 외각 전자의 숫자가 많은 전이금속류의 원자들이 포함되어 있는 경우에는 실험결과와 잘 일치하였지만, 상대적으로 전자의 숫자가 적은 비전도체에 대해서는 실험결과를 잘 재현하지 못하였다(Cabaret *et al.*, 1998; Kurata *et al.*, 1998; de Groot, 2001; Ikeno *et al.*, 2004). 근래에 접어들어, 계산과학의 발전과 함께, 제1원리를 도입한 배열 상호작용 방법(configuration interaction method; CI)나 밀도범함수 이론(density functional theory; DFT)과 같은 방법론을 이용하여 원자번호가 낮은 원소들에 대해서도 전자 에너지 손실 분광분석(electron energy loss spectroscopy; EELS)의 스펙트럼을 구하거나, XRS의 과정을 재현해 산란된 X-선의 이중 미분

자름 넓이(double differential scattering cross section; DDSCS)를 통해 전자 오비탈의 에너지 흡수 정도를 계산할 수 있게 되었다(Payne *et al.*, 1992; Mo and Ching, 2000; Mo and Ching, 2001; Cottenier, 2002; Schwarz *et al.*, 2002; Tse, 2002 Schwarz, 2003; Schwarz and Blaha, 2003).

본 연구에서는 최근에 발전하고 있는 다양한 계산 방법론 중, 결정질 물질의 전자구조를 구하는데 특화된 온-포텐셜 선형화 보충 평면파(full-potential linearized augmented plane wave FP-LAPW) 방법론을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 저온석영( $\alpha$ -quartz)과 스티쇼바이트(stishovite)에 대하여 산소원자 K-전자껍질 ELENES 스펙트럼과 산소원자의 PLDOS를 계산하여 각 결정에서 나타나는 ELNES 스펙트럼의 특징적인 형태를 분석하여 전자구조 변화의 원인을 알아보았다(Schwarz *et al.*, 2002; Hebert *et al.*, 2003; Schwarz, 2003; Schwarz and Blaha, 2003; Hebert, 2007). 이러한 결과로부터 실험으로 재현이 어려운 고압환경의 규산염 결정질 물질의 산소원자의 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼의 예측 가능성을 제시하고, 규산염 비정질 규산염 물질에서 나타나는 압력에 의한 원자구조변화 연구에의 가능성에 대하여 논하였다. 본 논문에는 계산과정의 결과를 제시하기 이전에 일반적인 전자 여기 분광분석과 양자계산에 대한 이론적 배경을 소개하였다.

## 이론적 배경

### ELNES 분석 이론

특정 원자에 대한 ELNES 스펙트럼은 X-선에 의한 전자 오비탈의 흡수에 수반되는 전자의 여기 현상으로 나타나기 때문에 대상원자 주변의 전자구조를 반영한다. 전자 여기 현상은 페르미 황금률(Fermi golden rule)을 따르며, 전이확률은 아래와 같다:

$$dW_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 dv_f \delta(E + E_i - E_f), \quad \text{Eq. 1}$$

$$dv_f = \frac{2m_e}{2\hbar} k_f dE d\Omega$$

여기서 'i' 와 'f'는 각각 전자의 초기 상태와 전이 이후의 파동함수, 'k<sub>f</sub>'는 전이 이후의 파동함수의 파수벡터(wave vector)이며, 'E<sub>i</sub>'와 'E<sub>f</sub>'는 초기

상태와 전이 이후 상태의 에너지를 뜻한다. 'h'와 'm<sub>e</sub>'는 각각 플랑크 상수(Plank's constant)와 전자의 질량을 의미한다. 그리고, 'V'는 특정원자 주변의 전자구조로 인하여 발생하는 포텐셜로 원자구조에 따라 달라지는 값이다. 'Q'는 특정원자에 산란된 광전자가 공간상에 퍼져나가는 입체각을 의미한다(McHale, 1999; Griffiths, 2005). 그리고 발생하는 광전자의 흐름은 다음의 식과 같이 정의된다:

$$d\sigma = \sum_{f,i} \frac{(2\pi)^3 m_e}{\hbar k_i} dW_{if} \quad \text{Eq. 2}$$

그리고, x-선 라만 산란 실험에서 얻어지는 대상원자의 ELNES 스펙트럼은 아래의 식과 같은 DDSCS (double differential scattering cross section)을 통하여 구한다:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = 4 \left( \frac{e_0}{q} \right)^4 m_e^2 \frac{k_f}{k_i} S(\vec{q}, E) \quad \text{Eq. 3}$$

