

多参考方法中旋轨耦合矩阵元 (SOCME)与系间窜越速率 (ISC) 的计 算

Sun Xinyu
sunxinyu347@gmail.com

2023 年 11 月 17 日

目录	I
----	---

目录

1 前言	1
2 旋轨耦合理论基础	2
2.1 Dirac方程	2
2.2 旋轨耦合哈密顿量	2
3 系间窜越速率	4
3.1 Marcus方程	4
3.2 误差分析	4
4 SOCME计算流程	5
4.1 输入和输出	5
4.2 其他	6
5 ISC的计算	7
6 后记	7

1 前言

系间窜越速率 (ISC) 常被用于分子发光体系的计算，最常用的方法是TD-DFT，这是因为其计算量小，对大多数有机发光体系支持都很好。其理论基础是Marcus理论，所以也可用于与电子转移速率相关的计算。然而，对于一般的态-态转换反应，单Slater行列式无法准确描述，故使用多参考方法计算。本文以铁配合物三-五重态反应为例，介绍使用多参考方法计算态态转换反应中SOCME和ISC

这是南开大学彭谦课题组新人入组手册系列之一，gitlab地址为https://github.com/Yxwxwx/Penglab_tutorial

2 旋轨耦合理论基础

注意，大家在中级无机化学课程上已经接触过旋轨耦合效应这个概念，用来解释d-d跃迁等。而旋轨耦合效应是Dirac方程的解，必须通过相对论量子力学来解释。

这里不写公式推导，只摆出来结论。

2.1 Dirac方程

狄拉克方程是薛定谔方程和狭义相对论的结合，其数学形式为：

$$[c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{c}) + m_0 c^2 \beta + V]\psi = E\psi \quad (1)$$

其中c为光速， \mathbf{p} 为动量算符， $\beta = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{bmatrix}$, \mathbf{I} 为单位阵， $\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \end{bmatrix}$ ，其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 为 2×2 的Pauli自旋矢量

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

他们都是酉矩阵。

显然，这个方程是一个旋量（spinor）方程，本征函数是自旋波函数。

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_{L,\alpha} \\ \psi_{L,\beta} \\ \psi_{S,\alpha} \\ \psi_{S,\beta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中 ψ_L 是大分量，代表电子； ψ_S 是小分量，代表正电子。

产生反电子的缘由正是因为相对论极限，当光速接近无穷时， $\psi_L = \psi_{Schrodinger}$ ， ψ_S 不存在。

相对论量子化学和传统量化在理论表达上差别很大，可以参考doc目录里的《handbook of relativistic quantum chemistry compress》，出自刘文剑老师主编，其中尤其是x2c方法的描述非常详细。

2.2 旋轨耦合哈密顿量

相对论哈密顿量可以写成

$$H_{rel} = H_{sf} + H_{sd}(\boldsymbol{\sigma}) \quad (4)$$

前者与Pauli矩阵无关，是标量部分；后者有关，其中最重要的部分是旋轨耦合（SOC）：

$$H_{sd} = \sum_{pq} [h_{sd}]_{pq} a_p^\dagger a_q, [h_{sd}]_{pq} = [h_{SO,1e}]_{pq} + [f_{SO,2e}]_{pq}$$

可见旋轨耦合矩阵包括单电子积分和双电子积分两部分。双电子部分处理较困难，一般使用平均场（SOMF）处理，也可以使用有效原子电荷（ Z_{eff} ）。旋轨耦合矩阵元为 $(I+J) * (I+J)$ 的矩阵，包括实部和虚部，如果是三-五重态，则为8*8。

$$[\mathbf{H}_{SO}]_{IJ} = \langle \Psi_I | H_{sd} | \Psi_J \rangle$$

\mathbf{H}_{SO} 的定义不唯一，取决于用什么方法把Dirac方程变换为二分量。比较常用的方法有Breit-Pauli（最常用）、DKn、ZORA。

3 系间窜越速率

3.1 Marcus方程

Marcus方程的形式为：

$$\Delta G = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_0}{\lambda} \right)^2$$

