

Electronic Structure Calculations of Cubane-type Cu_4 Magnetic Molecule

Key Taeck Park*

Department of Nanoelectrophysics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received 7 July 2016, Received in final form 3 August 2016, Accepted 8 August 2016)

We have studied electronic and magnetic structure of cubane-type Cu magnetic molecule using density functional method. The calculated density of states show that Cu has 3d x^2-y^2 hole orbital because of short distances between Cu atom and in-plane 4 ligand atoms. The calculated total energy with in-plane antiferromagnetic spin configuration is lower than those of ferromagnetic configurations. The calculated exchange interaction J between in-plane Cu atoms is much larger than those between out-plane Cu atoms, since the x^2-y^2 hole orbital ordering of Cu 3d orbitals induces strong super-exchange interaction between in-plane Cu atoms.

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

Cubane 구조를 가진 Cu_4 분자자성체의 전자구조 계산

박기택*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 02707

(2016년 7월 7일 받음, 2016년 8월 3일 최종수정본 받음, 2016년 8월 8일 게재확정)

Cu 원자 4개를 포함한 cubane 구조의 분자자성체의 전기구조 및 자기적 성질을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 계산된 결과, Cu 원자는 +2가를 가지며, 팔면체 배위자중 면내 짧은 4개의 배위산소원자로 인해 3d x^2-y^2 hole 궤도를 가지고 있었다. 스핀배열에 따른 총 에너지 계산에서 면내는 반강자성, 면간은 강자성 자기구조가 가장 안정되었다. 교환상호작용 J 의 크기는 면내의 J 가 훨씬 크고 반강자성 성질을 나타내었으며, 나머지 면간의 J 값은 아주 작았다. 이러한 원인은 Cu x^2-y^2 hole 궤도정렬로 인하여 면내 강한 초교환상호작용의 결과이다.

주제어 : 범밀도함수법, 분자자성체, 전자구조계산

I. 서 론

Cubane 구조를 가진 전이금속 분자복합체는 최근 관심을 끌고 있다. 이러한 복합체는 단분자 자성체를 이루며 생물학적 관련성으로 많은 흥미를 끌고 있다[1]. D. Sivanesan 등은 cubane-type Mn_4 분자자성체를 합성하였으며[2], 또한 Cu를 중심으로 하는 cubane 구조의 분자자성체를 합성하였다[3]. 이 분자자성체는 전이금속과 산소원자가 이루는 육면체를 기본으로 하고 있으며, 이 육면체가 단 분자자성체의 모든 기본 자기적 성질을 보이고 있다. 물리학적으로 전이금속 산화물에서 산소를 매개로 한 전이금속 사이의 기본적인 자기 상호작용에 대한 이해를 하기 위해 이런 분자자성체의 연

구는 중요하다고 생각한다. 벌크 전이금속산화물(MnO , FeO , CoO 등) 경우 예전부터 많은 연구가 이루어져 왔다[4, 5]. 그러나 분자자성체는 단분자구조로 이러한 벌크와는 다른 자기적 성질을 보이며, 물리적으로 자기적 상호작용을 이해하는데 간단명료하다.

이전에 발표한 cubane 구조의 4개의 Mn 원자로 이루어진 분자자성체[6]와 자기적 특성과 전자구조를 비교하여 이에 따른 특성을 밝히려 한다. 3d 전이금속(Mn, Fe, Co, Cu) 등은 3d 전자의 개수에 따라 각각의 다른 자기적 특성을 보여왔다. Mn에 비해 많은 3d 전자수로 인한 자기적 성질의 차이점을 연구하고, cubane 구조의 전이금속 배열에 따른 자기구조를 연구하였다. 이러한 연구가 전이금속 사이의 배위원자를 매개로 한 기본적 초교환상호작용(super-exchange interaction), 이중교환상호작용(double-exchange interaction) 및 원거리의 자성원자 간의 자기상호작용을 이해하는데 기초가 되리라 생각

한다.

