

## Ag nanocrystal growth energy calculation

조민승<sup>1</sup>, 강성우<sup>1</sup>, 김우연<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>대전시 유성구 대학로 291, KAIST 화학과, 305-701.

E-mail: msjo5722@kaist.ac.kr

나노입자의 특성과 기능은 bulk 물질과 달리, 나노 입자를 이루는 원소의 종류 뿐만 아니라 크기와 모양에도 밀접한 연관이 있다. 이를 계산화학적으로 예측할 수 있다면 나노입자의 합성과 응용에 큰 도움이 될 것이다. 본 연구에서는 일정한 크기의 은 나노입자의 구조를 계산한 뒤, 바깥쪽의 두 원자 층을 무작위로 섞은 뒤 다시 구조최적화 계산을 거쳐 다양한 나노입자들의 구조를 찾았다. 이렇게 구해진 구조들의 에너지를 계산하고 원자를 하나 떼어낼 때의 에너지를 계산하여 응집 에너지를 구해 경향성을 분석해보았다. 더 나아가, 나노입자를 이루는 각 원자 층의 개수가 하나 더 커질 때 필요한 에너지를 계산하여, 원자 하나당 평균을 내어 분석해보았다. 본 연구에서는 병렬화 된 밀도범함수이론 계산 프로그램을 이용해 100개가 넘는 입자의 계산이 가능하다는 것을 확인했고, 은 나노입자의 크기가 증가함에 따라 원자 하나가 추가되는 경우와, 원자 층 하나가 추가되는 경우의 그래프를 보고 경향성을 분석하였다. 이는 다른 화학적 환경에 있는 은 원자의 에너지를 계산하여 각각의 환경에서의 은 나노 입자의 크기를 예측하는 데 초석이 될 것이다.

### 서론

1980년 처음 등장한 나노 기술은 21세기에 들어와 크게 주목 받고 있다. 나노 기술은 어떤 구조가 크기가 1-100nm의 크기를 가질 때 나타나는 새로운 특성을 이용한 기술을 말한다. 구조의 크기가 나노미터 수준으로 크기가 작아지면서 원자 당 표면적이 늘어나고, 양자역학적 효과가 나타남으로 인해 bulk 물질과는 다른 성질을 보인다. 그로 인하여, 현재 물리, 화학, 그리고 생물학을 포함한 다양한 분야에서 나노입자의 응용에 대한 연구가 이루어지고 있다.<sup>1</sup>

많은 선행연구에서는 금속 나노입자가 가지는 표면 플라즈몬 공명 현상을 포함한 광학적 효과와 촉매 활성, 그리고 생물학적 독성에 주목하여 왔다. 특히, 은 나노입자는 미생물에게

는 다른 금속보다 더 강한 독성을 가지는 반면 포유류 세포에는 비교적 약한 독성을 가져 항생 물질로서 각광받고 있다. 뿐만 아니라, 은 나노입자는 높은 전기 및 열 전도도를 가지며, 비선형 광학 활성을 보이고, 표면 증강 라만 산란(SERS)을 일으키는 등 다양한 특징을 가져 특히 전자공학이나 의료기기 분야에서 주목 받고 있다. 화학 분야에서는 환원반응의 촉매로도 자주 이용되고 있다.<sup>2-3</sup>

금속 나노입자는 금속의 종류가 같더라도 구조의 모양과 크기에 따라 물리적, 화학적 특성이 크게 달라진다. 예를 들어 금 나노입자는 크기에 따라 광학적 특성이 달라지며, 입자의 모양에 따라 그 촉매 활성이 달라진다는 것 역시 잘 알려져 있다. 위에서 언급한 은 나노입자도 살균 효과가 크기가 작아질수록 더 커진다는 것이 알려져 있다.<sup>1</sup> 이렇듯이 나노 구조

의 특성에 구조의 모양과 크기가 중요하게 관여 하는 것을 알 수 있다.

나노 입자를 합성할 때 그 크기와 모양을 제어하기 위해서는 여러 가지 조건을 조절해야 한다. 예를 들어, 용매, 계면활성제, 반응 온도, 반응 시간 등 다양한 요소들이 나노입자의 크기에 영향을 미친다. 그러나, 실험적인 결과만으로는 이렇게 다양한 변수들이 나노입자의 모양에 미치는 영향을 대략적으로만 예측할 수 있다.