식 3의 S( $\vec{q}$ , E)는 DFF (dynamic form factor)로 전자의 전이확률과 유사한 형태를 가지며 아래의 식과 같이 주어진다:

$$S(\vec{q}, E) = \sum_{f,i} | \langle f | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | i \rangle |^2 \delta(E + E_i - E_f) \quad \text{Eq. 4}$$

본 연구에서는 양자계산을 이용하여 전자 오비탈의 초기상태와 여기상태의 파동함수를 구하고, 이로부터 대상원자의 DDSCS와 ELNES 스펙트럼을 계산하였다(아래의 방법 참조).

### 양자계산을 이용한 결정의 전자구조 계산

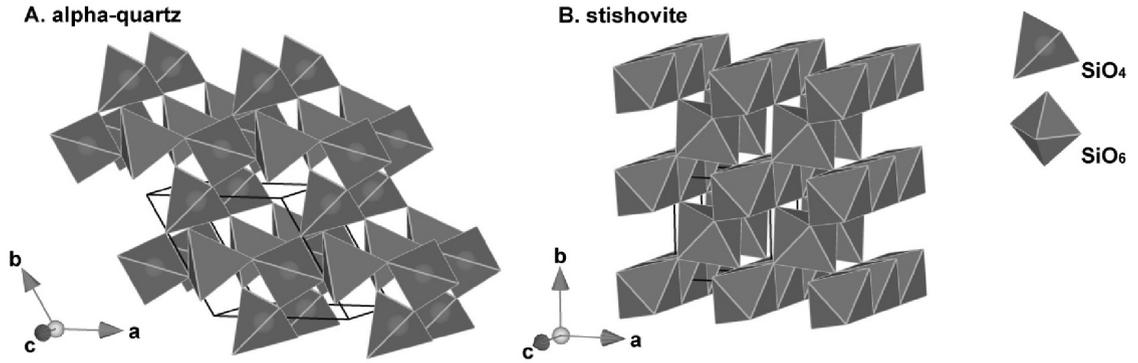
양자계산은 양자역학의 이론을 이용하여 대상물질의 원자구조에 따른 전자구조를 계산함으로써 물질의 다양한 물성과 실험의 결과를 예측하는 방법이다. 이 방법론의 핵심은 전자 오비탈을 파동함수(wave function)로 표현하고 시스템의 특성을 표현하는 해밀토니안 연산자(Hamiltonian operator)를 이용하여 전자구조와 에너지를 계산하는 것이다. 이때 해밀토니안 연산자를 표현하는 방법에 따라서 하트리-폭 근사법(Hartree-Fock approximation;

**Table 1.** Lattice parameters for SiO<sub>2</sub> crystalline polymorphs

Crystal	Chem.	Lattice Parameter						
		Space Group	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)
α-quartz <sup>(1)</sup>	SiO <sub>2</sub>	P3 <sub>1</sub> 21	4.921	4.921	5.404	90	90	120
Stishovite <sup>(2)</sup>	SiO <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mmn	4.18	4.18	2.668	90	90	90

(1) 2×2×1 super cell (36 atoms), (Glinnrmann *et al.*, 1992)

(2) 2×2×1 super cell (48 atoms), (Ross *et al.*, 1990)



**Fig. 1.** Crystal structures of α-quartz (A), and stishovite (B). Blue tetrahedral and octahedral each means SiO<sub>4</sub> and SiO<sub>6</sub> unit.

HF), 배열 상호작용(configuration interaction; CI) 방법, 몰러-플레셋 섭동(Moller-Plesset perturbation), 밀도범함수 이론(density functional theory; DFT) 등으로 나뉘고, 전자 오비탈을 표현하기 위한 기저함수의 종류에 따라 가우스 함수(Gaussian function), 직교 평면파(orthogonal plane wave; OPW), 보충 평면파(augmented plane wave; APW)와 같이 분류할 수 있다(Ashcroft and Mermin, 1976; Kittel, 2004 Levine, 2006).

