

## Electronic and Magnetic Structure Calculations of Cubane-type Co<sub>4</sub> Magnetic Molecule

Key Taeck Park\*

Department of Nanoelectronics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received 21 July 2017, Received in final form 11 August 2017, Accepted 14 August 2017)

We have studied electronic and magnetic structure of cubane-type Co magnetic molecule using density functional method. The calculated density of states show Co<sup>+2</sup> ionic state and high-spin state because of large exchange interaction between inside Co 3d electrons. The exchange interaction  $J$  between Co atoms depends Co-O-Co angle. The calculated  $J$  is ferromagnetic with right angles. On the other hand  $J$  is antiferromagnetic with large angles since super-exchange interactions between Co<sup>+2</sup> atoms. It induces that Co cubane has a antiferromagnetic spin structure of AFM1 = [ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ]

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

## Cubane 구조를 가진 Co<sub>4</sub> 분자자성체의 전자구조 및 자기구조계산

박기택\*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2017년 7월 21일 받음, 2017년 8월 11일 최종수정본 받음, 2017년 8월 14일 게재확정)

Co 원자 4개를 포함한 cubane 구조의 분자자성체의 전자구조 및 자기적 성질을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 계산된 결과, Co 원자는 +2가를 가지며, 강한 내부 원자의 교환상호작용으로 high-spin 상태를 보여주었다. 스핀배열에 따른 총 에너지 계산에서 수직을 이루는 Co 원자 사이는 강자성, 더 큰 각도를 이루는 Co 원자 사이는 반강자성 교환상호작용이 일어남을 보여주었다. 이러한 원인은 Co<sup>+2</sup>(3d<sup>7</sup>) 원자 사이의 초교환상호작용으로 설명할 수 있었었고, Co 분자자성체는 AFM1 = [ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ] 스핀구조를 가지고 있었다.

**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<sub>4</sub> 분자자성체를 합성하였다[2]. 그리고 최근 이와 비슷한 Co 원자를 중심으로 한 cubane 구조의 분자자성체를 합성하였다[3]. 이 분자자성체는 전이금속과 산소원자가 이루는 육면체를 기본으로 하고 있으며, 이 육면체가 단분자자성체의 모든 기본 자기적 성질을 보이고 있다. 육면체 주위의 배위자 원자의 치환에 따라 전이금속의 이온가, 자기

모멘트, 자기배열 등을 바꿀 수 있어 유용한 재료로 활용될 수 있다.

물리화학적으로 전이금속산화물에서 산소를 매개로 한 전이금속 사이의 기본적인 자기 상호작용에 대한 이해를 하기 위해 이런 분자자성체의 연구는 중요하다고 생각한다. 덩어리 전이금속산화물(MnO, FeO, CoO 등) 경우 예전부터 많은 연구가 이루어져 왔다[4, 5]. 그러나 분자자성체는 단분자구조로 이러한 덩치와는 다른 자기적 성질을 보이며, 물리적으로 자기적 상호작용을 이해하는데 간단명료하다.

이전에 발표한 cubane 구조의 4개의 Mn 또는 Cu 원자로 이루어진 분자자성체[6, 7]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. Mn, Cu에 비해 다른 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 이해 하는데 기초가 되리라 생각한다.

4개의 Co와 O 코어원자를 포함하고 있는 cubane 구조 분자자성체의 Co는 +2가를 가지고 있고 주위의 산소와 질소원자가 8면체를 이루고 있어 예전의 cubane 구조의 Cu 또는 Mn 분자자성체와 유사한 전자구조 및 자기구조를 가지리라 예상된다. 그러나 Cu, Mn과는 다른 3d 전자수로 인해 전자구조와 자기적 성질에서의 차이를 볼 수 있을 것이다. 또한 배위자 원자의 구조적 차이에 의하여 다른 전자구조를 보일 것이다.

