

2002 추계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

액티나이드 산화물의 전자구조  
**The role of 5f Orbital in the Chemical Bonding and  
Electronic Structure of Actinide Dioxide.**

윤연숙<sup>1)</sup>, 박광현<sup>1)</sup>, 임현화<sup>1)</sup>, 송근우<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>경희대학교  
경기도 용인시 기흥읍 서천1리

<sup>2)</sup>한국 원자력 연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

무결함(bulk) 결정 구조에 대한 전자구조는 물질내의 각종 결함과 불순물에 의한 물리적인 상태를 이해하는데 결정적인 정보를 준다. 핵연료로서의 물질 특성을 가지고 있는 actinide 원소들의 산화물( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ )에 대한 무결함 상태의 전자구조를 이해하기 위하여 tight-binding 방법과 ab initio total energy 계산방법에 의해 에너지 밴드와 상태 밀도 등을 계산하였다. 또한 actinide 원소들의 물리적, 화학적 특성을 지배하는 것으로 알려진 f-orbital의 특성과 bonding에서의 역할을 살펴보았으며, 계산 결과가 다른 실험이나 이론적 계산결과와 잘 일치함을 확인하였다.

**Abstract**

The details of the electronic structure of the perfect crystal provides a critically important foundation for understanding the various defect states in materials. For calculatiing of electronic structure and chemical bonding of  $\text{MO}_2$ ( $M=\text{Th}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Pu}$ ) be knowns as nuclear fuels are performed in the one-electron approximation with localized bases(LCAO) and ab initio pseudopotential method. On the (basis) of these results we discuss the bonding picture of each oxides  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , and  $\text{PuO}_2$  in turn, with an emphasis on the role of f-electrons.

## I. 서론

액티나이드 산화물( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ )들은 핵연료로서의 재료적 특성을 가지고 있으며 현재 실험용, 발전용 원자로에서 널리 이용되고 있는 물질들이다. 따라서 이 물질들의 특성에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 특히 각종 결합 구조에 의한 열전도도의 특성과 핵분열 기체 확산 메카니즘 등에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다.

이와 같은 물질의 특성들을 보다 정확히 이해하기 위해서는, 물질에 대한 가장 근원적인 정보를 줄 수 있는 완전 무결함 상태에서의 물질에 대한 기초 연구가 선행되어야 한다. 이러한 기초 연구를 위해 본 논문에서는 먼저 액티나이드 산화물의 화학결합 메카니즘을 이해하기 위하여 tight-binding 방법에 의한 에너지 밴드와 상태 밀도를 계산하였으며, 좀 더 정교한 계산방법인 ab initio pseudopotential 방법을 통해 전체 에너지값을 계산하여 실험이나 다른 이론적 계산결과와 비교하였다. 또한 액티나이드 산화물의 물리적 특성과 화학 결합에서 5f-궤도의 역할에 대해서도 살펴보았다.

## II. 본론

### 1. Tight-binding에 의한 계산 방법

물질의 무결함 상태에서의 전자구조와 화학결합특성을 알기 위해서는 먼저 Shrodinger 방정식을 풀어서 고유값과 고유 벡터를 결정하여야 한다. 시간에 의존하지 않는 Shrodinger 방정식의 일반적인 형태는 다음과 같다.

$$H(\vec{k})\Psi(\vec{k}, n) = E(\vec{k}, n)\Psi(\vec{k}, n) \quad (1)$$

$\vec{k}$ 는 파동 함수의 특성을 나타내는 운동량 공간에서의 벡터이다. LCAO(linear combination of atomic orbital)에 의한 tight-binding의 기본 가정은 원자에 속해 있는 전자들 중에서 물질의 결합에 영향을 끼치는 것은 원자가 전자들 뿐이며, 핵에 강하게 속박되어 있는 다른 전자들에 대한 계산은 무시할 수 있다는 것이다. 이러한 tight-binding 방법이 계산 결과에 신뢰를 얻기 위해서 가장 중요한 것은 정확한 파라미터의 결정이라 할 수 있겠다.

