Time-Dependent Density Functional Theory를 이용한 물질 내 전자 동역학 연구

DOI: 10.3938/PhiT.26.040

방 준 혁

Time-Dependent Density Functional Theory for Excited State Dynamics of Materials

Junhyeok BANG

Over the past decades, density functional theory (DFT) aimed at studying the physics of materials have made remarkable advances to become an essential methodology in several research fields. Despite such a success, DFT is a theory only concerning electronic ground states. While there are plenty of interesting phenomena in electronic excited states, the theory for such a subject is still in its early stage. This article introduces time dependent density functional theory, as a promising theory on the excited state and its dynamics, and discusses its possibilities and current limits.

들어가는 글

응집물리의 목적은 물질들의 특성을 이해하는 것이다. 물질들은 원자와 전자로 이루어져 있기 때문에, 이론적으로는 이 두 구성 입자들에 대한 Schrodinger 방정식을 이용해 물질 특성을 계산할 수 있다. 얼핏 보면 단순한 과정이지만, 실제로는 단순한 분자 시스템조차도 Schrodinger 방정식을 직접 푸는 것은 쉽지 않다. N 개 입자를 가진 시스템의 Schrodinger 방정식 해는 각 입자들이 서로 연관(correlation)된 복잡한 다체파동함수 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (여기서, r_i 는 i 번째 입자의 위치 좌표)이다. 물 분자 내 10개 전자들을 $1000(=10^3)$ 개의 등성한 격자(grid)를 이용해 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{10})$ 를 수치적으로 표현한다면, $10^{30} [= (10^3)^{10}]$ 개 수치를 계산해야 한다!^{a)}(그림 1 참고) 요즘 나오

저자약력

방준혁 박사는 한국과학기술원에서 물리학 박사학위를 취득했으며, 미국 Rensselaer Polytechnic Institute에서 박사후 연구원, 삼성디스플레이 CAE팀에서 책임 연구원을 거친 후, 2015년부터 한국기초과학지원연구원에서 선임 연구원으로 재직 중이다.(jbang0312@kbsi.re.kr)

Fig. 1. Schematics of mapping from real interacting systems (left) to fictitious non-interacting systems (right). (Top) Following DFT or TDDFT, a real many-body system can be considered as a fictitious one-body system, in which each particle interacts with simple particle density. In the figure, "G" and "N" denote the number of grids and particles, respectively, in the system. Mappings of DFT and TDDFT are shown in (Middle) and (Bottom) layers, respectively.

는 하드디스크 용량이 대략 1 TB($=10^{12}$ B)인 것을 생각해 보면 계산은커녕 저장조차 어려운 데이터양이다.

이런 문제에, 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)은 근본적으로 새로운, 그리고 아주 효과적인 방법을 제공한다.^[1,2] DFT의 핵심인 Hohenberg-Kohn 정리와 Kohn-Sham 방정식을 이용하면 복잡한 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 푸는 문제를, 가상의 "단일 입자(one-particle) 함수 N 개" $\phi_1(r)$, $\phi_2(r)$, ...,

REFERENCES

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

a) 파동함수에 symmetry 조건을 이용해 필요한 데이터양을 줄일 수 있지만, 여전히 계산할 수 없을 정도로 많은 데이터가 필요하다.

Fig. 2. Dynamics of excited carriers. (a) Time scales of various excited state processes. (b-e) Schematics of excited carrier processes. (b) Photon absorption. (c) Carrier relaxation by electron-electron or electron-phonon scattering. (d) Carrier trapping at defect levels. (e) Radiative recombination.

$\phi_N(r)$ 를 푸는 쉬운 문제로 바뀌진다. 이 경우 물 분자의 특성은 $10^4 [= 10^3 \times 10]$ 개 수치만 계산하면 된다!(그림 1 참고) 이렇게 DFT는 우리가 직접 풀 수 없었던 다체 양자 문제를 다룰 수 있게 만듦으로써, 여러 물질 내 원자/분자 단위에서 발생하는 양자역학적 현상에 대한 이론적 분석을 가능하게 하였다.