이런 문제점을 해결하고자 이 연구에서는 제일원리 계산화학 방법론을 이용하여 은 나노입자의 응집 에너지를 계산하여 나노입자의 형성 에너지를 예측하고자 한다. 이를 통하여 주어진 조건에서 나노입자의 모양과 크기를 열역학적 이론을 통해 예측할 수 있을 것으로 기대한다. 특히 나노입자 계산을 위해선 수백 개의 원자의 에너지를 계산하여야 하기 때문에, 병렬 알고리즘을 적용한 프로그램을 이용, 계산하도록 한다.

### 이론 및 계산방법

#### 응집에너지(Cohesive energy)

응집 에너지는 N개 원자의 깃스 자유 에너지에서 N-1개 원자의 깃스 자유에너지와 원자 하나의 깃스 자유에너지를 뺀 것과 같다. 화학 퍼텐셜은 입자의 에너지를 계산하여 분석하는 것으로 나노입자의 화학퍼텐셜은 입자 하나가 추가될 때의 깃스 자유에너지 차이와 같으므로 응집 에너지와 같은 의미를 갖는다.

$$E_{\text{coh}} = (G[\text{Ag}_{N-1}] + G[\text{Ag}]) - G[\text{Ag}_N] = \mu$$

이 연구에서는 고체나 나노입자를 구성하고 있는 원자의 재배열, 용매의 reorganization 등에 의한 엔트로피의 효과를 무시하여

$G = E - TS \simeq E$ 로 응집 에너지를 계산하였다.

#### 계산 방법

계산에 사용한 은 나노입자의 구조는 bulk 은 구조를 바탕으로 계산한 반지름으로 잘라낸 구조를 구조 최적화를 하여 구하였다. 고체 은은 4.090Å의 격자 상수를 가진 면심입방구조를 가지는 것으로 가정하였다. 원자 1개일 때부터 구각 형태의 원자 층을 추가시켜 여러 반지름의 나노입자 구조를 구하였다. 이렇게 구한 최적화 구조에서 가장 밖에 있는 두 원자 층에 포함된 원자를 원래 원자 위치에서 표준편차 0.3Å 의 가우스 분포를 가지게 재배열한 뒤 구조 최적화를 수행하여 일정 크기의 나노입자에 해당하는 다양한 구조들을 구하였다.

이렇게 최적화된 구조들에서 중심에서 가장 멀리 떨어진 원자 하나를 제거하고 구조 최적화와 에너지 계산을 수행하였다. 이렇게 계산한 결과들로부터 각각의 원자층이 추가될 때, 원자가 하나씩 붙을 때의 에너지 변화량을 계산하였다.

DFT 계산 중 구조 최적화는 FHI-aims 프로그램을 사용하였다.<sup>4</sup> 구조에 따른 에너지 계산은 GAMESS-US 프로그램을 사용하였다.<sup>5-6</sup> FHI-aims구조 최적화에는 FHI-aims 패키지에서 제공하는 tight atom-centered basis function을 사용하였으며 exchange correlation functional로는 PBE(Perdew-Berke-Ernzerhof) functional을 사용하였다.<sup>7</sup> 또한 atomic zero-order regular approximation(ZORA)을 이용하여 상대론적 효과를 보정하였다.<sup>8</sup> GAMESS를 사용한 구조 에너지 계산은 PBE functional을 사용하여 계산하였다.<sup>9</sup>

결론 및 토의

나노입자 크기에 따른 구조

면심 입방 구조를 가지는 고체는 구조에서 반지름을 변화시켜 가며 구형으로 잘라낸 나노 입자를 만든 뒤, 구조를 최적화하여 반지름을 계산하였다. 이 계산에서 사용한 반지름은 중심과 중심에서 가장 멀리 떨어진 원자간의 거리이다.

표 3. 나노입자 개수에 따른 반지름

원자 개수	입자 반지름(Å)
13	2.845449214
19	3.907102872
43	4.935914413
55	5.664186565
79	6.387916231
135	7.59616442
141	8.10247126

나노입자의 반지름이 증가함에 따라 원자층이 추가되어 원자 개수가 불연속적으로 증가

함을 확인하였다. 입자 반지름은 원자 개수의 1/3제곱에 비례한다. 불연속적으로 원자 개수가 많아질 때마다 Ag 나노입자로 구성된 껍질이 추가되는 것으로 보인다.

