

Electronic and Magnetic Structure Calculations of Diiron Enzymes

Key Taeck Park*

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

(Received 8 July 2015, Received in final form 29 July 2015, Accepted 30 July 2015)

We have studied electronic and magnetic structure of 2 kinds of diiron molecules using OpenMX method based on density functional method. The calculated density of states of diiron-2 is similar with that of diiron-4 because of equal number of 6 ligand atoms. The calculated total energy with antiferromagnetic spin configuration is lower than those of ferromagnetic configurations for both of them. The exchange interaction J of diiron-4 between Fe^{+3} atoms is one order larger than that of diiron-2, and the calculated J matches well with the experimental one. That comes from the short distance of Fe-O and the high O 2p energy levels. It derives a strong super exchange interaction. The angle of diiron-4 between Fe atoms is bigger than that of diiron-2. It also derives a strong super exchange interaction because of the σ -bond between Fe and O atoms.

Keywords : density functional method, molecular magnet, electronic structure calculation

이중 철 효소의 전자구조 및 자기구조 계산

박기택*

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

(2015년 7월 8일 받음, 2015년 7월 29일 최종수정본 받음, 2015년 7월 30일 게재확정)

Fe 원자 2개를 포함한 2종류의 이중 철 효소의 전자구조 및 자기적 성질을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 계산된 결과, 전자구조는 주위 6개의 배위 원자로 인해 비슷한 모습을 보이고 있었다. 총 에너지 계산에서는 두 종류 모두 반강자성적 상호작용이 낮은 에너지를 가지고 있었다. 계산된 Fe^{+3} 원자 사이의 교환상호작용 크기는 diiron-4가 diiron-2보다 한 단위 큰 값을 얻었고, 실험과 잘 일치하였다. 이 원인은 diiron-4가 더 가까운 Fe-O 원자거리를 가지고 있었고, Fe 사이 산소 매개 원자의 2p 준위가 높아 강한 초교환상호작용을 일으켰다. 또한, 직각에 가까운 diiron-2 Fe-O-Fe 각도보다 커서 Fe-O의 강한 σ 결합으로 인한 초교환상호작용의 결과이다.

주제어 : 범밀도함수법, 분자자성체, 전자구조계산

I. 서 론

두 Fe 원자로 이루어진 분자 복합체와 이와 연관된 단백질분자는 다양한 생리학적 현상으로 많은 연구가 되고 있다 [1]. 2004년 Yoon과 Lippard는 새로운 Fe 원자로 이루어진 효소들을 합성하여 발표하였다[2]. 그러나 Fe 원자 분자복합체의 자기적 상태와 전자구조는 잘 알려져 있지 않은 상태이며, Fe 원자를 연결하는 배위원자에 따른 자기적 상호작용은 이해되지 않고 있다. 또한 물리화학적으로 전이금속산화물에서 산소를 매개로 한 전이금속 사이의 기본적인 자기 상호작용

에 대한 이해를 하기 위해 이런 분자자성체의 연구는 중요하다고 생각한다. 이전 발표한 두 Mn 원자로 이루어진 분자자성체[3]의 자기적 특성과 전자구조를 비교하여 이에 따른 특성을 밝히려 한다.

전이금속산화물 결정(FeO , Fe_2O_3 등)의 경우 예전부터 많은 연구가 이루어져 왔다[4-7]. 그러나 실험의 경우 불순물, 산소결함 등에 의한 시료의 자기적, 광학적 실험의 어려움이 있었고, 다양한 구조 및 원자 치환에 제한이 많이 있었다. 분자자성체의 경우 순수한 1차원, 2차원구조의 시료제작, 배위 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

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

*Corresponding author: Tel: +82-2-910-4755,

Fax: +82-2-910-4728, e-mail: key@kookmin.ac.kr

많은 연구가 기대되는 분야이다. 이러한 연구가 전이금속 사이의 배위원자를 매개로 한 기본적 초교환상호작용(super-exchange interaction), 이중교환상호작용(double-exchange interaction) 및 원거리의 자성원자 간의 자기상호작용을 이해하는데 기초가 되리라 생각한다.

두 Fe 원자를 포함하고 있는 diiron 효소는 Fe +3가를 가지고 있고, 주위의 산소원자가 8면체를 이루고 있어 Fe₂O₃ 결정과 유사한 전자구조 및 자기구조를 가지리라 예상된다. 그러나 결정과는 달리 소수의 배위자 원자에 둘러싸여 있어 전자구조와 자기적 성질에서의 차이를 볼 수 있을 것이다.