세상 모든 것이 그렇듯, 이런 DFT도 단점이 있다. 어려운 문제를 쉽게 만드는 과정에서 부득이하게 근사가 들어가기 때문에, 항상 정확한 결과를 주지는 못한다. 새로운 근사방법을 제안하고 DFT 정확성을 향상시키는 문제는 중요한 연구 주제 로써, 지속적인 개발이 진행되고 있다. 다른 기능적인 관점에서의 이슈로 (본 글의 주제인), DFT는 바닥상태 현상만 적용 가능한 한계를 가지고 있다. 외부와 반응하여 발생하는 물질들의 들뜬상태(excited state)는 우리 주변에서 흔히 찾아볼 수 있으며, 그림 2에서 보듯이 들뜬상태에서 바닥상태로 돌아오는 동역학적 과정(dynamics process) 동안 물리적으로 그리고 여러 응용 연구에 있어 흥미로운 현상들이 나타난다.^[3-5] 한 예로 태양전지에서 빛이 전기에너지로의 변환되는 과정을 살펴보면, 우선, 빛이 전자를 들뜬상태로 만들어, 전도띠(conduction band)에 전자(electron), 가전자띠(valence band)에 정공(hole)을 생성시키고(그림 2(b)), 다음으로 들뜬 전자와 정공은 주변 원자와 전자들과 상호작용하며 에너지를 잃고 띠 끝(band edge)으로 떨어지게 되고(그림 2(c)), 그 다음 띠 간극(band gap) 내 결합 준위(defect level)에 갇히거나(그림 2(d)) 전자와 정공이 재결합하는 과정을 겪는다(그림 2(e)). 마지막으로 이 과정들을 거치며 남아있는 전자와 정공은 각각 반대 전극으로 이동하며,

전기에너지로 전환된다. 위 예시에서 보듯이 에너지 전환은 여러 개별적 들뜬상태 동적 과정들이 순차적으로 발생되며 나타나는 복합적 현상으로, 에너지 전환 효율을 높이기 위해서는 각 동적 과정에 대한 정확한 분석이 필요하다. 하지만 DFT는 정적 바닥상태에 대한 이론으로, 여기 상태 동역학 현상에 적용할 수 없다.

서두에 말한 것 같이, 들뜬상태 동역학(excited state dynamics) 역시 이론적으로 시간의존(time-dependent) Schrodinger 방정식을 이용해 시간의존 다체파동함수 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ 를 구하면 된다. 하지만 엄청나게 많은 데이터로 구성된 파동함수의 시간 변화까지 구하는 것은 당연히 불가능한 일이다. DFT와 유사하게, 이런 문제에 제시된 하나의 해결책이 시간의존밀도범함수이론(time-dependent density functional theory, TDDFT)이다.^[6,7] 본 소개문에서는 TDDFT가 무엇이며, 어떻게 활용되고, 앞으로 남은 이슈가 무엇인지 간략히 소개하고자 한다. 이 분야가 생소한 독자들을 위해 되도록 쉽고, self-contained되도록 작성했다. 하지만 2장의 중요한 정리들의 증명과정과 선형응답이론(linear response theory)을 이용해 optical spectrum 등을 분석하는 내용은 지면 관계상 넣지 못했다. 이 부분들에 대한 설명은 도움되는 참고문헌을 제공하는 것으로 대신하고자 한다.^[1,2,6-11]

TDDFT formalism

TDDFT 설명에 들어가기 전, DFT 설명을 먼저 하겠다. 두 이론의 증명은 크게 다르지만,^[1,2,6,7] 두 이론 내용이 유사하기 때문에 비교 분석하며 이해하는 것이 좋다. 덧붙여서 자세한 증명은 생략했고, 중요한 개념 흐름 위주로 설명하겠다. 방정식들을 간단히 표현하기 위해 여기서는 모두 atomic unit으로

REFERENCES

- [3] S. K. Sundaram and E. Mazur, *Nature Mater.* **1**, 217 (2002).
- [4] F. Rossi and T. Kuhn, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 895 (2002).
- [5] G. Onida, L. Reining and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [6] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [7] R. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3863 (1999).
- [8] *Lecture Notes in Physics 837, Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, edited by M. A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Nogueira, E. K. U. Gross and A. Rubio (Springer, Berlin, 2012).
- [9] C. A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory* (Oxford University Press, 2012).
- [10] M. A. L. Marques and E. K. U. Gross, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427 (2004).
- [11] K. Burke, J. Werschnik and E. K. U. Gross, *J. Chem. Phys.* **123**, 062206 (2005).