나노입자 크기에 따른 응집 에너지

구조 최적화한 나노입자 구조를 위에서 언급한대로, 무작위로 재배열하여 50개의 구조를 생성한 뒤, 각각을 최적화하여 에너지를 계산하였다. 그 후 원자 하나를 떼어낸 후 구조 최적화를 수행하여 다음과 같이 응집에너지를 계산하였다.

$$E_{\text{coh}} = E(\text{Ag}_{N-1}) + E(\text{Ag}) - E(\text{Ag}_N)$$

이를 bulk 특성과 비교하기 위해 은 고체의 응집 에너지를 계산하여, Figure 2.에서 비교하였다.<sup>10</sup> Bulk 은 고체의 응집에너지는 주기적 경계조건을 가진 면심입방 구조를 만든 뒤 PBE exchange-correlation functional을 이용하여 계산한 결과를 토대로 격자 상수와 원자 위치 최적화를 거친 뒤 해당 고체의 에너지를 이용하였다. 나노입자의 크기가 커질수록 응집 에너지는 증가하여 고체의 응집 에너지 값에 가까워 지는 것을 확인할 수 있다.

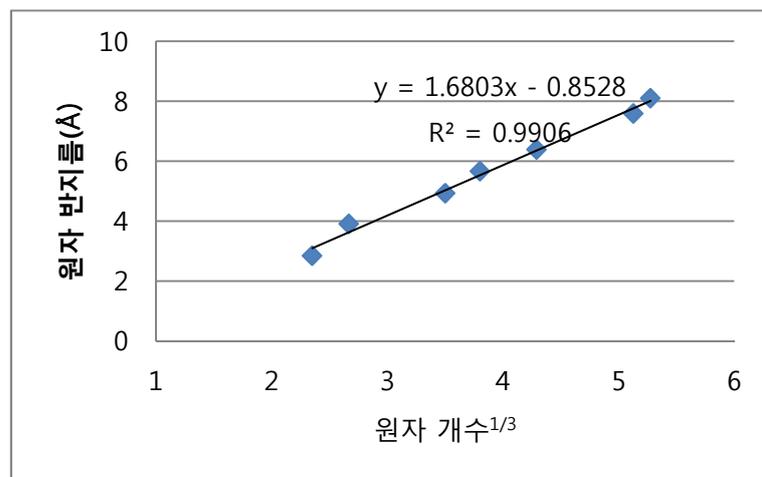


그림 33. 원자 개수에 따른 나노입자 반지름

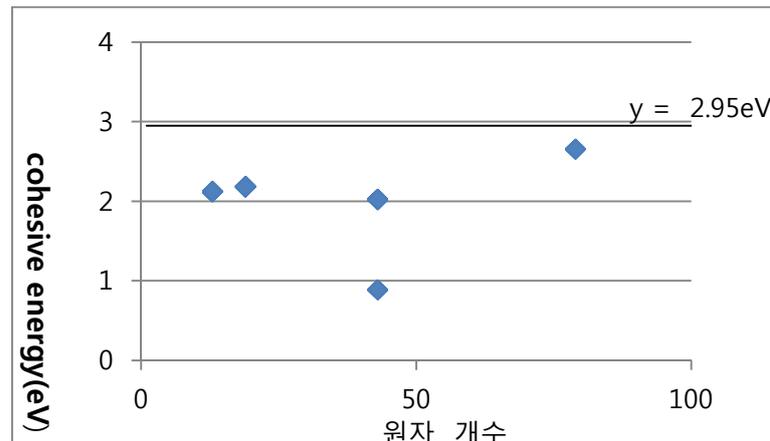


그림 34. 나노입자의 원자 개수에 따른 응집 에너지

표 4. 원자 개수에 따른 응집 에너지

원자 개수	Sample 개수	평균 응집 에너지	표준 편차
13	40	2.120475	2.13452E-05
19	47	2.182385	0.001709602
43	36	1.832218	0.428490212
79	7	2.655327	2.36086E-05

그래프에서 50개의 sample을 무작위 생성하였지만 energy는 원자 개수가 43개일 때를 제외하고 하나의 값으로 수렴하였다. 각각의 구조를 확인해본 결과, 수렴한 값에 있는 구조들 모두 규칙적인 면심 입방 구조를 상당부분 유지하고 있었고 모두 구조가 비슷하였다. 원자 개수가 43개인 경우에도 절반 이상의 sample이 응집 에너지가 2.02eV로 수렴하였고 10개 미만의 sample만이 0.88eV로 수렴하였다. 2.02eV로 수렴한 경우는 규칙적인 FCC구조에서 큰 변화 없이 최적화되었고 0.88eV로 수렴한 경우는 구조가 불규칙적인 것이 안정한 구조로 계산되었다.

이러한 차이는 surface reconstruction이 일어나지 않은 것과 일어난 것의 차이로 보인다.

