

## Electronic and Magnetic Structure Calculations of Mn-dimer Molecular Magnet

Key Taeck Park\*

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

(Received 25 July 2014, Received in final form 22 August 2014, Accepted 22 August 2014)

We have studied electronic and magnetic structure of Mn-dimer molecule using OpenMX method based on density functional method. The calculated density of states shows that the four O atoms split  $e_g$  and  $t_{2g}$  energy levels. The energy splitting by the crystal field is smaller than bulk MnO with cubic structure, because of small coordination number of atoms. Total energy with antiferromagnetic spin configuration is lower than that of ferromagnetic configurations. Calculated exchange interaction  $J$  between Mn atoms is one order larger than that of the other Mn-O magnetic molecules. That comes from the direct exchange interaction between Mn 3d orbitals and the super-exchange interactions caused by strong  $\sigma$ -bonding of Mn-O orbitals.

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

### Mn-dimer 분자자성체의 전자구조 및 자기구조 계산

박기택\*

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

(2014년 7월 25일 받음, 2014년 8월 22일 최종수정본 받음, 2014년 8월 22일 게재확정)

분자자성체 Mn-dimer의 전기구조 및 자기적 성질을 제1원리의 범밀도함수법을 이용하여 계산하였다. 계산된 결과, 전자구조는 벌크 MnO와 비슷한 Mn 주위의 4개의 산소 원자에 의해  $t_{2g}$ ,  $e_g$  에너지 준위로 분리되어 있었다. 적은 수의 배위원자로 이 결정장 분리는 작았다. 총에너지 계산에서는 반강자성적 상호작용이 낮은 에너지를 가지고 있었다. 계산된 Mn<sup>+2</sup> 원자 사이의 교환상호작용 크기는 다른 Mn-O 분자자성체보다 한 단위 큰 값을 얻었다. 이 원인은 Mn 3d 사이의 직접 상호작용과 Mn-O의 강한 결합으로 인한 초교환상호작용의 결과이다.

**주제어 :** 범밀도함수법, 분자자성체, 전자구조계산

### I. 서 론

전이금속 분자자성 복합체는 단 분자 자성체를 이루며 생물학적 관련성으로 많은 흥미를 끌고 있다[1]. 그러나 전이금속의 역할 및 자기적 상태는 잘 알려져 있지 않은 상태이다. 또한 물리적으로 전이금속산화물에서 산소를 매개로 한 전이금속 사이의 기본적인 자기 상호작용에 대한 이해를 하기 위해 이런 분자자성체의 연구는 중요하다고 생각한다.

벌크 전이금속산화물(MnO, FeO, CoO 등) 경우 예전부터 많은 연구가 이루어져 왔다[2, 3]. 그러나 실험의 경우 불순물, 산소결함 등에 의한 시료의 자기적, 광학적 실험의 어려

움이 있었고, 다양한 구조 및 원자 치환에 제한이 많이 있었다. 분자자성체의 경우 순수한 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. 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.

Mn-dimer 는 Mn +2가를 가지고 있고, 주위에 산소원자가 4-8면체를 이루고 있어 벌크 MnO와 유사한 전자구조 및 자기구조를 가지리라 예상된다. 그러나 벌크와는 달리 소수의

배위자 원자에 둘러싸여 있어 전자구조와 자기적 성질에서의 차이를 볼 수 있을 것이다. 이러한 기본적인 물리적 성질의 차이를 이해하기 위해 최근 합성된 Mn-dimer[4]의 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-dimer 구조와 계산방법

Mn-dimer는 최근 S. H. Yoon 등에 의해 최근 합성되었으며, 그에 대한 구조를 실험으로 확인하여 출판중에 있다[4]. Fig. 1에 Mn-dimer의 구조를 간략히 표시하였다.  $Mn_2O_8N_4C_{88}H_{52}F_8$ 의 구조식을 가지며 2개의 Mn 원자를 중심으로 162개의 원자로 구성되어 있다. Mn 원자 주위에는 4개의 O 원자가 평면을 이루고 있으며, 1개의 N 원자가 평면에 수직으로 위치하고 있다. Mn-O 사이의 평균거리는 2.121 Å이며 Mn-N 원자의 거리는 2.153 Å이며, Mn 주위에는 4개의 산소와 1개의

질소원자가 피라미드 구조를 이루고 있다. 두 Mn 원자는 x, y 두 방향으로 산소와 탄소 원자가 고리 모양으로 잡아주고 있다(Mn-O-C-O-Mn). Mn-Mn 사이의 거리는 2.954 Å로 꽤 가깝게 위치하고 있다.