이러한 기본적 물리적 성질의 차이를 이해하기 위해 합성된 2종류의 diiron[2]의 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 이에 대한 Fe 원자의 전자구조를 구하였고, 전자구조의 특성을 Mn²⁺ 분자자성체와 비교하였다. 자기특성을 알기 위해 Fe 스핀배열에 따른 총 에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 교환상호작용의 크기를 연구하였다.

II. Diiron 구조와 계산방법

Fig. 1(a)와 (b)에 분자구조를 간략히 각각 표시하였다. 최종 합성된 diiron은 2종류이며 원 논문[2]에서 2, 4로 분류하였다. Fig. 1(a)는 diiron-2이며 Fig. 1(b)는 diiron-4의 분자구조이다.

Diiron-2는 2개의 Fe 원자를 중심으로 182개의 O, N, C, H, F 원자로 구성되어 있다. Fe1 원자 주위에는 4개의 O 원자와 2개의 N 원자가 팔면체를 이루고 있으며, Fe2 원자에는 6개의 O 원자가 팔면체를 이루고 있다. Fe1-O(N) 사이의 평균거리는 2.033 Å Fe2-O 사이 거리는 2.007 Å이다. 두 Fe 원자는 2개의 O 원자를 매개로 하여 연결되어 있는데, 사잇각은 100°(Fe1-O2-Fe2)와 98°(Fe1-O4-Fe2)로 사각형을 이루고 있다. 그리고 산소와 탄소 원자가 고리 모양으로 잡아주고 있다(Fe1-O-C-O-Fe2). Fe1-Fe2 사이의 거리는 2.996 Å로 꽤 가깝게 위치하고 있다.

Diiron-4는 2개의 Fe 원자를 중심으로 197개의 O, N, C, H, F 원자로 구성되어 있다. Fe1 원자 주위에는 5개의 O 원자와 1개의 N 원자가 팔면체를 이루고 있으며, Fe2 원자에는 4개의 O 원자와 2개의 N 원자가 팔면체를 이루고 있다. Fe1-O(N) 사이의 평균거리는 2.062 Å Fe2-O 사이 거리는 2.097 Å이다. 2개의 산소 원자로 연결된 Diiron-2와 달리 두 Fe 원자는 1개의 O 원자를 매개로 하여 연결되어 있으며, 사잇각은 140°(Fe1-O1-Fe2)로 체인 형태를 이루고 있다. 그리고 산소와 탄소 원자가 고리 모양으로 잡아주고 있다(Fe1-O-C-O-Fe2). Fe1-Fe2 사이의 직접거리는 3.343 Å로 diiron-2보다 멀리 위치하고 있다. 그러나 산소를 매개로 한 Fe1-O1-