본 연구에서는 LAPW와 선형화 보충 평면파와 국소-오비탈 조합(augmented plane wave+local orbital: APW+lo)을 이용하여 대상의 전자분포를 표현하는 방법론을 이용하였다. LAPW에서 전자 오비탈을 묘사하는 파동함수의 식은 아래와 같이 주어진다:

$$\phi_{K_n}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}^{K_n} u_l(r, E_l) + B_{lm}^{K_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}), & r < R_a \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp[i(k + k_n) \cdot r], & r \in I \end{cases},$$

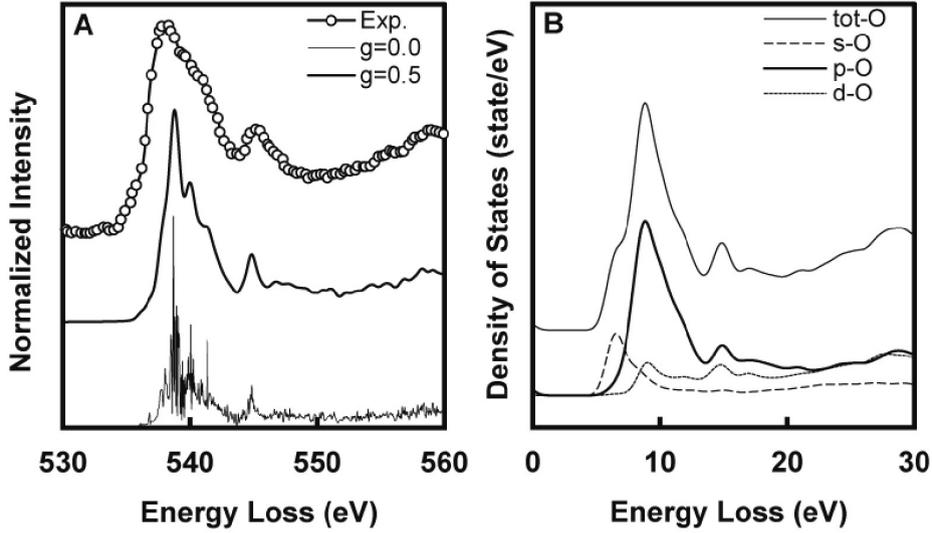
$$\psi_K = \sum_n C_n \cdot \phi_{K_n} \quad \text{Eq. 5}$$

식 5에 나타나 있는 LAPW는 원자핵 주변에서는 구면조화함수를 이용하고, 원자들 사이의 공간

(interstitial region)에서는 평면파를 통하여 전자의 분포를 나타낸다. 그리고 APW+lo 방법에서 추가되는 국소-오비탈에 대한 파동함수는 아래의 식과 같이 주어진다:

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(\hat{r}), & r < R_a \\ 0, & r \in I \end{cases} \quad \text{Eq. 6}$$

식 6의 APW+lo는 LAPW에 국소-오비탈(local orbital)에 대한 정보를 추가하여 전자의 분포를 나타낸다. 위의 식에 나타나는 ‘ $\phi_{K_n}$ ’과 ‘ $\phi_{lm}^{LO}$ ’는 결정 내부에서 ‘ $K_n$ ’의 주기성을 갖는 특정원자 전자 오비탈과 국소-오비탈을 표현하는 분자-오비탈(molecular orbital)이며 원자핵 주변( $r < R_a$ )에서는 구면조화함수 ‘ $Y_{lm}$ ’와 슈뢰딩거 방정식의 방사상 부분의 해(radial solution)인 ‘ $u_l$ ’과 에너지의 변화량을 의미하는 ‘ $\dot{u}_l$ ’로 표현되어 있다(각  $A_{lm}$ ,  $B_{lm}$ ,  $C_{lm}$ 는 구면조화함수에 따른 계수를 의미함). 그리고 DFT의 콘-샴 방정식(Kohn-Sham equation)의 해인 ‘ $\psi_K$ ’는 식 5, 6에서 주어진 분자-오비탈의 선형조합(linear



**Fig. 2.** Calculated O K-edge ELNES spectra (A), PLDOS for each electronic orbital (B) of SiO<sub>2</sub>  $\alpha$ -quartz. The  $g$ -factor is the experimental Gaussian broadening factor. The experimental O K-edge ELNES spectrum of  $\alpha$ -quartz is modified from previous work (Lee *et al.*, 2008).

combination)으로 주어진다(Ashcroft and Mermin, 1976; Schwarz and Blaha, 2003; Singh and Nordstrom, 2006).

