

# Cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터의 전자구조 및 자기구조 계산

박기택\*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2012년 7월 10일 받음, 2012년 8월 17일 최종수정본 받음, 2012년 8월 18일 게재확정)

Cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터의 전기구조 및 자기적 성질을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 그 결과, 전자구조는 벌크 MnO와 비슷한 Mn 주위의 팔면체 산소 원자에 의해 t<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub> 에너지 준위로 분리되어 있었다. 총에너지계산에서는 초교환작용으로 인해 반강자성적 상호작용이 가장 낮은 에너지를 가지고 있었고, Mn 원자 사이의 교환 상호작용 크기를 얻었다. Mn 사이의 교환 상호작용은 스핀이 평행인 원자사이보다 반평행인 원자사이에서 더 큰 값을 가지고 있었다.

주제어 : 범밀도함수법, 분자자성체

## I. 서 론

Cubane 구조를 가진 전이금속 분자복합체는 최근 관심을 끌고 있다. 이러한 복합체는 단분자 자성체를 이루며 생물학적 관련성으로 많은 흥미를 끌고 있다[1]. 최근, D. Sivanesan 등은 Cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터를 합성하여 구조 및 자기적 성질에 대한 실험결과를 발표하였다[2]. 이 클러스터는 전이금속과 산소원자가 이루는 팔면체를 기본으로 하고 있으며, 이 팔면체가 단분자 자성체의 모든 기본 자기적 성질을 보이고 있다[3]. 물리학적으로 전이금속산화물에서 산소를 매개로 한 전이금속 사이의 기본적인 자기 상호작용에 대한 이해를 하기위해 이런 분자자성체의 연구는 중요하다고 생각한다. 벌크 전이금속산화물(MnO, FeO, CoO 등) 경우 예전부터 많은 연구가 이루어져 왔다[4, 5]. 그러나 실험의 경우 불순물, 산소결함 등에 의한 실험의 어려움이 있었고, 다양한 구조 및 원자 치환에 제한이 많이 있었다. 클러스터의 경우 1차원, 2차원구조의 시료제작, 배위자 분자의 치환에 의한 전자 및 정공 주입, 전이금속 치환에 의한 다양한 전이금속산화물을 만드는 것이 가능하다. 또한 이론적 연구에서 전이금속 사이의 스핀 및 궤도 상호작용을 몇 개의 전이금속만을 취급하여 간단히 할 수 있어 앞으로 많은 연구가 기대되는 분야이다.

Cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터는 Mn +2가를 가지고 있고, 주위에 산소원자가 팔면체를 이루고 있어 벌크 MnO와 유사한 전자구조 및 자기구조를 가지리라 예상된다. 그러나 벌크와는 달리 배위자 원자에 둘러싸여 있어 전자구조와 자기적 성질에서의 차이를 볼 수 있을 것이다. 이러한 기본적 물리적 성질의 차이를 이해하기 위해 최근에 발표한 cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터의 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 이에 대한

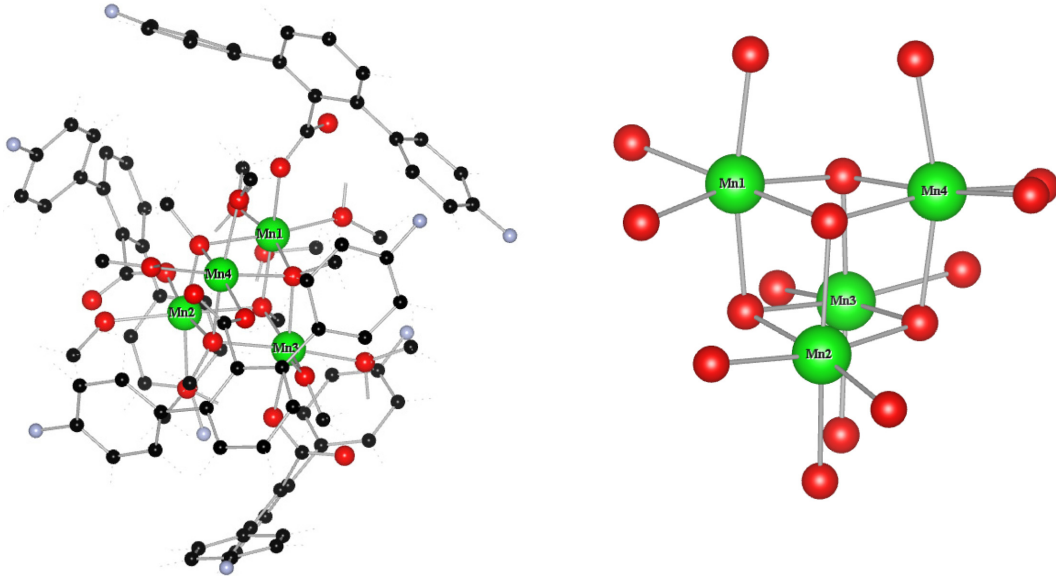
Mn 원자의 에너지준위를 구하였고, 전자구조의 특성을 이해하였다. 자기특성을 알기 위해 Mn 스핀배열에 따른 총에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 교환상호작용의 크기를 연구하였다.

