**금속 표면과 물의 상호작용: 반데르발스(van der Waals) 힘의 중요성**

Ikutaro Hamada¹,², Kyuho Lee¹,³, Yoshitada Morikawa¹,⁴

우리는 물-금속 표면 간의 상호작용을 연구하기 위해, van der Waals (vdW) 밀도 범함수(vdW-DF)를 사용하여 물 이중층(water bilayer)과 Rh(111) 계면을 예로 들어 분석하였다.

물 이중층 내에는 두 가지 유형의 물 분자가 존재하는데, 화학적으로 흡착된(chemisorbed) 물 분자와 물리적으로 흡착된(physisorbed) 물 분자가 있다. 우리는 화학적으로 흡착된 물 분자의 경우, vdW-DF 결과가 **Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 일반화된 기울기 근사(GGA) 함수**를 사용한 결과와 잘 일치함을 보였다.

그러나, **물리적으로 흡착된 물 분자의 경우, PBE는 상호작용 에너지를 심각하게 과소평가한다**. 반데르발스(vdW) 상호작용을 올바르게 포함하면, 서로 다른 이중층 구조(H-up, buckled H-down, H-flat 물 이중층)**에서 물-기판(water-substrate) 및 물-물(water-water) 상호작용의 상대적인 세기가 유사해지며, 결과적으로 이중층 구조가 준퇴화(quasi-degenerated) 상태에 도달하게 된다. 반면, PBE를 사용하면 특정한 한 가지 구조가 다른 구조보다 더 안정한 것으로 예측된다.**

물 이중층의 구조는, **물-기판 및 물-물 상호작용에서의 파울리 반발력(Pauli repulsion)과 장거리 반데르발스(vdW) 인력 간의 미세한 균형에 의해 결정된다.** 따라서, Rh(111) 표면에서 물 이중층의 구조를 정확히 예측하려면 파울리 반발력과 반데르발스(vdW) 상호작용을 올바르게 설명하는 것이 중요하다.

**1. 서론**

금속 표면과 물의 상호작용을 이해하는 것은 \*\*부식(corrosion), 촉매(catalysis), 전기화학(electrochemistry)\*\*에서 매우 중요하다. 물은 물/금속 계면에서 일어나는 화학 반응에서 중요한 역할을 수행한다. 밀도 범함수 이론(DFT)에서 \*\*일반화된 기울기 근사(GGA)\*\*를 적용한 최초 원리 전자 구조 방법(ab initio electronic structure methods)은 물/금속 계면 연구에 지속적으로 사용되어 왔다.

DFT-GGA는 다양한 시스템에 성공적으로 적용되었지만, **약한 상호작용**(즉, 반데르발스(vdW) 힘)을 정확하게 기술하는 데 한계가 있다는 것이 잘 알려져 있다. vdW 상호작용은 물/금속 계면에서 상대적으로 약한 상호작용을 설명하는 데 중요한 역할을 하는 것으로 여겨지지만, 이 문제를 다룬 최초 원리 연구는 거의 없다.

예외적으로 Feibelman의 연구가 있는데, 그는 Ru(0001) 표면에서 젖음층(wetting water layer)에 대한 vdW 상호작용의 효과를 연구하기 위해 비활성 기체 아르곤(Ar) 원자를 이용한 계산을 수행하였다. 이는 Ar의 \*\*분극성(polarizability)\*\*이 H₂O 분자의 분극성과 유사하다는 사실에 기반한 방법이었다. Feibelman의 연구 결과에 따르면, **Perdew-Wang(PW91) GGA 함수는 흡착 에너지를 4.1 kJ/mol-H₂O만큼 과소평가하는 것으로 나타났다**. 하지만, 물/금속 시스템에서 vdW 힘의 중요성은 여전히 명확하게 규명되지 않았다.

이에 따라, 우리는 \*\***반데르발스 밀도 범함수(van der Waals density functional, vdW-DF)**\*\*를 \*\*Rh(111) 표면 위의 물 이중층(H₂O bilayer)\*\*에 적용하여 물과 금속 표면 간의 상호작용에서 vdW 힘이 미치는 영향을 연구하였다.