4개의 Cu와 O 코어원자를 포함하고 있는 cubane 구조 분자자성체의 Cu는 +2가를 가지고 있고 주위의 산소와 질소원자가 8면체를 이루고 있어 perovskite K₂CuF₄ 또는 고온초전도체 기본물질인 La₂CuO₄ 결정과 유사한 전자구조 및 자기구조를 가지리라 예상된다. 그러나 결정과는 달리 소수의 배위 원자에 둘러싸여 있어 전자구조와 자기적 성질에서의 차이를 볼 수 있을 것이다.

이러한 기본적인 물리적 성질의 차이를 이해하기 위해 합성된 Cu-cubane[3]의 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 이에 대한 Cu 원자의 전자구조를 구하였고, 전자구조의 특성을 Mn²⁺ 분자자성체와 비교하였다. 자기특성을 알기 위해 Cu 스핀배열에 따른 총 에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 교환상호작용의 크기를 연구하였다.

II. Cu Cubane 구조와 계산방법

Fig. 1(a)와 (b)에 분자구조를 간략히 각각 표시하였다. 최종 합성된 Cu-cubane은 4개의 Cu와 O 원자가 육면체 코어를 이루고 있다. Fig. 1(a)는 188개의 전체 분자구조이며, Fig. 1(b)는 기본코어 원자만을 확대하여 표시하였다.

Cu-cubane은 4개의 Cu 원자를 중심으로 184개의 O, N, C, H, F, S 원자로 구성되어 있다. Cu 원자 주위에는 5개의 O 원자와 1개의 N 원자가 팔면체를 이루고 있다. xy 면내의 4개의 O(N)의 거리는 짧고, 2개의 O 원자는 멀리 떨어져 있다. 면내의 Cu-O(N) 사이의 평균거리는 1.972 Å, 두 꼭지점 산소원자 사이 거리의 평균거리는 2.37, 2.82 Å이다. 두 Cu 원자는 2개의 O 원자를 매개로 하여 연결되어 있는데, (Cu1-O-Cu2)과 (Cu3-O-Cu4) 사잇각은 직각에 가깝거나 조금 작고(87~90°), 나머지 Cu 원자들은 97~100°를 이루고 있다. Fig. 1(b)를 보면 cubane이 Cu1-Cu3과 Cu2-Cu4는 가깝고, Cu2-Cu3과 Cu1-Cu4는 떨어져 있는 직육면체 구조를 보인다.

이 계산은 범밀도함수법(density functional method)[7]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation)하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudoatomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[8]를 이용하였다. Cu의 pseudopotential의 차단(cut-off) 반경은 7.0 a.u., O, C, F, H, S는 5.0 a.u.하였으며 수치적분에 에너지 차단은 150 Ry로 하였다. 차단 에너지를 200 Ry까지 올려 에너지 차이를 계산하였으나 150 Ry로 계산한 값과 동일하였다. 기저함수는 Cu의 경우 s는 3개, p, d는 2개, f는 1개로 하였으며, O, C, H, F, S 원자는 s, p 2개 d 1개로 계산하였다. Pseudo-atomic localized basis 함수[9, 10]와 norm-conserving pseudopotential 법[11]을 이용하였다. 이 방법은