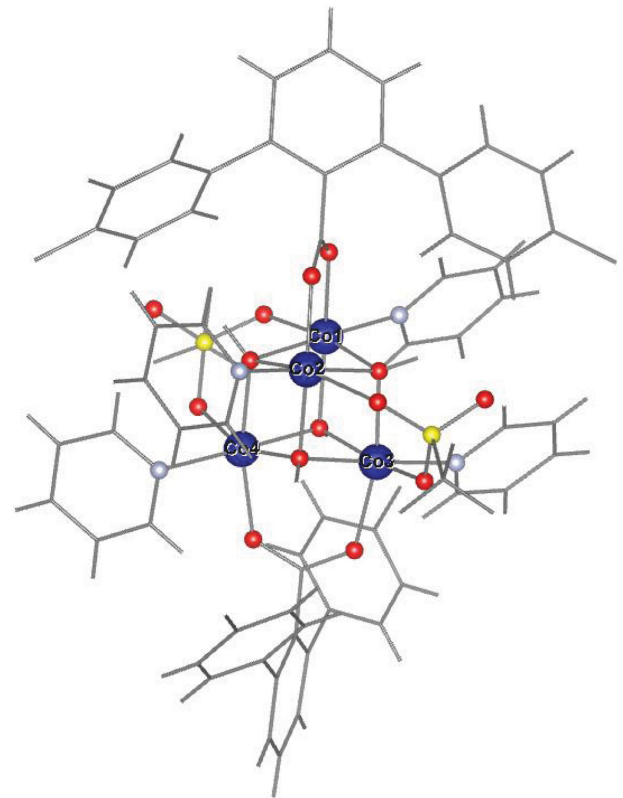
이러한 기본적 물리적 성질의 차이를 이해하기 위해 합성된 Co-cubane[3]의 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 이에 대한 Co 원자의 전자구조를 구하였고, 전자구조의 특성을 Cu 분자자성체와 비교하였다. 자기특성을 알기 위해 Co 스핀배열에 따른 총 에너지를 계산하여 전이금속 원자 간의 교환상호작용의 크기를 연구하였다.

## II. Co cubane 구조와 계산방법

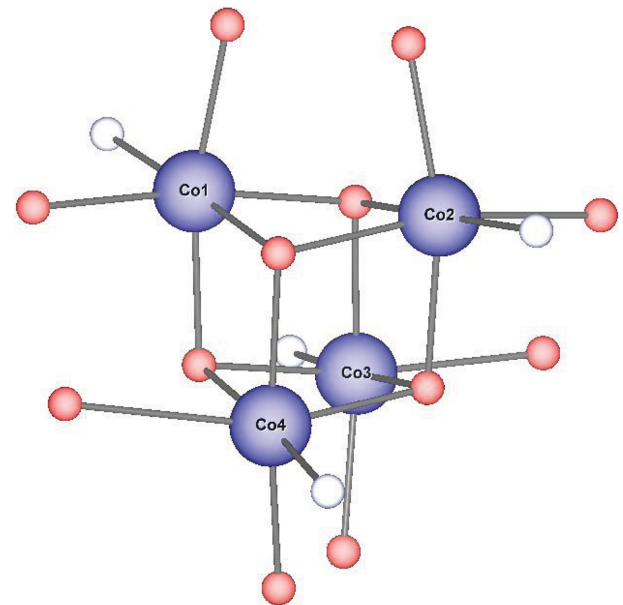
Fig. 1(a) 와 (b)에 분자구조를 간략히 각각 표시하였다. 최종 합성된 Co-cubane은 4개의 Co와 O 원자가 육면체 코어를 이루고 있다. Fig. 1(a)는 140개의 전체 분자구조이며, C, H, F 원자는 표시하지 않았다. Fig. 1(b)는 기본 코어 원자(육면체)만을 확대하여 표시하였다.

Co-cubane은 4개의 Co 원자를 중심으로 140개의 O(14), N(4), C(60), H(46), F(10), S(2) 원자로 구성되어 있다. Co 원자 주위에는 5개의 O 원자와 1개의 N 원자가 팔면체를 이루고 있다. Co-O(N) 사이의 평균 거리는 2.097~2.139 Å 이다. 두 Co 원자는 2개의 O 원자를 매개로 하여 연결되어 있는데, Co1-O-Co2와 Co3-O-Co4 사이 각은 직각에 가깝거나 조금 크고(91~93°), 나머지 Co 원자들의 사이 각은 벌어져 98~100°를 이루고 있어 마름모꼴을 이루고 있다. Fig. 1(b)를 보면 cubane이 Co1-Co3과 Co2-Co4는 가깝고, Co1-Co3(Co4)과 Co2-Co3(Co4)는 떨어져 있는 직육면체 구조를 보인다.

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. Co의 pseudopotential의 차단(cut-off) 반경은



(a)



(b)

**Fig. 1.** (Color online) (a) The molecular structure of Cu cubane. The red, silver, yellow color atoms are oxygen, nitrogen and sulfur atoms, respectively. (b) The molecular structure of Co-O(N). The red and silver color atoms are oxygen and nitrogen atoms, respectively.

