



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
THE THAILAND RESEARCH FUND

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุล
ของ คลัสเตอร์และอออนคลัสเตอร์ขนาดเล็กของเหล็ก
ด้วยวิธี แอบ อินิซิโอ

โดย รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข

มกราคม 2541

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุล
ของ คลัสเตอร์และอออนคลัสเตอร์ขนาดเล็กของเหล็ก
ด้วยวิธี แอบ อินิชิโอ

คณะผู้วิจัย

1. รศ. ดร. วุฒิชัย พาราสุข

สังกัด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ริบทุนขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (ส.ก.ว.) ที่สนับสนุนเงินทุนในการวิจัย ห้องปฏิบัติการคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง ศูนย์คอมพิวเตอร์และอิเล็กทรอนิกส์แห่งชาติ สำหรับเวลาบนเครื่อง SGI-Power Challenge ศูนย์คอมพิวเตอร์ไทย-ออสเตรเลียเพื่อการวิจัยและการศึกษาทางเคมีสำหรับเวลาบนเครื่องคอมพิวเตอร์และสิ่งอำนวยความสะดวกต่างๆ และรองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว สำหรับคำแนะนำ

รหัสโครงการ: PDF/17/2540

ชื่อโครงการ: การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุลของ คลัสเตอร์และอออนคลัสเตอร์ขนาดเล็กของเหล็กด้วยวิธี แอบ อินิซิโอ

ชื่อนักวิจัย: วุฒิชัย พาราสุก
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

ระยะเวลาโครงการ: สิงหาคม 40 – มกราคม 41

คลัสเตอร์ของโลหะมีสมบัติเฉพาะซึ่งสามารถที่จะนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์พิเศษและตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งคลัสเตอร์ของเหล็กซึ่งโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ในชั้น d ที่บรรจุไม่เต็มจึงเป็นที่สนใจศึกษาทั้งทางทฤษฎีและการทดลอง มีผู้เสนอว่าโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมเหล็กในคลัสเตอร์เป็นแบบ $3d^7 4s^1$ และพันธะระหว่างเหล็กเกิดจากการรวมกันของออร์บิทัล 4s ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณทางทฤษฎีที่ระบุว่าสถานะ $^7\Delta_u$ เป็นสถานะพื้นของ Fe_2 อย่างไรก็ตามก็ตีพิมพ์กันคลื่อนในการคำนวณดังกล่าวเป็นแบบดีเทอร์มิแนนต์เดียวซึ่งยังไม่มีคามแม่นยำเพียงพอสำหรับการนำมาใช้คำนวณในระบบที่มีโครงสร้างของวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่ซับซ้อนเช่น 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 เท่านั้นดังสรุปได้จากการคำนวณที่ผ่านๆ มา 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 $4s\sigma_u$ อาจจะละไว้ได้เพราะมีผลต่อผลการคำนวณน้อยมากโดยการคำนวณที่ให้ความยาวพันธะดีที่สุดที่ 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 รวมทั้งนำไปศึกษาระบบอ็อกไซด์ของคลัสเตอร์นี้ด้วย

Introduction

Metal clusters have unique properties which can be developed into special devices and also into catalysts[1]. In particular, iron clusters are of interest both theoretically and experimentally owing to their exotic nature, an incomplete d valence. It was suggested that the electronic structure for individual iron in the cluster is $3d^7 4s^1$ and only 4s orbitals contribute to the bonding. The iron clusters can be synthesized in laboratory and their bond distances were measured. The smallest of the iron clusters is the iron dimer. Montano and Shenoy[2] using Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) in the matrix of argon found the bond distance of the iron dimer to be 3.53 Bohr whereas the bond distance of the bulk iron is 4.69 Bohr.[3] Using the same technique but in neon matrix, Purdum *et.al.*[4] discovered that the iron dimer bond distance is 3.82 Bohr. Several theoretical calculations have been performed on this system to determine ground state electronic and molecular structures of Fe_2 . Most theoretical calculations[5-7] suggested the ${}^7\Delta_u$ state as the ground state. This finding is confirmed by the isomer shift study using Mössbauer Spectroscopy.[8-9] Shim and Gingerich[4] performed Hartree-Fock (HF) and Configuration Interaction Single-Double (CISD) reported the equilibrium bond distance of 4.54 Bohr while Harris and Jones[6] using Density Functional Theory (DFT) and Local Spin Density (LSD) approximation found this distance to be 3.97 Bohr. The best calculations so far were carried out by Tomonari and Tatewaki[7] using HF and Iterative CI gave the bond distance of 3.82 Bohr which agrees within the experimental error. All above calculations suggested that the iron-iron bond is formed predominantly by electrons in 4s orbital. However, those 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 calculation such as CI (except for DFT which is a truly single-determinant method). Thus, it would be very suggestive to perform calculations using Multi-Configuration Self-Consistent Field (MCSCF) method following by Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) to investigate electronic and molecular structures of Fe_2 .

