creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000263978

2013년 8월

석사학위 논문

A theoretical study of N_2O adsorption on the rutile TiO_2 (110) surface

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

문 예 니

A theoretical study of N_2O adsorption on the rutile TiO_2 (110) surface

2013년 8월 23일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

문 예 니

A theoretical study of N_2O adsorption on the rutile TiO_2 (110) surface

지도교수 류 설

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2013년 4월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

문 예 니

문예니의 석사학위논문을 인준함

위원장　조선대학교　교수　임 종 국 (인)

위　원　조선대학교　교수　이 종 대 (인)

위　원　조선대학교　교수　류　설　(인)

2013년 5월

조 선 대 학 교　대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF FIGURES iii
LIST OF TABLE v
ABSTRACT vi

A theoretical study of N_2O adsorption on the rutile TiO_2 (110) surface

1. Introduction 1

2. Theory 3

2.1. The Kohn-Sham Equation 3

2.2. Pseudopotentials 9

2.3. Kohn-Sham equation in the reciprocal space 10

2.4. Bands, Density of states, and Electron Density 14

3. Computational Details 17

3.1. Rutuil TiO_2 bulk 17

3.2. Rutile TiO_2 (110) surface 18

3.3. Defective Rutile TiO_2 (110) surface 19

3.4. Adsorption of N_2O on Defective Rutile TiO_2 (110) surface 20

3.5. A N_2O molecule 21

4. Results 22

4.1. Rutile TiO_2 bulk 22

4.2. Rutile TiO_2 (110) surface 23

4.3. Defective rutile TiO_2 (110) surface 26

4.4. Adsorption of N_2O on defective surface 29

4.5. Optimizing the molecular structure of N_2O 31

5. Concluding Remarks 34

6. Reference 36

LIST OF FIGURES

Figure 1 Schematic illustration of a pseudopotential

Figure 2 A typical one-dimensional Blöch wave

Figure 3 Determination of G vectors for the plane-wave basis functions

Figure 4 $N_{PW} \times N_{PW}$ matrix representation for the Kohn-Sham equation in the reciprocal space

Figure 5 Bulk structures of rutile TiO_2

Figure 6 Rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell

Figure 7 Defective rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell

Figure 8 N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) six-layer slab

Figure 9 The total density of states (DOS) for the bulk structures of rutile TiO_2

Figure 10 Optimized rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell

Figure 11 The total density of states (DOS) for rutile TiO_2 (110) surface

Figure 12 The Ti and O densities of states (DOS) for rutile TiO_2 (110) surface

Figure 13 Optimized defective rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell

Figure 14 The total density of states (DOS) for defective rutile TiO_2 (110) surface

Figure 15 The Ti and O densities of states (DOS) for defective rutile TiO_2 (110) surface

Figure 16 N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) six-layer slab

Figure 17 The total density of states (DOS) for N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) surface

Figure 18 The Ti and O densities of states (DOS) for N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) surface

Figure 19 The optimized structure of a free N_2O molecule

LIST OF TABLES

Table 1 Geometrical Parameters (Å and deg)

Abstract

A theoretical study of N_2O adsorption on the rutile TiO_2 (110) surface

Moon, Yeni
Advisor : Prof. Ryu, Seol, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

N_2O adsorptions on rutile TiO_2 (110) surface were investigated using the density functional approach with plane-wave basis sets. Defective rutile TiO_2 (110) surfaces were obtained from the clean TiO_2 (110) surfaces with bridging oxygen atoms removed, and such oxygen vacancies provided adsorption sites for N_2O molecules. Vertical adsorption of N_2O molecules turned out to be unfavorable for a $N_2O \rightarrow N_2$ surface reaction. However, oxygen vacancies at the surface tended to reduce the band gap, suggesting that surface defects may enhance the catalytic effects of TiO_2 for photochemical reactions involving electron exchanges. The optimal condition for the surface reaction may be sought in both controlling the band gap of TiO_2 and adjusting the orientation of molecular adsorption.

1. Introduction

환경과 이상 기후에 대한 우려가 커짐에 따라, 최근 지구온난화 문제에 대한 연구는 광범위하고 지속적으로 진행되고 있다. 특히, 온실효과를 일으키는 원인으로 지목된 온실가스 감축에 대한 관심은 더욱 높아지고 있다. 대표적 온실가스로 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4), 아산화질소(N_2O), 염화불화탄소(chlorofluorocabons, CFCs), 육불화황(SF_6), 그리고 대류권의 오존(O_3) 등을 들 수 있다.[1]

이 중 현재 지구온난화의 주요 원인은 CO_2 기체로 꼽혀왔지만, 최근 들어 CH_4에 이어 N_2O의 역할이 주목되고 있다. N_2O는 지난 300년 산업화 과정 동안 나일론 생산과 같은 산업 공정, 자동차 배기가스, 가축 분뇨 등의 질소계 비료 사용 등을 통해 꾸준히 배출되었고, 현재 온실가스 중 이 기체의 대기 농도는 세 번째로 높다. 이 기체는 CO_2에 비해 온난화 효율이 약 300 배 크고, 대기 체류 기간은 120년에 이르며, 대류권에서 이 기체를 제거하는 메커니즘이 존재하지 않기 때문에 성층권까지 쉽게 상승하여 오존층 파괴에 기여하는 것으로 알려져 있다.[1] 따라서, N_2O를 대기 중 안정된 N_2, O_2와 같은 기체로 변환하는 노력은 이상 기후 현상으로부터 인류를 지켜내는 중요한 과제 중 하나로 간주할 수 있다.

기체 변환을 위해 가장 많이 사용되는 재료는 흔히 금속이나 금속 산화물의 표면이다. 이는 기체 변환 반응에 대하여 표면의 촉매 역할을 기대할 수 있기 때문이다. 가장 대표적인 금속 산화물 촉매로는 이산화티타늄(TiO_2)이 있으며, 이 물질의 열역학적으로 가장 안정한 상인 루틸(rutile) 구조를 이용한 연구는 실험과 이론 양면에서 가장 많은 보고가 이루어진 것 중 하나이다.[2-4]

Rutile TiO_2 (110) 표면은 자동차 배기와 발전소 방출 가스에 포함되어 있는 스모그의 원인 물질 중 하나인 NO_x를 제거하는데 효율적인 촉매로 알려져 있다.[5] 표면에 흡착된 기체 분자는 TiO_2 (110) 표면에 산재하는 전자와 정공을 만나 다양한 산화·환원 반응을 겪게 되어 분해되거나 공간적으로 이웃하는 다른 화학종과 결합하여 다른 기체 분자로 전환될 수 있다. 이러한 과정은 TiO_2 (110) 표면의 결함구조와 전자 및 정공의 농도를 증가시키는 빛 흡수에 의해 향상될 수 있다.

한편, NO_x의 제거 과정에서 N_2O가 N_2로 전환되는 과정을 매우 핵심적인 단계로 볼 수 있는데, 2003년 M. A. Henderson 과 공동 연구자들은 이 분자가 90 K 의 온도에서 결함구조를 가진 TiO_2 (110) 표면에 흡착되어 있을 때 부분적인 분해를 보이는 것을 관찰하였다.[6] 하나의 산소 원자가 제거된 rutile TiO_2 (110) surface의 표면은 5 중(five-fold) 그리고 6 중(six-fold)으로 배위된 두 종류의 티타늄(Ti) 원자와 3 중(three-fold)으로 배위된 산소(O) 원자로 이루어져 있으며 가장 위층에 있는 산소원자는 다리 산소(bridging oxygen) 원자로서 하나의 결합이 제거된 상태의 구조이다.[5]

Bridging oxygen 에 산소 결함(oxygen vacancy)이 있는 TiO_2 (110) 표면 위에 N_2O가 흡착되어 분해되는 메커니즘은 다음의 두 경로로 구성된다.[6-7] 첫 경로로 90 K에서 매우 빠르게 반응이 진행하여 표면으로부터 N_2가 튀어나오고 결함 공간의 산화가 나타나는 것이다. 두 번째 경로에서는 가열에 의해 170 K에서 흡착상태의 N_2O 분자가 기체 상태 N_2와 결함 없는 Ti^{4+} 자리의 산소 원자로 분해된다.
이 두 경로는 분자의 N-end 나 O-end 가 산소 결함 공간에 흡착되는 것으로 제안되지만, 메커니즘의 구체적인 사항들은 여전히 불완전하게만 알려져 있을 뿐이다. 분명한 것은 산소 결함 구조가 매우 중요한 역할을 하며 분자가 접근하는 방식에 따라 다른 화합물이 생성될 수 있음이 연구 되어 왔다는 사실이다.
산소 결함 구조와 관련하여, 표면에 흡착되는 여러 분자들(CO, NO, H_2O, CH_3OH, CH_3CH_2OH 등)의 안정한 흡착 자리와 구조를 알아내고 반응 경로와 에너지론에 대한 많은 연구가 함께 이루어져 왔다.[8-11]

이런 실험과 이론을 배경지식으로 하여, 본 연구에서는 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT) 계산을 통하여 TiO_2 (110) 표면 위 산소 결함 구조를 만들고 N_2O 분자의 흡착 구조들을 조사함으로써 표면 위에서 벌어지는 기체 변환 반응에 대한 이해를 넓히고자 한다. 분자가 표면에 접근하는 방식에 따라 여러 가지 다양한 흡착 구조가 가능함을 살피고 각 경우의 전자 상태 밀도와 흡착에너지 등을 비교한다. 본 연구를 통하여 rutile TiO_2 (110) 표면의 촉매 작용에 대한 상세한 이해와 실험과 이론이 상충하는 몇몇 부분에[12] 대한 구체적인 설명을 구하고자 한다.