표현했다.

보통의 경우 물질 내 원자의 움직임은 전자보다 충분히 느리며, 한 포텐셜 표면(potential energy surface)으로 잘 기술되기 때문에 Born-Oppenheimer 근사를 통해 원자와 전자 시스템에 대한 방정식을 각각 따로 분리할 수 있다. 이 경우 서로 상호작용하는 N 개의 전자에 대한 time-independent Schrodinger 방정식은 다음과 같이 쓰인다.

$$\hat{H}\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_i\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1)$$

여기서, E_i 와 Ψ_i 는 전자 시스템의 i 번째 에너지와 다체 파동함수이고, 연산자 $\hat{H}$ 는 $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}$ 로 기술된다. $\hat{H}$ 안의 각 항들은 순서대로 전자의 운동에너지 $\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2}$,

전자 간 쿨롱 상호작용 포텐셜 $\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$, 그리고

외부 포텐셜(external potential) $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(r_i)$ 에 대한 연산자

이다. 여기서 $\hat{V}$ 는 외부에서 들어오는 전기장뿐만 아니라 원자들이 만드는 포텐셜도 여기 포함된다. 식 (1)을 직접 풀어 다체 파동함수 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 를 구하는 것은 아주 어려운 문제이다. 이 문제를 DFT로 접근하는데 중요한 첫 번째 정리가 Hohenberg-Kohn 정리이다.^[1]

Hohenberg-Kohn 정리: 입자들 간 서로 상호작용하는 시스템에서, 외부 포텐셜 $v(r)$ 과 바닥상태 밀도 함수 $n_0(r)$ 사이에 일대일 대응 관계가 있다.

$\hat{T}$ 과 $\hat{W}$ 는 전자에 대한 연산자로 시스템과 상관없이 항상 같은데 반해, $\hat{V}$, 즉 $v(r)$ 는 시스템에 따라 달라지며 $\hat{H}$ 의 변화를 준다. 따라서 $v(r)$ 로부터 $\hat{H}$ 가 정해지면 (직접 풀기는 어렵지만) 이에 대응하는 $\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 가 있고, 이로부터 $n_i(r)$ 를 구할 수 있다. 즉, $v(r) \rightarrow \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) \rightarrow n_i(r)$ 방향 대응은 쉽게 성립된다. 하지만, $n_i(r)$ 에 비해 $\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 가 훨씬 많은 정보를 가지고 있으므로, 그 역은 $n_i(r) \rightarrow \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 일반적으로 성립하지 않는다. Hohenberg-Kohn 정리는 “바닥상태”라는 조건하에서 그

역도 성립된다고 말한다. 정리에 따라 $n_0(r)$ 에 대응하는 $v(r)$ 가 존재하면 [즉, $v[n_0](r)$] 이로부터 그 시스템에 대한 $\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 를 대응시킬 수 있다. [즉, $n_0(r) \rightarrow v(r) \rightarrow \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$] 따라서 위 정리에 따라 다체파동함수가 $n_0(r)$ 에 대한 범함수 $\Psi_i[n_0]$ 형태가 되고, $n_0(r)$ 로부터 시스템의 모든 특성을 알 수 있다. 하지만 Hohenberg-Kohn 정리는 존재에 대한 정리로 $\Psi_i[n_0]$ 범함수 형태를 제공하지 않는다.

이 문제를 풀기 위해 Kohn과 Sham은 새로운 N 개의 가상 입자에 대한 바닥상태 파동함수 $\Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_n)$ 을 제안하였다.^[2] 서로 독립적으로 존재한다고 가정하여, 한 입자에 대한 함수 $\phi_i(r_i)$ 의 곱, 즉 $\Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_n(r_n)$ 로 쓰이고,^[d] 이를 이용해 가상 시스템의 밀도 n_s 는

$$n_s(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad (2)$$

로 표현되며, 각각의 $\phi_i(r_i)$ 는

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n_s](r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3)$$

$$v_{KS}[n_s](r) = v(r) + \int d^3r' \frac{n_s(r')}{|r-r'|} + v_{xc}[n_s](r) \quad (4)$$