Computational Details

Energies of iron dimer at various interatomic distances were calculated using Complete Active Self-Consistent Field (CASSCF), Restricted Active Space SCF (RASSCF), and MRCI methods with Hay-Wadt Effective Core Potential $n=10$ (HW) basis[10]. The symmetry of Fe_2 used in all calculations is D_{2h} , which is a subgroup of its full point group $D_{\infty h}$. Several CAS/RAS calculations were performed. Their definitions and corresponding active spaces were given as following.

CAS1: CASSCF correlating 16 active electrons in 12 active orbitals

$\{(d\sigma_g)(d\sigma_u)(d\pi_g)(d\pi_g')(d\pi_u)(d\pi_u')(d\delta_g)(d\delta_g')(d\delta_u)(d\delta_u')(4s\sigma_g)(4s\sigma_u)\}^{16}$

CAS2: CASSCF correlating 14 active electrons in 10 active orbitals

$\{(d\sigma_u)(d\pi_g)(d\pi_g')(d\pi_u)(d\pi_u')(d\delta_g)(d\delta_g')(d\delta_u)(d\delta_u')(4s\sigma_g)\}^{14}$

RAS1: RASSCF correlating 28 active electrons in 17 orbitals

RAS Space: $\{(3p_x)(3p_x^*)(3p_y)(3p_y^*)(3p_z)(3p_z^*)(ds_g)\}^{14}$

CAS Space: $\{(d\sigma_u)(d\pi_g)(d\pi_g')(d\pi_u)(d\pi_u')(d\delta_g)(d\delta_g')(d\delta_u)(d\delta_u')(4s\sigma_g)\}^{14}$

AUX Space: no auxiliary space

RAS2: RASSCF correlating 16 active electrons in 12 active orbitals

RAS Space: $\{(d\sigma_g)\}^2$

CAS Space: $\{(d\sigma_u)(d\pi_g)(d\pi_g')(d\pi_u)(d\pi_u')(d\delta_g)(d\delta_g')(d\delta_u)(d\delta_u')(4s\sigma_g)\}^{14}$

AUX Space: $\{(4s\sigma_u)\}^0$

Successive MRCI calculations were carried out using orbitals and reference configurations from CAS2 and RAS2. The notation for these CI calculations were given below.

Methods	Orbitals	No. reference CFS	Total no. of CI CFS
CAS2/CI	CAS2	32/32* (all CAS)	498,371
RAS2/CI1	RAS2	23/1152* (CI coeff. >0.05)	423,949
RAS2/CI2	RAS2	13/1152* (CI coeff. >0.1)	262,755

CSF= configuration state function

*total numbers of CSFs

The RAS1 was carried out to evaluate the contribution of 3p electrons to the electron correlation. Preliminary calculations showed that all configurations generated from the excitation of 3p electrons is insignificant as demonstrated by their low CI coefficients (< 0.01), thus no CI calculation was performed for RAS1. The MRCI calculations using CAS1 orbitals and CFSs are still in progress and their report will be given in the later communication. All calculations were performed using the COLUMBUS program package.[11]

Results and Discussions

The CASSCF, RASSCF, and MRCI energies at various bond distances were given in Table 1 and Table 2. Their corresponding potential energy plots were illustrated in Fig. 1 and equilibrium bond distances obtained from various level of theory were listed in Table 3.

Table 1. CAS/RAS energies in Hartree for ${}^7\Delta_u$ of Fe_2 at various bond distances in Bohr computed using HW basis.

R (Bohr)	Energy (Hartree)			
	CAS1	CAS2	RAS1	RAS2
3.90		-245.02291	-245.05077	-245.05545
4.00	-245.06165	-245.03278	-245.05748	-245.06165
4.20	-245.07090	-245.04746	-245.06730	-245.07090
4.40		-245.05687	-245.07345	-245.07699
4.50	-245.07913			
4.60		-245.06241	-245.07688	-245.08077
4.70	-245.08199			
4.80		-245.06774	-245.07825	-245.08284
5.00	-245.08364	-245.06767	-245.07902	-245.08299
5.20	-245.08356		-245.07914	-245.08426
5.40			-245.07794	-245.08442
5.60				-245.08392

Table 2. MRCI energies in Hartree for ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 at various bond distances in Bohr computed using HW basis.