2. Theory

2.1. The Kohn-Sham Equation

원자와 분자, 그리고 일반적인 다-전자 계의 전자 구조 계산을 위해서는 유효적인 단일-전자 Schrödinger 방정식을 유도하여야 한다. 파동함수에 기반한 순이론(ab initio) 양자 이론의 경우, 이것은 Hartree-Fock 방정식으로 정리된다. 이 방정식으로부터 얻은 단일-전자 파동함수와 고유값을 이용하면 우리는 전체 다-전자계에 대한 전자 구조와 에너지를 얻을 수 있다.[13-14]

한편, 이 단일-전자 근사 방식에 배제된 전자 간 상관관계까지 계의 전자구조에 포함시키기 위해서는 여러 전자 배치를 중첩하는 post-Hartree-Fock방법을 이용한다.[13-14] 파동함수가 아닌 전자 밀도에 기반한 범함수 이론(DFT)의 경우 유효 단일 -전자 방정식은 Kohn-Sham 방정식이 된다.[15-18]

이 방정식은 단일-전자 근사에 상당 부분의 전자 상관관계를 포함시킨 해를 제공하여 우리가 비교적 빠른 계산 시간에 정확한 전자 밀도를 얻을 수 있도록 한다. 본 절에서는 이 Kohn-Sham 방정식에 이르는 과정을 짧게 검토하고, Kohn-Sham 방정식의 해를 평면파(plane-wave) 기저 함수(basis functions)로 전개하여 푸는 방법을 설명하고자 한다. 동시에 벌크와 표면과 같은 구조에 대한 계산을 위해 주기 경계 조건(periodic boundary condition)이 적용하는 경우를 설명하겠다.

먼저, 다-전자계의 총 전자 에너지 E_{el}는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_{\mathrm{el}}[\rho] = E_{\mathrm{kin}}[\rho] + E_{\mathrm{ext}}[\rho] + E_{\mathrm{H}}[\rho] + E_{\mathrm{xc}}[\rho] \tag{1}$$

여기서 $\rho(\mathbf{r})$는 계의 총 전자밀도이며, 이를 전 공간에서 적분하면 당연히 계의 총 전자 개수 n이 된다.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \tag{2}$$

각 괄호 [ ]는 에너지가 총 전자밀도의 범함수(functional)임을 의미한다. $E_{kin}[\rho]$는 전자들의 운동에너지, $E_H[\rho]$는 전자들 간의 Coulomb 상호작용 에너지, 그리고 $E_{xc}[\rho]$는 전자들의 교환-상관(exchange-correlation) 에너지를 의미한다. 이 항은 교환 에너지 $E_x[\rho]$와 상관에너지 $E_c[\rho]$의 단순 합을 간단히 표기한 것이다. 마지막으로 $E_{ext}[\rho]$는 전자 총 전자밀도의 분포에 영향을 주고 계의 특성을 결정짓는 외부장 때문에 생기는 전자의 에너지이다. 가장 쉬운 예는 원자 또는 분자에서 핵 때문에 발생하는 전자의 에너지를 의미한다. 만일 알몸 핵(bare nuclei) 대신 유사 퍼텐셜(pseudopotentials)을 이용한다면, 이 에너지는 이온에 의한 원자가 전자의 에너지가 된다. 한편, 위의 총 전자 에너지 표현에 핵 간 또는 이온 간 상호 작용에너지 $E_{NN}[\rho]$는 포함되지 않았기 때문에 계의 총 에너지는 이 값과 총 전자 에너지의 합이 된다.

$$E_{tot}[\rho] = E_{el}[\rho] + E_{NN}[\rho] \tag{3}$$

총 전자 에너지, E_{el} 중 일부 항은 다음과 같이 전자 밀도로 간단히 표현된다. 외부장에 의한 전자 에너지는 다음과 같다.

$$E_{ext}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\upsilon(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{4}$$

$\upsilon(\mathbf{r})$는 전자에 영향을 주는 외부장 퍼텐셜이며, 가장 간단한 예로 만일 N개의 알몸 핵이 존재한다면 다음과 같이 쓸 수 있다. (편의상, 본 논문에서는 원자 단위를 사용함.)[13]

$$\upsilon(\mathbf{r}) = -\sum_{j=1}^{n}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{\mathbf{r}_{j\alpha}} \tag{5}$$

전자들 간의 Coulomb 상호작용 에너지는 다음과 같다.

$$E_{\mathrm{H}}[\rho] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{6}$$

이제, 계의 총 전자 밀도 $\rho(\mathbf{r})$를 우리가 가정할 수 있는 계의 (상관 관계까지 고려된) 총 전자 파동함수 Ψ에 의해 $\rho(\mathbf{r})$=Ψ*Ψ으로 써보자. 만일 총 전자 파동함수 Ψ를 다음과 같이 개별 전자 파동 함수 ψ_j의 Slater 행렬식으로 표현한다면,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \tag{7}$$

총 전자 밀도 $\rho(\mathbf{r})$는 다음과 같이 정리된다.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n} \left|\psi_j\right|^2 \tag{8}$$

이 경우, 전자의 운동에너지 $E_{\mathrm{kin}}[\rho]$는

$$E_{\mathrm{kin}}[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n} \left\langle \psi_j \middle| \nabla^2 \middle| \psi_j \right\rangle \tag{9}$$

로 쓸 수 있다.

이제 마지막으로 전자들의 교환-상관 에너지 $E_{\mathrm{xc}}[\rho]$를 밀도 $\rho(\mathbf{r})$로 표시하기만 하면 총 에너지를 완전히 밀도로 표시할 수 있게 된다. 그런데, 교환-상관 에너지가 밀도에 어떻게 의존하는지는 정확히 알 수가 없기 때문에 교환-상관에너지에 대하 여는 근사법이 필요하다.

첫 번째 근사법은 Local Density Approximation(LDA)이다.[19-20]

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho)d\mathbf{r} \tag{10}$$

$\varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho)$는 밀도 ρ의 균일한 전자 구름의 "전자 하나당 교환-상관 에너지"이다. 두 번째 근사법은 Generlized Gradient Approximation(GGA)이다.

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho, \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} = \int f\left(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})\right)d\mathbf{r} \tag{11}$$

여기에서는 전자 구름의 불균일을 밀도의 구배(gradient)로 보정한 "전자 하나당 교환-상관 에너지" 이 이용되고 있다. 이 이외에도 meta-GGA와 hybrid 등의 근사법이 존재하는데, 이 모든 근사법에서 E_{xc}를 근사하는 방식은 ρ의 전체 값에 의존하는 범함수(functionals) 형태이다. 따라서, 보통 E_{xc}에 대한 근사 방법 개발자들의 이름을 따서 누구의 범함수라 부르게 된다.

이제 총 전자 밀도 $\rho(\mathbf{r})=\Sigma|\psi|^2$와 총 전자 에너지, E_{el} 의 관계식이 완전히 결정되었다. 그러므로, 총 전자 에너지를 (부호 포함하여) 가장 작은 값 (바닥 상태의 에너지 값)으로 만드는 전자밀도를 구하면 된다.

밀도의 변화를 통해 바닥 상태의 에너지를 구하고 바닥 상태의 밀도를 구하는 체계적인 방법은 다음의 Kohn-Sham 방정식을 푸는 것이다.[13,20]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \upsilon_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\right]\psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}) \tag{12}$$

여기서 각 괄호 안의 유효 해밀토니안을 Kohn-Sham 연산자라 하며, 개별 전자의 파동함수 ψ_j는 Kohn-Sham 궤도함수(orbitals), ε_j는 그것의 고유값(eigenvalues) 또는 궤도함수 에너지(orbital energies)라 한다. 단일 전자가 느끼는 유효 퍼텐셜(Kohn-Sham 퍼텐셜)은

$$\upsilon_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}) = \upsilon_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) + \upsilon_{\mathrm{H}}(\mathbf{r}) + \upsilon_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \tag{13}$$

이며 각 성분 퍼텐셜은

$$\upsilon_{\mathrm{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{k}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{14}$$

으로 각 성분 에너지의 범함수 도함수(functional derivatives)로 주어진다.
구체적으로, 각 성분 퍼텐셜은 다음과 같이 쓸 수 있다

$$\upsilon_{\mathrm{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_2 \tag{15}$$

또, $\upsilon_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})$는, 외부장이 단순히 알몸 핵들인 경우

$$\upsilon_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha=1}^{N} \frac{Z_\alpha}{\mathbf{r}_{j\alpha}} \tag{16}$$

으로 주어지고. $\upsilon_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})$는, LDA인 경우

$$\upsilon_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{xc}}(\rho)}{\partial\rho} \tag{17}$$

으로 주어진다.

Kohn-Sham 방정식을 풀었다면, 바닥상태의 총 전자 밀도와 에너지는 방정식 (8)과 (1)에 의해 얻어진다. 한편, 바닥상태 에너지는 다음과 같이 Kohn-Sham 궤도함수 에너지 ε_j로 표현할 수도 있다.

$$E_{\mathrm{el}}[\rho]=\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_j-\int d\mathbf{r}\left[\frac{1}{2}\upsilon_{\mathrm{H}}(\mathbf{r})+\upsilon_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})\right]\rho(\mathbf{r})+E_{\mathrm{xc}} \tag{18}$$

본격적으로 Kohn-Sham 방정식을 푸는 것은 상당히 큰 수고를 필요로 하는데, 그 이유는 ψ_j와 ε_j를 얻기 위한 이 방정식의 연산자에 ψ_j(그리고 ρ)에 의존하는 항이 존재하기 때문이다. 따라서, Kohn-Sham 방정식은 ψ_j를 어떤 기저 함수 χ_μ의 선형 결합으로 놓고

$$\psi_j(\mathbf{r})=\sum_{\mu=1}C_{\mu j}\chi_\mu \tag{19}$$

초기의 계수 $C_{\mu j}$값을 합리적으로 추정한 후 연산자를 구하여 Kohn-Sham 방정식을 한차례 풀어, ψ_j(즉. $C_{\mu j}$)와 ε_j 그리고 밀도와 총 에너지를 구한다. 새로 얻은 $C_{\mu j}$값으로부터 방정식을 다시 풀 수 있는데, 이 과정을 반복하면 수렴하는 총 에너지를 얻을 수 있다.