식 (1)을 정리하면 다음과 같은 해밀토니안 형태를 얻을 수 있는데,

$$H_{\alpha i, \beta j}(\vec{k}) = \sum_l \langle \alpha i | H | \beta j, l \rangle \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \quad (2)$$

여기서  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 단위포 내에  $j$ 번째 원자와 최인접원자(또는 이온)  $i$ 의 궤도를 표시한다. 원자간 행렬성분인  $\langle \alpha i | H | \beta j, l \rangle$ 은 tight-binding행렬과  $i$ 원자로부터  $j$ 원자까지의 상대좌표에 의해서 결정된다. 최인접 원자내의 tight-binding행렬성분은 Harrison 파라미터를 사용하여 구했으며, 여러 실험값과 비교검토하여 최종적으로 파라미터를 결정하는 반 경험적(semi-empirical) tight-binding 방법을 이용하였다.<sup>1,2,3</sup>

### 2. Ab initio pseudopotential 방법

Tight-binding 방법은 물질의 화학결합 메카니즘을 이해하는데 있어서 많은 정보를 주긴 하지만, 많은 파라미터의 결정으로 인해 정교함이 부족하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 물질내의 각종 결합에 대한 기하학적구조와 전자적 특성에 대한 정교한 계산을 위해 국소 밀도함수 이론에 기초한 pseudopotential 방법에 의하여 시료에 대한 총에너지(total energy)를 구하였다. 물질 내에서 전자의 상태함수  $\Psi_{\vec{k}}(r)$ 에 대한 Shrodinger 방정식은

$$H\Psi_k(r) = \left[ \frac{\hbar^2}{2m} + V(r) \right] \Psi_k(r) = E(k)\Psi_k(r) \quad (3)$$

과 같이 주어지며, 핵심상태(core state)를 나타내는  $|\phi_{k,n}\rangle$ 은 OPW 방법 에서와 같이

$$\langle \Psi_k | \phi_{k,n} \rangle = 0 \quad (4)$$

의 직교조건과 해밀토니안의 고유함수를 만족한다.<sup>4</sup>

위의 (4)식에 의해  $\Psi_k(r)$ 는 일반적으로

$$\Psi_k(r) = f_k - \sum_n |\phi_{k,n}\rangle \langle \phi_{k,n} | f_k \rangle \quad (5)$$

로 표현할 수 있으며,  $f_k$ 는 임의의 함수이다. (5)식을 (3)식에 대입하여 정리하면

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} + V(r) \right] |f_k\rangle + \sum_n [E(k) - E_n] |\phi_{k,n}\rangle \langle \phi_{k,n} | f_k \rangle = E(k) |f_k\rangle \quad (6)$$

와 같고, 여기서 pseudopotential  $V_p$ 를 다음과 같이

$$V_p \equiv V(r) + \sum_n [E(k) - E_n] |\phi_{k,n}\rangle \langle \phi_{k,n} | \quad (7)$$

정의하며  $E_n$ 은  $|\phi_{k,n}\rangle$ 에 대응하는 에너지이다. 식 (7)에 의해 식(6)를 다음과 같이

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} + V_p \right] |f_k\rangle = E(k) |f_k\rangle \quad (8)$$

정리할 수 있으며, 식 (7)의  $V_p$ 에서 둘째항은 반발퍼텐셜의 형태를 나타내므로 퍼텐셜  $V(r)$ 을 상쇄시키는 효과를 주어  $V_p$ 는  $V(r)$  보다 약한 퍼텐셜이 된다. Pseudopotential 은 OPW 방법에서와 마찬가지로 결정 내에서의 전자상태가 핵심 상태와 직교한다는 것에 근거를 두고 있고 이 직교성에 의해 실제의 결정퍼텐셜이 상쇄되어 실제의 퍼텐셜보다 약한 퍼텐셜 형태로 나타내는 방법이다.<sup>56</sup> 이러한 Pseudopotential 방법을 통해 물질의 총에너지를 계산할 수 있는데, 총에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$E_{tot} = E_{kin} + E_H + E_{ec} + E_{cc} + E_{xc}(n)$$