R (Bohr)	Energy (Hartree)					
	CAS2/CI	CAS2/CI+Q	RAS2/CI1	RAS2/CI1+Q	RAS2/CI2	RAS2/CI2+Q
3.90	-245.25282	-245.29346	-245.25647	-245.29684	-245.25270	-245.29215
4.00	-245.25582	-245.29476	-245.25933	-245.29824	-245.25586	-245.29369
4.20	-245.25855	-245.29384	-245.26011	-245.29742	-245.25613	-245.29244
4.40	-245.25857	-245.29028	-245.25801	-245.29588	-245.25337	-245.29087

Q=Davidson's Correction

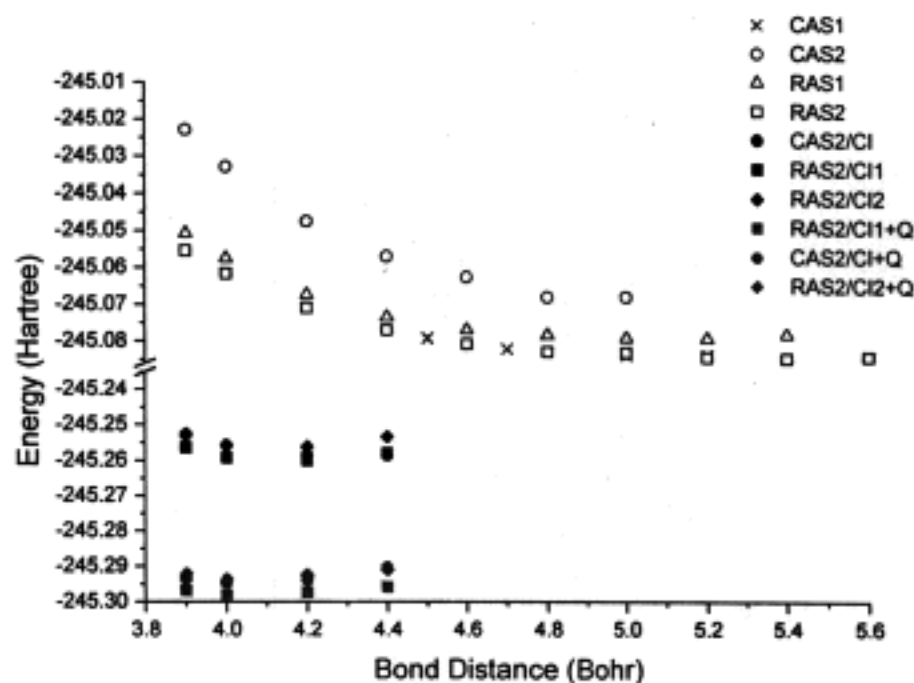


Figure 1 Potential energy plot of ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 computed at various level of theory and HW basis

Table 3. The equilibrium bond distance of ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 computed at various level of theory and HW basis

Methods	r (Bohr)
CAS1	5.085
CAS2	4.897
RAS1	5.118
RAS2	5.348
CAS2/CI	4.302
CAS2/CI+Q	4.061
RAS2/CI1	4.154
RAS2/CI1+Q	4.066
RAS2/CI2	4.117
RAS2/CI2+Q	4.056
Experiment	3.53, 3.82