보통 유한한 계인 분자의 경우, 기저 함수는 원자 궤도함수(atomic orbitals) 또는 이와 유사한 국부(local) 기저 함수을 사용하게 되며, 이를 이용한 Kohn-Sham 방정식의 해를 구하는 과정은 대부분의 양자화학 교과서에 매우 잘 설명되어 있다.[13] 그러나, 벌크나 표면 등과 같은 확대계(extended system)에서는 종종 보다 편리한 평면파 기저 함수를 사용하기도 한다. 우리가 본 연구에서 사용하게 되는 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)은 그러한 기저함수를 사용하는 대표적인 전자구조 계산 프로그램이다. 또, 확대계에서는 주기를 가진 구조(periodic structure)가 존재하기 때문에, 슈퍼셀(supercell) 접근법을 사용하고 Kohn-Sham 방정식을 역격자 공간에서 다시 기술하여 계산에 필요한 값들을 보다 빠르게 얻기도 한다.[18]

한편, 화학 결합에 참여하는 전자는 사실상 원자의 최외각 전자를 비롯한 원자가 전자로 제한되는데 그렇다면 결합에 거의 참여하지 하지 않는 핵심부 전자는 제외하고 계산하는 것이 실제적이고 합리적인 방법이 될 것이다. 핵과 내부전자를

함께 다루어, 외곽에 위치한 원자가 전자의 관점에서 하나의 이온으로 보이도록 하는 대표적인 방법으로 유사 퍼텐셜(pseudopotentials) 근사법이 있다. 다음 절에서 유사 퍼텐셜 근사법을 간단히 설명하고, 그 다음 절에서 우리가 풀어야 할 역격자 공간에서의 Kohn-Sham 방정식의 유도를 보일 예정이다.

2.2. Pseudopotentials

앞 절에서 언급한 바와 같이 알몸 원자핵과 핵심부 전자까지 포함한 계산은 지나치게 많이 소용되는 계산 시간 때문에 현실적이지 못하다. 특히 핵 근처에서 심하게 진동하는 전자의 운동을 표현하기 위해서는 많은 수의 기저 함수가 필요하다. 예를 들어 평면파 기저인 경우, 매우 큰 운동량의 평면파까지 포함한 기저세트가 필요하다. 한편, 화학 결합에 참여하는 전자가 사실상 원자가 전자로 제한되고 이것이 물질의 대부분의 물리 ·화학적 성질을 결정한다는 사실을 고려한다면, 핵심부 전자는 제외하고 계산하는 것이 합리적인 선택이 되겠다. 다음 그림은 알몸 핵과 핵심부 전자를 유사퍼텐셜(pseudopotentials), V_{pseudo}로 대치하여 얻게 되는 유사 파동함수 ψ_{pseudo}를 보여 준다.

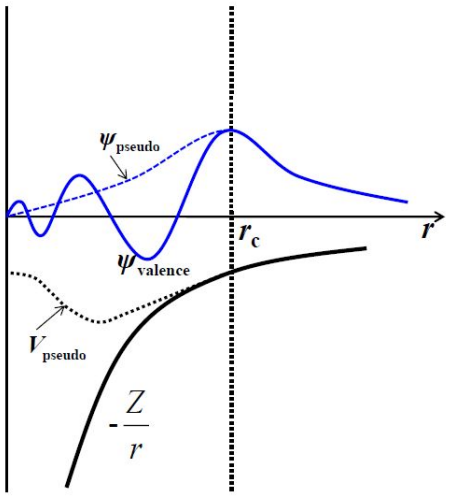

Figure 1. schematic illustration of a pseudopotential

유사 퍼텐셜(pseudopotentials)은 유사 파동함수가 핵심부에서 방사방향 노드가 존재하지 않도록 하고 핵심부 반지름(r_c) 바깥에서는 유사 파동함수와 퍼텐셜이 참 파동 함수와 퍼텐셜과 같아지도록 개발된다. 또, 원소에 의한 파동 산란 현상이 그대로 유지되도록 퍼텐셜을 비국부적(non-local)으로 만들어 준다.[18]

유사 퍼텐셜은 핵심부 반지름이 작을 경우 딱딱(hard)하다, 그리고 클 경우 부드럽다고(soft) 한다. Hard의 경우 매우 많은 평면파 기저 함수가 요구될 수 있고, 너무 soft한 경우 계산 결과의 질이 지나치게 떨어질 수가 있다. Hamann, Schlüter, Chiang에 의해 개발된 평균 보존 유사 퍼텐셜 (norm-conserving pseudopotentials)은 꽤 hard하여 많은 기저함수가 요구된다.[21] 그래서, Vanderbilt는 평균 보존 조건을 완화시켜 이른바 ultrasoft 유사 퍼텐셜을 개발하여 기저 함수 개수를 반 정도 줄였다.[22-23] 근본적으로, 핵심부 전자에 대한 유사 퍼텐셜 근사법은 핵심부 전자 또는 핵 근처의 전자 밀도에 의존하는 물질의 일부 특정 성질에는 영향을 줄 수밖에 없을 것이다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 Vanderbilt는 PAW(projected augmented wave) 방법[24-25] 파동함수의 원자가 항과 핵심부 항을 적절히 선형화하여 ultrasoft 유사 퍼텐셜을 개발하였다.

2.3. Kohn-Sham equation in the reciprocal space

본 절에서는 실제 공간에서의 Kohn-Sham 방정식으로부터 역격자 공간에서의 Kohn-Sham 방정식의 유도를 간단히 보이고자 한다. 이런 유도를 하는 이유는 확장계의 주기성과 사용하게 될 기저가 평면파임을 충분히 최대한 이용하여 결과를 위해 필요한 계산 양을 줄이기 위함이다.

먼저, 주기가 있는 퍼텐셜에 놓인 전자의 파동함수는 Bloch의 정리에 따라 다음과 같은 Bloch 파로 쓸 수 있다.[26]

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{20}$$

여기서 $\mathbf{k}$는 평면파($e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$) 성질을 가진 전자 파동함수의 파수 벡터(wave vector)이며, $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$은 다음 성질을 가진 주기함수이다

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{21}$$

여기서 $\mathbf{R}$은 실공간 격자 벡터이며 이것은 실공간 격자 단위 벡터 $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$로 다음과 같이 씌여진다. (단, 여기서 n_1, n_2, n_3는 정수임)

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \tag{22}$$

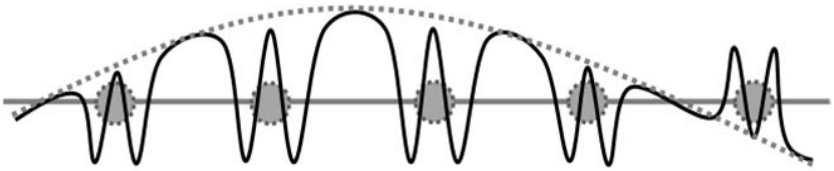

Figure 2. A typical one-dimensional Bloch wave. The wave is normally complex-valued, but only its real part is used for the plot. The dotted curve represents the plane wave $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, and the grey circles are atoms.

이제 우리는 주기함수 $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$를 구하기 위하여 이것을 운동량 벡터 G를 가진 평면파 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$로 전개하고자 한다. (단, 여기서 Ω는 계산 공간의 부피임)

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\mathbf{G}}C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{23}$$

그러면 실질적으로 우리가 구해야 할 값들은 전개식의 계수 $C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$가 된다. 따라서, 전개된 아래의 Bloch 전자 파동함수를 Kohn-Sham 방정식에 대입하면

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\mathbf{G}}C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \tag{24}$$

$$\sum_{\mathbf{G}'}\left[\frac{1}{2}\left|\mathbf{k}+\mathbf{G}'\right|^2\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}+V_{\mathrm{KS}}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\right]C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}')=\varepsilon_{j,\mathbf{k}}C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \tag{25}$$

을 얻게 되는데, 이것이 역격자 공간에서의 Kohn-Sham 방정식이다. 이 방정식에 등장하는 $V_{\mathrm{KS}}(\mathbf{G})$는 물론 $\upsilon_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})$의 푸리에 변환 값이며(단, Ω_{cell}은 실 공간 단위 격자 하나의 부피임),

$$V_{\mathrm{KS}}(\mathbf{G})=\frac{1}{\sqrt{\Omega_{\mathrm{cell}}}}\int\upsilon_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}dr \tag{26}$$

식(25) 좌변의 각 괄호 안의 연산자는 때때로 $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{k})$로 간단히 쓰기도 한다.
역격자 공간에서 평면파로 전개된 위 Kohn-Sham 방정식은 이론적으로 셀 수 없이 많은 평면파로 전개가 가능하지만 실제로는 유한한 개수의 평면파로 계산하고 특히 유사 퍼텐셜에 의해 핵심부 전자에 대한 계산이 필요 없는 경우는 더 적은

개수여도 충분하다.

운동 에너지 값이 E_{cut}인 전자까지 계산에 포함하고자 할 경우, 다음과 같이 $\mathbf{G}_{\max}$을 정한다. 종종 이 값들은 사용하는 유사 퍼텐셜과 연동 되어 있다.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\mathbf{k}+\mathbf{G}_{\max}\right|^2 = E_{\mathrm{cut}} \tag{27}$$

따라서, 사용되는 평면파의 개수(Figure 3)는 대략

$$N_{\mathrm{PW}} \approx \frac{\Omega}{2\pi^2}\left(\frac{mE_{\mathrm{cut}}}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{28}$$

이 되며, 역격자 공간에서의 Kohn-Sham 방정식은 $N_{\mathrm{PW}}\times N_{\mathrm{PW}}$행렬 방정식(Figure 4)이 된다.

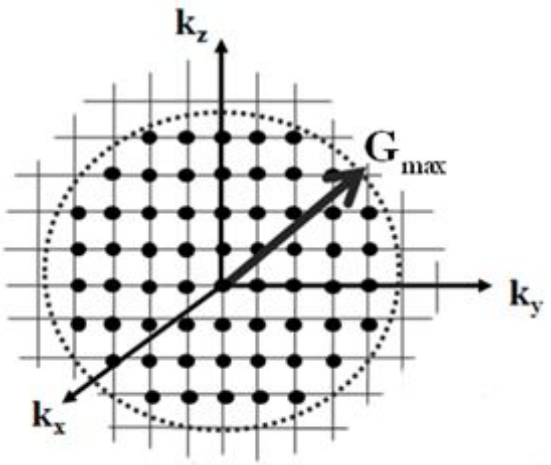

Figure 3. Determination of G vectors for the plane-wave basis functions.

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{H}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \varepsilon_{j,\mathbf{k}} \end{pmatrix}$$

Figure 4. $N_{\mathrm{PW}} \times N_{\mathrm{PW}}$ matrix representation for the Kohn-Sham equation in the reciprocal space.

