

# NATRC

---

Non-Adiabatic Transfer Rates Calculations

## 1. Описание

Программа выполняет расчет констант скоростей неадиабатических и интеркомбинационных переходов между двумя состояниями в молекуле, а так же строит плотность состояний DOS в заданном диапазоне энергий. Вычисления проводятся на основе модели Биксона-Джортнера-Плотникова. В качестве входных данных используются выходные данные GAMESS для расчетов типа ENERGY, NACME, HESS и TRANST.

## 2. Системные требования

Linux OS 32/64-bit  
gfortran ≥4.8  
Intel MKL ≥10.2.2

## 3. Запуск расчета

### а. Компиляция и запуск

Компиляция программы производится следующим образом

```
cd NATRC/  
gfortran NATRC.f90 -Wl,--start-group  
mkl_lpath/libmkl_gf.a mkl_lpath/libmkl_sequential.a  
mkl_lpath/libmkl_core.a -Wl,--end-group -lpthread -lm -  
ldl -o NATRC
```

*Примеры, как может выглядеть путь к библиотеке mkl\_lpath:*

*/opt/intel/composerxe/mkl/10.2.2.025/lib/32/*

*/opt/intel/mkl/lib/intel64/*

*Примечание:*

*Файл libmkl\_gf.a может быть записан как libmkl\_gf\_lp64.a для x64-систем*

После компиляции в папке формируется файл NATRC, который и является программой для расчета скоростей неадиабатического перехода. Чтобы запустить программу, введите:

```
./NATRC | tee -a result.log
```

## в. Входные данные

Папка NATRC/ кроме основной программы должна содержать файлы с входными данными. Среди которых **input**-файл с входными параметрами, log-файл пасте-расчета молекулы с *начальной геометрией*, log-файл пасте-расчета с *конечной геометрией*, а также dat-файл, содержащий гессииан молекулы в одном из состояний. Название первого файла всегда остается неизменным, другие файлы могут иметь произвольные названия, которые записываются в input. Данные содержащиеся в них получаются в результате расчета на GAMESS.

## с. Описание файла input

Файл input содержит описание ключевых параметров, которые нужны для расчета. Все параметры описываются в формате:

```
parameter: value
```

На одной строке должно содержаться описание только одного параметра. Комментарий указывается с помощью восклицательного знака! Допускаются строки, содержащие только комментарии.

```
parameter: value !comment
```

В качестве параметра можно ставить лишь ограниченный набор ключевых слов. Через двоеточие указывают значение параметра, которые можно условно разделить на четыре группы: основные, для расчета неадиабатических, интеркомбинационных переходов и для построения плотности спектра DOS. Основные параметры указываются во всех типах расчетов. В зависимости от выбора значения параметров DOS и Mode могут потребоваться группы параметров для неадиабатических и интеркомбинационных параметров. Большинство параметров имеют default значение и их можно не указывать, они будут определены автоматически. Другие параметры, такие как путь к файлу, должны быть указаны в обязательном порядке, иначе расчет не запустится. Полный список параметров и их описание приведены ниже.

### Основные параметры

<b>Mode</b>	=IC – расчет констант скоростей внутренней конверсии
	=ISC – расчет констант скоростей интеркомбинационной конверсии
	=DOS – построение зависимости плотности состояний от энергии
	(default=IC)
<b>DOS</b>	Выбор функции, которой аппроксимируется плотность состояний.
	Peкар – функция Пекара
	Gauss – функция Гаусса
	Hybrid – Гибридная функция (Недоступна для IC)

<b>Initial_Coord_File</b>	(default=Pekar) Путь к файлу с координатами начального состояния (Обязателен к указанию)
<b>Final_Coord_File</b>	Путь к файлу с координатами конечного состояния (Обязателен к указанию)
<b>Hess_File</b>	Путь к dat-файлу, полученного в результате расчета колебательных мод. Должен содержать гессиан, колебательные моды и собственные вектора этих мод. (Обязателен к указанию)
<b>Hess_Coord_File</b>	Путь к log-файлу, полученного в результате расчета колебательных мод. Должен содержать координат, при которых рассчитывался гессиан (Обязателен к указанию)
<b>NumRotTrM</b>	Число поступательных и вращательных мод, которые исключаются из расчета. Необязательный параметр. (default=6)
<b>Cutoff</b>	Параметр отсечки для мод по фактору Хуангу-Риса. В расчете не учитываются все моды, чей фактор ХР меньше Cutoff. Может быть только положительным. (default=0.00001)
<b>Deep</b>	Параметр, определяющий максимальные значения квантовых чисел. Для каждой моды максимальное квантовое число равно тому числу, при котором значение фактора Франка-Кондона меньше чем максимальное значение этого фактора для данной моды, умноженного на deer. Если deer=1.0, то квантовые числа не будут варьироваться. Если deer=0.0, то при расчете будут использованы все квантовые числа, которые при расчете дают вклад отличный от 0. (default=0.001)
<b>PmCutoff</b>	Параметр отсечки для исключения из расчета малых констант неадиабатического взаимодействия. Если значение константы j-ой моды меньше чем PmCutoff умноженная на суммы всех констант, то эта j-ая константа учитывается в расчете. (default=0.00001)
<b>Temperature</b>	Температура системы в Кельвинах. Необязательный параметр. Если не указана, то она определяется автоматически как 298.15
<b>Eif</b>	Энергия перехода (Не требуется для Mode=DOS)
<b>Threshold</b>	Пороговое значение фактора Хуанга-Риса. Моды, чей фактор лежит ниже порога, аппроксимируются гауссовой функцией; те, что лежат выше рассчитываются прямым перебором. Параметр доступен только для DOS= Hybrid (default=0.01)
<b>Расчет констант скоростей неадиабатических переходов</b>	
<b>Nacme_File</b>	Путь к .log-файлу содержащему константы неадиабатического перехода и координаты молекулы