### 계산방법

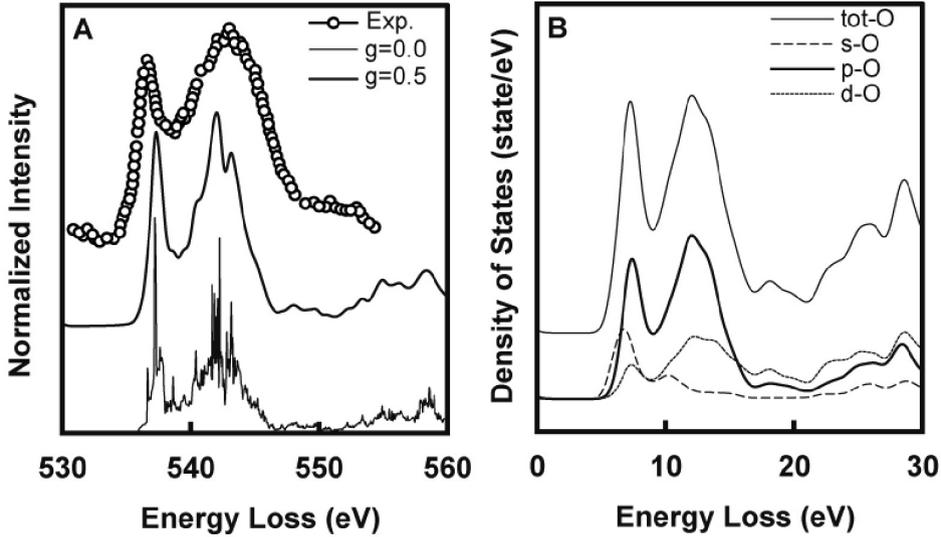
본 연구에서는 LAPW를 기반으로 하는 Wien2k를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 저온석영( $\alpha$ -quartz)과 고압 동질 이상인 스티쇼바이트(stishovite)의 산소원자 K-전자껍질의 ELNES 스펙트럼을 계산하였다(Blaha, 2010). 이전 연구의 X-선 회절 실험 결과로부터 얻은 표 1의 격자상수를 이용하여 그림 1과 같은 원자구조의 모델을 만들었다(Ross *et al.*, 1990; Glinnrmann *et al.*, 1992). 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼과 산소원자의 전자 오비탈에 대한 PLDOS를 함께 계산하였으며 각 결정의 SCF 계산의 초기화 작업에 필요한 변수들과 수렴조건은 다음과 같이 설정하였다.

### SCF 계산의 초기화 및 수렴조건

저온석영과 스티쇼바이트는 모두 부도체이며 구성 원자가 동일하고 유사한 성질을 갖고 있기 때문에 거의 동일한 계산 조건을 이용하였다.

Si과 O 원자의 머핀-틴 반지름(Muffin-Tin radius;

$R_{MT}$ )은 결정 구조에 따른 차이는 있지만 각 원자에 동일한 값이 이용되어 저온석영은 1.48 Å, 스티쇼바이트는 1.6 Å가 이용되었다( $R_{MT}$ 의 값은 Si-O 거리로 결정되며, 저온석영은 1.607~1.619 Å, 스티쇼바이트는 1.756~1.813 Å의 값을 가짐). LAPW를 이용한 계산은 전자 오비탈을 원자핵 부근의 영역(core region)과 원자가 영역(valence region)로 나뉘어 수행되는데, 이를 나누는 에너지 기준(cut off energy for core and valence region)의 값은 -7.1 Ry로 선택하여 Si 원자의 2p-오비탈까지 원자가 영역으로 구분되게 하였다. 전자의 바꿈-상관관계를 나타내는 포텐셜은 일반적으로 이용되는 GGA 포텐셜 중의 하나인 PBE-GGA (Perdew-Burke-Emzerhof 96)를 선택하였다. 전자 오비탈을 묘사하는 파동함수의 계수의 숫자를 정하는  $RK_{MAX}$ 의 값은 규산염 물질은 sp-오비탈(O-1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, Si-[Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>, Mg-[Ne] 3s<sup>2</sup>)을 갖기 때문에 5.0의 값을 이용하였다. 전자구조에 대한 정보가 얻어지는 결정 내부의 역격자점(k-points in reciprocal lattice)은 결정의 구조에 따라 30~50의 값을 이용하였다. 그리고, 이렇게 얻어진 결정의 초기 전자구조를 이용하여 SCF 계산을 수행하였으며 수렴조건으로는 전체 에너지와 전하량의 변동(total energy fluctuation and charge fluctuation)에 대하여 각각 1E-04 Ry와 1E-04 e의 값을 설정하여 바닥상태의 에너지를 구하였다



**Fig. 3.** Calculated O K-edge ELNES spectra (A), PLDOS for each electronic orbital of SiO<sub>2</sub> stishovite (B). The g-factor is the experimental Gaussian broadening factor. The experimental O K-edge ELNES spectrum of stishovite is modified from previous work (Lin *et al.*, 2007).