## II. Mn<sub>4</sub> 클러스터 구조와 계산방법

Fig. 1(a)에 수소원자를 제외한 Mn<sub>4</sub> 클러스터의 구조를 표시하였다. 4개의 Mn 원자를 중심으로 208개의 원자로 구성되어 있다. 팔면체 Mn-O 원자가 중심에 위치하여 있고 주위를 배위자 분자가 둘러싸고 있는 구조를 가지고 있다. 기본이 되는 Mn-O 팔면체는 정육면체에서 조금 비틀린 모양을 가지고 있다. Mn-O 사이의 평균거리는 2.116 Å이며 Mn 원자 주위에는 6개의 산소가 8면체를 이루고 있다. 간략히 보기 위해 Fig. 1(b)에 중심의 Mn-O 원자만을 표시하였다.

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[6]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation)하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudoatomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[7]를 이용하였다. Mn의 pseudopotential의 컷오프(cutoff) 반경은 7.0 a.u., O, C, F는 5.0 a.u., H는 4.0 a.u.로 하였으며 수치적분에 에너지 컷오프는 140 Ry로 하였다. 컷오프 에너지를 250 Ry까지 올려 에너지 차이를 계산하였으나 140 Ry로 계산한 값과 동일하였다. 기저함수는 Mn의 경우 s, p, d는 3개, f는 2개로 하였으며, O, C, H, F 원자는 s, p 2개 d 1개로 계산하였다. pseudo-atomic localized basis 함수[8]와 norm-conserving pseudopotential 법[9]을 이용하였다. 이 방법은 나노튜브 및 클러스터 계산에 많이 이용되고 있다. exchange-correlation energy는 Ceperley-Alder local spin density approximation 방법[10, 11]을 이용하였다.

\*Tel: (02) 910-4755, E-mail: key@kookmin.ac.kr



**Fig. 1.** (Color online) (a) The structure of Mn<sub>4</sub> cubane. (b) The structure of Mn-O.

전이금속산화물의 경우 강상관관계물질(strongly correlated material)로 분류되어 덩어리의 경우 국소밀도근사에서는 에너지간격 등이 제대로 표시되지 않는 문제점이 있었다[12]. 이러한 문제를 해결하기 위해 LDA+U 방법[13]을 이용하여 이러한 문제점을 보완하였다. Mn 3d의 U 값은 4 eV로 하였고, 산소 원자의 2p 궤도에도 같은 U 값을 사용하였다[14]. 이 결과 실험과 일치하는 계산 결과를 볼 수 있었다. 비교를 위해 generalized gradient approximation(GGA) 방법[15]으로도 계산하였다.

### III. 결과 및 논의

스핀배열의 안정성을 보기 위해, 모든 원자가 같은 같은 스핀방향을 가지는 강자성(FM), 두 전이금속 스핀은 up 다른 두 전이금속 스핀은 down 상태인 반강자성(AFM1~3), 한 전이금속 원자의 스핀만 down 다른 세 전이금속원자의 스핀은 up 상태 스핀(FER1~4) 형태의 총에너지를 계산하였다. Mn 스핀을 도식적으로 표시하면 FM = [↑↑↑↑], AFM1 = [↑↑↓↓], AFM2 = [↑↓↑↓], AFM3 = [↑↓↓↑], FER1 = [↓↑↑↑], FER2 = [↑↓↑↑], FER3 = [↑↑↓↑], FER4 = [↑↑↑↓] 스핀 배열을 나타낸다.

모든 계산결과, 반강자성 상태(AFM)가 가장 안정됨을 보였으며, 스핀1개가 다른 FER 상태, 모든 스핀이 같은 FM 상태 순이다. 반강자성 상태 중 제일 낮은 에너지는 AFM2 상태이며 이것은 Table I에 FM 상태 에너지를 기준으로 나타내었다. 일반적으로 덩어리 전이금속 산화물(MnO, FeO, NiO 등)은 AFII 반강자성 형태를 띠고 있는데[12] 단일 클러

**Table I.** The calculated total energies (meV) with different spin configurations. We set the FM energy to zero.

	LSDA	GGA	LDA+U
FM	0	0	0
AFM1	-73.2	-58.5	-10.0
AFM2	-79.2	-64.0	-13.5
AFM3	-74.0	-59.6	-10.5
FER1	-58.2	-46.8	-9.0
FER2	-58.2	-46.5	-8.6
FER3	-56.1	-44.9	-8.0
FER4	-56.1	-45.4	-8.5

스터인 경우도 초교환작용(super-exchange interaction)에 의해 반강자성형태가 안정된 상태임을 보여준다.

