

# 自旋禁戒反应的近似旋轨耦合处理程序 MS@GWEV

2023 年 4 月 20 日

## 目录

<b>1</b>	<b>理论</b>	<b>2</b>
1.1	Truhlar 的两态混合 SO 模型哈密顿及能量导数 . . . . .	2
1.2	多态混合 SO 模型哈密顿及能量导数 . . . . .	2
1.2.1	SO 模型哈密顿的一阶导数 . . . . .	3
1.2.2	SO 模型哈密顿的二阶导数 . . . . .	4
1.2.3	$\mathbf{Q}_{(\mu)}$ 矩阵的计算 . . . . .	4
1.2.4	处理由更多自旋态构成的自旋混合态 . . . . .	5
	<b>参考文献</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>程序和脚本</b>	<b>6</b>
2.1	编译 MS@GWEV . . . . .	6
2.2	运行 MS@GWEV 和 GAUSSIAN 16 的脚本 . . . . .	6
2.3	两个自旋态的 GAUSSIAN 计算模板 . . . . .	7
2.4	在 GAUSSIAN 中调用运行脚本 . . . . .	10
2.5	MS@GWEV 程序的参数 . . . . .	11
<b>3</b>	<b>常见问题</b>	<b>13</b>
<b>A</b>	<b>附录：绘制两态旋轨耦合系数、能量差与组合因子的 Matlab 代码</b>	<b>14</b>

## 1 理论

### 1.1 Truhlar 的两态混合 SO 模型哈密顿及能量导数

旋轨耦合效应在微扰级别（也即 Russell-Saunders 耦合模型或 LS 耦合模型 [1]）可分为一阶旋轨耦合和二阶旋轨耦合，其中前者来自单个自旋轨道态（也称 LS 态）因自旋多重度导致的自身分裂，例如三重态分裂为三项，五重态分裂为五项；后者来自不同 LS 态之间的旋轨耦合相互作用。一阶旋轨耦合为主的旋量态更多地保留了原 LS 态的性质，标量方法已经定性正确。只有二阶旋轨耦合起作用的化学反应，才会出现不一样的性质，这是人们更关心的。

若忽略一阶旋轨耦合，由两个 LS 态（假设自旋多重度分别为  $m$ 、 $n$ ）构成的  $m+n$  阶自旋轨道矩阵可以简化为以下的 2 阶有效模型哈密顿矩阵 [2, 3]

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} V^m(X) & \chi \\ \chi & V^n(X) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中， $V^m(X)$ ， $V^n(X)$  是两个自旋态在各自势能面上  $X$  点位置的能量（以下略去坐标变量  $X$ ）， $\chi$  是自旋轨道耦合系数，近似可看作是不依赖于  $X$  的经验参数。Takayanagi 和 Nakatomi 的测试表明，对于铁化合物  $\chi$  取 50–400  $\text{cm}^{-1}$  以内的任意值对结果影响不大 [2]，但 Yang 等建议取 231.6 meV (1868  $\text{cm}^{-1}$ )。对于钨化合物的建议值为 302 meV (2436  $\text{cm}^{-1}$ ) [3]。

(1)式可以展开成一元二次方程，有两个根  $e_1$ 、 $e_2$ ，对应两个自旋混合态的能量。我们关心较低一个根的能量  $e_1$

$$e_1 = \frac{1}{2} (V^m + V^n - \beta). \quad (2)$$

由公式(2)可以很容易推导出  $e \equiv e_1$  关于坐标  $X_\mu$  的梯度和  $X_\mu$ 、 $X_\nu$  的 Hessian[2, 3]:

$$e_\mu \equiv \frac{\partial e}{\partial X_\mu} = \frac{1-\alpha}{2} V_\mu^m + \frac{1+\alpha}{2} V_\mu^n, \quad (3)$$

$$e_{\mu,\nu} \equiv \frac{\partial^2 e}{\partial X_\mu \partial X_\nu} = \frac{1-\alpha}{2} V_{\mu,\nu}^m + \frac{1+\alpha}{2} V_{\mu,\nu}^n + \frac{\alpha^2 - 1}{2\beta} (V_\mu^m - V_\mu^n) (V_\nu^m - V_\nu^n). \quad (4)$$