Surface reconstruction이 일어난 경우 구조의 표면에 있는 원자의 배위수가 평균적으로 작아 상대적으로 더 불안정하지만 surface reconstruction이 일어난 경우는 구조 표면의 원자의 배위수가 상대적으로 커서 더 안정해진다. 따라서 반응 결과물이 더 안정하기 때문에 원자가 클러스터에 추가될 때 안정화되는 에너지도 0.88eV로 더 작아진다.

Sample이 한두 개의 값으로 수렴하는 이유는 가우스 분포를 이용 무작위 생성을 할 때 표준편차 값의 문제로 생각된다. 충분히 큰 표준편차를 사용하지 못하여 구조의 다양성이 떨어지고, 원래 구조에서 크게 변하지 않은 최적화된 구조를 가지게 되어, 에너지가 모두 비슷하게 구해진 것으로 생각된다.

나노 입자의 shell formation energy

원자 하나에서 시작하여 각 원자층(shell)이 추가될 때 에너지 차이를 구함으로서 shell 하나가 추가될 때 원자 하나가 안정해지는 에너지를 다음과 같은 방법으로 계산하였다. 여기서  $n_N$  은 N번째 shell까지 포함된 나노입자의 원자 수이다.

$$E_{\text{shell formation}} = \frac{E(Ag_{n_{N+1}}) - E(Ag_{n_N})}{n_{N+1} - n_N}$$

계산에 사용한 sample의 수는 다음 표와 같다.

표 5. Shell formation energy

원자 개수	Sample 개수
13	40
19	49
43	47
55	49
79	41
141	26

아래의 그래프에서  $y = -2.6168\text{eV}$ ,  $y = -2.6586\text{eV}$ 와  $y = -2.6931\text{eV}$ 는 각각 [111]표면, [100] 표면과 [110] 표면을 가지는 slab에 원자층이 한 층 더해질 때 원자 하나당 안정해지는 에너지이다. 원자 층이 Shell이 많아질 때마다 shell이 생성되어 안정화되는 에너지는 slab에서 원자의 층이 추가될 때의 에너지에 근접해간다. Shell의 개수가 많아짐에 따라 shell formation energy가 낮아질 것으로 예상했는데, 그 이유는 나노입자의 크기가 커짐에 따라 나노입자를 이루고 있는 전체 원자 개수에 비해 표면에 위치하는 원자 개수 비율이 줄어들게 되기 때문이다. 또한 나노입자가 커질수록 표면의 곡률이 줄어들어 평평한 slab의 형태에 가까워지기 때문에 shell formation energy가 slab formation energy에 가까워질 것이라고 예상하였지만 실제 결과에서는 slab formation energy에 근접하는 경향을 보이지 않았다.

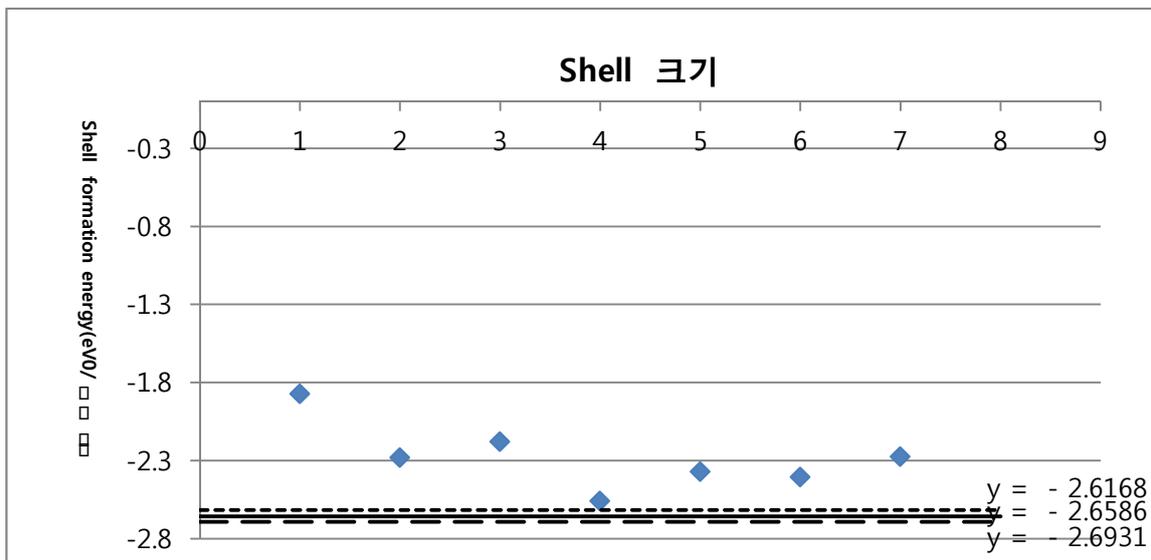


그림 35. 나노입자 shell 개수에 따른 shell formation energy. 가장 위의 점선은 [111], 그 다음 실선은 [100], 그 다음 파선은 [110] 표면에서의 원자당 적층 에너지이다.