Mn 원자 사이의 교환상호작용의 크기를 조사하기 각 스핀 상태의 에너지를 다음과 같이 표시하였다.

$$E = \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

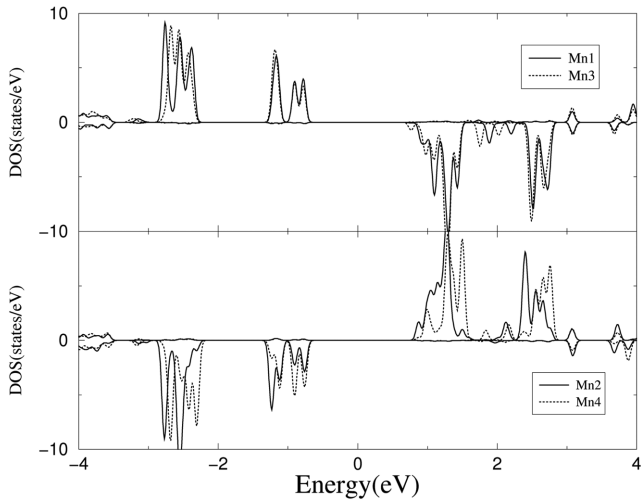
여기서  $J_{ij}$ 는  $Mn_i$ - $Mn_j$  사이의 교환상호작용 크기이며,  $S$ 는 스핀 크기( $\pm 5/2$ )이다.

각 스핀 상태에 따른 계산결과 위의 총에너지로부터  $J$  값을 계산하여 Table II에 표시하였다. 일반적으로 LSDA 계산결과로 얻은  $J$  값은 실험치보다 너무 큰 값을 보여준다. GGA 계산결과도 LSDA보다는 조금 작아졌지만 별로 다르지 않았다. LDA+U 계산결과는 SQUID magnetometer를 이용하여 얻은 온도에 따른 자기감수율 실험결과 및 외부자기장 변화에 의한 자화실험과 아주 잘 일치함을 보여주었다[2].

Cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터의 경우 Mn 원자는 +2가의 이

**Table II.** Calculated exchange interaction parameters (cm<sup>-1</sup>).

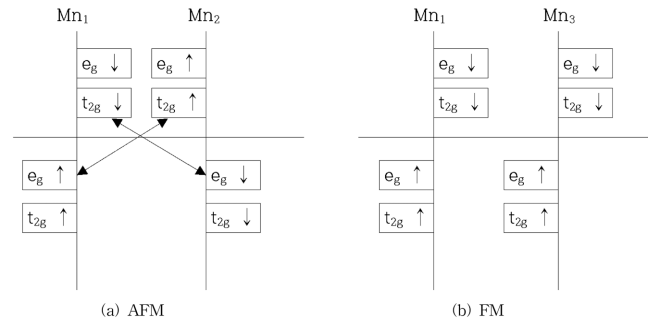
	LSDA	GGA	LDA+U
$J_{12}$	-14.0	-11.2	-2.5
$J_{13}$	-11.3	-9.0	-1.1
$J_{14}$	-13.0	-10.5	-2.3
$J_{23}$	-13.0	-10.3	-2.0
$J_{24}$	-11.3	-9.0	-1.1
$J_{34}$	-12.6	-10.3	-2.1
Average	-12.5	-10.1	-1.8



**Fig. 2.** The calculated projected density of states (PDOS) of Mn with LSDA method. Upper and low figures represent (Mn1,Mn3) PDOS and (Mn2,Mn4) PDOS, respectively.

온가를 가져 3d 에너지준위에 각각 5개의 전자가 차게 된다. 교환상호작용(exchange interaction)에 의해 up-spin 상태와 down-spin 상태로 나뉘어져, Hund 법칙에 의해 5개의 전자가 up-spin 상태를 모두 채우게 된다. 팔면체 산소원자의 결정장(Crystal field)에 의해 소위 말하는 e<sub>g</sub>, t<sub>2g</sub> 에너지 준위로 분리되며, t<sub>2g</sub>가 e<sub>g</sub>보다 낮게 있게 된다. HOMO-LUMO 사이의 에너지값은 LSDA 계산에서 약 1.6 eV, LDA+U 계산에서는 2.8 eV이다. Fig. 2에 AFM2 상태에서 LSDA로 계산한 Mn 원자의 Partial Density of States(PDOS)를 표시하였다. 여기에서 Mn2 < Mn1, Mn3 < Mn4 순서의 에너지 준위를 보이고 있다. 이러한 에너지 준위는 AFM2 상태가 다른 스핀 상태보다 가장 낮은 에너지를 가지게 하는 요인이 된다.