여기서  $E_{kin}$  은 상호작용을 생각지 않은 전자의 운동에너지,  $E_H$  는 Coulomb 전자-전자간 상호작용에너지 (Hartree energy),  $E_{ec}$ 은 전자-이온간의 에너지,  $E_{cc}$ 은 이온-이온간의 에너지(Ewald energy), 그리고  $E_{xc}$ 는 exchange-correlation 에너지이다.

$$E_{kin} = \sum_i n_i \int d\vec{r} \Psi_i^*(\vec{r}) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi_i(\vec{r})$$

$$E_{ec} = \sum_{i,s,l} n_i \int d\vec{r} \Psi_i^*(\vec{r}) V_i^{ps}(\vec{r} - \vec{s} - \vec{\tau}_l) \Psi_i(\vec{r})$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_H(\vec{r})$$

$$E_{cc} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{s,l,l'} \frac{Z_s Z_{l'}}{|\vec{s} + \vec{\tau}_l - \vec{\tau}_{l'}|}$$

로 주어지고 프라임은  $l=l'$ 을 제외하는 것을 의미하고  $Z_l$  은 원자의 가전자수이다.

### III. 결과 및 토론

#### 1. 원자가 전자

액티나이드 산화물의 전자구조 계산에서 얻어진 Tight-binding 파라미터는 다음과 같다.

	7s	6p	6d	5f	total
Th	2.00		2.00		4.00
	0.37	0.20	1.13	0.14	1.84
O (x2)	2.00	4.00			12.00
	2.00	5.12			14.24
U	2.00		2.00	2.00	6.00
	0.32	0.17	0.78	2.15	3.41
O (x2)	2.00	4.00			12.00
	2.00	5.33			14.66
Pu	2.00			6.00	8.00
	0.31	0.14	0.79	4.23	5.47
O (x2)	2.00	4.00			12.00
	2.00	5.31			14.62

표 1. 액티나이드 산화물의 최외각 전자수

Th, U, Pu의 fermi 에너지는 0으로 조정하여 그래프에 나타냈으며, 5f 궤도에 전자가 채워져 있지 않은 토륨을 제외한 나머지 원소들은 5f-궤도의 에너지 준위가 fermi 에너지를 결정한다는 사실을 알 수 있다. Fermi 에너지 준위는 고체의 전자적 특성을 결정하는데 매우 중요한 역할을 하므로, 액티나이드 산화물에서는 f 상태가 전자적 특성에 매우 중요한 역할을 할 것으로 예측할 수 있다. 액티나이드 산화물의 결합 전과 후의 원자가 전자수의 변화는 표 1.에 나타내었다. 액티나이드 원소의 결합 전과 후의 전자수의 차이는 산소로 이동해 간 전자수를 의미하며 이것은 액티나이드 산화물의 이온 결합 특성을 나타내주는 결과이다. 따라서 액티나이드 원소들은 이온 결합 특성이 강하다는 것을 알 수 있으며 부분적으로 공유 결합 특성을 가지고 있다.

#### 2. 액티나이드 산화물의 격자상수

ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>의 결정구조는 실온에서 CaF<sub>2</sub> 구조를 하고있고, 실험에서 얻어진 격자상수는 각각 a=5.55, 5.47, 5.40 Å 이다.<sup>78</sup> Self-consistent한 총에너지 계산에 의해 얻어진 각각의 물질에 대한 격자 상수값은 그림 1과 같으며, a=5.62, 5.35, 5.31 Å에서 총에너지의 최소값을 얻었다.