이 계산은 범밀도함수법 (density functional method)[5]에 기반을 두고 국소스핀밀도근사(local spin density approximation) 하에 계산하였으며, linear combination of localized pseudoatomic orbitals(LCPAO) 방법으로 OpenMX 패키지[6]를 이용하였다. Mn의 pseudopotential의 차단(cut-off) 반경은 7.0 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 Mn의 경우 s, p, d는 3개, f는 2개로 하였으며, O, C, H, F원자는 s, p 2개 d 1개로 계산하였다. pseudo-atomic localized basis 함수[7, 8]와 norm-conserving pseudopotential 법[10]을 이용하였다. 이 방법은 나노튜브 및 클러스터 계산에 많이 이용되고 있고, 정확한 결과를 보여주었다. exchange-correlation energy는 generalized gradient approximation(GGA) 방법[9]으로 계산하였다.

전이금속산화물의 경우 강상관관계물질(strongly correlated material)로 분류되어 벌크의 경우 국소밀도근사에서는 에너지간격 등이 제대로 표시되지 않는 문제점이 있었다[11]. 이러한 문제를 해결하기 위해 LDA+U 방법[12]을 이용하여 이러한 문제점을 보완하였다. Mn 3d의 U 값은 4 eV로 하였고, 산소 원자의 2p 궤도에도 같은 U 값을 사용하였다[13]. 다른 Mn 분자자성체에서 이 값은 실험과 일치하는 계산 결과를 볼 수 있었다[13, 14].

## 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 총에너지를 계산하였다. 계산결과, GGA에서 반강자성 상태(AFM)가 171 meV, LDA+U 결과 99 meV 안정됨을 보였으며, 이것은 Table I에 FM상태 에너지를 기준으로 나타내었다. 일반적으로 벌크 전이금속 산화물(MnO, FeO, NiO 등)은 AFII

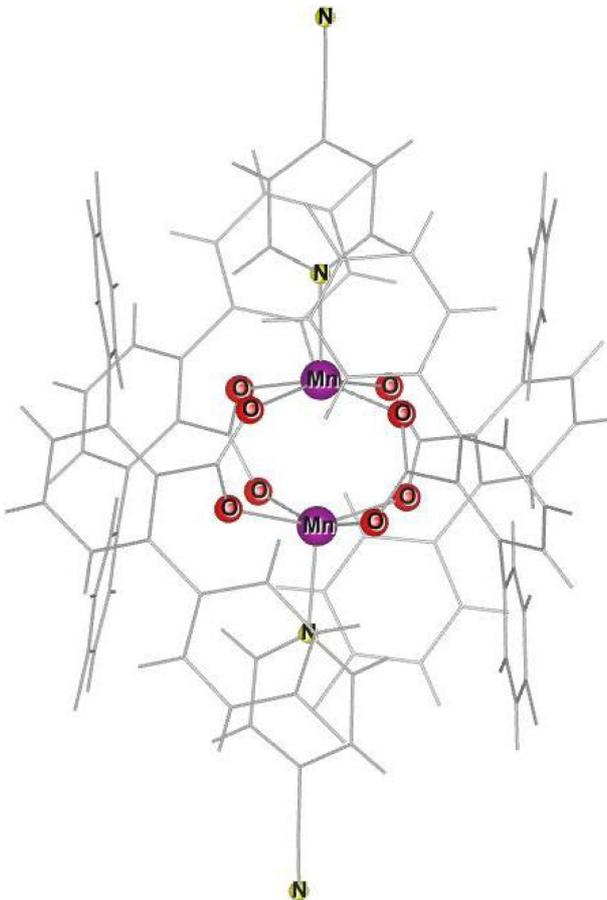


Fig. 1. (Color online) The structure of Mn-dimer. We represent only Mn, O and N atoms for simplicity.

