

รหัสโครงการ: PDF/17/2540

ชื่อโครงการ: การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุลของ คลัสเตอร์และอ็อนคลัสเตอร์ขนาดเล็กของเหล็กด้วยวิธี แอบ อินิซิโอ

ชื่อนักวิจัย: วุฒิชัย พาราสุข
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address: parasuk@atc.atccu.chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: สิงหาคม 40 – มกราคม 41

คลัสเตอร์ของโลหะมีสมบัติเฉพาะซึ่งสามารถที่จะนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์พิเศษและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งคลัสเตอร์ของเหล็กซึ่งโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในระดับ d ที่บรรจุไม่เต็มจึงเป็นที่สนใจศึกษาทั้งทางทฤษฎีและทางการทดลอง มีผู้เสนอว่าโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมเหล็กในคลัสเตอร์เป็นแบบ $3d^7 4s^1$ และพันธะระหว่างเหล็กเกิดจากการรวมกันของออร์บิทัล $4s$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณทางทฤษฎีที่ระบุว่าสถานะ ${}^7\Delta_u$ เป็นสถานะพื้นของ Fe_2 อย่างไรก็ตามก็ตีพิมพ์กันคลี่นในการคำนวณดังกล่าวเป็นแบบดีเทอร์มิแนนต์เดี่ยวซึ่งยังไม่มีความแม่นยำเพียงพอสำหรับการนำมาใช้คำนวณในระบบที่มีโครงสร้างของวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่ซับซ้อนเช่น Fe_2 วิธีที่เหมาะสมควรจะกำหนดให้ฟังก์ชันคลื่นเป็นแบบหลายดีเทอร์มิแนนต์เช่นวิธี Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) และวิธี Restricted Active Space SCF (RASSCF) จากนั้นก็นำออร์บิทัลที่ได้ไปคำนวณด้วยวิธี Multi-reference Configuration Interaction (MRCI) ต่อไป ในการศึกษาการคำนวณเหล่านี้จะนำมาใช้ในการหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างทางโมเลกุลของ Fe_2 ในสถานะ ${}^7\Delta_u$ และกระทำโดยใช้เบซิสเซตแบบ Effective Core Potential ของ Hay-Wadt ซึ่งมีจำนวนอิเล็กตรอนในคอร์เท่ากับ 10

ระยะระหว่างอะตอมเหล็กที่ได้จากการคำนวณเท่ากับ 4.056 โบห์ร์ ในขณะที่จากการทดลองพันธะนี้มีความยาว 3.82 โบห์ร์ พันธะที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากการรวมตัวของออร์บิทัล $4s$ และ $3d$ เท่าๆ กัน ไม่ใช่เกิดจากออร์บิทัล $4s$ เท่านั้นดังสรุปได้จากการคำนวณที่ผ่านมา ผลการคำนวณนี้ทำให้ตระหนักถึงความสำคัญของการมี near-degeneracy correlation นอกจากนี้จากการที่ผลการคำนวณด้วยวิธี Multi Configuration SCF (MCSCF) และวิธี MRCI มีความแตกต่างกันมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งการให้จุดต่ำสุดของพลังงานศักย์ที่ต่างกัน ทำให้ทราบถึงความสำคัญของการมี dynamic correlation สำหรับการคำนวณหาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างทางโมเลกุลของระบบที่มีโครงสร้างซับซ้อนดังเช่น Fe_2

คำหลัก : แอบ อินิซิโอ ไดเมอร์ของเหล็ก

Project Code: PDF/17/2540

Project Title: *Ab initio* Study of Electronic and Molecular Structures of Small Iron Clusters and Iron Cluster Ions

Investigator: Parasuk V.
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address: parasuk@atc.atccu.chula.ac.th

Project Period: August 97 – January 99

Metal clusters have unique properties which can be developed into special devices and also into catalysts. In particular, iron clusters are of interest both theoretically and experimentally owing to their exotic nature such as an incomplete d occupations. It was suggested that the electronic structure for individual iron in the cluster is $3d^7 4s^1$ where the iron-iron bond can be described by the overlap of two singly occupied 4s orbitals. This conclusion is in agreement with results from theoretical calculations where the ${}^7\Delta_u$ state was suggested as the ground state for Fe_2 . However, all previous theoretical calculations were performed using a single-determinant method, which are not accurate enough for treating the system with such an exotic valence as Fe_2 to provide orbitals for further multi-determinant calculations. Thus, multi-determinant methods such as Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF), and Restricted Active Space SCF (RASSCF) following by Multi-reference Configuration Interaction (MRCI) were carried out using Hay-Wadt effective core potential with $n=10$ for basis to identify the electronic and molecular structures of ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 .