Kohn-Sham 방정식을 풀었을 때는 당연히 기저함수의 개수(N_{PW})와 같은 수의 전자 궤도함수가 얻어지겠지만, 계의 전자 개수는 유한하므로 낮은 에너지의 궤도함수부터 순서대로 전자를 채워 전체 전자 구조를 완성한다.

Kohn-Sham 행렬 방정식에 대한 또 한 가지 중요한 사실은 Bloch 파의 평면파 파수 벡터(wave vector) **k**의 가능한 모든 값에서 방정식을 써 놓고 풀어야 한다는 점이다. **k**의 값은 원칙적으로 무수히 많기 때문에 무수히 많은 방정식을 풀어야 하는데, 이것은 불가능한 일이므로 보통 띠 구조와 상태밀도가 수렴하도록 하는 적당히 많은 **k**값을 샘플링하고 그 선택된 **k**값에서만 방정식을 풀게 된다. 가장 흔히 사용하는 샘플링 방법은 Monkhorst와 Pack에 의한 1차 브릴루앙 영역(first Brillouin zone)의 균일한 샘플링 방법이다.[27] 또 격자의 공간 군(즉, 대칭성)을 이용하면 그 영역 일부 공간의 균일한 샘플로도 충분한 결과를 얻을 수 있는데, 이 공간을 기약 브릴루앙 영역(irreducible Brillouin zone, IBZ)이라 한다.[28]

2.4. Bands, Density of States, and Electron Density

띠(bands)는 파수 벡터 **k**값에 따라 전자 에너지 $\varepsilon_{j,\mathbf{k}}$의 변화를 보여주는 보통 매우 많은 스파게티 가닥이 얽혀 있는 것처럼 보이는 그래프이다. 이것은 **k**값마다 Kohn-Sham 방정식을 푼다면 쉽게 얻을 수 있다.

상태밀도(density of states, $g(\varepsilon)$)는 단위 에너지 간격 당 전자의 상태, 즉 궤도함수 ψ_j의 개수를 보여주는 그래프이다.

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \text{number of electronic states in the range } (\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon) \tag{29}$$

상태밀도는 띠 구조(band structures)가 알려져 있다면 쉽게 구할 수 있는 값이며 물질의 전기, 열, 광학 등 전자와 관련된 물리·화학적 성질의 결정에 중요한 역할을 한다.

전자밀도(electron density, $\rho(\mathbf{r})$)는 Kohn-Sham 방정식에 의해 전자가 채워진 모든 궤도함수 크기의 제곱의 합으로 표현된다.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_{\mathbf{k}} \left|\psi_{j,\mathbf{k}}\right|^2 \tag{30}$$

전자밀도를 Kohn-Sham 궤도함수의 계수로 표현하면 다음과 같다.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \frac{1}{\Omega} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') C^*_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{31}$$

여기서 (기저함수인 평면파의) 역격자 공간에서의 전자밀도를

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_j \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}'} \frac{1}{\Omega} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') C^*_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \tag{32}$$

로 정의하면, 실 공간의 전자밀도는 역격자 것의 푸리에 합으로 쓸 수 있다.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{33}$$

앞서 파수 벡터 **k**에 대한 샘플링을 논할 때, 기약 브릴루앙 영역에 대하여 설명하였다. 이것을 이용하면 위 $\rho(\mathbf{G})$의 **k**에 대한 합은 훨씬 작은 개수의 합이 되기 때문에 빠른 계산이 가능하다.

$$\rho(\mathbf{G}) = \sum_{j} \sum_{\mathbf{k}\in\mathbf{IBZ}} \mathrm{w}_{\mathbf{k}} \left[\sum_{\mathbf{G}'} \frac{1}{\Omega} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') C^{*}_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}'-\mathbf{G}) \right] \tag{34}$$

여기서 $\mathrm{w}_{\mathbf{k}}$는 일차 브릴루앙 영역이 기약 브릴루앙 영역으로 변환되고 그 영역에서 **k**값이 선택되었음을 고려한 무게 인자(weighting factors)이다. 전자밀도는 계의 구조와 동역학의 이해에 핵심적 역할을 제공하는 물리량이다. 본 논문에서는 바닥 상태에 놓인 계의 전체 에너지를 최소로 하는 전자밀도를 찾는 과정을 통하여 표면 구조를 최적화하는 것을 목표로 한다.

3. Computational details

먼저, 이론적인 결과와 실험적인 결과 사이에 두 가지 중요한 차이점이 있음을 지적하고자 한다. 첫째는 계산 자원의 한계 때문에 실제 상황과 동일한 조건을 모델링은 때때로 힘들다는 점이다. 전형적인 TiO_2 실험에서의 산소 결함(oxygen vacancy) 공간의 농도는 약 10% 이다.[7] 그러나 본 이론 모델에서 사용되는 농도는 현실적인 계산을 위한 농도 25% 인 (4×1) 슈퍼셀(supercell)로 만들었다. 이 모델에서 결함 공간은 6 Å의 간격을 갖는다.[6]

본 연구의 TiO_2 에 대한 계산은 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) 4.6 package을[29] 이용한 밀도 범함수 이론 (Density functional theory, DFT) 계산 방법을 사용하였다. 추가로 분자 계산을 위해 필요에 따라 Gaussian 09를[30] 사용하였다. 계산 대상은 rutile TiO_2의 벌크 구조, rutile TiO_2 (110) 표면, 결함 표면 (defective surface), N_2O 분자, 그리고 결함 표면에 분자를 흡착시킨 구조체이다.

3.1. Rutile TiO_2 bulk

TiO_2 bulk 구조는 a = 4.593Å, c = 2.956Å 인 구조이다. (Figure 5) 6개의 원자로 구성된 TiO_2 bulk의 전체 에너지 계산은 LDA(Local Density Approximation)를[31] 사용하였다. TiO_2 bulk 구조 계산은 Bloch correction이 이용된 Tetrahedron 방법을[32] 사용하였다. 여기서, cutoff energy는 400 eV로 하였고 Brillouin Zone은 Monkhorst-pack 샘플링 방법에[27] 의해 12×12×12 으로 정하여 벌크 단위 세포 (bulk unit cell) 계산을 수행하였다. 이렇게 수행한 bulk rutile TiO_2의 계산 결과는 실험을 통해 얻은 결과 치와 잘 일치한다.

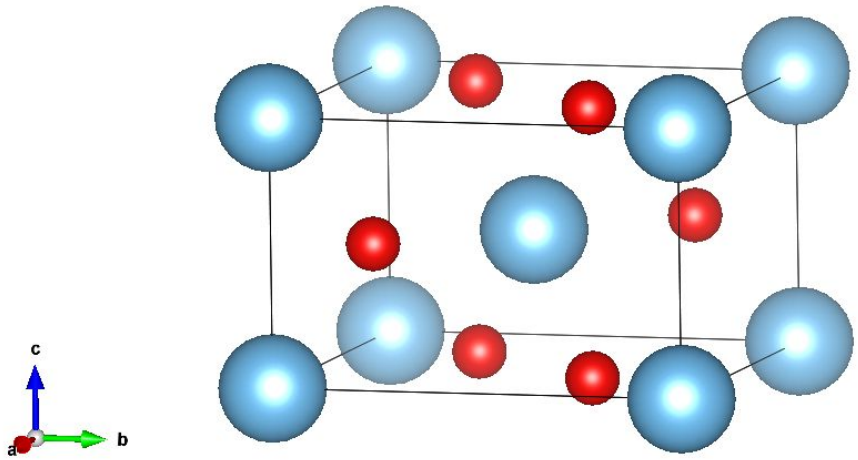

Figure 5. Bulk structures of rutile TiO_2.
The tetragonal bulk unit cell has a = b = 4.593 Å, c = 2.956 Å.

3.2. Rutile TiO_2 (110) surface

Rutile TiO_2(110) 표면은 xy평면이 (4×1) 이고, z축이 6-layerd slabs, vacuum 10 Å인 구조의 supercell로 모델링하였다. 이렇게 만들어진 계산 공간에는 144개의 원자가 존재한다. (Figure 6) 표면 구조에 대한 전체 에너지 계산은 PW91 GGA (Generalized gradient approximation)을 사용하였다.[33-34] 부분 점유 문제는 Gaussian smearing 방법을[35] 사용하였고, cutoff energy는 400 eV, k-points는 2×4×1 Monkhorst-Pack 샘플링으로 설정하여 conjugate gradient algorithm으로 구조를 최적화하는 계산을 수행하였다.

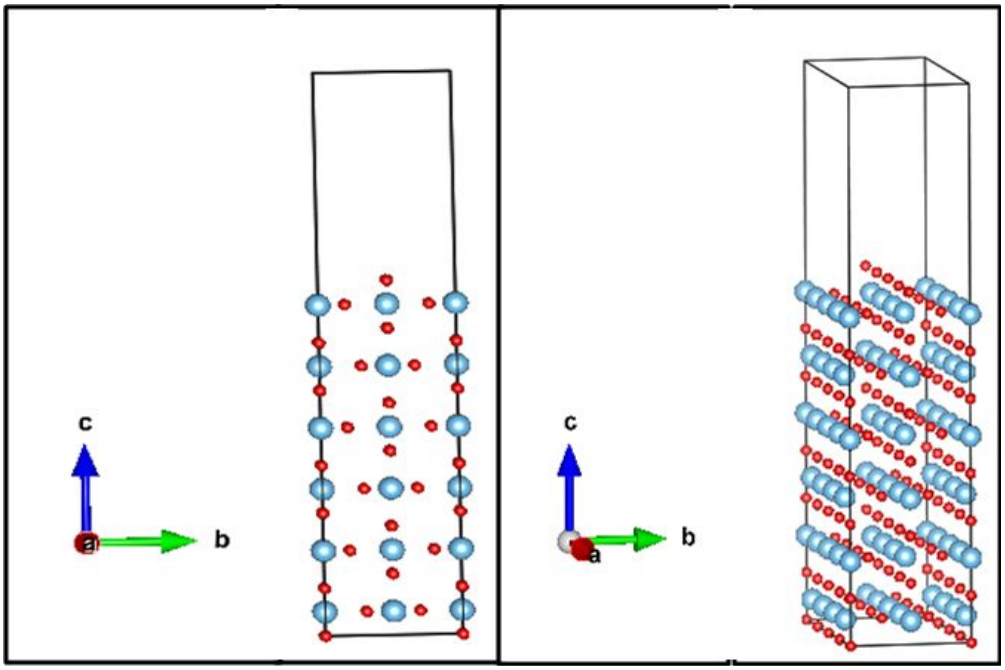

Figure 6. rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell.