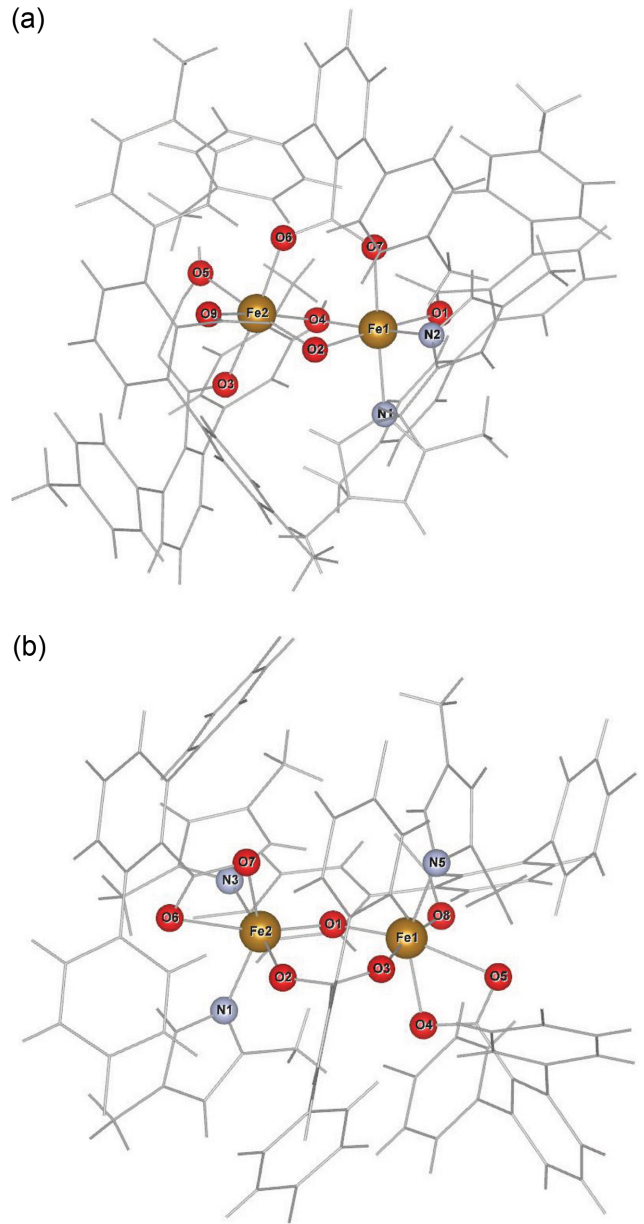


Fig. 1. (Color online) (a) The molecular structure of diiron-2. (b) The molecular structure of diiron-4.

Fe2 거리는 3.557 Å로 diiron-2보다 가깝게 위치하고 있다 (3.903, 3.966 Å).

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[8]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation)하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudoatomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[9]를 이용하였다. Fe의 pseudopotential의 차단(cut-off) 반경은 8.0 a.u., O, C, F, H는 5.0 a.u.하였으며 수치적분에 에너지 차단은 150 Ry로 하였다. 차단 에너지를 250 Ry까지 올려 에너지 차이를 계산하였으나 150 Ry로 계산한 값과 동일하였다.

기저함수는 Fe의 경우 s는 3개, p, d는 2개, f는 1개로 하였으며, O, C, H, F 원자는 s, p 2개 d 1개로 계산하였다. pseudo-atomic localized basis 함수[10,11]와 norm-conserving pseudopotential 법[13]을 이용하였다. 이 방법은 나노튜브 및 클러스터 계산에 많이 이용되고 있고, 정확한 결과를 보여주었다. exchange-correlation energy는 generalized gradient approximation(GGA) 방법[12]으로 계산하였다.

전이금속산화물의 경우 강상관관계물질(strongly correlated material)로 분류되어 결정의 경우 국소밀도근사에서는 에너지간격 등이 제대로 표시되지 않는 문제점이 있었다[14]. 이러한 문제를 해결하기 위해 LDA+U 방법[15]을 이용하여 이러한 문제점을 보완하였다. Fe 3d의 U 값은 결정의 경우 4-6 eV[6, 7]로 알려져 있으나, 이 분자의 경우 정확히 알 수 없어 4, 6, 8 eV로 각각 계산하였고, 산소와 질소 원자의 2p 궤도에도 같은 U 값을 사용하였다[16].

III. 결과 및 논의

스핀배열의 안정성을 보기 위해, 모든 원자가 같은 같은 스핀방향을 가지는 강자성(FM), 한 전이금속 스핀은 up 다른 전이금속 스핀은 down 상태인 반강자성(AFM) 형태의 총 에너지를 계산하였다.

Diiron-2 계산결과, GGA 계산에서 반강자성 상태가 136 meV, LDA+U 계산 결과 40~14 meV 안정됨을 보였으며, 이것은 Table I(a)에 FM 상태 에너지를 기준으로 나타내었다. Diiron-4의 경우에도 반강자성 상태가 안정되며 diiron-2에 비해 한 차수 더 큰 에너지 차를 보인다. GGA에서 786 meV, LDA+U에서 233~438 meV 계산되었다. Table I(b)에 총 에너지를 표시하였다. 결정 Fe₂O₃는 여러 결정구조를 가지고 있으며, 이에 따른 다양한 자기구조 현상을 보인다. 저온에서는 반강자성 자기구조를 가진다고 알려져 있는데, diiron-2, 4 또한 실험에서 반강자성 구조를 보이고 있으며, 계산된 결과도 반강자성 임을 보여주고 있다.

Table I. The calculated total energies (meV) and exchange parameters (cm⁻¹) for diiron 2(a) and 4(b). We set the FM energy to zero.

(a)	GGA	U = 4 eV	U = 6 eV	U = 8 eV	Exp
FM	0	0	0	0	
AFM	-136	-40	-24	-14	
J	-88	-26	-15	-9	-14
(b)	GGA	U = 4 eV	U = 6 eV	U = 8 eV	Exp
FM	0	0	0	0	
AFM	-786	-438	-315	-233	
J	-507	-283	-203	-150	-234

Diiron-2와 4의 자기배열에 따른 총 에너지 차이는 결정구조에 기인 함을 보여준다. Diiron-2는 Fe 원자가 산소 원자를 통한 2개의 연결고리(Fe1-O2-Fe2, Fe1-O4-Fe2)를 가지고 상호작용을 하고 있다. 사잇각은 직각에 가까운 평면을 유지하고 있다. 반면에 diiron-4는 1개의 산소원자를 연결고리로 하여 체인 형태를 유지하고 있어 자기상호작용에서 차이가 나고 있다.