在以上公式中，

$$\alpha = \frac{V^m - V^n}{\beta}, \quad (5)$$

$$\beta = \sqrt{(V^m - V^n)^2 + 4\chi^2}. \quad (6)$$

### 1.2 多态混合 SO 模型哈密顿及能量导数

如果反应路径涉及两个以上的自旋轨道态，用以上方法可以分段、分组做两态计算，然后拼接在一起，取能量最低路径 [4]。这种处理并不方便，并且如果两个以上的自旋态在某点附近发生较强的耦合，则以上方法失效。为此，我们对一般的有效模型哈密顿矩阵推导出二阶解析导数。它适用于对于两个、三个或更多自旋态混合的情况。

以三种自旋态的混合为例，SO 模型哈密顿为：

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} V_1 & \chi_{1,2} & \chi_{1,3} \\ \chi_{1,2} & V_2 & \chi_{2,3} \\ \chi_{1,3} & \chi_{2,3} & V_3 \end{bmatrix} \quad (7)$$

其中  $V_i$  是第  $i$  个自旋态在其势能面上  $X$  点位置的能量,  $\chi_{i,j}$  是  $i, j$  两态之间的经验旋轨耦合常数 ( $i, j=1, 2, 3$ )。为了简单, (7)式做了如下简化:

1. 考虑到两态计算中, 计算结果对  $\chi$  值不是很敏感, 因此任意两态之间的  $\chi$  采用相同的值
2. 为了确保  $\mathbf{Q}_{(\mu)}$  矩阵的第一列非奇异 (见(25)式), 需要避免偶然简并的自旋混合基态,  $\mathbf{H}$  的非对角元要取负值 (对比: 在两态计算中, 非对角元符号不影响结果, 且两个特征值不相等)

简化后的(7)式变为(8)式:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} V_1 & -\chi & -\chi \\ -\chi & V_2 & -\chi \\ -\chi & -\chi & V_3 \end{bmatrix} \quad (8)$$

其中,  $\chi > 0$ 。与两态计算相同, 在以下推导中忽略  $\chi$  对坐标的依赖。

$\mathbf{H}$  的特征值方程为:

$$\mathbf{H}\mathbf{D} = \mathbf{D}\mathbf{E} \quad (9)$$

其中特征值矩阵  $\mathbf{E}$  的对角元包含三个特征值  $e_1 < e_2 \leq e_3$ , 特征矢量矩阵  $\mathbf{D}$  包含三个列矢量。

### 1.2.1 SO 模型哈密顿的一阶导数

$\mathbf{H}$  对坐标  $X_\mu$  求导, 得:

$$\mathbf{H}_\mu \mathbf{D} + \mathbf{H} \mathbf{D}_\mu = \mathbf{D}_\mu \mathbf{E} + \mathbf{D} \mathbf{E}_\mu \quad (10)$$

$\mathbf{D}^\dagger$  从左侧乘以(10)式:

$$\mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{D} + \mathbf{E} \mathbf{D}^\dagger \mathbf{D}_\mu = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{D}_\mu \mathbf{E} + \mathbf{E}_\mu \quad (11)$$

令  $\mathbf{D}_\mu = \mathbf{D} \mathbf{Q}_{(\mu)}$ , 代入(8)式后得到:

$$\mathbf{E}_\mu = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{D} + \mathbf{E} \mathbf{Q}_{(\mu)} - \mathbf{Q}_{(\mu)} \mathbf{E} \quad (12)$$

上式等号左侧为对角矩阵; 由于  $\mathbf{Q}_{(\mu)}$  是对角元为 0 的反对称矩阵 (见后), 等号右侧后两项的对角元为 0, 对等号左侧对角元无贡献, 因此(12)式可以简化为

$$\mathbf{E}_\mu = [\mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{D}]_{\text{diag}} \quad (13)$$