3.3. Defective Rutile TiO_2 (110) surface

결함 표면(defective surface)는 위에서 만들어진 (4×1) 6-layerd slabs의 TiO_2 (110) 표면의 가장 위 평면에 있는 1개의 다리 산소(bridging oxygen) 원자를 제거하여 얻은 구조체이다.(Figure 7) 따라서, 이 구조의 표면에는 25%의 산소 결함(oxygen vacancy)이 존재하며, 산소 결함 공간 사이의 거리는 6 Å이다. 계의 전체 원자 수는 물론 1 개가 줄어서 143 개이고, 계산 방식은 이전과 동일하게 유지하였다.

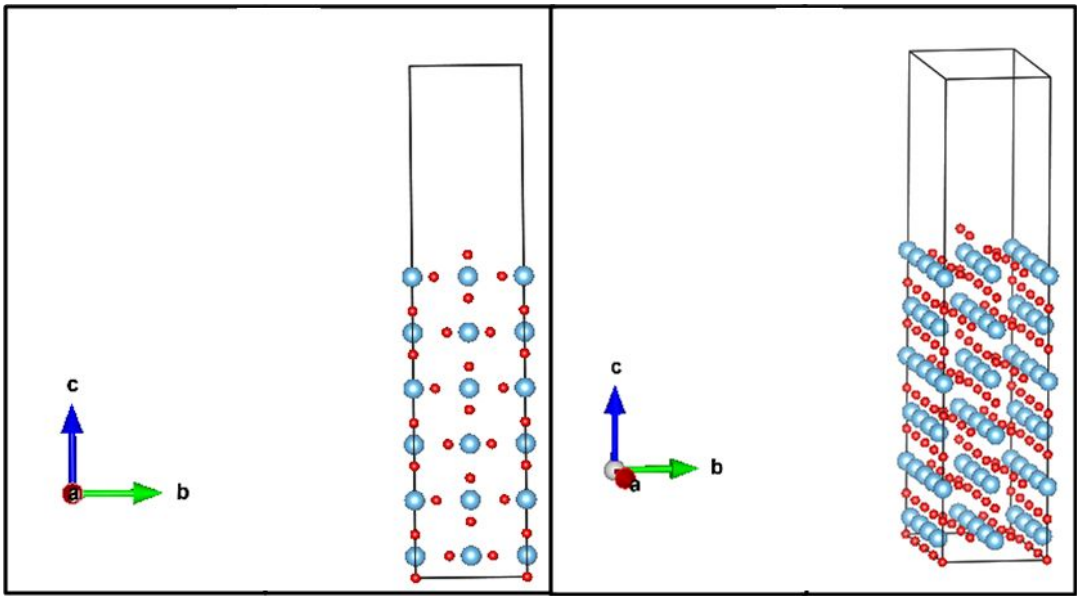

Figure 7. Defective rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell.

3.4. Adsorption of N_2O on Defective Rutile TiO_2 (110) surface

산소 원자를 제거한 TiO_2 (110) 결함 표면에 N_2O 분자를 흡착시킨 구조체에 대한 계산을 수행함에 있어서도 계산 방법은 동일하게 유지하였다.

표면이 관련된 세 종류의 계산에서 표면 구조체의 가장 아래 두 층은 최적화된 벌크 구조로 원자의 위치를 고정시키고, 위 4개의 층만을 최적화하였다. 계의 구조 최적화 알고리즘은 conjugate-gradient scheme을 이용하였다.

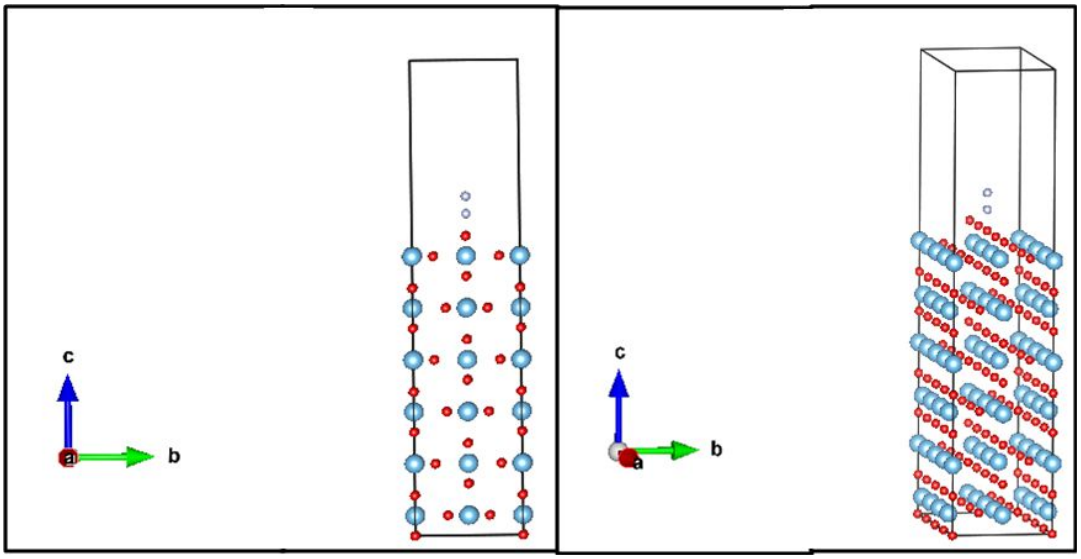

Figure 8. N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) six-layer slab.

3.5. A N_2O molecule

개별 N_2O 분자에 대한 계산은 VASP과 Gaussian 09를 통해 계산하여 비교하여 보았다.

한편, VASP으로 계산된 결과를 시각화하기 위하여 그래픽 프로그램으로서 Material studio와[36] VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis)를[37] 이용하였다.

4. Results

4.1. Rutile TiO_2 bulk

LDA 방법을 이용하여 rutile TiO_2 벌크 구조에 대한 최적화 계산을 수행하고 최적화된 구조에서 전자 구조를 얻은 다음, 이로부터 전자의 상태 밀도를 구하였다. 계산을 수행하였을 때, 원데이터의 전자 에너지 범위는 -14.0 ~ 4.0 eV이고 Fermi 에너지는 3.29 eV이었다. Figure 9는 Fermi에너지를 원점(0 eV)으로 잡고 가로축에 에너지, 세로축에 전자 상태 밀도를 표시한 것이다. 그림에 핵심부 전자는 편의상 표시하지 않았다. 상태 밀도 그래프를 통하여 LDA로 계산된 띠 간격(band gap)이 약 1.68 eV 임을 알 수 있으나, 실험값 3.0 eV에 비하면 매우 작은 값임을 확인할 수 있다.

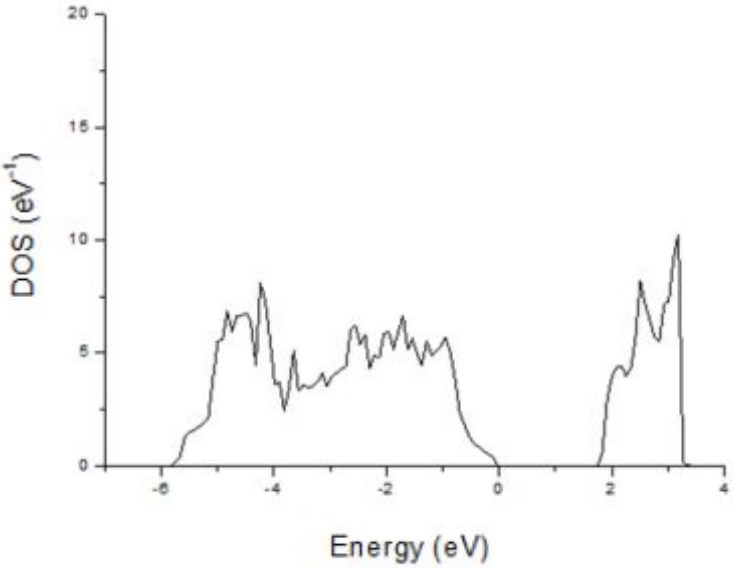

Figure 9. The total density of states (DOS) for the bulk structures of rutile TiO_2.

전자 상태 밀도 그래프의 약 -7.0 ~ 0 eV 범위는 전자가 채워져 있는 궤도함수가 존재하는 원자가띠(valence band)를 나타낸다. 원자가띠는 Ti의 3d 궤도함수와 O의 2p 궤도함수가 주로 기여하여 만들어진다. 또, 약 2.0 ~ 3.5 eV 범위는 비어 있는 궤도함수가 존재하는 전도띠(conduction band)이며, Ti의 3d 궤도함수만이 기여하고 있음이 많은 연구를 통해 알려져 있다.[39]

다음으로 보여주게 될 rutile TiO_2 (110) 표면, 그리고 rutile TiO_2 산소 결함 표면과 N_2O 분자를 흡착시킨 rutile TiO_2 산소 결함 표면에 대한 계산에서도 벌크 구조에 대한 계산과 비슷한 방식으로 상태 밀도를 구하였다. 한가지 다른 점은 근사법으로 GGA를 사용하였다는 점이다.

4.2. Rutile TiO_2 (110) surface

GGA 방법을 이용하여 Rutile TiO_2 (110) 표면에 대한 최적화 계산을 수행하였다. 최적화된 구조는 VASP 프로그램의 계산 출력 파일 중 하나(CONTCAR)에서 찾을 수 있으며, 이것을 도시한 것이 Figure 10이다.