It could be seen that our best bond distance, RAS2/CI2+Q, is slightly deviated (0.24 Bohr) from experimental results. However, with better basis set *i.e.* Atomic Natural Orbital (ANO) one would expect the computed equilibrium distance to become shorter and fall within the experimental error. The elongation of the calculated bond distance is probably due to the extra repulsion of nuclear cores produced by the core potential. All MCSCF calculations yielded a much longer bond distance than their MRCI counterparts. The CI bond distance could be shortening by the inclusion of the Davidson's correction. The size-consistency error plays role in determining the bond distance of the iron dimer. This size-consistency error seems to be less severe in the case of RAS2/CI as compared to CAS2/CI probably owing to the increment of the active space since the difference between the CI bond and CI+Q bond becomes smaller. However, the reduction of numbers of CI reference (RAS2/CI1 and RAS2/CI2) has almost no effect on the bond distance. The slightly shorter bond of RAS2/CI2 than that of RAS2/CI1 is probably caused by the removal of the CFS with the occupied $4s\sigma_u$. Table 4 showed the natural occupations of the ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 in the vicinity of equilibrium bond distance. All CI calculations suggested doubly occupation on $d\sigma_g$, singly occupation on $d\sigma_u$ and $4s\sigma_g$, and zero occupation on $4s\sigma_u$. Notice that obtained occupations are markedly different from those of previous calculations, except CAS1 which is similar to that of Tomonari *et.al.* Among MCSCF calculations, the occupations are similar but significantly different from those of MRCIs. The reverse is also true. However, the MCSCF occupations at the CI equilibrium distance (not given in Table 4) are resemble to their corresponding CI calculations. Likewise, main CFSs of both CI and MCSCF calculations as listed in Table 5 demonstrated the same trend as their natural occupations. The CFS with largest CI coefficient is CFS#1 for CAS2 (0.56), CAS2/CI1 (0.78), RAS2/CI1 (0.78), and, RAS2/CI2 (0.77) and CSF#18 (1.00) for RAS1 and CSF#19 for RAS2 (0.89). However, at the CI minimum CAS2, RAS1, and, RAS2 all have the same leading CFS with almost the same weight as those of CI calculations. Electronic configurations of each CFS in Table 5 were given in Table 6. It can be concluded that MCSCF wavefunctions at their own minima on the potential differ from the wavefunction at CI minima. The CAS1 calculations used SCF orbitals with configuration suggested by Tomonari *et.al.* as its starting guess and

Table 4. Natural occupations of ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 in the vicinity of equilibrium bond distance computed at various level of theory and HW basis

Methods	Occupations							
	$d\sigma_g$	$d\sigma_u$	$d\pi_g$	$d\pi_u$	$d\delta_g$	$d\delta_u$	$4s\sigma_g$	$4s\sigma_u$
CAS1	1.62	1.51	2.80	3.03	2.58	2.46	1.80	0.20
CAS2	2.00	1.06	2.78	3.06	3.16	2.87	1.05	0.00
RAS1	2.00	1.00	2.00	2.00	4.00	4.00	1.00	0.00
RAS2	1.78	1.00	2.00	2.00	4.00	3.99	1.00	0.23
CAS2/CI	1.93	1.01	2.30	3.60	3.60	2.33	1.00	0.00
RAS2/CI1	1.92	1.01	2.29	3.60	3.62	2.32	1.00	0.05
RAS2/CI2	1.93	1.00	2.31	3.58	3.59	2.34	1.00	0.04
Shim <i>et.al.</i>	1.60	2.50	2.90	3.10	2.50	2.50	2.00	0.00
Harris <i>et.al.</i>	2.00	1.00	2.00	4.00	3.00	2.00	2.00	0.00
Tomonari <i>et.al.</i>	1.55	1.41	2.83	3.06	2.62	2.53	1.93	0.06

yielded the similar occupation profile that of Tomonari *et.al.* while others using core Hamiltonian option in the COLUMBUS program as starting guess. Thus, the starting guess or supplied orbitals have an effect on the outcome of the calculations. This could be the reason for the discrepancy between our calculations and previous ones where their calculations were based on single determinant.

Table 5. CI coefficients of main configurations obtained from calculations carried out at various level of theory and HW basis.

CFS	Percentage Weight of Main Configurations					
	CAS2	RAS1	RAS2	CAS2/CI	RAS2/CI1	RAS2/CI2
1	-0.56	-	-	0.78	0.78	-0.77
2	0.25	-	-	0.19	0.19	-0.22
3	-	-	-	-	-0.09	0.08
4	-0.25	-	-	0.19	-0.19	0.22
5	-	-	-	-	0.09	-0.08
6	-	-	-	-	-0.10	0.09
7	0.23	-	-	-	0.16	-0.18
8	-	-	-	-	0.10	-0.09
9	-0.23	-	-	-	-0.16	0.18
10	-0.41	-	-	-	-0.18	0.18
11	-	-	-	-	-0.10	-
12	0.09	-	-	0.16	-	0.05
13	-	-	-	-	-0.08	-
14	-	-	-	-	-0.08	0.09
15	-	-	-	-	0.08	-
16	0.09	-	-	-	0.16	-
17	-	-	-	-	0.19	-
18	-	1.00	-0.89	-	-	-
19	-	-	0.21	-	-	-

Table 6. Electronic configurations of the main CFSs listed in Table 5.