其中下标 diag 表示取对角项。对于我们关心的自旋混合基态 (能量  $e_1$  简写为  $e$ ), 梯度为

$$e_\mu = \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{d} \quad (14)$$

其中  $\mathbf{d}$  是  $\mathbf{D}$  的第一个列矢量。由于  $\chi$  不依赖坐标, 上式中的  $\mathbf{H}_\mu$  是对角矩阵, 由三个自旋态梯度矢量的第  $\mu$  个分量构成。

事实上, (14)式也可通过 Hellmann-Feynman 定理直接得到。

### 1.2.2 SO 模型哈密顿的二阶导数

根据(10)式, 自旋混合基态的梯度需满足以下方程:

$$\mathbf{H}_\mu \mathbf{d} + \mathbf{H} \mathbf{d}_\mu = e \mathbf{d}_\mu + e_\mu \mathbf{d} \quad (15)$$

上式对坐标  $X_\nu$  求导, 得:

$$\mathbf{H}_{\mu\nu} \mathbf{d} + \mathbf{H}_\mu \mathbf{d}_\nu + \mathbf{H}_\nu \mathbf{d}_\mu + \mathbf{H} \mathbf{d}_{\mu\nu} = e \mathbf{d}_{\mu\nu} + e_\nu \mathbf{d}_\mu + e_\mu \mathbf{d}_\nu + e_{\mu\nu} \mathbf{d} \quad (16)$$

$\mathbf{d}^\dagger$  从左侧乘以(16)式:

$$\mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_{\mu\nu} \mathbf{d} + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{d}_\nu + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\nu \mathbf{d}_\mu + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{d}_{\mu\nu} = e \mathbf{d}^\dagger \mathbf{d}_{\mu\nu} + e_\nu \mathbf{d}^\dagger \mathbf{d}_\mu + e_\mu \mathbf{d}^\dagger \mathbf{d}_\nu + e_{\mu\nu} \mathbf{d}^\dagger \mathbf{d} \quad (17)$$

在(17)式中: 等号左侧第四项和等号右侧第一项相等(利用(9)式), 可以消去; 由于  $\mathbf{D}^\dagger \mathbf{D}_\mu = \mathbf{D}^\dagger \mathbf{D} \mathbf{Q}_{(\mu)} = \mathbf{Q}_{(\mu)}$ , 且  $\mathbf{Q}_{(\mu)}$  矩阵的对角元为 0, 可知  $\mathbf{d}^\dagger \mathbf{d}_\mu = 0$ 。于是(17)式可化简为:

$$e_{\mu\nu} = \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_{\mu\nu} \mathbf{d} + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{d}_\nu + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\nu \mathbf{d}_\mu \quad (18)$$

$$= \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_{\mu\nu} \mathbf{d} + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{D} \mathbf{q}_{(\nu)} + \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\nu \mathbf{D} \mathbf{q}_{(\mu)} \quad (19)$$

其中,  $\mathbf{q}_{(\mu)}$  和  $\mathbf{q}_{(\nu)}$  分别是  $\mathbf{Q}_{(\mu)}$  和  $\mathbf{Q}_{(\nu)}$  的第一列, 需要额外计算 (见下一节)。借助(26)式, 可知(19)式等号右侧的第二项和第三项是相等的, 因此(18)式可以简化为

$$e_{\mu\nu} = \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_{\mu\nu} \mathbf{d} + 2 \mathbf{d}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{D} \mathbf{q}_{(\nu)} \quad (20)$$

由于  $\chi$  不依赖坐标, 上式中的  $\mathbf{H}_{\mu\nu}$ 、 $\mathbf{H}_\mu$ 、 $\mathbf{H}_\nu$  都是  $3 \times 3$  对角矩阵。

### 1.2.3 $\mathbf{Q}_{(\mu)}$ 矩阵的计算

根据

$$\mathbf{D}^\dagger \mathbf{D} = \mathbf{I} \quad (21)$$

其中  $\mathbf{I}$  是单位矩阵, (21)式对坐标  $X_\mu$  求导得:

$$\mathbf{D}_\mu^\dagger \mathbf{D} = -\mathbf{D}^\dagger \mathbf{D}_\mu \quad (22)$$