Our calculations obtained the equilibrium bond distance of 4.056 Bohr, compared to the experimental value of 3.82 Bohr. In contrast to all previous works, the characteristic of the bond between iron in the dimer is described by both 3d and 4s orbitals instead of only 4s orbitals. Our result implies the important of the inclusion of the near-degeneracy correlation. The Multi Configuration SCF (MCSCF) and MRCI methods gave the different minimum on the potential energy. Therefore, the inclusion of the dynamic correlation configuration is equally important to the near-degeneracy one for determining the electronic and molecular structures systems with exotic valence such as Fe_2 .

Keywords: *ab initio*, iron dimer,

Executive Summary

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุลของเหล็กคลัสเตอร์ขนาดเล็กได้แก่ Fe_2 โดยใช้วิธีที่มีทั้ง near-degeneracy correlation ที่จำเป็นมากสำหรับระบบของโลหะทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็ม d ออร์บิทัล และ dynamic correlation ที่ใช้อธิบายการกระจายตัวของอิเล็กตรอน วิธีที่เลือกใช้ได้วิธี CASSCF และ RASSCF สำหรับสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่จะนำมาใช้ต่อไปในการคำนวณด้วยวิธี MRCI เบซิสเซตที่เลือกใช้เป็นเบซิสเซตแบบ ECP ของ Hay-Wadt ซึ่งเป็นเบซิสเซตขนาดเล็ก เนื่องจากในการคำนวณต้องลอง active space สำหรับ CAS/RASSCF และ MRCI หลายๆ แบบ รวมทั้ง reference space ที่เหมาะสมจึงเลือกเบซิสเซตขนาดเล็กก่อน เมื่อทราบวิธีที่เหมาะสมแล้วจึงจะศึกษาโดยใช้เบซิสเซตขนาดใหญ่เช่น Atomic Natural Orbital (ANO) ต่อไป

จากการศึกษาหา active space ที่เหมาะสมพบว่า active space ที่เหมาะสมควรประกอบด้วยออร์บิทัลที่มาจาก 3d และ 4s ของเหล็กทั้งหมด ออร์บิทัล $d\sigma_u$ และ $4s\sigma_u$ อาจจะไม่ไว้ได้เพราะมีผลต่อผลการคำนวณน้อยมากโดยการคำนวณที่ให้ความยาวพันธะดีที่สุดที่ 4.056 Bohr คือ RAS2/CI2+Q ในขณะที่ความยาวพันธะที่ได้จากการทดลองคือ 3.82 Bohr เชื่อว่าถ้าใช้เบซิสที่มีขนาดใหญ่ขึ้นผลที่ได้จะใกล้เคียงกับการทดลองมากขึ้น จากการพิจารณา occupation และ bond order พบว่าพันธะระหว่างเหล็กนี้มีลักษณะผสมผสานระหว่าง 3d และ 4s ออร์บิทัลซึ่งแตกต่างจากผลการศึกษาทางการคำนวณก่อนๆ ที่ใช้พันธะนี้เป็นพันธะแบบ σ จาก 4s ความแตกต่างนี้คาดว่าเป็นผลจากการที่คำนึงถึง near-degeneracy correlation ทำให้การอธิบายพันธะแบบ $d\pi$ และแบบ $d\delta$ ดีขึ้น อย่างไรก็ตามระยะระหว่างพันธะที่ได้จากการคำนวณวิธี MCSCF และ MRCI แตกต่างกันมากซึ่งบ่งถึงความแตกต่างกันของพลังงานศักย์ที่แตกต่างกันโดยสิ้นเชิง โดยที่ฟังก์ชันคลื่นที่จุดต่ำสุดของพลังงานศักย์ที่ได้จากวิธีทั้งสองนั้นไม่เหมือนกันเลย ดังนั้นเพียงเฉพาะ near-degeneracy correlation ไม่เพียงพอที่จะทำนายโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างทางโมเลกุลของ Fe_2 ได้ถูกต้อง dynamic correlation ก็มีความสำคัญเช่นกัน

ในการศึกษาต่อไปจะเลือก active space และ reference space แบบ RAS2/CI2 ทำการคำนวณด้วยวิธี RASSCF และ MRCI บนเบซิสเซตแบบ ANO เพื่อยืนยันผลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้ รวมทั้งนำไปศึกษาระบบอออนของคลัสเตอร์นี้ด้วย