CSF	$d\sigma_g$	$d\sigma_u$	$d\pi_g$	$d\pi_g'$	$d\pi_u$	$d\pi_u'$	$d\delta_g$	$d\delta_g'$	$d\delta_u$	$d\delta_u'$	$4s\sigma_g$	$4s\sigma_u$
1	2	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	0
2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	0
3	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	0
4	2	1	1	2	1	2	2	1	1	2	1	0
5	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	1	0
6	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	1	0
7	2	1	2	1	2	1	1	2	2	1	1	0
8	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	0
9	2	1	1	2	1	2	1	2	2	1	1	0
10	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	0
11	2	1	1	1	2	2	1	1	2	2	1	0
12	2	2	2	1	2	1	1	2	1	1	1	0
13	0	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	2
14	2	2	1	1	1	1	2	2	2	1	1	0
15	2	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1	0
16	2	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	0
17	2	2	2	2	1	1	1	1	1	2	1	0
18	2	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	0
19	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1	2

From Table 4, bond orders (3d's, 4s's and, total) were computed and given in Table 7.

Table 7 The 3d, 4s and total bond orders of ${}^7\Delta_u$ state of Fe_2 computed at different level of theory and HW basis.

Methods	d_g	d_u	s_g	s_u	bo1	bo2	total
CAS1	7.00	7.00	1.80	0.20	0.000	0.800	0.800
CAS2	7.94	6.99	1.05	0.00	0.475	0.525	1.000
RAS1	8.00	7.00	1.00	0.00	0.500	0.500	1.000
RAS2	7.78	6.99	1.00	0.23	0.395	0.385	0.780
CAS2/CI	7.83	6.94	1.00	0.00	0.445	0.500	0.945
RAS2/CI1	7.83	6.93	1.00	0.05	0.450	0.475	0.925
RAS2/CI2	7.83	6.92	1.00	0.04	0.455	0.480	0.935
Shim <i>et.al.</i>	7.0	8.1	2.0	0.0	-0.55	1.00	0.45
Harris <i>et.al.</i>	7	7	2	0	0.0	1.0	1.0
Tomonari <i>et.al.</i>	7.00	7.00	1.93	0.06	0.00	0.935	0.935

d_g =bonding occupation of 3d orbital

d_u =antibonding occupation of 4s orbital

s_g =bonding occupation of 4s orbital

s_u =antibonding occupation of 4s orbital

bo1=3d bond order: $d_g-d_u/2$

bo2=4s bond order: $s_g-s_u/2$

total=bo1+bo2

For all calculations, the total bond order of 1 were reported for the Fe-Fe bond. The RAS2 gave the smallest total bond order (0.78) and the longest equilibrium bond distance (5.348 Bohr). This kind of reasoning could be used to describe the longer Fe-Fe bond obtained by Shim *et. al.* Unlike previous work, our calculations revealed that both 3d and 4s orbitals are equally important for describing the characteristic of Fe-Fe bond instead of only the 4s one. It seems that the d bonding could be best described when the near-degeneracy correlation is included such as in CASSCF and RASSCF calculations. This reminds us the important of the near-degeneracy correlation for the calculation of Fe₂. However, without the dynamic correlation (which included in calculations such as CI) correct equilibrium bond distance could not be obtained.

Conclusions

Our best prediction of the equilibrium bond distance is 4.056 Bohr, a 0.24 Bohr different from the experimental value. The study revealed the multi-determinant nature of the wavefunction of ⁷Δ_g state of Fe₂ where the configuration with largest CI coefficient contributes only 64% of the total wavefunction. This multi-determinant nature which requires the treatment for near-degeneracy correlation effects the electronic structure of the molecule. Thus, our calculations suggested that the bond between iron is contributed equally by the characteristic of both 3d and 4s orbitals. This conclusion could not be obtained if the near-degeneracy correlation was neglected as in those previous studies. The MCSCF and MRCI gave different minimum on the potential energy. The true minimum could not be reached if no dynamic correlation is treated. The reasonable active space for the MCSCF and MRCI calculations should include valence electrons in 3d and 4s of the metal. The exclusion of dσ_g and 4sσ_u has minimal effect on the result of the calculation.