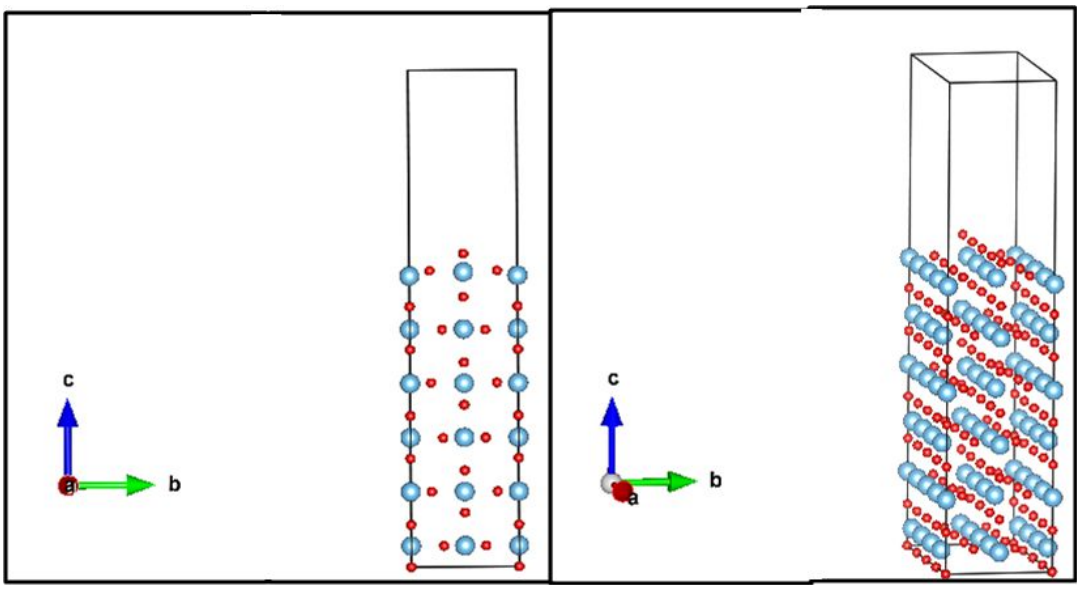

Figure 10. Optimized rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell.

이 슬랩 구조는 여섯 층으로 이루어져 있는데, 아래 두 층 원자들의 위치는 고정하고, 나머지 위쪽 원자들의 위치를 최적화 한 것이다. 이 최적화 구조에서 가장 위쪽 표면의 원자 배열은 벌크에서와는 분명히 다른 것을 확인할 수 있는데, 이것은 전형적인 표면 이완으로 볼 수 있다.

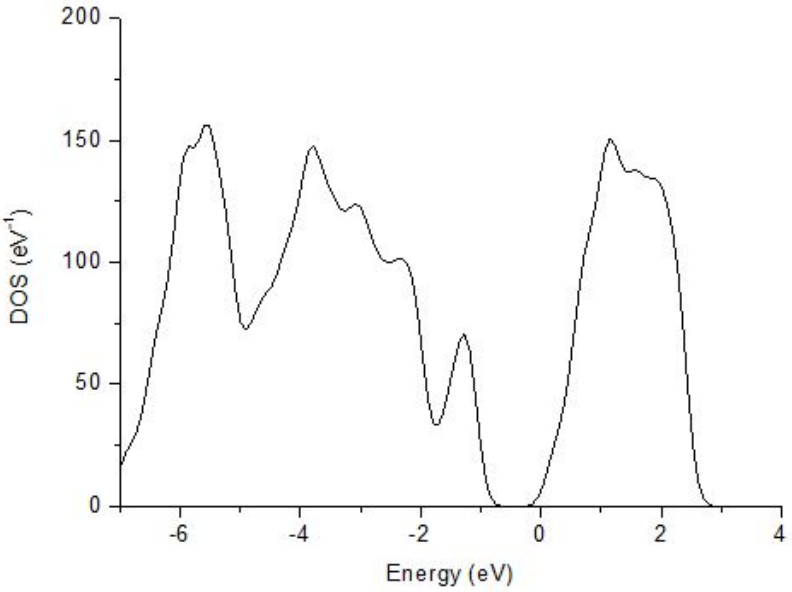

Figure 11. The total density of states (DOS) for rutile TiO_2 (110) surface.

Figure 11은 계산된 전자 상태 밀도를 그래프로 표시한 것이다. 여기에서 Fermi 에너지는 -0.51 eV이며 원자가띠와 전도띠 사이의 띠 간격 에너지는 약 0.49 eV 임을 알 수 있다.

표면의 전자 상태 밀도만으로는 표면 전자 구조에 대한 Ti와 O의 기여를 분명히 알기 어렵다. 따라서, 전자 상태 밀도에 대한 Ti와 O의 궤도함수의 기여를 좀 더 쉽게 알기 위하여 Figure 12에서 Ti와 O의 전자 밀도 함수를 나누어 그려보았다. 전자가 채워져 있는 궤도함수로 구성된 원자가띠에 Ti-3d와 O-2p가 기여하는 정도, 그리고 전도띠에 대부분 Ti-3d 궤도함수가 기여함을 확인할 수 있다. 더 자세히 살펴보면 아래쪽 원자가띠 혹은 위쪽 전도띠에 구체적으로 어떤 오비탈이 더 많은 기여를 하는지 확인이 가능하다. 이 두 그래프를 통하여 TiO_2 (110) 표면의 Fermi 에너지, 띠 간격 에너지, 그리고 원자가띠와 전도띠 각각에 Ti-3d와 O-2p 궤도함수의 기여 정도를 알 수 있다.

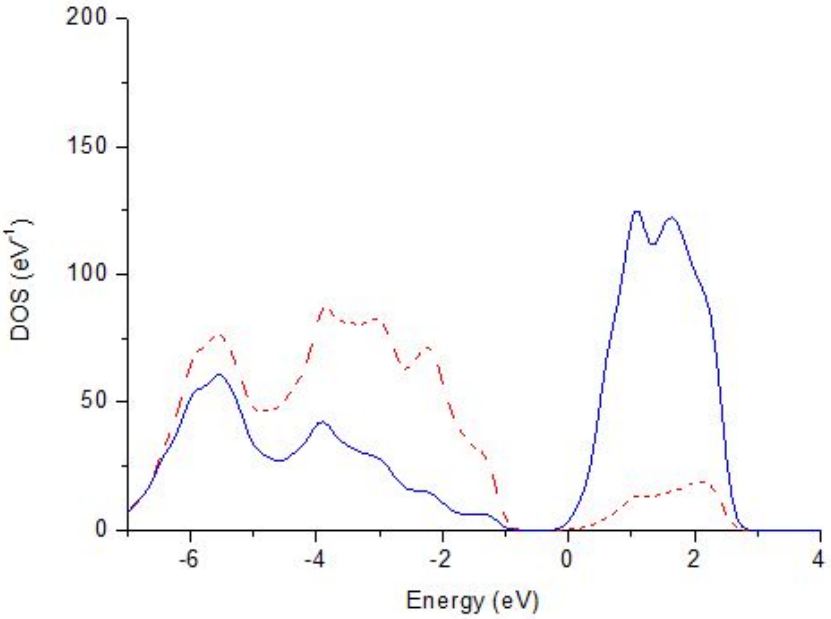

Figure 12. The Ti and O densities of states (DOS) for rutile TiO_2 (110) surface.
The solid and dashed curves represent the DOS's of Ti and O, respectively.

4.3. Defective rutile TiO_2 (110) surface

Figure 13은 Figure 10의 rutile TiO_2 표면에서 하나의 bridging oxygen을 제거하여 얻은 산소 결함을 가진 rutile TiO_2 표면의 최적화 구조이다. 이 슈퍼셀 구조는 산소 결함의 농도가 25% 인 (4×1) 슈퍼셀(supercell)이며 결함 공간은 6 Å의 간격을 갖게 된다.[6] 이 구조에서도 결함 없는 rutile TiO_2 표면에서와 같이 가장 위쪽 표면의 층 구조가 변한 것을 볼 수 있다.

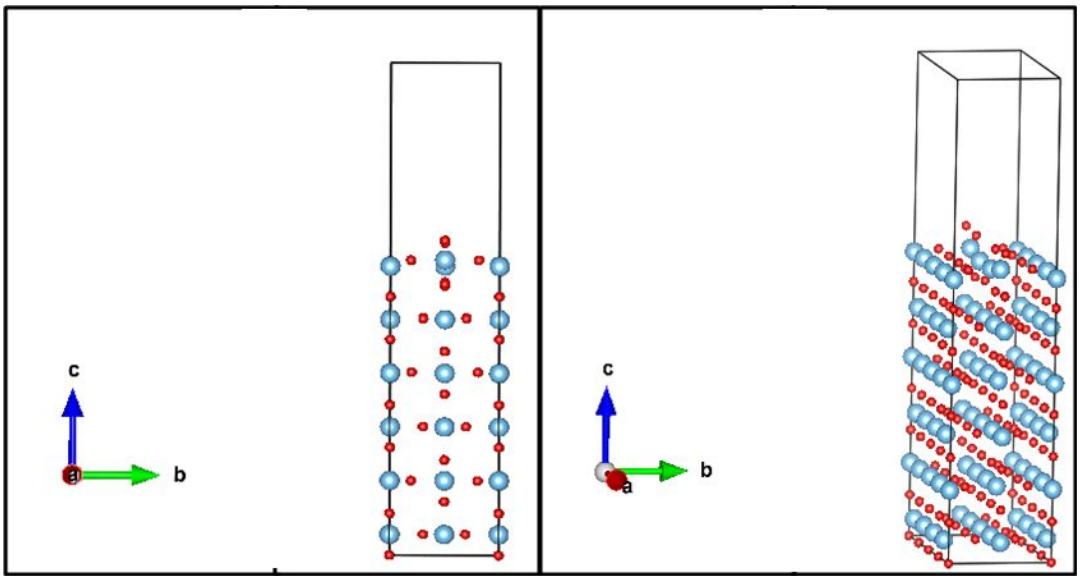

Figure 13. Optimized defective rutile TiO_2 (110) six-layer slab supercell.

Figure 14는 계산된 전자 상태 밀도를 그래프로 표시한 것이다. 여기에서 Fermi 에너지는 0.32 eV이며 원자가띠와 전도띠 사이의 띠 간격 에너지는 약 0.38 eV 임을 알 수 있다. 따라서, 결함 없는 rutile TiO_2 (110) 표면에 대한 결과와 비교하였을 때, Fermi 에너지는 약 0.83 eV 정도 높아졌고, 띠 간격 에너지는 약 0.11 eV

정도 줄어들었다.