其中 ΔG 是反应活化能， ΔG_0 是Gibbs自由能， λ 是重组能。

其中势能面近似为二次函数，使用四点法近似。其能量变化的表达式为：

$$E = \frac{N_A(\Delta E_{ST} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

其中 ΔE_{ST} 为三-五重态基态能量变化量。阿伦尼乌斯公式：

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

其中指前因子A是一个自旋-轨道二者的耦合关系有关的量，其表达式可以写成：

$$A = \frac{2\pi}{\hbar} |SOCME|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi k_B T \lambda}}$$

3.2 误差分析

因为态-态转换是一个非绝热过程，我们传统计算方法得不到交叉点电子结构，就得不到这个点的能量，也就没法求能垒，所以使用四点法估算，也有其他方法，比如thular的两态自旋混合（TSSM）模型。显然因为我们得不到非绝热势能面交叉点电子结构，也就无法精确态-态转化的耦合量。这个公式对于气相反应从原理上来说很精确，但我们的反应是溶液体系，再能量上有一个与溶液环境有关的分量 λ 。如果结果是用作比较，而非绝对值，可以忽略，更精确也只能使用经验参数。此外，误差来源还有四点法估计能垒本身的问题；分子结构对旋轨耦合矩阵元的影响。

4 SOCME计算流程

4.1 输入和输出

我们以五重态氧化亚铁为例，使用orca软件在casscf(6,6)下计算三-五重态之间的旋轨耦合矩阵元。关键词为

```
%pal nprocs 12 end
%maxcore 3000
! TightSCF miniprint nopop
%casscf
  nel 6
  norb 6
    mult 5,3
    rel
    dosoc true
    PrintLevel 3
  end
  maxiter 150
  CI
    MaxIter 200
  end
end
%method
  FrozenCore FC_NONE
end
%scf
  Thresh 1e-12
  Tcut 1e-14
end
```

其中开启SOC计算的关键词为*dosoctrue*；我把*mult*设置为3,5表示让程序搜索三重态基态和五重态基态，如果不设置的话，程序会自动判断到5，计算SOC时候自动识别到3；最终在.out文件中：

```
-----
NONZERO SOC MATRIX ELEMENTS (cm**-1)
-----

      Bra                               Ket
<Block Root  S      Ms | HSOC |  Block Root  S      Ms>   =  Real-part      Imagina
-----
```

1	0	1.0	1.0	0	0	2.0	2.0	-0.221	0.287
1	0	1.0	1.0	0	0	2.0	0.0	-0.090	-0.117
1	0	1.0	0.0	0	0	2.0	1.0	-0.156	0.203
1	0	1.0	0.0	0	0	2.0	0.0	-0.000	0.000
1	0	1.0	0.0	0	0	2.0	-1.0	-0.156	-0.203
1	0	1.0	-1.0	0	0	2.0	0.0	-0.090	0.117
1	0	1.0	-1.0	0	0	2.0	-2.0	-0.221	-0.287

可以看到，程序输出了非零矩阵元，分别输出了实部和虚部，我们公式要用的SOCME是其模平方：

$$\sqrt{(-0.221)^2 + (0.287)^2 + (-0.090)^2 + (-0.117)^2 + (-0.156)^2 + (0.203)^2 + (-0.156)^2 + (-0.203)^2}$$

4.2 其他

- ORCA的CASSCF收敛性并不好，对于大体系建议使用Pyscf/OpenMolcas/Molpro得到收敛的CASSCF自然轨道，传给ORCA
- 建议使用mokit及其小程序选轨道和传轨道（mokit）

5 ISC的计算

使用我用matlab写的计算器可以很方便的实现计算，程序附带抛物线近似和四点法示意图。

6 后记

doc中ppt是我组会的ppt，exe是我打包好的matlab计算期安装包，不要求电脑中有matlab，安装即用，支持三种能量单位，也可以当个单位转换器使用。input是我例子中的FeO(V)的SOCME计算输入输出文件（输入文件是fch2mkl制作的），可以用其中的gbw文件作为初猜重复文中的数据。