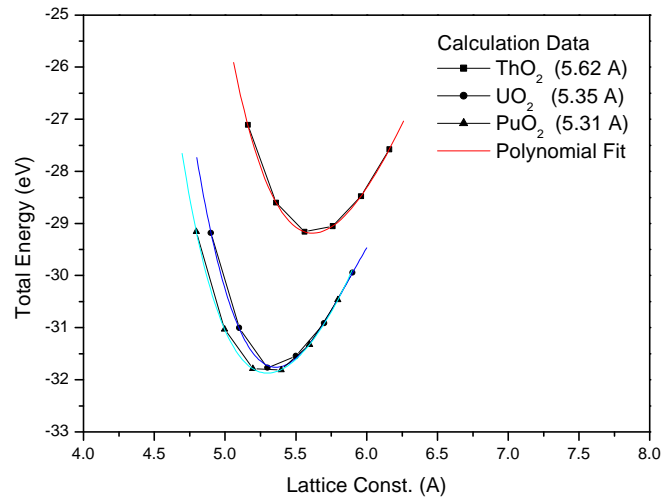


그림 1. 액티나이드 산화물의 격자상수

### 3. 에너지 밴드 및 상태밀도

Pseudopotential에 의한 액티나이드 산화물의 에너지 밴드와 상태 밀도에 대한 계산 결과는 그림 2, 3, 4와 같다. 각각의 그림에서 전도밴드는 액티나이드 원소의 6d 궤도가 지배적이며, 가전자밴드는 산소의 2p 궤도에 의해서 나타난다. 5f 궤도가 비어있는 토륨의 경우에는 산소의 2p 궤도가 Fermi 에너지 준위를 결정하며 우라늄과 플루토늄은 부분적으로 채워

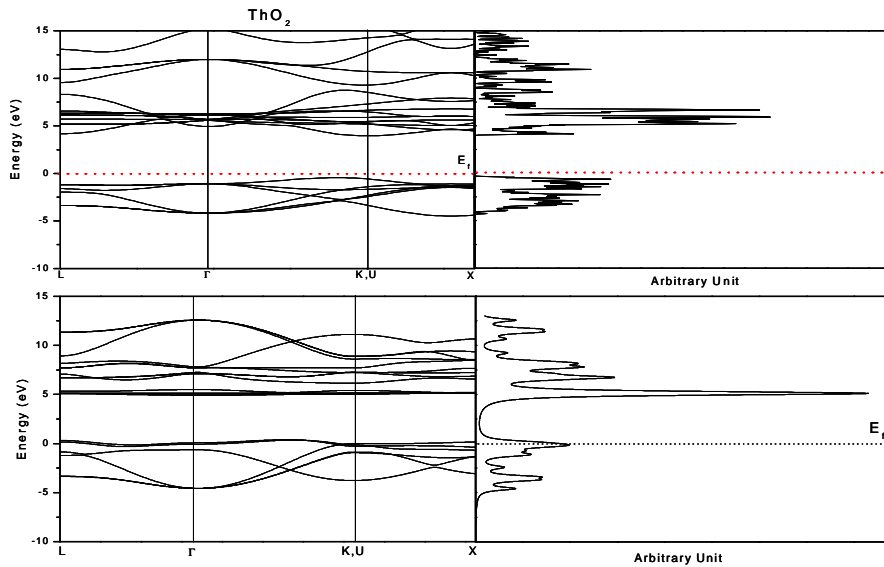


그림 2. Ab initio pseudopotential(위) 과 Tight-binding 방법(아래)에 의한 ThO<sub>2</sub>의 에너지밴드와 상태밀도