을 이용해 구할 수 있다. 여기서 $v_{KS}[n_s](r)$ 마지막 항 $v_{xc}[n_s](r)$ 은 exchange-correlation 포텐셜로 불리는 항으로, 서로 상호작용하는(interacting) 시스템의 다체파동함수 $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 를 입자 간 상호작용이 없는(non-interacting) 가상적 시스템 $\Phi_0(r_1, r_2, \dots, r_n)$ 로 바꾸면서(그림 1 참고) 나오는 차이를 보정하는 포텐셜로, 정확한 $v_{xc}[n_s](r)$ 를 사용할 경우 $n_0(r) = n_s(r)$ 이 만족한다. 따라서 식 (1)에 비해 아주 간단한 방정식 (3)과 (4)를 풀어 정확한 n_0 와 시스템의 바닥상태 에너지를 구하는 것이 DFT이다. 하지만 모든 다체 특성이 들어오는 $v_{xc}[n](r)$ 의 정확한 형태는 현재까지 알지 못하며, 실제 적용에는 근사를 사용한다. $v_{xc}[n](r)$ 에 대해 많이 사용하는 근사로는 local density approximation(LDA),^[12] generalized gradient approximation(GGA)^[13] 등이 있으며 더 정확한 계산

REFERENCES

- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

b) 다른 다체파동함수가 같은 밀도함수를 만들 수 있다.

c) 여기서 마지막은 $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 가 아니라 $\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 다!

d) 가상의 입자이기 때문에 전자의 페르미온 특성을 유지하지 않아도 된다. 추가로 페르미온 특성 유지를 위해 Slater 행렬 형태로 써도 된다. 이 부분은 참고문헌 [9]에 잘 설명되어 있다.

을 위해 새로운 근사방법들이 계속 개발되고 있다.^[14-18]

이제 시간에 따라 변하는 외부 포텐셜에 의해 전자가 움직이는 상황을 생각해 보자. 이 경우 아래 time-dependent Schrodinger 방정식을 풀어 주어야 한다.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \hat{H}(t) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) \quad (5)$$

여기서 $\hat{H}$ 는 앞서 (1)식 아래에서 정의하였던 것과 같고, $\hat{H}$ 의 시간의존은 외부 포텐셜 $\hat{V}(t)$ 에만 들어온다. 이런 시간 의존 문제를 푸는데 있어 중요한 TDDFT 정리가 Runge-Gross 정리이다.^[6]

Runge-Gross 정리: 초기 $t = t_0$ 에서 주어진 다체 파동함수 $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N, t_0)$ 에 대해, 외부 시간의존 포텐셜 $v(r, t)$ 과 시간의존 밀도 함수 $n(r, t)$ 사이에 1대 1 대응 관계가 있다.

DFT의 Hohenberg-Kohn 정리는 모든 특성들이 $n_0(r)$ 에 대한 범함수로 나타나지만, 여기서는 초기 상태 $\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N, t_0)$ 가 추가적으로 필요하다. 앞서 DFT에서 생각했던 방식으로 위 정리를 적용해 보면 외부 포텐셜 $v(r, t)$ 은 $n(r, t)$ 와 Ψ_0 에 대한 범함수, 즉 $v(r, t) = v[n, \Psi_0](r, t)$ 가 되어 (따라서 전체 연산자 역시 $\hat{H}(t) = \hat{H}[n, \Psi_0](t)$ 로 쓰이며), 파동함수가 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi[n, \Psi_0](r_1, r_2, \dots, r_N, t)$ 범함수로 되며 시스템의 시간 의존적 모든 특성들을 $n(r, t)$ 와 Ψ_0 에 대한 범함수로 쓸 수 있다. 하지만 Runge-Gross 정리 역시 존재에 대한 증명으로 구체적인 범함수 형태가 어떻게 되는지는 알려주지 않는다. 이런 이유로 DFT의 Kohn-Sham 방정식과 유사하게, 상호작용하지 않는 가상적인 시스템에 대한 time-dependent Kohn-Sham 방정식을 사용하게 된다.^[6,7]

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n, \Psi_0](r, t) \right] \phi_i(r, t) \quad (6)$$

$$v_{KS}[n, \Psi_0](r, t) = v(r, t) + \int d^3r' \frac{n(r', t)}{|r - r'|} + v_{xc}[n, \Psi_0](r, t) \quad (7)$$