## 결론

면심입방 구조를 가지는( $a=b=c=4.095\text{\AA}$ ) 은 구조를 원자 하나부터 원자층을 하나씩 늘려 가며 은 나노입자를 만들고, 이 구조를 기반으로 구조 최적화 계산을 수행하였다. 구조 최적화된 은 나노입자에서 밖에 있는 두 층을 가우스 분포를 바탕으로 입자 위치를 무작위로 옮긴 뒤 다시 구조 최적화를 수행하였다. 이렇게 최적화된 나노입자 구조를 바탕으로 나노입자의 중심에서 가장 멀리 있는 은 원자 하나를 떼어내고 계산하여 응집 에너지를 계산해보았다. 응집 에너지 또한 원자 개수가 많아 질수록, 즉 크기가 커질수록 bulk 금속의 응집 에너지 값에 가까워진다.

그리고 나노입자의 원자층이 추가될 때 원자 하나당 평균 shell formation energy를 계산해보았다. 그 결과는 shell formation energy는 shell이 늘어남에 따라 더 작아지고, slab formation energy에 근접해 갈 것이라 예상했지만 결과는 예상과 달랐다. Shell의 개수를 더 증가시킨다면 명확한 경향성을 파악할 수 있을 것이다.

본 연구를 통하여, CPU 수백 개(최대 1024 개)를 이용한 병렬 계산으로 100개 이상의 원자에 대해서도 DFT 이론을 이용하여 구조 최적화와 에너지 계산을 수행할 수 있다는 것을 확인하였다. 이번 연구는 양자계산을 통해 나노입자의 성장과 형성을 예측하는 시도의 첫 걸음으로서의 의의를 가진다.

그러나 본 연구에서 계산한 나노입자의 크기는 지름이 최대 1.6nm로 일반적으로 합성되는 나노입자 크기에 비해 작은 크기의 나노입자에 대해서만 수행되는 한계점이 있었다. 또한, 무작위로 생성된 나노입자 구조가 입자 크

기 당 50개 밖에 되지 않는 등 수행한 계산의 통계적인 의미 역시 크지 않다는 문제점이 있다. 마지막으로, 용매화 모델 등을 적용하지 않고 에너지를 계산하여 진공에서 나노입자가 생성되는 현상만을 해석했다는 한계점 역시 존재한다.

이에 따라, 추후 원자 개수를 더 증가시키고 나노입자 크기 역시 증가시켜 계산 더 정확한 추세를 얻을 계획이다. 또한 무작위 나노입자 구조 생성 시 표준편차를 기존값( $0.3\text{\AA}$ ) 보다 더 크게 설정하여 구조의 다양성을 늘릴 계획이다. 마지막으로, sample의 개수 또한 증가시켜 계산을 수행함으로써 연구의 통계적인 의미를 추가할 계획이다.

## 감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구(No. NRF-2012-M3C1A6035357)로부터 작성되었다.

## 참고문헌

1. Kholoud, M. M.; El-Nour, Abou; Eftaiha, Ala'a; Al-Warthan, Abdulrhman; Ammar, Reda A. A.; *Arabian Journal of Chemistry* **2010**, *3*, 135
2. Li, Wen-Ru; Xie, Xia-Bao; Shi, Qing-Shan; Zeng, Hai-Yan; OU-Yang, You-Sheng; Chen, Yi-Ben; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 1115
3. Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Lin, Y.; *Adv. Colloid. Sur. Interface* **2009**, *145*, 83
4. Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M.; The Fritz Haber institute *ab initio* molecular

- simulations package (FHI-aims),  
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/aims/>, 2009.
5. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347
  6. Gordon, M. S.; Schmidt, M. W. In *Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years*; Elsevier, Amsterdam, **2005**; p 1167.
  7. Perdew, J. P.; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4063.
  8. Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M.; *Comp. Phys. Comm.* **2009**, *180*, 2175.
  9. Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69
  10. Kittel, C. In *Introduction to Solid State Physics 8<sup>th</sup> edition* NJ: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, **2005**; p 50.