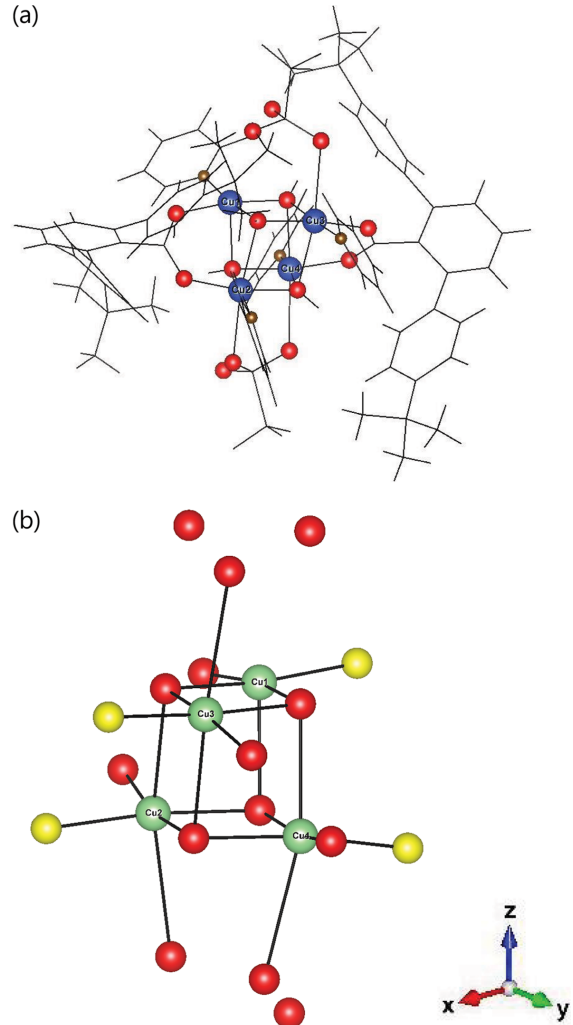


Fig. 1. (Color online) (a) The molecular structure of Cu cubane. (b) The molecular structure of Cu-O(N).

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[13]. 이러한 문제를 해결하기 위해 LDA+U 방법[14]을 이용하여 이러한 문제점을 보완하였다. Cu 3d의 U 값은 결정의 경우 4~8 eV로 알려져 있으나, 이 분자의 경우 정확히 알 수 없어 4, 8 eV로 각각 계산하였고, 산소와 질소 원자의 2p 궤도에도 같은 U 값을 사용하였다[15].

III. 결과 및 논의

스핀배열의 안정성을 보기 위해, 모든 원자가 같은 같은 스

Table I. The calculated total energies (meV) for Cu-cubane with different spin structure. We set the FM energy to zero.

| | FM | AFM1 | AFM2 | AFM3 | FER1 | FER2 | FER3 | FER4 |
|----------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| GGA | 0 | -214 | 4 | -222 | -103 | -117 | -103 | -116 |
| U (4 eV) | 0 | -94 | -6 | -99 | -44 | -57 | -44 | -56 |
| U (8 eV) | 0 | -22 | -3 | -24 | -9 | -16 | -9 | -15 |

핀방향을 가지는 강자성(FM), 두 전이금속 스핀은 up 다른 두 전이금속 스핀은 down 상태인 반강자성(AFMI~3), 한 전이금속의 스핀만 down 나머지 세 전이금속은 up 스핀형태(FER1~4)의 총 에너지를 계산하였다. Cu 스핀을 도식적으로 표시하면 FM = [↑↑↑↑], AFM1 = [↑↑↓↓], AFM2 = [↑↓↑↓], AFM3 = [↑↓↓↑], FER1 = [↓↑↑↑], FER2 = [↑↓↑↑], FER3 = [↑↑↓↓], FER4 = [↑↑↑↓] 스핀 배열을 나타낸다.

모든 계산결과, 반강자성 상태(AFMI)가 가장 안정됨을 보였으며, 스핀1개가 다른 FER 상태, 모든 스핀이 같은 FM 상태 순이다. 반강자성 상태 중 제일 낮은 에너지는 AFM3 상태이며 FM 스핀상태 에너지보다 GGA 계산에서 222 meV, LDA+U 계산에서는 U=4 eV 일 때 99 meV, U=8 eV 일 때 24 meV 낮은 에너지를 보여주었다. 면내부가 반강자성인 AFMI과는 차이가 적은 반면에 면내부가 강자성인 AFM2와는 많은 에너지 차이를 보여주었다. 이것은 Table I에 FM 상태 에너지를 기준으로 나타내었다. 일반적으로 벌크 전이금속 산화물(MnO, FeO, NiO, CuO 등)은 반강자성 형태를 띠고 있는데[13] 단일 클러스터인 경우도 반강자성형태가 안정된 상태임을 보여준다.