여기서도 모든 다체 효과는 $v_{xc}[n, \Psi_0](r, t)$ 에 들어오며 원리적으로 시간 의존성에 의해 DFT보다 더 복잡한 특성을 갖는다. TDDFT의 $v_{xc}[n, \Psi_0](r, t)$ 에 대해 메모리 효과 등의 특성들이 연구되었지만,^[19-21] 여전히 이에 대한 이해가 부족한 상태이다. 대부분 실제 적용에는 시간에 대해 아주 천천히 움직인다고 가정한 adiabatic 근사, 즉,

$$v_{xc}^A[n, \Psi_0](r, t) = v_{xc}^{DFT}[n_0](r)|_{n_0 \rightarrow n(r, t)} \quad (8)$$

을 사용하여 LDA, GGA 등의 DFT 근사에 특정 시간의 $n(r, t)$ 을 넣는 형태를 사용한다. DFT나 TDDFT의 두 경우 모두 v_{xc} 에 대한 정확성 문제는 남아 있지만, 중요한 점은 우리가 풀 수 없었던 문제를 상대적으로 쉬운 one-particle 계산(DFT는 식 (3), TDDFT는 식 (6))을 통해 양자 시스템에 대한 특성 분석을 가능하게 만든 것이다(그림 1 참고).

이 세션을 끝맺기 전에 한 가지 말하고 싶은 것은, 정확한 time-dependent Kohn-Sham 방정식 유도를 위해서는 van Leeuwen 정리가 필요하다.^[7] 사실 van Leeuwen 정리가 Runge-Gross 정리 내용을 포함한다. 여기서는 설명의 간결함을 위해 더 자세한 내용을 생략했으며, 관심 있는 분들은 참고문헌^[7-9]을 보길 추천한다.

TDDFT 적용 사례

이전 장에서는 time-dependent Schrodinger 방정식(식 (5))보다 간단히 전자 동역학 계산을 가능하게 만드는 time-dependent Kohn-Sham 방정식(식 (6-8))에 대해 설명하였다. 이를 통해 기존 제일원리 방법들로 적용할 수 없었던 전자의 양자역학적인 움직임, 이에 따른 원자들의 운동 변화 등을 분석할 수 있다. 이 장에서는 TDDFT 적용 사례로 최근 전자 동역학 연구 결과들을 소개하겠다.

1. 2차원 반데르발스 이종접합에서의 전하 이동

반도체를 이용한 이종접합(heterostructure)은 광/전기 소자의 기본적인 구조로, 이에 대한 이론적 연구는 실제 소자 적용에 중요한 기본 정보를 제공한다. 특히, 그래핀, MoS_2 , WS_2

REFERENCES

- [14] J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [15] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [16] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [17] J. Sun, A. Ruzsinszky and J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **115**, 036402 (2015).
- [18] Z.-H. Yang, H. Peng, J. Sun and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **93**, 205205 (2016).
- [19] M. Lein, E. K. U. Gross and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **61**, 13431 (2000).
- [20] N. T. Maitra, K. Burke and C. Woodward, Phys. Rev. Lett. **89**, 023002 (2002).
- [21] M. Thiele and S. Kummul, Phys. Rev. A **79**, 052503 (2009).

Fig. 3. Ultrafast charge transfer in two-dimensional van der Waals heterostructures. (a) Illustration of the heterostructure. After the electron and hole carriers are excited by incident light at the MoS₂ layer, the hole is transferred to the WS₂ layer within 50 fs. (b, c) Time evolution of the hole occupation at each MoS₂ and WS₂ state, i.e., $|\text{MoS}_2\rangle$ and $|\text{WS}_2\rangle$, for the temperature (b) 0 K and (c) 77 K. From TDDFT, we express the calculated hole wavefunction as $|\phi(t)\rangle = |\text{MoS}_2\rangle \langle \text{MoS}_2 | \phi(t) \rangle + |\text{WS}_2\rangle \langle \text{WS}_2 | \phi(t) \rangle$ and plot the probability $|\langle \text{MoS}_2 | \phi(t) \rangle|^2$ (red) and $|\langle \text{WS}_2 | \phi(t) \rangle|^2$ (blue).