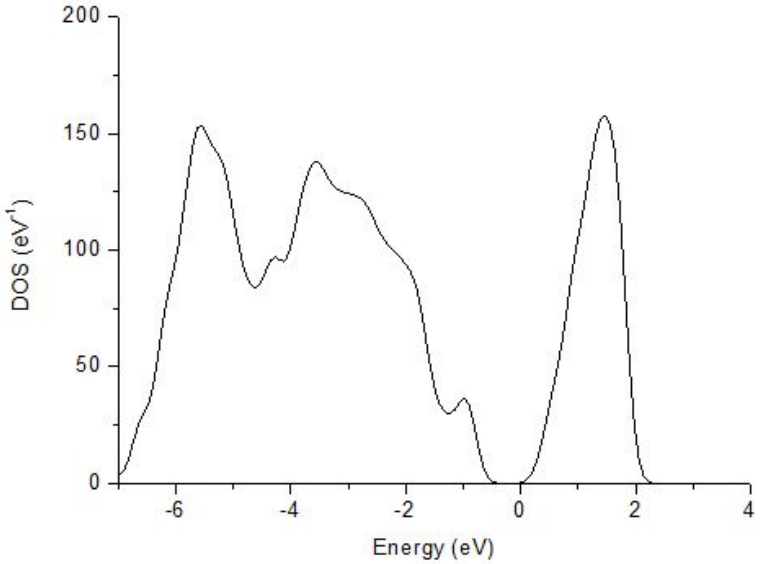

Figure 14. The total density of states (DOS) for defective rutile TiO_2 (110) surface.

전체 전자 상태 밀도에 대한 Ti와 O의 궤도함수의 기여를 좀 더 자세히 분석하기 위하여. 결함 없는 rutile TiO_2 (110) 표면에서와 마찬가지로 Figure 15에서 Ti와 O의 전자 밀도 함수를 나누어 그려보았다. 여기서, 결함 표면은 표면의 bridging oxygen 하나가 제거됨으로써 2개의 전자가 빠져나가기 때문에 결함(vacancy) 부분에서 Ti^{4+}가 Ti^{3+}로 줄어든 산화상태로 Ti-3d 궤도함수가 원자가띠

에 채워지게 된다.[40]

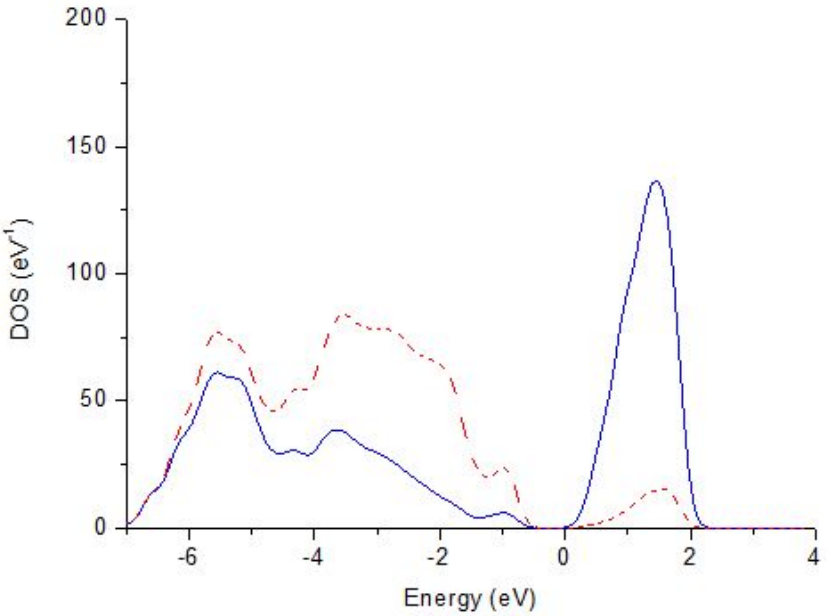

Figure 15. The Ti and O densities of states (DOS) for defective rutile TiO_2 (110) surface. The solid and dashed curves represent the DOS's of Ti and O, respectively.

4.4. Adsorption of N_2O on defective surface

Figure 16은 Figure 13의 rutile TiO_2 산소 결함 표면 위에 N_2O를 흡착 시켜 얻은 최적화 구조이다. 위에 계산된 다른 표면 구조와 마찬가지로 고정하지 않은 위쪽 네 개 층 원자들의 위치가 바뀌었다. 한편, 흡착된 N_2O의 분자 결합각은 180 °에서 178.8 °로 줄었고 N_2O의 길이 또한 2.452 Å에서 2.337 Å으로 줄었다.

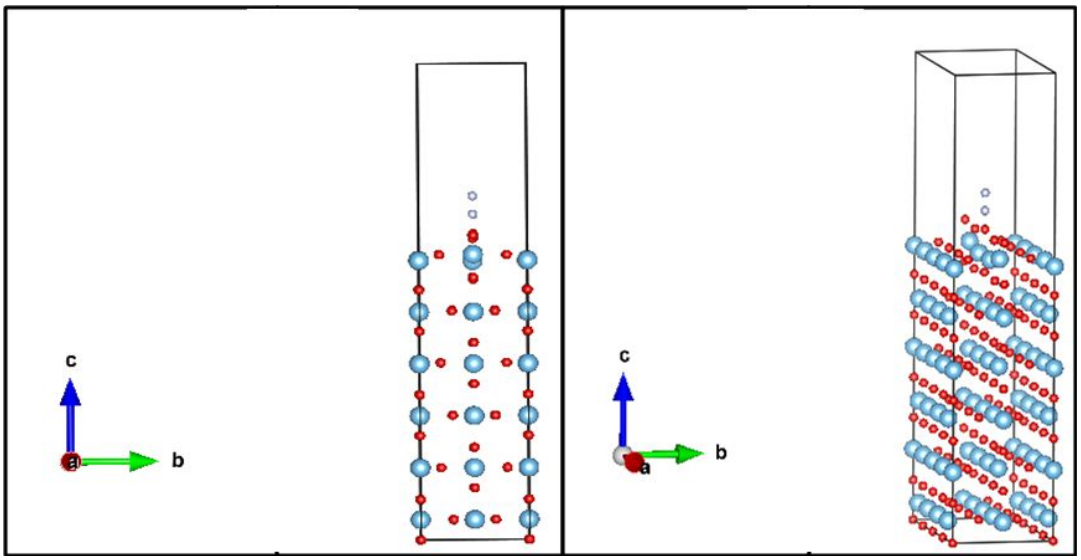

Figure 16. N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) six-layer slab.

Figure 17은 계산된 전자 상태 밀도를 그래프로 표시한 것이다. 여기에서 Fermi 에너지는 0.54 eV이며 원자가띠와 전도띠 사이의 띠 간격 에너지는 약 0.40 eV 이다. 이 상태 밀도는 결함 표면에 대한 상태 밀도와 비슷하게 보이지만 전체 상태 밀도에 대한 Ti와 O 그리고 N의 기여도를 나누어 Figure 18과 같이 표현하면 N의 기여도는 아래쪽의 원자가띠 부분과 위쪽의 전도띠 부분에 기여함을 볼 수 있

다.

세 표면의 계산을 통하여 rutile TiO_2 (110) 표면, 결함 표면 그리고 N_2O 흡착 표면 순으로 Fermi 에너지가 높아짐을 알았고, 띠 간격 에너지는 결함(vacancy)을 가질 때 가장 작았다.

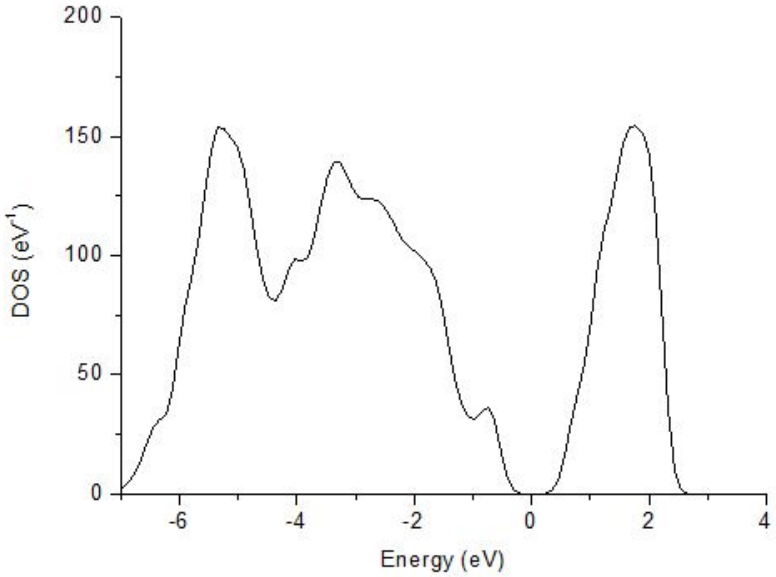

Figure 17. The total density of states (DOS) for N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) surface.

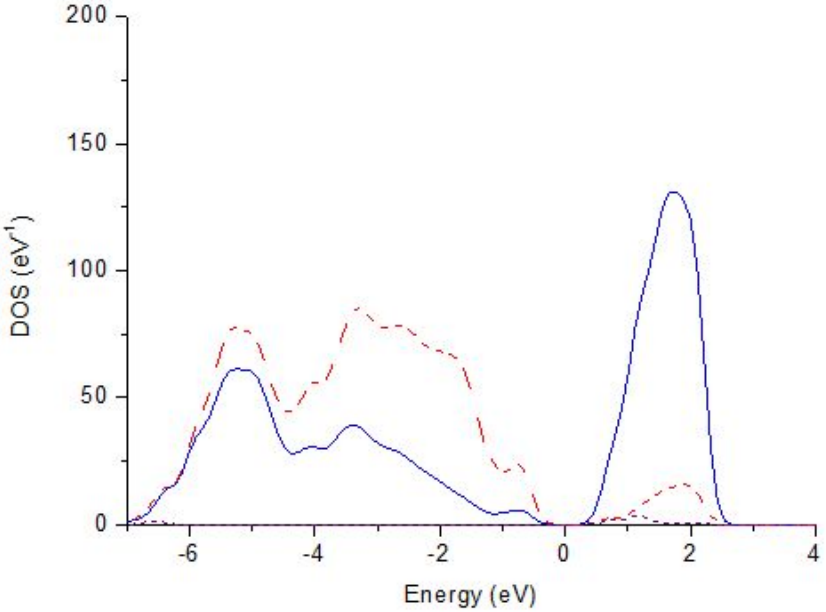

Figure 18. The Ti, O and N densities of states (DOS) for N_2O adsorption on defective rutile TiO_2(110) surface.
The solid, dashed, and dotted curves represent the DOS's of Ti, O, and N, respectively.