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

$$E = \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

여기서 J_{ij} 는 Cu_i-Cu_j 사이의 교환상호작용 크기이며, \mathbf{S} 는 스핀벡터($\pm 1/2$)이다. 각 스핀 상태에 따른 계산결과 위의 총 에너지로부터 J 값을 계산하여 Table II에 표시하였다. 일반적으로 GGA 계산결과로 얻은 J 값은 실험치보다 큰 값을 보여준다. LDA+U(U=4 eV) 계산결과는 GGA 결과의 1/2~1/3 정도의 값을 보여주었다.

Cubane 구조의 경우 Cu 원자는 +2가의 이온가를 가져 3d 에너지준위에 9개의 전자가 차게 되어 한 개의 hole을 생성

Table II. The calculated exchange parameter J (cm⁻¹).

| | J_{12} | J_{13} | J_{14} | J_{23} | J_{24} | J_{34} |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| GGA | -12 | -425 | 7 | 4 | -478 | -10 |
| U (4 eV) | -14 | -164 | -1 | -2 | -215 | -12 |
| U (8 eV) | -7 | -30 | -1 | -1 | -55 | -5 |

한다. 원자 내에서 교환상호작용(exchange interaction)에 의해 up-spin 상태와 down-spin 상태로 나뉘어져, Hund 법칙에 의해 5개의 전자가 up-spin 상태를 모두 채우게 되고 down-spin 상태는 4개의 전자가 차게 된다. 팔면체 주위 산소원자의 결정장(Crystal field)에 의해 소위 말하는 e_g, t_{2g} 에너지 준위로 분리되며, t_{2g} 가 e_g 보다 낮게 있게 된다. Cu 원자 주위의 xy면 내의 4개의 산소원자들은 가까이 있고 z축 꼭지점에 있는 두 개의 산소원자는 멀리 떨어져 있어 e_g 궤도는 $x^2-y^2, 3z^2-r^2$ 궤도로 분리 되고, xy면내의 가까운 산소원자의 antibonding x^2-y^2 궤도가 위에 존재하여 hole 궤도를 이룬다.

Fig. 2에 AFM3 상태에서 GGA로 계산한 Cu의 Partial Density of States(PDOS)를 표시하였다. 전자로 채워진 준위는 Cu와 O 원자가 강하게 결합된 에너지 준위를 나타내고 있다. 채워지지 않은 Cu 준위는 x^2-y^2 과 O의 antibonding 궤도이다. 따라서 4개의 Cu hole 궤도는 x^2-y^2 궤도정렬(orbital ordering)을 이루고 있다. Fig. 3에 채워지지 않은 LUMO spin-up 상태 밀도를 표시하였다. Cu2와 Cu3의 x^2-

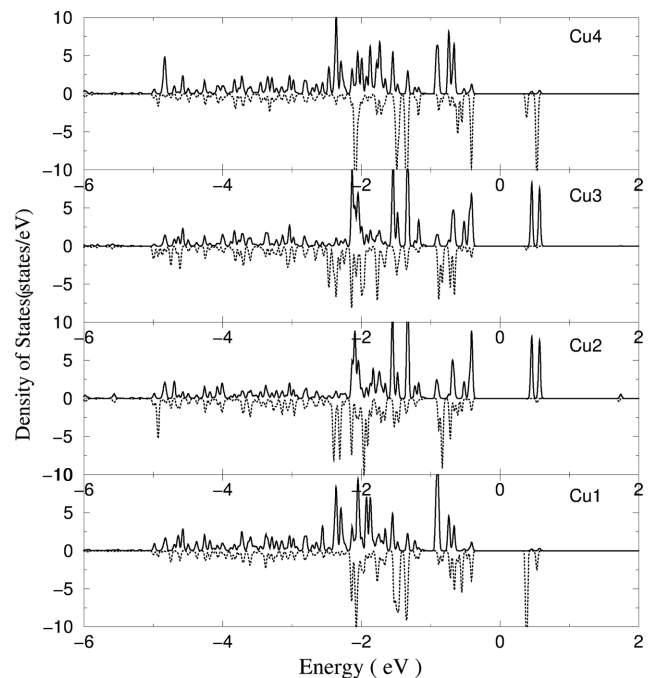


Fig. 2. The calculated partial density of states of Cu cubane with GGA method. The solid and dotted line represents up and down spin state, respectively.