Table I. The calculated total energies (meV) with different spin configurations and exchange parameters ( $cm^{-1}$ ). We set the FM energy to zero.

	GGA	LDA+U
FM	0	0
AFM	-190.7	-98.5
$J$	-123	-64

반강자성 형태를 띠고 있는데[11] Mn-dimer인 경우도 초교환 작용(super-exchange interaction)에 의해 반강자성형태가 안정된 상태임을 보여준다.

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

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

여기서  $J$ 는 Mn-Mn 사이의 교환상호작용 크기이며,  $S$ 는 스핀 크기( $\pm 5/2$ )이다.

각 스핀 상태에 따른 계산결과 위의 총에너지로부터  $J$  값을 계산하여 Table I에 표시하였다. 일반적으로 GGA 계산결과로 얻은  $J$  값은 실험치보다 너무 큰 값을 보여준다. LDA+U 계산결과는 GGA 결과의 반 정도의 값을 보여주었다.

Mn-dimer 경우 Mn원자는 +2가의 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 벌크에서는 6개 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. Mn-dimer는 정점에 한원자 부족한 주위 4개의 산소와 1개의 질소 원자에 의한 결정장으로  $e_g$ ,  $t_{2g}$  분리가 작음을 예측할 수 있다.

Fig. 2에 AFM, FM상태에서 GGA로 계산한 Mn원자의 Partial Density of States(PDOS)를 표시하였다.  $e_g$  준위( $x^2-y^2$ ,  $3z^2-r^2$ )가  $t_{2g}$  준위( $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ) 보다 높은 에너지를 나타내고 있으며, 결정장 분리가 작음을 보여준다. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 는  $x^2-y^2$  궤도 준위

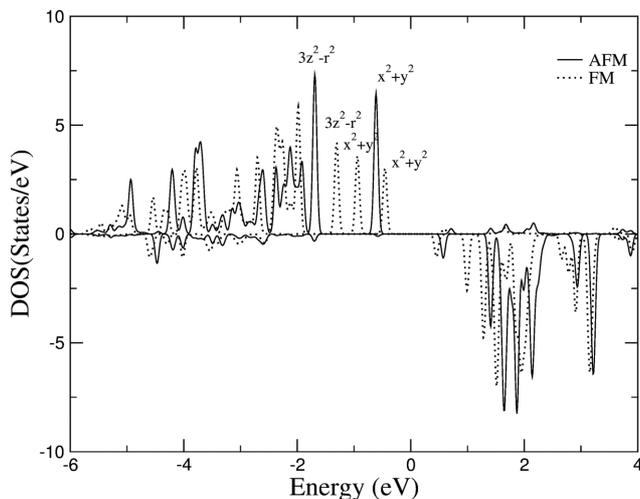


Fig. 2. The calculated partial density of states of Mn with GGA method.

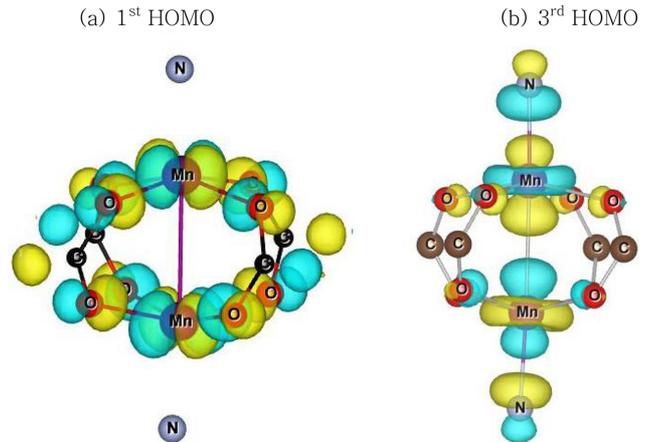


Fig. 3. (Color online) The charge densities of HOMO eigenvalues.