代入  $\mathbf{D}_\mu = \mathbf{D} \mathbf{Q}_{(\mu)}$ , 得到:

$$\mathbf{Q}_{(\mu)} = -\mathbf{Q}_{(\mu)}^\dagger \quad (23)$$

可见,  $\mathbf{Q}_{(\mu)}$  是反对称矩阵, 对角元为 0。非对角元可通过(12)式获得:

$$[\mathbf{Q}_{(\mu)}]_{i,j \neq i} = \frac{[\mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{D}]_{i,j}}{e_j - e_i} \quad (24)$$

在上一节的计算中, 仅需要  $\mathbf{Q}_{(\mu)}$  的第一列 (即  $\mathbf{q}_{(\mu)}$ ), 其表达式为:

$$[\mathbf{q}_{(\mu)}]_{i \neq 1} = \frac{[\mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{d}]_i}{e_1 - e_i} \quad (25)$$

或

$$\mathbf{q}_{(\mu)} = (e_1 \mathbf{I} - \mathbf{E})^{+1} \mathbf{D}^\dagger \mathbf{H}_\mu \mathbf{d} \quad (26)$$

其中 “+1” 表示伪逆矩阵。

### 1.2.4 处理由更多自旋态构成的自旋混合态

以上方法也适用于任何数量自旋态的多态反应计算（尽管除了单个过渡原子以外的四态以上体系很少报道），关键是如何构造 SO 模型哈密顿 ((7)式)，从而在 Hessian 计算中避免(25)式的分母为 0。一种方法是把  $\mathbf{H}$  的非对角元全部取负值（可用同一个值，也可用不同的多个值），可以保证自旋混合基态非简并；另一种方法是不限制  $\mathbf{H}$  非对角元的正负号，当(25)式的分母接近 0 时，直接令  $1/(e_1 - e_i) = 0$ 。这是因为当两个能量简并时，存在  $2 \times 2$  转动矩阵  $\mathbf{X}$  使二者的特征矢量发生任意混合。由于  $\mathbf{X}$  存在无穷多可能性，但是却不影响最终结果，因此这部分的  $\mathbf{q}_{(\mu)}$  矩阵元只有取零值时才能满足要求。

## 参考文献

- [1] H. N. Russell and F. A. Saunders, *New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths*, *Astrophys. J.* **61**, 38–69, (1925).
- [2] T. Takayanagi and T. Nakatomi, *Automated Reaction Path Searches for Spin-Forbidden Reactions*, *J. Comput. Chem.* **39**, 1319–1326 (2018).
- [3] B. Yang, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar, *Transition States of Spin-Forbidden Reactions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 4129–4136 (2018).
- [4] T. Takayanagi, *Two-state reactivity in the acetylene cyclotrimerization reaction catalyzed by a single atomic transition-metal ion: The case for  $V^+$  and  $Fe^+$* , *Comput. Theor. Chem.* **1211**, 113682 (2022).

## 2 程序和脚本

MS@GWEV 程序是 GWEV 套件的模块之一，为近似处理涉及多个自旋态的自旋禁戒反应而开发，用 Fortran90 语言编写。运行方式为 GAUSSIAN 程序通过 MS@GWEV 调用其它量子化学程序（包括 GAUSSIAN 自身）进行计算，但是目前 MS@GWEV 仅支持对 GAUSSIAN 16 程序的调用。

### 2.1 编译 MS@GWEV

进入 MultiState/src，用 `make` 命令调用 `gfortran` 进行编译：

```
$ cd MultiState/src/  
$ make
```

如果用 ifort+MKL 库编译，需要用 `Makefile-intel` 覆盖 `Makefile`，并修改其中的 MKL 路径 `MKL-ROOT`。此时不需要 `blas.f` 和 `lapack.f` 这两个文件。