(Schwarz and Blaha, 2003; Singh and Nordstrom, 2006; Hebert, 2007; Blaha, 2010).

#### 산소원자에 대한 ELNES 및 PLDOS 계산

산소원자의 1s-오비탈의 전자 결합 에너지는 538.25 eV로 설정하였고, ELNES 스펙트럼은 X-선 흡수 끝머리로부터 0~35 eV에 대하여 계산하였으며, 선택적 전이법칙(selection rule)은 쌍극자 이외에 다중극자를 고려한 전이를 포함하였다. TELNES 모듈의 계산을 통하여 얻어진 스펙트럼은  $\delta$ -함수( $\delta$ -function)의 조합으로 나타나기 때문에 실험결과와 비교를 하기 위하여 실험적인 가우스 넓힘 인자(experimental Gaussian broadening factor)를 0.0, 0.5로 바꾸어가며 ELNES 스펙트럼을 계산하였다. 계산을 통하여 얻어진 ELNES 스펙트럼의 해석에 필요한 산소원자의 각 전자 오비탈에 대한 PLDOS를 함께 계산하였고 0.04의 넓힘 인자 값을 사용하였다.

X-선의 비탄성 산란에 의하여 고려하여야 하는 사항 중에 하나인 핵 전자-양공 효과(core-hole effect)는 전이금속류의 원자에서는 많은 외곽 전자들에 의해 그 효과가 무시될 수 있지만, 규산염 물질과 같이 원자번호가 낮은 원자들로 구성된 물질들인 경우 정확한 결과를 얻기 위해서는 반드시 고려되

어야 한다(Tamura *et al.*, 1995; Luitz *et al.*, 2001; Hebert *et al.*, 2003; Hebert, 2007). 본 연구에서는 핵 전자-양공 효과는 여러 가지 근사방법들 중 최종-상태 근사 방법(final state approximation method)을 이용하여 흡수대상 원자의 여기 이후의 전자구조를 직접 수정하였다(Hebert, 2007). 이를 위하여 SCF 계산을 수행하기 이전의 초기화 과정에서 대상 산소원자의 1s-오비탈의 점유 전자의 숫자(electronic occupation number)를 하나 줄이고 원자가 영역의 점유 전자의 숫자를 증가시킴으로써 기존의 전자구조를 여기 이후의 전자구조로 수정하였다. 수정된 전자구조를 이용하여 SCF 계산을 수행한 다음, 원자가 영역에 추가된 점유 전자(excess occupation number)의 값을 이전의 값(추가된 점유 전자가 더해지기 이전의 원래의 값)으로 되돌린 다음 TELNES와 DOS 모듈을 이용하여 ELNES 스펙트럼과 PLDOS를 계산하였다.

#### 결과와 토론

그림 2A는 저온석영의 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼이다. 이 결과는 이전 XRS 실험에서 얻어진 결과와 잘 일치하며, ~538 eV에서 세기가 크고 폭이 넓은 피크와 함께 ~542 eV에 작은 혹(shoulder)과, ~545 eV에서 첫 번째 피크에 비하

여 세기와 폭이 좁은 피크를 관찰된다(Lee *et al.*, 2008). 그림 2B는 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼의 기원을 확인하기 위해 함께 계산된 산소원자의 각 전자 오비탈에 대한(s-, p-, d-오비탈) PLDOS의 결과이다. 계산된 산소원자의 PLDOS의 p-오비탈 성분은 다른 성분보다 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼과 유사한 형태를 보여주고 있어, K-전자껍질 ELNES 스펙트럼이 산소원자의 2p-오비탈로의 투영(projection)으로부터 설명될 수 있음을 의미한다.