를 보여준다. 다음에  $3z^2-r^2$  준위를 나타내고 있다. 이 이유는 Mn 주위 산소원자 4개가  $xy$ 평면에 있어 강한 Mn-O  $\sigma$  결합 때문이다.  $3z^2-r^2$  궤도는 Mn 주위 한쪽에만 질소원자가 있어  $x^2-y^2$  궤도보다 낮은 에너지 상태를 보여준다. 이 궤도는 다른 Mn 원자의  $3z^2-r^2$  궤도와 직접 상호작용하는 것을 보여준다. 또한 AFM 상태에서는 한 준위 만으로 축퇴(degenerate)되어 있지만 FM상태에서는 상호작용하여 분리되어 있다.

FM 상태의 계산한 각 에너지 고유치(eigenvalue)에 대한 궤도 모양을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 HOMO 준위를 Fig. 3(b)는 그 아래 준위(3번째)를 표시하였다. HOMO 준위는  $x^2-y^2$  궤도, 그 아래 준위는  $3z^2-r^2$  궤도를 잘 보여준다.

위의 총에너지계산으로 구한 교환상호작용  $J$ 의 크기는 Mn-O 분자자성체 Cubane-type Mn 보다( $-10 \text{ cm}^{-1}$ )[14] 한 단위 더 큰 자기상호작용을 보여준다. 이러한 이유는 두 가지로 생각할 수 있다. 첫째 Mn-Mn 사이의 거리가 가까워서 직접 교환작용이 일어남을 보여주고 있다.  $3z^2-r^2$  궤도가 서로 직접 결합하고 있는 상태를 Fig. 3(b)에서 잘 보여주고 있다. 둘째 Mn-Mn을 연결하는 O와 C 원자고리를 통한 간접상호작용이 또한 크게 작용하고 있다. 이 고리를 연결하는 결합은  $x^2-y^2$  궤도의  $\sigma$  결합이어서 강한 Mn-O 상호결합을 보여준다. Cubane-type Mn 분자자성체는 산소원자를 통한 결합이  $90^\circ$ 를 이루고 있어 비교적 약한 상호작용을 보여준다. 이러한 강한  $\sigma$ 결합을 통한 초교환상호작용이 다른 Mn-O 분자자성체보다 큰  $J$  값을 가지는 둘째 이유이다.

#### IV. 결 론

Mn-dimer의 전자구조와 자기구조를 이해하기 위해 제1원리의 전자구조 계산을 하였다. 그 결과 총에너지 계산에서

GGA, LDA+U 계산 모두 덩어리와 같은 반강자성(AFM) 상태가 같은 스핀 배열을 가지는 강자성(FM) 상태보다 낮은 에너지를 가지고 있었다. 스핀배열에 따른 총에너지 결과로부터 교환상호작용  $J$ 의 크기를 구하였다. 구한  $J$  값은 다른 Mn-O 분자자성체 보다 한 단위 큰 값을 보여주었다. 이러한 이유는 Mn-Mn 3d 궤도 사이의 직접 교환상호작용과 Mn-O 사이의 강한  $\sigma$  결합에 의한 초교환상호작용에 기인 하였다.

계산된 전자구조는 주위 산소원자로 인해 벌크 MnO와 유사한  $t_{2g}$ ,  $e_g$  에너지 준위로 분리되어 있었고, cubane-type Mn-O 분자자성체보다 결정장  $e_g-t_{2g}$  에너지 분리는 주위의 1 개 적은 산소원자로 인해 작았다.

### References

- [1] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, and S. Iwata, *Science* **303**, 1831 (2004).
- [2] T. M. Wilson, *Int. J. Quantum Chem.* **IIIS**, 757 (1970).
- [3] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi and J. Kbler, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- [4] S. H. Yoon, Z. Jang and K. T. Park, To be published *J. Am. Chem. Soc.* (2014).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [6] [www.openmx-square.org](http://www.openmx-square.org).
- [7] T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).
- [8] T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] N. Troullier and L. J. Martine, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [11] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and Kbler, *Phys. Rev. B* **30**, 4734 (1984).
- [12] M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **74**, 045110 (2006).
- [13] C. Cao, S. Hill, and H. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167206 (2008).
- [14] K. T. Park, *J. Kor. Mag. Soc.* **22**, 121 (2012).