이 계면은 Rh(111)의 격자 상수(lattice constant)가 빙정 얼음(ice Ih)의 격자 상수와 매우 유사하기 때문에, H₂O와 금속 기판 간의 상호작용을 연구하는 이상적인 모델로 간주될 수 있다.

**vdW-DF는 \*\*반데르발스 복합체(vdW complexes), 공유결합 고체(covalent solids), 흡착 시스템(adsorbed systems)\*\*을 포함한 다양한 시스템에서 성공적으로 적용되었다.** 이 함수는 연속적인(seamless) 구조를 가지며, 모든 길이 척도에서 **비국소(nonlocal) 상관 상호작용을 설**명할 수 있다.

물리적으로 흡착된 물분자. VDW약한 힘에 의해 상호작용해 결합하는 분자를 의미한다. PBE함수는 일반화된 기울기 근사를 이용해 계산. 공유결합 같은 강한 화학결합은 잘 설명. But 약한 vdw힘은 제대로 설명하지 못함. 따라서 PBE사용시 물리적으로 흡착된 물분자와 금속 표면 사이의 상호작용에너지를 과소평가한다. 약하게 흡착한다고 예측한다. Vdw를 올바르게 포함하면, 물리적으로 흡착된 물분자의 상호작용이 더욱 강하게 계산된다. 그러므로 더욱 안정적으로 흡착될수 있음을 예측한다. Vdw를 포함함으로써, 준퇴화상태에도 이르게되는데, 서로다른 여러가지 구조가 거의 동일한 에너지를 가지는 상태를 의미하며, 물-금속, 물-물 상호작용이 상대적으로 균형을 이루기 때문이다. 이로인하 vdw를 고려하지 않은 PBE만을 이용한 계산에서 특정 구조가 다른 구조들보다 안정하다고 예측했던것과 달리, 여러가지 가능한 배열을 가질 수 있음을 정확하게 예측할 수 있었다.

**DFT에 VDW를 추가로 고려해 계산하는 방법**

밀도 범함수 이론은 기본적으로 전자 상호작용을 국소적 또는 준국소적으로 고려하는 방법이다. 따라서 비국소적인 상호작용인 반데르발스 힘을 표준 DFT(GGA-PBE같은)로는 정확하게 기술할 수 없다. 따라서 VDW힘을 올바르게 반영하기 위해 다음과 같은 기법들이 DFT에 추가된다.

1 : 경험적 보정법 – DFT-D방법;   
**Grimme의 DFT-D2, DFT-D3, DFT-D4**추가적인 유효포텐셜을 도입해 기존 DFT에너지에 vdW상호작용을 보정하는 방식  
계산비용이 낮고 기존 DFT코드와 쉽게 결합할 수 있기에 널리 사용  
E\_total = E\_DFT + E\_vdw\_D  
관련 함수 : PBE-D3, B3LYP-D3, revPBE-D3 등

2 : 비국소 VDW함수 – VDW-DF 방법  
**vdW-DF(van der waals Density Functional)**langreth & Lundqviist그룹이 개발. DFT자체의 교환상관 함수에서 비국소 상호작용을 직접 고려하는 방식. vdw힘을 비국소 상관 함수로 포함하여 물리적으로 더 정확한 계산을 수행  
관련 함수 : optB86b-vdW, optPBE-vdW, vdW-DF2 등

3 : 하이브리드 방법  
단순한 DFT-D 보정보다 더 정밀한 다체 상호작용(vdW forces beyond pairwise interactions)을 고려. 전자 밀도의 변동성(fluctuation)을 기반으로 상호작용을 평가하여, 보다 정확한 vdW 계산이 가능.  
관련 함수: PBE+MBD, SCAN+rVV10 등

**Quantum Espresso에서의 사용**

**DFT-D3 보정**vdw\_corr = “grimme-d3”  
텍스트, 스크린샷, 폰트, 번호이(가) 표시된 사진

AI가 생성한 콘텐츠는 부정확할 수 있습니다.

**rVV10, vdW-DF사용**input\_dft = “vdw-DF2”