6.5 a.u., O, C, F, H, S는 5.0 a.u. 하였으며 수치적분에 에너지 차단은 150 Ry로 하였다. 차단 에너지를 200 Ry까지 올

려 에너지 차이를 계산하였으나 150 Ry로 계산한 값과 동일하였다. 기저함수는 Co의 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[11]와 norm-conserving pseudopotential 법[12]을 이용하였다. 이 방법은 나노튜브 및 클러스터 계산에 많이 이용되고 있고, 정확한 결과를 보여주었다. Exchange-correlation energy는 generalized gradient approximation(GGA) 방법[13]으로 계산하였다.

전이금속산화물의 경우 강상관관계물질(strongly correlated material)로 분류되어 결정의 경우 국소밀도근사에서는 에너지 간격 등이 제대로 표시되지 않는 문제점이 있었다[14]. 이러한 문제를 해결하기 위해 LDA+U 방법[15]을 이용하여 이러한 문제점을 보완하였다. Co 3d의 U 값은 결정의 경우 4~8 eV로 알려져 있으나, 이 분자의 경우 정확히 알 수 없어 4 eV로 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), 두 전이금속 스핀은 up 다른 두 전이금속 스핀은 down 상태인 반강자성(AFM1~3), 한 전이금속의 스핀만 down 나머지 세 전이금속은 up 스핀형태(FER1~4)의 총 에너지를 계산하였다. Co 스핀을 도식적으로 표시하면 FM = [↑↑↑↑], AFM1 = [↑↑↓↓], AFM2 = [↑↓↑↓], AFM3 = [↑↓↑↑], FER1 = [↓↑↑↑], FER2 = [↑↓↑↑], FER3 = [↑↑↓↑], FER4 = [↑↑↑↓] 스핀 배열을 나타낸다. 대괄호 안의 스핀상태는 [Co1, Co2, Co3, Co4]의 스핀 상태를 나타낸다.

모든 계산결과, 반강자성 상태(AFM1)가 가장 안정됨을 보였으며, 모든 스핀이 같은 FM 상태, 스핀1개가 다른 FER 상태 순이다. 반강자성 상태 중 제일 낮은 에너지는 AFM1 상태이며 FM 상태 에너지보다 GGA 계산에서 39 meV, LDA+U 계산에서는 9 meV 낮은 에너지를 보여주었다. 이것은 Table I에 FM 상태 에너지를 기준으로 나타내었다. 일반적으로 덩어리 전이금속 산화물(MnO, FeO, NiO, CuO 등)은 반강자성 형태를 띠고 있는데[14] 단일 클러스터인 경우도 반강자성형태가 안정된 상태임을 보여준다.

자기적 상호작용을 조사하기 위해 Co 원자 사이의 교환상호작용의 크기를 각 스핀상태의 에너지를 다음과 같이 표시

**Table II.** The calculated exchange parameter  $J$  (cm<sup>-1</sup>).

|       | $J_{12}$ | $J_{13}$ | $J_{14}$ | $J_{23}$ | $J_{24}$ | $J_{34}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| GGA   | 55       | -42      | 10       | 11       | -49      | 54       |
| LDA+U | 8        | -8       | -1       | 1        | -8       | 7        |

하였다.

$$E = \sum J_{ij} S_i \cdot S_j$$

여기서  $J_{ij}$ 는 Co<sub>i</sub>-Co<sub>j</sub> 사이의 교환상호작용 크기이며,  $S_i$ 는 스핀벡터( $\pm 3/2$ )이다. 각 스핀 상태에 따른 계산결과 위의 총 에너지로부터  $J$  값을 계산하여 Table II에 표시하였다. 일반적으로 GGA 계산결과로 얻은  $J$  값은 실험치보다 2~10배 큰 값을 보여준다. LDA+U(U=4 eV) 계산결과는 GGA 결과의 1/5~1/10 정도의 값을 보여주었다.

Cubane 구조의 경우 Co 원자는 +2가의 이온가를 가져 3d 에너지준위에 7개의 전자가 차게 되어 3개의 3d hole을 생성한다. 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 2개의 전자가 차게 된다. Co 원자는 high-spin state와 low-spin state를 보여줄 수 있는데 여기에서는 원자 내 강한 교환작용에 의해 high-spin state를 보여준다.