References

- [1] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81**, 3846 (1984).
- [2] P.A. Montano and G.K. Shenoy, *Solid State Commun.* **35**, 53 (1980).
- [3] X.G. Gong and Q.Q. Zheng, *J. Phys.:Condens. Condens. Matter* **7**, 2421 (1995).
- [4] H. Purdum, P.A. Montano, G.K. Shenoy, and T. Morrison, *Phys. Rev. B* **25**, 4412 (1982).
- [5] I.Shim and K.A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **77**, 2490 (1982).
- [6] J. Harris and R.O. Jones, *J. Chem. Phys.* **70**, 830 (1979).
- [7] M. Tomonari and H. Tatewaki, *J. Chem. Phys.* **88**, 1828 (1988).
- [8] T.K. McNab, H. Micklitz, and P.H. Barrett, *Phys. Rev. B* **4**, 3787 (1971).
- [9] W. Dyson and P.A. Montano, *Solid State Commun.* **33**, 191 (1980).
- [10] P.J. Hay and W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 1985, 299.
- [11] COLUMBUS, An *ab initio* Electronic Structure Program, Release 5.3 (1997), written by: H.Lischka, R.Shepard, I.Shavitt, F.B. Brown, R.M. Pitzer, R. Ahlrichs, H.-J. Böhm, A.H.H. Chang, D.C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, M. Dallos, C. Erhard, M. Ernzerhof, G. Gawboy, P.Höchtel, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, Th. Müller, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüller, E. Stahlberg, P.G. Szalay and J.-G. Zhao and R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, J. G. Zhao, *Int. J. Quantum Chem.* **S22**, 149 (1988)

สัญญาเลขที่ PDF/17/2540
รายงานการเงินตลอดโครงการ

ชื่อโครงการ การศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และโมเลกุลของคลัสเตอร์และอีออนคลัสเตอร์

ขนาดเล็กลงของเหล็กด้วยวิธี แอบ อินชิโอ

ชื่อหัวหน้าโครงการ ดร. วุฒิชัย พาราสุข

ระยะเวลาดำเนินโครงการ สิงหาคม 40 - มกราคม 42

รายจ่าย

หมวด	งวดที่ 1	งวดที่ 2	งวดที่ 3	รวมสะสม
1. ค่าจ้าง	-	18,000.00	42,000.00	60,000.00
2. ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	60,000.00	60,000.00	60,000.00	180,000.00
3. ค่าใช้สอย	1,731.20	1,157.50	-	2,888.70
4. ค่าวัสดุ	20,104.30	39,557.05	-	59,661.35
รวม	81,835.50	118,714.55	102,000.00	302,550.05

จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินคงเหลือ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1	200,000.00	บาท	เมื่อ	23/09/40
งวดที่ 2	60,000.00	บาท	เมื่อ	21/09/41
งวดที่ 3		บาท	เมื่อ	
ดอกเบี้ยครั้งที่ 1	1,426.25	บาท	เมื่อ	20/12/40
ดอกเบี้ยครั้งที่ 2	1,347.64	บาท	เมื่อ	20/06/41
ดอกเบี้ยครั้งที่ 3	1,240.75	บาท	เมื่อ	19/12/41
ดอกเบี้ยครั้งที่ 4	1,997.99	บาท	เมื่อ	30/06/42
ดอกเบี้ยครั้งที่ 5	1,524.66	บาท	เมื่อ	25/12/42

รวม 267,537.29 บาท (1)

ค่าใช้จ่าย

งวดที่ 1 เป็นเงิน	81,835.50	บาท
งวดที่ 2 เป็นเงิน	118,714.55	บาท
งวดที่ 3 เป็นเงิน	102,000.00	บาท

รวม 302,550.05 บาท (2)

จำนวนเงินคงเหลือ (1) - (2) (-35,012.76) บาท

THIS BOOK SHOULD BE PRODUCED FOR DEPOSIT OR WITHDRAWAL
PLEASE NOTIFY US OF ANY CHANGE OF ADDRESS OR LOSS OF PASSBOOK

คำเตือน

ต้องนำสมุดฝากเงินมาทุกครั้งที่มาฝากหรือถอน

โปรดแจ้งธนาคาร เมื่อสมุดฝากสูญหายหรือเปลี่ยนที่อยู่ใหม่

Office/สาขา

บัญชีเลขที่ 052-1-17598-5

Account-Name

ชื่อบัญชี

Account-Name

PDF48-1718 พาราฟ



รหัสไปรษณีย์ S/A



ลายมือชื่อผู้มีอำนาจลงนาม
Authorized Signature

พ.บ. 100240.350.000

ทศ 82,101