그림 3은 저온석영의 고압 결정질 동질이상인 스티쇼바이트의 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼과 산소원자의 각 전자 오비탈에 대한 PLDOS의 결과이다. 그림 3A의 계산된 스티쇼바이트의 산소원자 K-전자껍질의 ELNES 스펙트럼과 그림 3B의 각 전자 오비탈의 PLDOS는 저온석영의 결과와 다른 양상을 보여준다. 제시된 스티쇼바이트의 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼은 그림 3A와 같이 ~537, ~543 eV 부근에 두 개의 세기가 강한 넓은 피크와 함께 ~550 eV 이상의 영역에서 넓은 피크를 보이며 이전 연구의 XRS 실험 결과와 일치한다(Lin *et al.*, 2007). 그림 3B의 스티쇼바이트의 산소원자의 각 전자 오비탈에 대한 PLDOS는 저온석영의 결과와 마찬가지로, 스티쇼바이트의 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼이 대부분 p-오비탈에 의하여 설명될 수 있음을 보여준다.

저온석영에서 나타나는 그림 2A와 같이 특징적인 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼은 그림 1A와 같은 모퉁이를 공유하는 SiO<sub>4</sub> 사면체를 연결하는 산소의 전자구조에 의한 것으로서, Si-O 연결 구조에서 O 원자의 p-오비탈과 Si 원자의 s-오비탈의 sp-혼성 오비탈(sp-hybridized orbital)의 형성에 의한 것이다. 그림 3A의 스티쇼바이트의 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼은 그림 1B와 같은 모서리를 공유하는 SiO<sub>6</sub> 팔면체를 연결하는 산소의 전자구조에 의한 것으로서, 산소와 근접한 산소의 거리가 감소함에 따라 O 원자간의 pp-혼성 오비탈(pp-hybridized orbital)의 형성에 의하여 나타난다(Hebert, 2007; Lin *et al.*, 2007; Fukui *et al.*, 2009). 그림 4는 저온석영과 스티쇼바이트의 스펙트럼을 비교하여 각 광물의 결정구조의 차이에 기인한 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼의 차이를 보여준다(Lin *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2008; Fukui *et al.*, 2009). 이와 같은 결과는 화학조성이

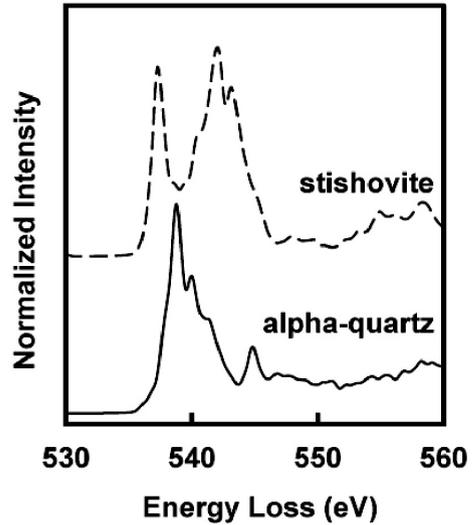


Fig. 4. Calculated O K-edge ELNES spectra for stishovite (dotted line), and  $\alpha$ -quartz (solid line).

보다 복잡한 MgSiO<sub>3</sub>의 광물에서도 SiO<sub>4</sub> 사면체나 SiO<sub>6</sub> 팔면체의 연결구조의 차이로 인한 특징적인 스펙트럼이 양자계산을 통하여 계산될 수 있음을 뜻한다.

위에 기술한 사항들은 결정질뿐만이 아니라 비정질 물질의 전자구조 규명에도 적용될 수 있다(Lin *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2008; Neuville *et al.*, 2009). 하지만, 규산염 비정질 물질은 구성 원자의 자유도(degree of freedom)가 높아 결정질 물질에 비하여 상대적으로 낮은 압력에서도 원자구조의 변화가 나타날 수 있기 때문에 고압환경의 규산염 비정질 물질의 원자구조를 규명하기 위해서는 상대적으로 높은 압력에서의 결정질 물질의 전자구조에 대한 정보가 필요하게 된다. 최근 이와 관련된 내용으로, 압력의 증가(1 atm~39 GPa)에 의한 MgSiO<sub>3</sub> 유리질 시료와 규산염 광물들의 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼을 비교하여 MgSiO<sub>3</sub> 유리질 시료에서 나타나는 압력의 증가에 따른 원자구조의 규명을 시도한 연구결과가 보고되었다. 이 연구에서는 비정질 MgSiO<sub>3</sub>에 나타나는 전자구조의 변화의 원인으로 압력의 증가로 인한 산소원자 주변의 <sup>16</sup>Si-O-<sup>16</sup>Si 구조의 <sup>16</sup>Si-O-2<sup>16</sup>Si와 같은 산소 삼중-클러스터의 형성이 제안되었다(Lee *et al.*, 2008). 하지만 고압상태의 MgSiO<sub>3</sub> 유리질 시료에서 예상되는 원자구조의 변화와 가장 유사할 것으로 생각되는 MgSiO<sub>3</sub> Pv-pPv 상전이가 현재의