Mn의 초교환작용의 스핀 상호작용은 Fig. 3에 도식적으로 표시하였다. Mn 스핀 방향이 반대인 Fig. 3(a)의 경우 교환 상호작용이 비어있는 t<sub>2g</sub> 에너지 준위와 차 있는 e<sub>g</sub> 사이에 일어난다. 같은 스핀인 Fig. 3(b)의 경우 이러한 교환 상호작용은 일어나지 않는다. Table II에서 보면 반평행 상태의 J 값이 큰 것을 볼 수 있다( $J_{12}, J_{14}, J_{23}, J_{34} > J_{13}, J_{24}$ ). 따라서 정육면체의 cubane에서 하나의 스핀이 다른 FER 상태의 경



**Fig. 3.** Schematic pictures of magnetic coupling between Mn atoms.

우 같은 스핀의 FM 상태보다  $E(\text{FER})-E(\text{FM})=3J^2/S^2$ , AFM인 경우  $E(\text{AFM})-E(\text{FM})=4J^2/S^2$  만큼 낮은 에너지를 가지게 된다(J는 반평행과 평행 스핀 J의 차이이며 S는 스핀값). 그래서 AFM 상태가 가장 낮은 에너지를 가진다. Table I에서 총에너지 계산결과를 보면 이러한 성향을 잘 보여주고 있다. 그런데 팔면체가 정육면체에서 비틀어져 있고 주위의 배위자 원자에 의한 Mn의 에너지 준위는 차이를 보이게 된다. 이러한 차이는 AFM 상태 중에서도 AFM2 상태의 에너지가 가장 낮은 에너지를 가지게 된다.

#### IV. 결 론

Cubane-type Mn<sub>4</sub> 클러스터의 전자구조와 자기구조를 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 그 결과 총에너지 계산에서 LSDA, GGA, LDA+U 계산 모두 덩어리와 같은 반강자성(AFМ) 형태가 한 스핀이 반대인 FER 상태보다 낮은 에너지를 가지고 있었고, 같은 스핀 배열을 가지는 FM 상태가 가장 높은 에너지를 가지고 있었다. 스핀배열에 따른 총에너지 결과로부터 교환상호작용 J의 크기를 구하였다. 스핀이 반평행인 원자사이 경우 스핀이 평행인 원자사이 보다 큰 J값을 얻을 수 있었다. 이와 같은 이유는 초교환상호작용이 차있는 t<sub>2g</sub> 준위와 비어있는 e<sub>g</sub> 준위의 상호작용에 기인하였다. 또한 Mn 에너지 준위의 차이에 의해 AFM2 상태가 가장 안정됨을 볼 수 있었다. LDA+U 계산에서 얻은 J 값은 실험과 잘 일치 하였으나, LDA, GGA 계산에서 얻은 값은 실험과 큰 차이를 보여주었다.

계산된 전자구조는 팔면체 산소원자로 인해 벌크 MnO와 유사한 t<sub>2g</sub>, e<sub>g</sub> 에너지 준위로 분리되어 있었고, 에너지값은 차 있는 t<sub>2g</sub>와 비어있는 e<sub>g</sub> 사이에서 약 1.6 eV(LSDA), 2.8 eV(LDA+U)를 나타내었다.

#### 참고문헌

[1] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, and S.

- Iwata, *Science* **303**, 1831 (2004).
- [2] D. Sivanesan, K. Son, H. Lee, K. T. Park, Z. Jang, B. J. Suh, and S. Yoon, To be published in *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012).
- [3] T. A. Hudson, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray, and R. Robson, *Inorg. Chem.* **45**, 3549 (2006).
- [4] T. M. Wilson, *Int. J. Quantum Chem.* **III**, 757 (1970).
- [5] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [7] [www.openmx-square.org](http://www.openmx-square.org).
- [8] T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).  
T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
- [9] N. Troullier and L. J. Martine, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and Kübler, *Phys. Rev. B* **30**, 4734 (1984).
- [13] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **74**, 045110 (2006).
- [14] C. Cao, S. Hill, and H. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167206 (2008).
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

## Electronic and Magnetic Structure Calculations of Cubane-type Mn<sub>4</sub> Cluster

Key Taeck Park\*

*Department of Nanoelectrophysics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

(Received 10 July 2012, Received in final form 17 August 2012, Accepted 18 August 2012)

We have studied electronic and magnetic structure of cubane-type Mn<sub>4</sub> cluster using OpenMX method based on density functional method. The calculated density of states shows that the octahedron of O atoms split e<sub>g</sub> and t<sub>2g</sub> energy levels like bulk MnO with cubic structure. Total energy with antiferromagnetic spin configuration is lower than those of other spin configurations because of super exchange interaction. Calculated exchange interaction J between Mn atoms with anti-parallel spin is larger than between Mn atoms with parallel spin.

**Keywords :** density functional method, molecular magnet