등과 같이 최근 발견된 이차원 소재를 활용한 이종접합은 구조적 차이로 인해 새로운 물리 현상들이 나타난다. 일반적인 반도체 물질들을 이용한 이종접합의 경우 원자들 간 강한 이온 또는 공유 결합을 하며 계면 사이 간격이 좁다. 하지만 이차원 물질의 경우, 약한 반데르발스 상호작용으로 접합되어 이종 물질 간 간극이 상대적으로 넓기 때문에, 본질적으로 다른 물리적 특성을 띤다.^[22] 최근 펨토초(10^{-15} 초, fs) 펌프-프로브(pump-probe) 레이저 실험에서 MoS₂/WS₂ 이종접합 내 MoS₂에 있던 정공이 50 fs 이내로 빠르게 WS₂로 이동하는 흥미로운 결과가 보고되었다(그림 3 참고).^[23] 반데르발스 이종접합의 상대적으로 넓은 계면 간격은 전하 이동을 느리게 만들 것이라 추측되지만, 실제로는 전하가 빠르게 이동한다는 것을 확인했다. 여기서는 반데르발스 이종접합 간에 발생하는 전하 이동 메커니즘이 무엇인지, 그리고 왜 빠른 전하이동 현상이 나타나는지에 대해, 양자역학적 효과를 고려한 TDDFT 방법을 이용해 분석하였다.^[24]

그림 3(b)와 (c)는 각 온도 0 K와 77 K에서 정공의 파동함수가 특정시간에서 어느 층에 있는지를 나타낸다. 먼저 그림 3(b)를 살펴보면, 처음 MoS₂층에 생성된 정공은 시간에 따라 조금씩 WS₂층으로 이동한다. 흥미롭게도 약 30 fs 근방에서 WS₂층 정공 양이 최대가 된 뒤 다시 MoS₂층으로 돌아가며, 이러한 층간 이동을 반복적으로 수행한다. 이는 일반적인 반도체

체 물질에서 나타나는 전자의 고전적 hopping 운동과 전혀 다른 것으로, Rabi oscillation, 자기장 내 스핀의 세차운동 등과 같은 양자역학적 운동 특성이다. 다시 말해 이차원 물질의 이종접합 구조에서 전하는 두 층간에 동시에 존재할 수 있는 양자역학적인 중첩(superposition) 상태를 만들며 결맞음(coherent) 운동을 한다.

시스템 온도를 올릴 경우(그림 3(c)) 시간에 따라 정공의 주기운동 진폭이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 온도에 의한 원자들의 무질서한 운동이 정공의 양자역학적 결맞음 운동을 없애는 것이다(dephasing). 추가로 원자의 양자역학적 효과를 고려하면 dephasing이 더 크게 일어나 실험 결과와 같이 정공이 MoS₂에서 WS₂로 약 50 fs 정도로 빠르게 이동하게 된다.^[24] 요약하면, 이차원 물질에서 발생하는 빠른 전하이동 현상은 세 가지 영향에 의한 결과인데, a) 우선 전자의 양자역학적 특성에 의해 중첩 상태를 만들며 두 층 사이에서 빠르게 결맞음 운동을 하고, b) 이러한 결맞음 운동이 무질서한 원자 운동에 의해 dephasing이 일어나며 전하가 WS₂층으로 이동한다. c) 여기서 원자의 양자역학적 특성은 dephasing 효과를 강하게 만들며, 저온에서도 빠른 전하이동을 일으킨다.

2. 비열적 상전이

주변 압력이 일정할 때 물질마다 고유한 상전이 온도가 있다. 예를 들어 1기압 0 °C에서 얼음이 물로 변하고, 100 °C에서 물이 수증기로 변한다. 하지만 특수한 경우 물질 고유의 상전이 온도보다 낮은 온도에서 상전이가 일어날 수 있는데, 이를 비열적 상전이(nonthermal phase transition)라고 부른다.