XRS 실험으로는 전자구조 변화를 파악할 수 없는 120 GPa 이상의 CMB 부근에서 일어나기 때문에 제시된 실험 결과만으로는 MgSiO<sub>3</sub> 유리질 시료의 압력의 증가에 의한 원자구조의 변화에 대한 설명이 어렵다는 것을 알 수 있다(Oganov *et al.*, 2005; Shim, 2008). 본 연구에서 이용된 양자계산을 이용하면 이와 같은 실험적인 어려움을 극복하여 MgSiO<sub>3</sub> P<sub>v</sub>-pP<sub>v</sub> 상전이로 인한 산소원자 K-전자껍질 ELNES 스펙트럼의 변화를 예측하여 비정질 MgSiO<sub>3</sub>에 나타나는 압력에 의한 원자구조의 변화에 대하여 상세한 이해가 가능할 것이다. 다양한 Mg-규산염 동질이상들과 비정질 MgSiO<sub>3</sub>의 자세한 전자구조의 변화와 관련된 결과들은 후속 논문에 수록될 예정이다(Yi and Lee, in preparation, 2010). 전술한 양자계산을 이용한 연구는 실험으로 재현이 어려운 지구 내부의 물질의 다양한 성질을 예측하고 이러한 물질변화의 미시적 기원을 밝힘으로써 지구내부 물질의 성질에 대한 연구를 수행하는데 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-5114)의 지원으로 수행되었습니다. 논문작성에 도움을 준 이범한 연구원과 최진범 교수님과 익명의 심사위원님의 사독에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. (1976) Solid State Physics. Brooks Cole, New York, 848p.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2010) User Guide for Wien2k 10.1. Inst. of Phys. and Theo. Chem. at Vienna Univ. of Tech., Vienna, 202p.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., and Luitz, J. (2010) Wien2k V10.1 (An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties). Inst. of Phys. and Theo. Chem. at Vienna Univ. of Tech., from <http://www.wien2k.at>
- Cabaret, D., Saintavit, P., Ildefonse, P., and Flank, A.M. (1998) Full multiple scattering calculations of the X-ray absorption near edge structure at the magnesium K-edge in pyroxene. *Am. Miner.*, 83, 300-304.
- Carter, E.A. (2008) Challenges in modeling materials properties without experimental input. *Science*, 321, 800-803.
- Cottenier, S. (2002) Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. from [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)
- de Groot, F. (2001) High resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev.*, 101, 1779-1808.
- Fukui, H., Kanzaki, M., Hiraoka, N., and Cai, Y.Q. (2009) X-ray Raman scattering for structural investigation of silica/silicate minerals. *Phys. Chem. Miner.*, 36, 171-181.
- Glinnrmann, E., King, H., Schulz, T., Hahn, J., La Palaca, S., and Dacol, F. (1992) Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> at elevated pressure. *Zeitschrift für Kristallographie*, 198, 177-212.
- Griffiths, D.J. (2005) Introduction to Quantum Mechanics. Prentice Hall, New Jersey, 480p.
- Hebert, C. (2007) Practical aspects of running the WIEN2k code for electron spectroscopy. *Micron*, 38, 12-28.
- Hebert, C., Luitz, J., and Schattschneider, P. (2003) Improvement of energy loss near edge structure calculation using Wien2k. *Micron*, 34, 219-225.
- Iitaka, T., Hirose, K., Kawamura, K., and Murakami, M. (2004) The elasticity of the MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle. *Nature*, 430, 442-445.
- Ikeno, H., Tanaka, I., Miyamae, L., Mishima, T., Adachi, H., and Ogasawara, K. (2004) First principles calculation of Fe L<sub>2,3</sub>-edge X-ray absorption near edge structures of iron oxides. *Mater. Trans.*, 45, 1414-1418.
- Kittel, C. (2004) Introduction to Solid State Physics. Wiley, New York, 704p.
- Kurata, H., Hojou, K., and Uozumi, T. (1998) Cluster model calculations for the Fe L<sub>2,3</sub>-edge fine structure of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Electron Microsc.*, 47, 293-299.
- Lee, S.K., Lin, J.F., Cai, Y.Q., Hiraoka, N., Eng, P.J., Okuchi, T., Mao, H.K., Meng, Y., Hu, M.Y., Chow, P., Shu, J.F., Li, B.S., Fukui, H., Lee, B.H., Kim, H.N., and Yoo, C.S. (2008) X-ray Raman scattering study of MgSiO<sub>3</sub> glass at high pressure: Implication for triclustered MgSiO<sub>3</sub> melt in Earth's mantle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 105, 7925-7929.
- Levine, I.N. (2006) Quantum Chemistry. Prentice Hall, New Jersey, 739p.
- Lin, J.F., Fukui, H., Prendergast, D., Okuchi, T., Cai, Y.Q., Hiraoka, N., Yoo, C.S., Trave, A., Eng, P., Hu, M.Y., and Chow, P. (2007) Electronic bonding transition in compressed SiO<sub>2</sub> glass. *Phys. Rev. B*, 75.
- Luitz, J., Maier, M., Hebert, C., Schattschneider, P., Blaha, P., Schwarz, K., and Jouffrey, B. (2001) Partial core hole screening in the Cu L<sub>3</sub>-edge. *Eur. Phys. J. B*, 21, 363-367.