编译完成后，程序主目录 MultiState 的内容如下：

```
$ cd ..  
$ ls -l  
total 464  
drwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 4096 Nov 1 00:51 doc/  
-rwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 455143 Nov 1 00:51 multistate.exe  
-rwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 930 Oct 31 11:05 run-2state.sh  
-rwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 1130 Oct 31 11:06 run-3state.sh  
drwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 4096 Oct 31 17:16 src/  
-rwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 3266 Oct 31 18:19 templet-fes  
-rwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 2241 Apr 3 2022 templet-o2  
drwxrwxrwx 1 zouwl zouwl 4096 Oct 31 18:30 tests/
```

其中 `run-2state.sh`、`run-3state.sh`、`multistate.exe` 需要具有可执行权限。

### 2.2 运行 MS@GWEV 和 Gaussian 16 的脚本

以两态计算为例（见文件 `MultiState/run-2state.sh`）：

```
1  #!/bin/bash  
2  
3  # Gaussian 16  
4  module load chemsoft/g16c-avx  
5  export GAUSS_SCRDIR=/tmp/zouwl/GaussianScr  
6  
7  mkdir -p $GAUSS_SCRDIR  
8  
9  export gaussian_ein=$2  
10 export gaussian_eou=$3  
11  
12 # MS@GWEV  
13 export CurrDir=`pwd`  
14 export multistate_dir=$CurrDir/MultiState  
15 export ms_scrdir=$CurrDir/JOB001  
16 mkdir -p $ms_scrdir
```

```

17 export tem_mstate=$multistate_dir/templet-o2
18 export inp_state1=$ms_scrdir/state1.gjf
19 export inp_state2=$ms_scrdir/state2.gjf
20 export fch_state1=$ms_scrdir/state1.fch
21 export fch_state2=$ms_scrdir/state2.fch
22
23 # generate input files for states 1 and 2
24 $multistate_dir/multistate.exe -gen -gin $gaussian_ein -ctp $tem_mstate \
25   -in1 $inp_state1 -in2 $inp_state2
26
27 rm -f $fch_state1 $fch_state2
28
29 # state 1 calculation
30 g16 -fchk=$fch_state1 $inp_state1
31
32 # state 2 calculation
33 g16 -fchk=$fch_state2 $inp_state2
34
35 # write Gaussian's *.EOu file
36 $multistate_dir/multistate.exe -mix -chi 400 -gin $gaussian_ein -gou $gaussian_eou \
37   -fc1 $fch_state1 -fc2 $fch_state2

```

脚本分为 5 部分：

- 23 行以前，是加载 GAUSSIAN、MS@GWEV 有关的环境变量。
- 23-25 行，MS@GWEV 根据 \*.EIn（主计算产生）和模板文件（内容见下一节）的信息，产生态 1、态 2 的子计算输入文件。
- 27 行，删除旧的 fchk 文件。如果在结构优化和数值频率计算中出现 SCF 不收敛，fchk 文件将不会更新，此时没被删除的旧 fchk 文件会对计算造成干扰。
- 29-33 行，运行态 1、态 2 的 GAUSSIAN 计算，产生 fchk 文件（通过 GAUSSIAN 16 新加的命令行选项 -fchk）。未来可能支持其它量子化学程序。
- 35-37 行，MS@GWEV 根据 \*.EIn 和两个 fchk 文件中的信息，产生 \*.EOu 文件返回给 GAUSSIAN 主计算。其中可以通过 -chi 选项设置非默认的旋轨耦合参数  $\chi$ （单位： $\text{cm}^{-1}$ ）。

对于两个以上自旋态的计算，需要用 -nst 选项指定态的个数，并用 -in3、-fc3 等选项为态 3 指定相应的文件。见文件 MultiState/run-3state.sh。

## 2.3 两个自旋态的 Gaussian 计算模板

O<sub>2</sub> 分子的模板见文件 MultiState/templet-o2。

```

1 ! templet of G16 input: singlet and triplet state of O2 by DFT/TDDFT
2
3 ! -----
4 ! Single point energy of the first state
5 !
6 ! This step is used to generate a checkpoint file, so you