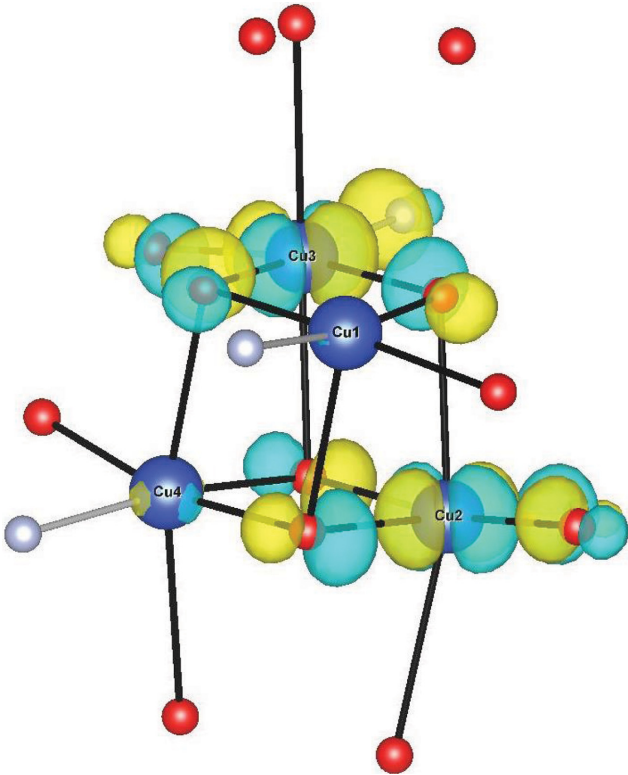


Fig. 3. (Color online) The electron density of LUMO.

y^2 궤도가 면내의 O 원자의 Ps 궤도와 결합을 이루고 있으며, HOMO 궤도는 $3z^2-r^2$ 궤도로 구성되어 있다. HOMO-LUMO 에너지값은 GGA 계산에서 0.79 eV, LDA+U(U = 4 eV)에서 1.32 eV이다.

위의 총 에너지 계산으로 구한 Cu 원자 사이의 교환상호작용 J 의 크기는 xy면 내의 J_{13} , J_{24} 가 훨씬 더 큰 교환상호작용을 보여주고, 면사이의 다른 교환상호작용은 아주 작은 것을 Table II에서 보여준다. 면내의 훨씬 큰 교환상호작용을 가지는 이유는 x^2-y^2 궤도정렬에 기인한다. 면내의 Cu1과

Cu3(또는 Cu2와 Cu4)가 반강자성상태 일 때는 초교환상호작용이 HOMO x^2-y^2 궤도와 LUMO x^2-y^2 궤도 사이 일어날 수 있으나, 강자성상태에서는 이런 교환작용이 일어나지 않음을 보여준다. 이러한 상호작용을 Fig. 4에 도식적으로 표시하였다. 면간(Cu1과 Cu2, Cu2와 Cu3 등)에서는 Cu1의 x^2-y^2 궤도와 Cu2의 x^2-y^2 궤도가 서로 상호작용을 하지 않음으로 교환상호작용이 아주 작음을 보여준다. 그리고 면간의 Cu-O 거리(2.37 Å)가 면내의 Cu-O(1.97 Å) 보다 커서 상호작용이 더 작아지는 모습을 보인다.

위의 이러한 상호작용은 면내가 반강자성인 AFM3가 가장 안정됨을 보여준다. 고온초전도 기본물질인 La₂CuO₄는 이와 비슷한 x^2-y^2 궤도정렬로 반강자성 물질이나[16], K₂CuF₄는 Jahn-Teller 변이로 인한 x^2-z^2 , y^2-z^2 궤도정렬로 강자성성질을 보여준다[17]. 다른 cubane 구조의 Cu 분자자성체[18]는 주위의 산소분자 배열과 Cu-O-Cu 각도에 따라 여러 종류의 자기적 성질을 보여준다. 이러한 자기적 성질은 주위 배위자 원자 배열에 따라 궤도정렬이 달라짐에 따라 크게 영향을 받을 것이라 예측된다.