4.5. Optimizing the molecular structure of N_2O

Figure 19은 Gaussian 09 프로그램의 혼성 밀도 범함수 방법으로 계산된 독립된 N_2O분자의 최적화 구조이다. Table 1은 Gaussian 09의 B3LYP/6-31G 방법으로 최적화된 N_2O 분자 구조와 rutile TiO_2 (110) 표면에 선형으로 흡착된 N_2O 분자 구조의 파라미터를 비교해 놓은 표이다. 이 표를 통해 N_2O 부분의 길이와 각도를 자세히 비교함으로써 표면위에 N_2O가 흡착된 상태를 알 수 있다. 계산된 길이와 각

도를 비교해 보면 free N_2O와 유사한 선형의 분자를 유지하고 있음을 알 수 있다.

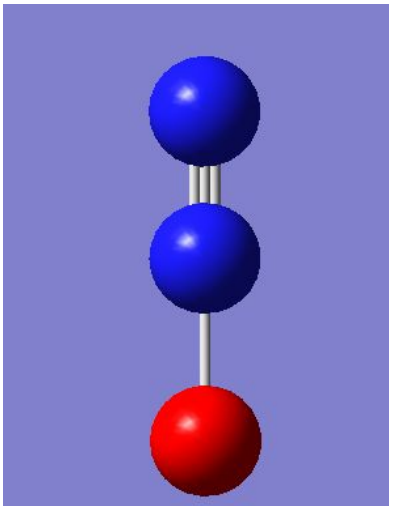

Figure 19. The optimized structure of a free N_2O molecule

이 분자를 그대로 결함이 있는 표면 위의 bridging oxygen 자리에 직각으로 -O 부분을 결합시켜 최적화 시킨 뒤 결합 길이와 각도를 비교함으로써 한가지의 추가 사실을 알았다. 먼저, Ti와 O의 길이를 비교해 보았을 때 최적화 전에 비해 최적화 한 후의 길이가 0.4270 Å 길어졌다. 계산 결과로서 결합의 길이가 짧아지고 표면에 확실한 흡착을 예상하였지만 이 예측은 맞지 않았다. 또한, O-N의 길이를 비교해 보았을 때도 최적화 전에 비해 최적화 후의 길이가 0.1636 Å 짧아졌다. 즉, 결합의 길이가 길어진다는 결합 풀림 징후를 보이지 않았다. 마지막으로, N-N의 길이도 최적화 전후를 비교 하였을 때, 0.0488 Å 길어졌다. 이것 또한 선형의 N_2O가 결함이 있는 표면 위의 Ti에 흡착한 후 N_2로 전환되리라는 시나리오로부터 멀어지는 결과이다.

model	free N_2O	최적화 전	최적화 후
	B3LYP/6-31G	GGA-PW91*	GGA-PW91*
O-N	1.2259	1.3602	1.1966
N-N	1.1492	1.0917	1.1405
Ti-O	-	1.9733	2.4003
O-N-N	180	180	179

Table 1. Geometrical Parameters (Å and deg). *From ref.[33-34]

그러므로, 본 연구에 따르면 결함 있는 표면의 bridging oxygen 자리에 선형의 N_2O를 흡착시켰을 경우 예상보다 N_2O의 흡착은 잘 이루어지지 않는 것으로 판단된다.
다른 알려진 실험들의 경우[38], 구부러진 N_2O의 분자를 -O의 방향으로 결합 시켰을 때 산소에 이중결합이 생김으로써 산소가 매우 불안정하여 Ti에 흡착이 되고 N-N과 멀어져 분해되는 결과를 볼 수 있다.

5. Concluding Remarks

TiO_2는 가시광선 영역의 빛을 효과적으로 흡수해야 하는 광촉매 재료의 선구 물질이다. TiO_2의 띠 간격에 대한 적절한 조절이 수행된다면 보다 효율적인 촉매로서의 역할이 기대된다.

본 연구에서는 밀도 범함수 이론(Density Functional Theory) 방법을 이용하여 rutile TiO_2 (110) 표면과 rutile TiO_2 (110) 산소 결함 표면을 만들고 N_2O 분자의 흡착 구조를 계산하였다. 흡착된 구조의 이해를 위하여 전자 상태 밀도와 에너지, 그리고 결합 길이와 각도를 조사하는 연구를 수행하였다.

표면의 조건이 되기 충분한 정도의 적당한 단위 세포(unit cell), 진공 공간(vacuum), 그리고 슬랩(slab) 등을 결정하여 rutile TiO_2 (110) 표면을 만들어 연구를 시작하였다. 벌크 TiO_2 구조에 대하여는 LDA 계산을 통해 구한 이론적인 띠 간격이 실험 값 띠 간격 3.0 eV보다 작은 값으로 구해졌다. 또, GGA로 계산된 rutile TiO_2 (110) 표면 구조의 띠 간격은 벌크 TiO_2에 비해 더 작은 값을 보였다. 이 결과는 표면 형성에 따라 가시영역의 파장 또한 흡수 할 수 있는 상황이 펼쳐질 수 있음을 의미한다. Rutile TiO_2 (110) 표면에 존재하는 bridging oxygen 을 제거할 경우, 띠 간격을 줄이는 결과를 보였다. 즉, 표면 위에 결함을 주어 반응을 위해 필요한 에너지를 낮추어 다른 여러 파장 영역 빛의 흡수를 향상할 수 있다는 것을 알았다.

또한, 결함 표면에 선형 N_2O를 -O 방향으로 흡착시켜 최적화 전후의 결합 길이와 결합 각을 비교함으로써 선형 N_2O 분자의 흡착이 예상보다 약하다는 점을 확인할 수 있었다.

본 계산 연구는 두 가지의 시사점을 가진다. 첫째, TiO_2의 띠 간격 조정이 가능한 경우 흡수되는 빛의 파장대를 조절하여 적절한 농도의 자유전자와 정공을 도입하게 되어 표면 반응을 촉진할 수 있는데, 이러한 띠 간격 조정은 표면과 결함 구조를 만들어 가능해질 수 있다는 점이다. 둘째, 표면에 흡착되는 분자는 특정 결합 방향(orientation)에 따라 반응성이 다를 수 있다는 점이다. 본 연구의 N_2O 분자 수

직 방향 흡착은 N_2로의 전환 반응에 호의적이지 않기 때문에 다른 방향의 흡착이 앞으로 더 깊이 연구되어야 할 것으로 보인다.

6. References

[1] *Environment chemistry, 4th edition*, C. Baird and M.Cann, Freeman, New York, (2008), chapter 6.

[2] *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, *3rd edition*, R. M. Heck, R. J. Farrauto, and S. T. Gulati, Wiley, New Jersey, (2009).

[3] *Semiconductor Photochemistry and Photophysics,* V. Ramamurthy and K. S. Schanze, CRC Press, New York, (2003).

[4] *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*, R. M. A. Roque-Malherbe, CRC Press, New York, (2009).

[5] S.-C. Li, P. Jacobson, S.-L. Zhao, X.-Q. Gong, and U. Diebold, J. Phys. Chem. C 116, 1887 (2012).

[6] J. Oviedo and J. F. Sanz, J. Phys. Chem. B 109, 16223 (2005).

[7] M. A. Henderson, J. Szanyi, and C. H. F. Peden, Catal. Today 85, 251 (2003).

[8] D. Stodt, H. Noei, C. Hättig, and Y Wang, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 466 (2013).

[9] M. Shen and M. A. Henderson, J. Phys. Chem. C 116, 18788 (2012).

[10] D. A. Panayotov, S. P. Burrows, and J. R. Morris, J. Phys. Chem. C 116, 6623 (2012).

[11] J. N. Muir, Y. Choi, and H. Idriss, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 11910 (2012).

[12] B. Kim, Z. Li, B. D. Kay, Z. Dohnálek, and Y. K. Kim, J. Phys. Chem. C 116, 1145 (2012).

[13] *Quantum chemistry*, *sixth edition*, I. N. Levine, Pearson, New Jersey, (2009).

[14] *Modern quantum chemistry*, A. Szabo and N. S. Ostlund, McGraw-Hill, New York, (1989).

[15] *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, D. Sholl and J. A. Steckel, Wiley-Interscience, New Jersey, (2009).

[16] *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, R. M. Martin,

Cambridge University Press, New York, (2004).
[17] *Methods of Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids*, M. Springborg, Wiley, New York, (2000).
[18] F. Nogueira, A. Castro, M. A. L. Marques, "*A Tutorial on Density Functional Theory*". in "A Primer in Density Functional Theory" edited by C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, Springer, Berlin, (2003).
[19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
[20] *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, R. G. Parr and W. Yang, Oxford, New York, (1989).
[21] *Introduction to Computational Chemistry*, F. Jensen, New Jersey, (2007), chapter 5.
[22] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
[23] G. Kresse and J. Hafner, J. Phys. Condens. Matter 6, 8245 (1994).
[24] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
[25] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
[26] *Introduction to Solid State Physics, 8th edition*, C. Kittel, Wiley, New York, (2004), Chaper 7.
[27] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
[28] *Symmetry and Condensed Matter Physics: A Computational Approach*, Cambridge University Press, New York, (2008).
[29] VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) 4.6 (http://www.vasp.at/)
[30] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin,

R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, Al M. A. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, 2009. Gaussian 09, Revision A1. Gaussian, Inc., Wallingford CT

[31] P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[32] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 49, 16223 (1994).

[33] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

[34] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 4978 (1993).

[35] A. De Vita, Ph.D. thesis, University of Keele, (1992).

[36] Materials Studio, Version 6.0 (Accelrys Inc., 2011).

[37] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 41, 653 (2008).

[38] J. Oviedo and J. F. Sanz 109, 16223 (2005).

[39] Haowei peng, Jingbo Li, Shu-Shen Li, and Jian-Bai Xia June 22, (2008)

[40] Jesus Graciani, Luis Javier Alvarez, Jose A. Rodriguez, and Javier Fdez. Sanz. J. Phys. Chem. C (2008), 112, 2624