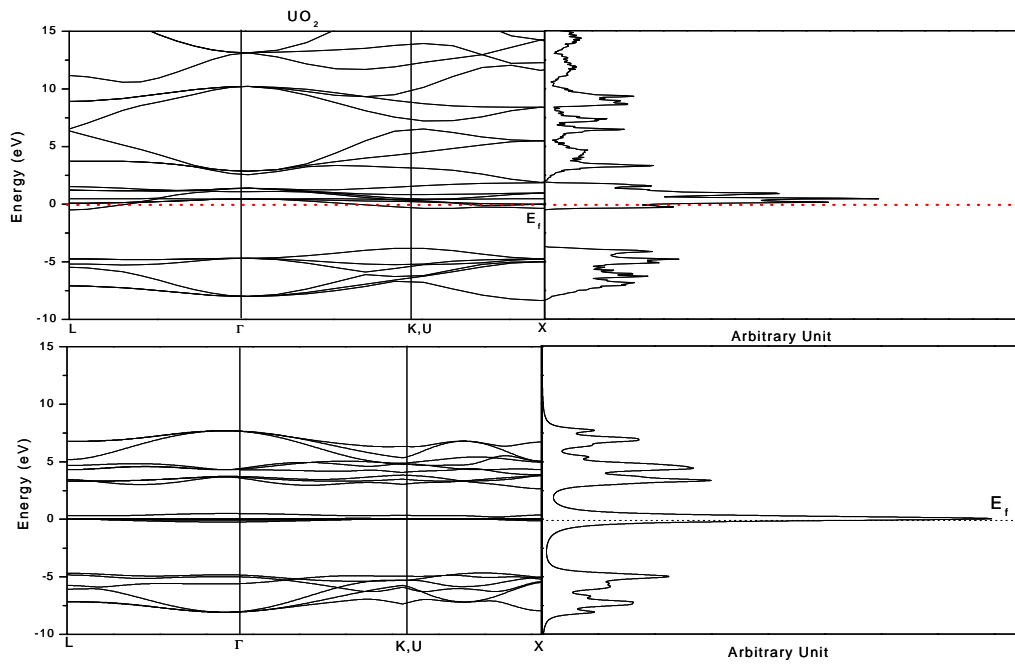


그림 3. Ab initio pseudopotential(위) 과 Tight-binding 방법(아래)에 의한  $\text{UO}_2$ 의 에너지밴드와 상태밀도