IV. 결 론

Cubane 구조의 Cu 분자자성체의 전자구조와 자기구조를 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. Cu의 전자구조는 +2가를 가지고 있었고, 짧은 면내의 Cu-O 거리와 면 꼭지점 산소로 인하여 3d x^2-y^2 hole 궤도정렬을 가지고 있었다.

스핀배열에 따른 총에너지 계산에서 GGA, LDA+U 계산 모두 면내는 반강자성, 면간은 강자성인 AFM3 상태가 가장 낮은 에너지를 가지고 있었다. 총에너지 결과로부터 Cu 원자 사이의 교환상호작용 J 의 크기를 구하였다. 구한 면내의 Cu1-Cu3(Cu2-Cu4) J 값은 다른 면간(Cu1-Cu2 등)의 J 값 보다

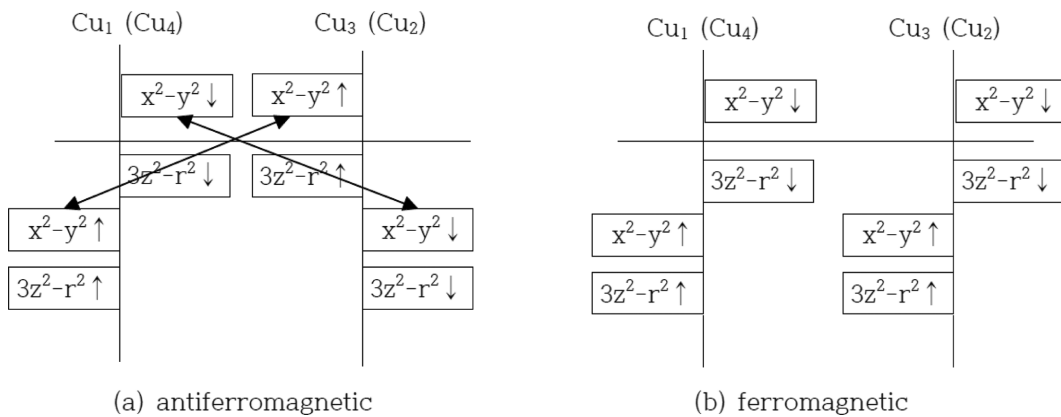


Fig. 4. Schematic picture of magnetic coupling between Cu atoms.

훨씬 큰 값을 가지고 있었다. 이러한 원인은 Cu 3d x^2-y^2 의 hole 궤도정렬로 인하여 면내에서 강한 초교환상호작용이 일어나 반강자성이 안정되었고, 면간에서는 일어나지 않아 강자성상태를 보여준다.

이러한 배위원자에 따른 궤도정렬에 따라 자기적특성을 보여줌에 따라, 여러 분자자성체의 배위자 구성에 따라 자기구조를 예측하고 설계할 수 있을 것이라 기대된다.

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] To be published *Polyhedron*.
- [4] T. M. Wilson, *Int. J. Quantum Chem.* **IIIS**, 757 (1970).
- [5] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- [6] K. Park, *J. Korean Magn. Soc.* **22**, 121 (2012).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [8] www.openmx-square.org.
- [9] T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).
- [10] T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
- [11] N. Troullier and L. J. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [13] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and Kübler, *Phys. Rev. B* **30**, 4734 (1984).
- [14] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **74**, 045110 (2006).
- [15] C. Cao, S. Hill, and H. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167206 (2008).
- [16] S. M. Hayden, G. Aeppli, R. Osborn, A. D. Taylor, T. G. Perring, S. W. Cheong, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3622 (1991).
- [17] S. Feldkemper, W. Weber, J. Schulenburg, and J. Richter, *Phys. Rev. B* **52**, 313 (1995).
- [18] N. Marino, D. Armentano, T. F. Mastropietro, M. Julve, G. D. Munno, and J. M. Martinez-Lillo, *Inorg. Chem.* **52**, 11934 (2013).