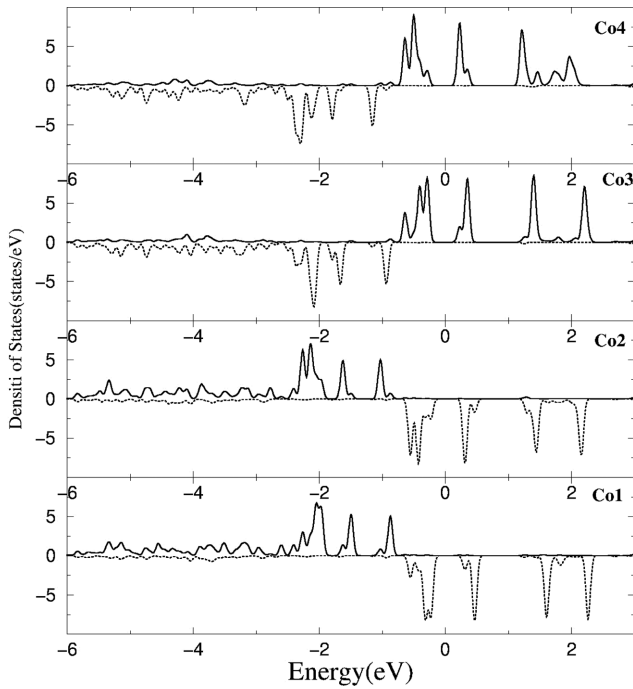
팔면체 주위 산소원자의 결정장(crystal field)에 의해 소위 말하는  $e_g$ ,  $t_{2g}$  에너지 준위로 분리되며,  $t_{2g}$ 가  $e_g$  보다 낮게 있게 된다. Co 원자 주위의 6개의 산소 질소원자들의 거리는 같지 않아  $t_{2g}$  궤도는 분리되어 두개의 전자가 이 궤도를 채우고  $t_{2g}$  한 개와  $e_g$  궤도는 비어있게 된다.

Fig. 2에 AFM1 상태에서 GGA로 계산한 Co의 Partial Density of States(PDOS)를 표시하였다. 원자내의 큰 교환작용으로 Cu-cubane(6 eV)[7]에 비해 에너지 폭이 큰 것을 보여준다(8 eV). 전자로 채워진 준위는 Co와 O 원자가 강하게 결합된 에너지 준위를 나타내고 있다. 0 eV 근처의 채워지지 않은 Co 준위는  $t_{2g}$  궤도이며, 결정장으로 인해 2개로 분리되어 HOMO-LUMO 에너지갭을 형성한다. 2 eV 근처의 에너지 준위는  $e_g$  궤도이다.

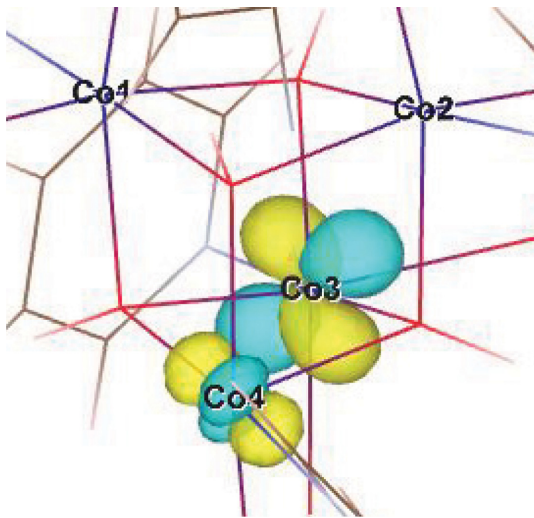
Fig. 3과 4에 HOMO와 LUMO 전자밀도를 각각 표시하였다. HOMO 에너지준위는 Co3-Co4의 spin-up 상태의  $t_{2g}$  궤도이며, LUMO는 Co1-Co2의 spin-down 상태의  $t_{2g}$  궤도를 이루고 있다. HOMO-LUMO 에너지갭은 GGA 계산에서 0.5

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

|       | FM | AFM1 | AFM2 | AFM3 | FER1 | FER2 | FER3 | FER4 |
|-------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| GGA   | 0  | -39  | 72   | 10   | 13   | 9    | 13   | 8    |
| LDA+U | 0  | -9   | 9    | -1   | -1   | 1    | 0    | -1   |



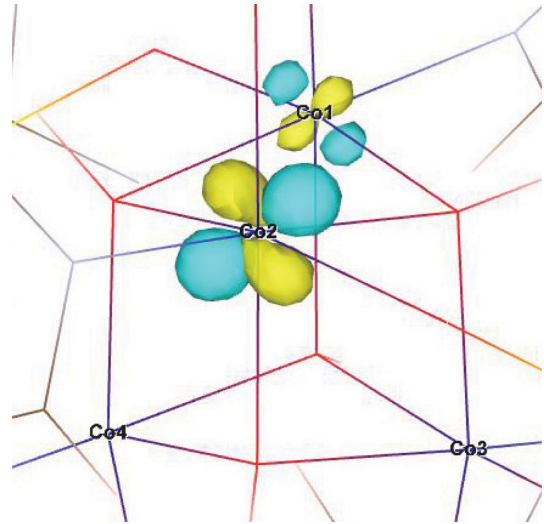
**Fig. 2.** The calculated partial density of states of Co cubane with GGA method. The solid and dotted line represents up and down spin state, respectively.