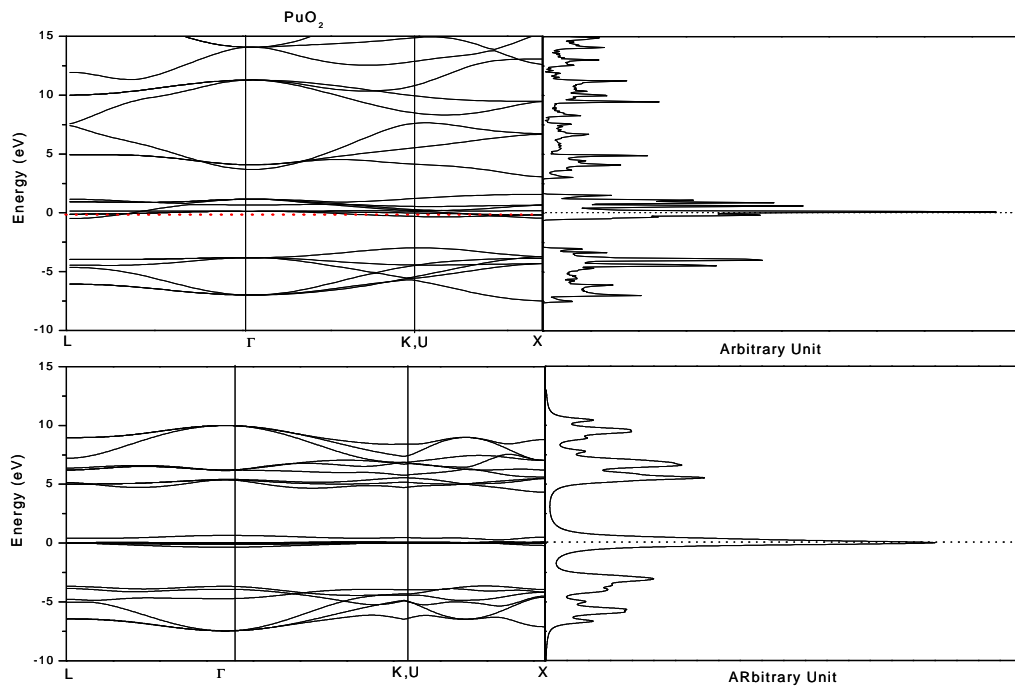


그림 4. Ab initio pseudopotential(위) 과 Tight-binding 방법(아래)에 의한  $\text{PuO}_2$ 의 에너지밴드와 상태밀도

진 5f 밴드 근처에서 fermi 에너지가 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 오른쪽 그림의 상태

밀도 결과를 보면 원자 번호가 증가할수록 5f 궤도의 국소성(localize)이 증가하고 있음을 수 있으며 에너지 준위는 점점 낮아지고 있다. 5f 궤도의 국소성이 증가한다는 것은 액티나이드 원소들의 화학 결합에 5f 궤도의 참여도가 낮아진다는 것을 의미하며 이는 다른 실험이나 이론적 계산과 잘 일치하는 결과이다.<sup>9,10,11</sup> 그리고 높은 온도에서 각종 결합에 의해 원자가 전자가 전도밴드로 이동하는 현상이 발생하여 물질의 열전도도에 영향을 끼칠 수 있는데, Fermi 에너지 준위가 전도밴드와 가장 가까운  $UO_2$ 의 열전도도가 증가할 가능성이 가장 클 것이라는 것을 예측할 수 있다. 실제로 비화학양론을 갖는  $UO_{2+x}$ 의 경우  $UO_2$  보다 열전도도가 높아진다는 것이 실험에 의해 알려져 있다.<sup>12</sup>

5f 궤도를 포함하는 액티나이드 화합물은 원자력 공학에서 매우 중요한 물질로 이용되고 있으나 아직도 분명하게 밝혀지지 않은 많은 문제점들을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 액티나이드 산화물의 기본적인 물성 연구를 위해 무결함상태의 전자 구조와 에너지를 계산하였으며 액티나이드 원소의 5f 궤도의 역할에 대해서도 자세히 살펴보았다. 5f 궤도의 경우 원자 번호가 증가할수록 화학적 결합에 대한 참여도가 낮아짐을 알 수 있었으며, 상태 밀도 값이 상대적으로 커짐을 통해 국소성이 매우 강해짐을 알 수 있었다. 또한 전체 에너지의 최소화 과정을 통해 액티나이드 산화물의 격자 상수값을 계산하여 실험값과 비교하였다.

#### IV. Reference

1. W.A. Harrison , Electronic Structure and Properties of Solids, W. H. Freeman, San Francisco(1980) and references therein
2. W.A. Harrison, Phys. Rev. B 31, 2121(1985); phys. Rev. B 28, 550(1983).
3. J. A. Majewski and P. Vogel, Phys. Rev. B 35, 9666(1987).
4. Herring, C. Phys. Rev. 57, 1169(1940)
5. Phillips, J.C. and Kleinman, L., Phys. Rev. 116, 287.(1959)
6. 모혜정, 에너지띠 이론(1989)
7. B. T. M. Willis, Nature, 167, 755(1963); Pro. R. Soc., London, Ser. A, 274,122(1963).
8. B. T. M. Willis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 83, 1078(1987); Acta Cryst. A34, 88(1978).
9. J. Arko, D. D. Koelling, A. M. Ellis, W. P. Boring, and L. E. Cox, J. lesscommon metals 122, 95 (1986).
10. P. J. Kelly and M. S. S. Brooks, J. Phys. C 13, L939 (1980); J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 83, 1189(1987)
11. Y. Baer and J. Schones, Solid State Commun. 33, 885(1980).
12. B. T. M. Willis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 83, 1078(1987); Acta Cryst. A34, 88(1978).