자기적 상호작용을 조사하기 위해 Fe 원자 사이의 교환상호작용의 크기를 각 스핀상태의 에너지를 다음과 같이 표시하였다.

$$E = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

여기서 J 는 Fe1-Fe2 사이의 교환상호작용 크기이며, S 는 스핀 크기($\pm 5/2$)이다. 각 스핀 상태에 따른 계산결과 위의 총 에너지로부터 J 값을 계산하여 Table I에 표시하였다. 일반적으로 GGA 계산결과로 얻은 J 값은 실험치보다 큰 값을 보여준다. LDA+U 계산결과는 GGA 결과의 1/2~1/10 정도의 값을 보여주었다.

Diiron-2의 4.2 K 피스바우어 분광학실험[2]에서 Fe는 isomer shift $\delta = 0.45$ mm/s로 +3 이온가를 보여주고, 온도변화에 따른 자기감수율(magnetic susceptibility)실험으로 얻은 J 의 값은 -14 cm⁻¹이다. Table I에서 U=4~6 eV 사이 J 값이 실험치와 잘 맞는 것을 보여주고 있다. FeO와 Fe₂O₃ 결정에서 계산된 U는 약 4 eV 정도이다[6, 7]. 일반적으로 분자의 경우 보다 큰 U 값을 가지고 있어, 이와 같은 계산된 결과는 실험과 일치하는 결과를 보인다. Diiron-4의 경우도 실험결과 J 는 -234 cm⁻¹로 U=4~6 eV 계산결과와 일치 함을 보여준다.

Diiron 경우 Fe 원자는 +3가의 이온가를 가져 3d 에너지 준위에 5개의 전자가 차게 된다. 원자 내에서 교환상호작용(exchange interaction)에 의해 up-spin 상태와 down-spin 상태로 나뉘어져, Hund 법칙에 의해 5개의 전자가 up-spin 상태를 모두 채우게 된다. 일반적으로 결정에서는 주위 산소원자의 결정장(Crystal field)에 의해 소위 말하는 e_g, t_{2g} 에너지 준위로 분리되며, t_{2g}가 e_g보다 낮게 있게 된다.

Fig. 2에 AFM상태에서 LDA+U(U=4 eV)로 계산한 diiron-2의 Fe와 Fe사이 O원자의 Partial Density of States(PDOS)를 표시하였다. 전자로 채워진 준위는 Fe와 O 원자가 강하게 결합된 에너지 준위를 나타내고 있다. 채워지지 않은 Fe 준위는 e_g 준위(x²-y², 3z²-r²)가 t_{2g} 준위(xy, xz, yz) 보다 높은 에너지를 나타내고 있다. HOMO-LUMO 에너지갭은 0.75 eV이다.

Fig. 3에는 diiron-4의 계산한 PDOS를 표시하였다. diiron-2와 비슷한 모양을 보여주고 있으나, Fe 사이의 산소원자 에

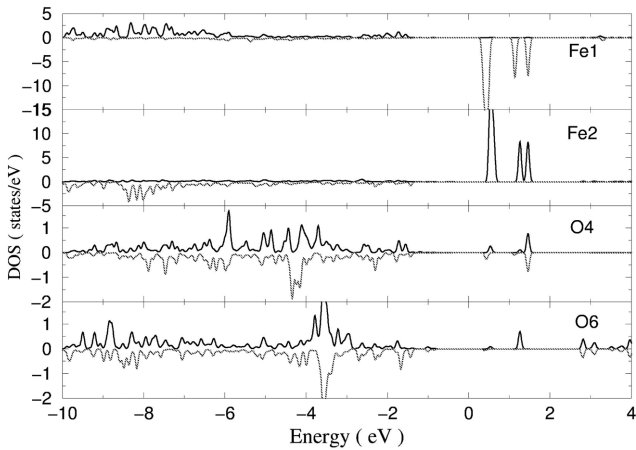


Fig. 2. The calculated partial density of states of diiron-2 with LDA+U method. The solid and dotted line represents up and down spin state, respectively.