**Fig. 3.** (Color online) The electron density of HOMO.

eV, LDA+U에서 2.8 eV이다.

위의 총 에너지 계산으로 구한 Co 원자 사이의 교환상호작용  $J$ 의 값은  $J_{12}$ ,  $J_{34}$ 가 큰 강자성 교환상호작용(+)을 보여주고,  $J_{13}$ ,  $J_{24}$ 는 반강자성(-) 교환상호작용을 보여준다. Co1-O-Co2와 Co3-O-Co4의 각도는 직각에 가까우나, Co1-O-Co3과 Co2-O-Co4의 각도는 100°의 벌어진 구조를 보인다. Table III에 Co-O-Co 각도와 Co-O 평균거리를 표시하였다. 일반적으로  $Co^{+2}-Co^{+2}$ 가 180° 일 때 반강자성 초교환상호작용



**Fig. 4.** (Color online) The electron density of LUMO.

**Table III.** The average angles for Co-O-Co and the average distances between Co and O.

|              | 1-2   | 1-3   | 1-4   | 2-3   | 2-4   | 3-4   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Angle (°)    | 91    | 100   | 99    | 98    | 100   | 92    |
| Distance (Å) | 2.098 | 2.075 | 2.081 | 2.077 | 2.063 | 2.082 |

용을 한다고 알려져 있다. 이러한 초교환상호작용에 의해 각도가 커지면 반강자성 상호작용을 하리라 예측할 수 있다.

$J_{14}$ 와  $J_{23}$ 은 다른  $J$ 에 비해 작은 값을 보여준다. 이러한 원인은 직각보다 큰 Co-O-Co 각도(98~99°)를 가지고 있으나 Co1-O-Co3, Co2-O-Co4 보다 각도가 작으며, Co-O 거리 또한 다른 원자들 사이에 비해 크기가 작아, 작은 교환상호작용이 나타나고 있다.

위의 이러한 상호작용은 Co1-Co2, Co3-Co4는 강자성, Co1-Co3, Co2-Co4는 반강자성인 AFM1 자기구조가 가장 안정됨을 보여준다. 다른 비틀린 cubane 구조의 Co 분자자성체는 주위의 산소분자 배열과 Co-O-Co 각도에 따라 여러 종류의 자기적 성질을 보여줄 것이라 예측된다.

#### IV. 결 론

Cubane 구조의 Co 분자자성체의 전자구조와 자기구조를 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. Co의 전자구조는 +2가를 가지고 있었고, 팔면체의 배위자의 결정장에 의해  $t_{2g}$ ,  $e_g$ 로 분리되었다. 7개의 전자는 up-spin은 다 차고, down-spin은  $t_{2g}$  에너지레도에 차 있는 high-spin 상태를 보여주었다.

스핀배열에 따른 총에너지 계산에서 GGA, LDA+U 계산 모두 Co1-Co2는 Co3-Co4는 강자성, Co1-Co3과 Co2-Co4

는 반강자성인 AFM1 상태가 가장 낮은 에너지를 가지고 있었다. 총에너지 결과로부터 Co 원자 사이의 교환상호작용  $J$ 의 크기를 구하였다. 구한 Co1-Co2(Co3-Co4)의  $J$  값은 다른 원자간(Co1-Co3 등)의  $J$  값보다 훨씬 큰 값을 가지고 있었다. 이러한 원인은 Co-O-Co 각도가 직각인 경우는 강자성, 이보다 큰 각도에서는 반강자성 초교환상호작용이 일어나 반강자성 AFM1 상태가 안정됨을 보여 주었다. 이러한 배위원자의 각도에 따른 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] S. Yoon, Private communication (2016).
- [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] K. Park, *J. Korean Magn. Soc.* **26**, 119 (2016).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [9] [www.openmx-square.org](http://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] N. Troullier and L. J. Martine, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [14] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. 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).
- [17] 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).