- Mao, W.L., Mao, H.K., Sturhahn, W., Zhao, J.Y., Prakapenka, V.B., Meng, Y., Shu, J.F., Fei, Y.W., and Hemley, R.J. (2006) Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow-velocity zones. *Science*, 312, 564-565.
- Marx, D. and Hutter, J. (2000) Ab initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation. *Mod. Methods and Algorithms of Quantum Chem.*, 1, 301-449.
- McHale, J.L. (1999) *Molecular Spectroscopy*. Prentice Hall, New Jersey, 463p.
- Mo, S.-D. and Ching, W.Y. (2000) Ab initio calculation of the core-hole effect in the electron energy-loss near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 62, 7901.
- Mo, S.-D. and Ching, W.Y. (2001) X-ray absorption near-edge structure in alpha-quartz and stishovite: Ab initio calculation with core-hole interaction. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3809-3811.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2004) Post-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub>. *Science*, 304, 855-858.
- Neuville, D.R., de Ligny, D., Cormier, L., Henderson, G.S., Roux, J., Flank, A.M., and Lagarde, P. (2009) The crystal and melt structure of spinel and alumina at high temperature: An *in-situ* XANES study at the Al and Mg K-edge. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 73, 3410-3422.
- Oganov, A.R., Martonak, R., Laio, A., Raiteri, P., and Parrinello, M. (2005) Anisotropy of Earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase. *Nature*, 438, 1142-1144.
- Oganov, A.R. and Ono, S. (2004) Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO<sub>3</sub> in Earth's D" layer. *Nature*, 430, 445-448.
- Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., and Joannopoulos, J.D. (1992) Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045.
- Ross, N.L., Shu, J.F., Hazen, R.M., and Gasparik, T. (1990) High-pressure crystal-chemistry of stishovite. *Am. Miner.*, 75, 739-747.
- Rueff, J.-P. and Shukla, A. (2010) Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure. *Rev. Mod. Phys.*, 82, 847.
- Schwarz, K. (2003) DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. *J. Solid State Chem.*, 176, 319-328.
- Schwarz, K. and Blaha, P. (2003) Solid state calculations using WIEN2k. *Comput. Mater. Sci.*, 28, 259-273.
- Schwarz, K., Blaha, P., and Madsen, G.K.H. (2002) Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Comput. Phys. Commun.*, 147, 71-76.
- Shim, S.H. (2008) The postperovskite transition. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 569-599.
- Singh, D.J. and Nordstrom, L. (2006) *Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer, New York, 134p.
- Stixrude, L. and Karki, B. (2005) Structure and freezing of MgSiO<sub>3</sub> liquid in Earth's lower mantle. *Science*, 310, 297-299.
- Tamura, E., van Ek, J., Fröba, M., and Wong, J. (1995) X-ray absorption near edge structure in metals: Relativistic Effects and Core-Hole Screening. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 4899.
- Tse, J.S. (2002) Ab initio molecular dynamics with density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 53, 249-290.

---

접수일(2010년 12월 10일), 수정일(1차 : 2010년 12월 20일),  
 게재확정일(2010년 12월 21일)