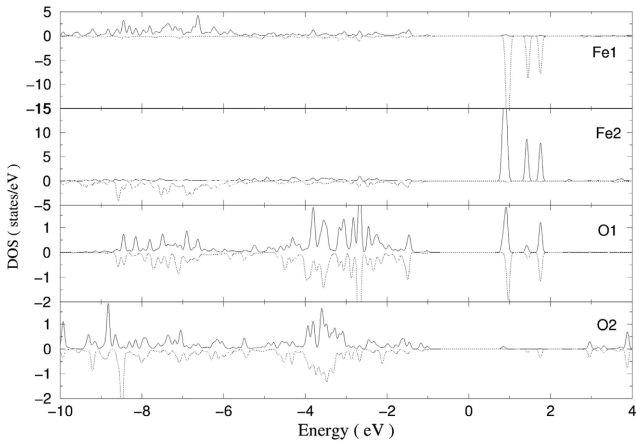


Fig. 3. The calculated partial density of states of diiron-4 with LDA+U method.

너지 준위가 더 높은 상태를 보여준다. 특히 연결된 고리 사이의 O1 원자는 Fe 원자와 강하게 결합된 DOS를 보여준다. HOMO-LUMO 에너지갭은 1.67 eV로 훨씬 크다. PDOS를 보면 diiron-4가 내부 교환상호작용이 큰 것을 보여준다. 이것은 짧은 Fe-O 거리로 인하여 전하의 수축으로 인한 내부 교환에너지의 증가로 더 큰 HOMO-LUMO갭을 보여준다.

위의 총 에너지 계산으로 구한 Fe 원자 사이의 교환상호작용 J 의 크기는 diiron-4가 diiron-2보다 한 단위 더 큰 교환상호작용을 보여준다. 교환 상호작용의 크기는 공유결합의 크기(t_{pd})의 제곱에 비례하고 전이금속 3d와 산소 원자 2p의 에너지차(ΔE)의 제곱에 반비례 한다.

$$J \sim \frac{t_{pd}^2}{(\Delta E)^2}$$

Diiron-4가 훨씬 큰 교환상호작용을 가지는 이유는 세 가지로 생각할 수 있다. 첫째 Fe 원자 사이를 매개하는 산소원자의 거리가 가까워서 강한 공유결합(t_{pd})이 일어남을 보여주고 있다(diiron-2 평균거리 3.557 Å, diiron-4 평균거리 3.935 Å). 이것은 Fig. 3에서 O1 PDOS에서 잘 보여준다. 두 번째 Fe 3d와 산소 2p 에너지 차(ΔE)가 diiron-4가 작음을 보여준다. Fig. 2, 3에서 diiron-4의 O의 2p 준위가 훨씬 위에 있음을 보여준다. 세 번째는 Fe-O-Fe를 연결하는 사잇각이 100°를 이루고 있는 diiron-2보다 diiron-4는 140°를 이루고 있어 강한 σ 결합을 통한 반강자성 상호작용이 큰 것을 보여준다.

IV. 결 론

Diiron의 전자구조와 자기구조를 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 그 결과 총에너지 계산에서 GGA, LDA+U 계산 모두 결정상태와 같은 반강자성(AFM) 상태가 같은 스핀 배열을 가지는 강자성(FM) 상태보다 낮은 에너지를 가지고 있었다. 스핀배열에 따른 총에너지 결과로부터 Fe 원자 사이의 교환상호작용 J 의 크기를 구하였다. 구한 J 값은 diiron-4가 diiron-2보다 한 단위 큰 값을 보여주었고, 실험과 잘 일치하였다. 이러한 이유는 짧은 Fe-O 거리로 인한 강한 공유결합과 매개하는 산소원자의 2p 에너지가 Fe 3d 준위와 가까워서 강한 초교환상호작용을 일으킨다, 또한, Fe-O-Fe 사잇각이 커서 강한 σ 결합에 의한 반강자성 상호작용이 초교환상호작용에 기인 하였다.

References

- [1] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, and S. Iwata, Science **303**, 1831 (2004).
- [2] S. Yoon and S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. **126**, 2666 (2004).
- [3] K. Park, J. Korean Magn. Soc. **24**, 97 (2014).
- [4] T. M. Wilson, Int. J. Quantum Chem. **11S**, 757 (1970).
- [5] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984).
- [6] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, Phys. Rev. **B69**, 165107 (2004).
- [7] N. J. Mosey, P. Liao and E. A. Carter, J. Chem. Phys. **129**, 14103 (2008).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [9] www.openmx-square.org.
- [10] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
- [11] T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B **69**, 195113 (2004).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

- [13] N. Troullier and L. J. Martine, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [14] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [15] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, Phys. Rev. B **74**, 045110 (2006).
- [16] C. Cao, S. Hill, and H. Cheng, Phys. Rev. Lett. **100**, 167206 (2008).