<b>Number_States_Nacme</b>	при которых происходил расчет. Число состояний, которые использовались при NACME расчете. Может быть только $\geq 2$ .
<b>Initial_State</b>	Номер состояния, в котором молекула находится в начальный момент времени. Может быть только $\leq \text{number\_states\_nacme}$
<b>Final_State</b>	Номер состояния, в которое молекула приходит. $< \text{number\_states\_nacme}$ и $< \text{initial\_state}$ .
<b>Symmetry</b>	true или false. Расчет с учетом и без учета симметрии. (default=false)
<b>Total_Symmetry</b>	true или false. Флаг, показывающий является ли переход полностью симметричным или нет. (default=false)

### **Расчет констант скоростей интеркомбинационных переходов**

<b>Hsoc</b>	Константа спин-орбитального взаимодействия в $\text{cm}^{-1}$ .
-------------	---

### **Построение зависимости плотности спектра DOS от энергии перехода**

Должен быть задан диапазон энергий, в котором будет рассчитываться плотность спектра для перехода между интересующими состояниями. Все параметры должны быть обязательно заданы.

<b>Emin</b>	Минимальная энергия диапазона (Хартри). $E_{\text{min}} \geq 0$
<b>Emax</b>	Максимальная энергия диапазона (Хартри). $E_{\text{max}} > E_{\text{min}}$
<b>Estep</b>	Шаг между двумя точками (Хартри). $E_{\text{step}} > 0$

#### 4. Очень краткая теория

Скорость неадиабатического переноса описывается по формуле

$$k_{nr} = \frac{4}{\Gamma_f} \sum_n |V_{i0,fn}|^2 \quad (1)$$

Возмущение рассчитывается по формуле:

$$V_{i0,f\{n_1,n_2,\dots,n_{3N-6}\}} = - \sum_v \sum_{q=x,y,z} M_v^{-1} \left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial R_{qv}} \right| f \right\rangle \times \left[ \sum_{j=1}^{3N-6} B_{vqj} \sqrt{\frac{1}{2n_j!}} \omega_j (n_j - y_j)^2 y_j^{n_j-1} \exp(-y_j) \prod_{\substack{k \neq j \\ k=1}}^{3N-6} \sqrt{\frac{\exp(-y_k) y_k^{n_k}}{n_k!}} \right] \quad (2)$$

Где  $M_v$  – масса  $v$ -го атома,  $R_{qv}$  – координата  $v$ -го атома соответствующая одной из  $x,y,z$  осей координат,  $\left\langle i \left| \frac{\partial}{\partial R_{qv}} \right| f \right\rangle$  – элемент матрицы неадиабатических коэффициентов NACME между состояниями  $i$  и  $f$  (по факту скорее вектор, чем матрица).  $B_{vqj}$  – матрица для преобразования нормальных координат в декартовы.  $\omega_j$  – частота колебания  $j$ -ой моды. Факторы Хуана-Риса  $y_j$  находится как

$$y_j = \frac{\omega_j \Delta Q_j^2}{2} \quad (3)$$

Где  $\Delta Q_j$  – изменение равновесных нормальных координат молекулы при переходе от начальной геометрии  $|i\rangle$  к конечной  $|f\rangle$ .

Уширение  $\Gamma_f$  находится по формуле:

$$\Gamma_f = 2\delta\nu\sqrt{2\ln 2} \quad (4)$$

$$(\delta\nu)^2 = \frac{1}{2} \sum_j y_j^2 v_j^2 (2n_j + 1) \\ v_j = \omega_j / 2\pi c$$

Среднее число осцилляторов с энергией  $\hbar\omega_j$  определяется распределением Бозе-Эйнштейна

$$n_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{kT}\right) - 1}$$