비열적 상전이 현상은 강한 펨토초 레이저를 반도체 표면에 조사할 때 발생된다.^[3,25] 강한 레이저는 물질 내 상당히 많은 양의 전자를 들뜬상태로 만들어 가전자띠에서 전도전자띠로 전이시킨다. 일반적인 반도체의 경우 가전자띠는 결합준위(bonding level), 그리고 전도전자띠는 반결합준위(anti-bonding level) 특성을 가지고 있기 때문에, 들뜬상태 전자는 원자들 사이 결합을 약하게 만들며 낮은 온도에서도 구조 변형을 유발시킨다.^[25] 1980년대 이후 비열적 상전이 현상에 대한 많은 실험 연구가 진행되었으나, 비섭동(non-perturbative) 영역에서 발생하는 빛과 물질과의 상호작용에 대한 이론 연구는 적당한 분석 방법이 없어 거의 진행되지 못했다. 여기서는 TDDFT를 이

REFERENCES

- [22] A. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).
- [23] X. Hong, *et al.*, Nat. Nanotechnol. **9**, 682 (2014).
- [24] H. Wang, J. Bang, Y. Sun, L. Liang, D. West, V. Meunier and S. B. Zhang, Nat. Commun. **7**, 11504 (2016).
- [25] K. J. Gaffney and H. N. Chapman, Science **316**, 1444 (2007).

Fig. 4. Atomic structures and density of state of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. (a-c) Atomic structures at the end of the TDDFT simulations for (a) ground state (GS), (b) low energy excitation (LEE), and (c) high energy excitation (HEE). (d) Density of state. HEE and LEE are illustrated in pink and blue, respectively.

용해 비섭동 현상 중 하나인 비열적 상전이에 대해 원자/분자 레벨의 동역학 메커니즘을 분석한 연구 결과를 소개하겠다.^[26]

그림 4는 상전이 메모리 물질로 알려진 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)의 안정한 원자구조와 전자구조를 나타낸다. 조사하는 레이저 진동수(frequency)에 따라 들뜬 전자의 에너지가 달라진다. 예를 들어 그림 4(d)에서 보듯 진동수가 작은 경우 푸른색으로 표시된 낮은 에너지 들뜬 전자를 만들고, 진동수가 큰 경우 붉은색으로 표시된 높은 에너지 들뜬 전자를 만든다. 이 들뜬 전자 에너지에 따라 구조 변화 과정에 큰 차이를 보인다. 그림 4(a-c)를 보면 바닥상태 대비 두 들뜬 상태 경우 모두 비정질 구조로 변형되는 것을 볼 수 있다. 특히 높은 에너지로 들뜬 경우 구조가 더 크게 변하는 것으로 나타난다. 그림 5(a)에서 구조 변화의 정량적 분석을 위한 wrong bond 변화를 보아도 높은 에너지 들뜬 상태에서 더 큰 변형이 확인된다. 높은 에너지를 주었기 때문에 더 큰 구조 변화가 나타나는 것은 당연한 결과이지만, 중요한 것은 이 변화 과정 동안 생기는 원자들의 온도 변화이다. 그림 5(b)를 보면, 낮은 에너지 들뜬 상태 경우 시간에 따라 원자들의 온도가 올라간다. 이는 여기 전자 에너지가 원자의 열에너지로 변환되면서 구조 변형이 일어나고 있음을 의미한다. 하지만 높은 에너지 들뜬 상태 경우, 더 높은 에너지 레이저를 조사하였고 구조변형도 더 크게 일어났지만, 원자들의 온도 변화는 거의 없다. 즉, 높은 에너지 여기 상태에서 비열적 상전이가 나타났다.

이 차이의 원인은 들뜬 전자 에너지에 따라 동역학 메커니즘이 달라지기 때문이다. 낮은 에너지로 들뜬 경우 전자-격자

Fig. 5. Time evolution of (a) the number of wrong bonds and (b) ionic temperature in the TDDFT simulations. Black, blue, and pink lines correspond to GS, LEE, and HEE, respectively. The wrong bond is a measure of structure distortion.

상호작용(electron-phonon coupling)(그림 2 참고)에 의해 들뜬 전자-정공 재결합이 강하게 일어나며 원자의 열에너지가 올라간다. 이에 반해 높은 에너지로 들뜬 경우 전자-전자 상호작용(electron-electron coupling)(그림 2 참고)에 의한 수송자 재생산 과정(carrier multiplication)이 강하게 일어나 비열적 상전이가 일어난다.

양자역학적인 전자의 운동과 비섭동 영역의 빛-물질 상호작용에 대한 이론 연구는 주로 모델을 통해 진행되어 왔다. 앞선 두 예시에서 보는 것처럼, TDDFT는 이런 현상들에 대해, 모델에 필요한 가정과 변수를 선정할 필요 없이, 제일원리 방법으로 분석하게 만든다. 앞에 소개한 두 예시뿐만 아니라, 광합성, 광화학, 태양전지 등의 다양한 연구 분야에 TDDFT가 적용되어 기존 방법들로 볼 수 없었던 들뜬 상태 현상에 대한 새로운 물리를 발견하는데 중요한 역할을 할 수 있다.

남은 문제

DFT와 같이 TDDFT 역시 아직 완벽하지 않다. 심지어 문제

REFERENCES

- [26] J. Bang, Y. Y. Sun, X.-Q. Liu, F. Gao and S. B. Zhang, Phys. Rev. Lett. **117**, 126402 (2016).

는 더 심각하다. 앞서 말한 대로 다체문제를 쉽게 풀기 위해 가지고 온 $v_{xc}[n, \psi_i]$ 는 여전히 근사가 들어가며, 계산 결과에 부정확성을 준다. TDDFT의 v_{xc} 는 메모리 효과^[19-21] 등의 시간 의존성이 들어와 DFT보다 더 복잡할 걸로 예상된다. 또, self-interaction 문제 역시 DFT보다 더 심각하게 작용한다.^[8,27] 다른 문제로 TDDFT에서는 원자들에 대한 기술도 어려워진다. TDDFT가 적용되는 문제들은 Born-Oppenheimer 근사를 벗어나는 경우가 많다. 들뜬 전자의 non-adiabatic 운동은 원자들의 움직임에 여러 포텐셜 에너지 표면(potential energy surface) 효과가 들어오게 만들어, 원자들의 양자역학적 효과를 고려하게 만든다. 그리고 time-dependent Kohn-Sham 방정식(식 (6))은 전자에 대한 미분 방정식이므로, 수치 계산 시 전자 움직임에 대한 시간 스케일 ~ 아토초(attosecond 10^{-18} 초, as) 단위로 적분해야 한다.^[28] 이는 분자 동역학 시뮬레이션보다 대략 1000배 정도 작은 단위라, 현 TDDFT 계산 기술로는 picosecond(피코초 10^{-12} 초, ps) 또는 그보다 빠른 초고속 현상들에만 적용 가능하다. 현재 TDDFT가 가진 이러한 한계들은 기술적인 문제라기보다는, 근본적인 물리 문제들이며, 우리가 풀어야 할 중요한 연구 주제들이다. 지속적인 연구를 통해 time-dependent current-density functional theory,^[29] exact factorization^[30] 등 새로운 개념들을 제안하며 TDDFT의 한계를 조금씩 극복해가고 있다. 이런 발전에 힘입어 TDDFT는 앞으로 더 넓은 영역에 적용되리라 생각된다.

마무리 글

이 글들 통해 TDDFT가 무엇이며, 왜 필요한지, 그리고 이를 이용해 어떤 분석을 할 수 있는지를 간략하게 설명하였다. TDDFT는 이제 시작하는 단계에 있다. TDDFT 이론을 만든 E. K. U. Gross 교수는 TDDFT 이론을 처음 발표하고 난 뒤 약 10년 동안은 아무도 관심을 갖지 않았다고 나에게 말한 적 있다.(실제 논문 인용 수를 통해 확인할 수 있다.) 그 이후 10여 년 동안 TDDFT 이론 자체에 대한 연구가 활발히 진행되었고, 그리고 그 후 10여 년 동안 TDDFT 프로그램 개발과 적용하는 사람들이 생기며 지금에 이르렀다. 2010년까지만 하더라도 TDDFT 계산이 들어간 오픈 프로그램은 별로 없었는데, 이제는 여러 프로그램이 오픈되어 누구나 지금 바로 TDDFT 계산이 가능해졌다. DFT 발전과 함께, TDDFT 역시 앞으로 10년 뒤 그리고 또 그 후 10년 뒤 발전을 거듭하며 중요한 계산 방법으로 자리 잡을 거라 기대된다.

REFERENCES

- [27] D. Shin, G. Lee, Y. Miyamoto and N. Park, J. Chem. Theory Comput. **12**, 201 (2016).
- [28] O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B **59**, 2579 (1999).
- [29] G. Vignale, C. A. Ullrich and S. Conti, Phys. Rev. Lett. **79**, 4878 (1997).
- [30] A. Abedi, N. T. Maitra and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **105**, 123002 (2010).