```

```
7  ! must do SP calculation first.
8  ! -----
9  $sp1
10  *before_geom
11  %mem=8GB
12  %nprocshared=4
13  %chk=o2-s1
14  #p b3lyp/3-21g
15
16  Title: singlet state of O2
17
18  0 1
19  *end_of_input
20
21  *after_geom
22
23  *end_of_input
24
25  ! -----
26  ! Single point energy of the second state
27  !
28  ! This step is used to generate a checkpoint file, so you
29  ! must do SP calculation first.
30  ! -----
31  $sp2
32  *before_geom
33  %mem=8GB
34  %nprocshared=4
35  %chk=o2-s2
36  #p b3lyp/3-21g td(triplets,root=1)
37
38  Title: triplet state of O2
39
40  0 1
41  *end_of_input
42
43  *after_geom
44
45  *end_of_input
46
47  ! -----
48  ! Gradients of the first state
49  ! -----
50  $grad1
51  *before_geom
52  %mem=8GB
53  %nprocshared=4
54  %chk=o2-s1
55  #p b3lyp/3-21g guess=read force
56
57  Title: singlet state of O2
```



```

58
59 0 1
60   *end_of_input
61
62   *after_geom
63
64   *end_of_input
65
66 ! -----
67 ! Gradients of the second state
68 ! -----
69 $grad2
70   *before_geom
71 %mem=8GB
72 %nprocshared=4
73 %chk=o2-s2
74 #p b3lyp/3-21g guess=read td(triplets,root=1) force
75
76 Title: triplet state of O2
77
78 0 1
79   *end_of_input
80
81   *after_geom
82
83   *end_of_input
84
85 ! -----
86 ! Hessians of the first state
87 ! -----
88 $freq1
89   *before_geom
90 %mem=8GB
91 %nprocshared=4
92 %chk=o2-s1
93 #p b3lyp/3-21g guess=read freq
94
95 Title: singlet state of O2
96
97 0 1
98   *end_of_input
99
100   *after_geom
101
102   *end_of_input
103
104 ! -----
105 ! Hessians of the second state
106 ! -----
107 $freq2
108   *before_geom

```

```

109 %mem=8GB
110 %nprocshared=4
111 %chk=o2-s2
112 #p b3lyp/3-21g guess=read td(triplets,root=1) freq
113
114 Title: triplet state of O2
115
116 0 1
117   *end_of_input
118
119   *after_geom
120
121   *end_of_input

```

注释:

- 以 “!” 打头的行，是注释行，会被程序略过。
- 模板分为 6 部分，分别以 \$sp1、\$sp2、\$grad1、\$grad2、\$freq1、\$freq2 作为开头，表示第 1 或第 2 个态的单点能、梯度、频率计算部分。不区分大小写。  
类似地，可以定义第 3、第 4 等态的单点能、梯度、频率计算部分（见 MultiState/templet-fes）。
- 在模板的每一部分中，又包含两块输入，分别用 \*before\_geom ... \*end\_of\_input 和 \*after\_geom ... \*end\_of\_input 包围。前者提供态 1 或态 2 位于分子结构之前的单点/梯度/频率输入内容。后者提供分子结构结束空行之后的输入内容（如基组，赝势），不是必须的。这两块输入的格式与 GAUSSIAN 的标准输入格式相同。
- 在结构优化和频率计算中，为了避免电子组态发生变化导致不收敛或收敛到其它电子态上，建议加上 guess=read，表示从 %chk 指定的 chk 文件中读取上一步的波函数作为初猜。  
**注意：**这里的 chk 文件和上一节运行脚本中指定的 fchk 文件包含相同的信息，但是格式不同，用途也不同，不要混淆。
- 本例中，态 1 是 O<sub>2</sub> 的闭壳层激发态，通过限制性 DFT 计算产生，态 2 是 O<sub>2</sub> 的开壳层三重基态，在闭壳层激发态 DFT 的基础上由自旋翻转 TDDFT 计算产生，当然也可以直接做三重态的 UDFT。自旋混合后，得到近似的旋轨耦合基态。

## 2.4 在 Gaussian 中调用运行脚本

O<sub>2</sub> 分子的测试输入见文件 MultiState/tests/test-2state.inp。

```

1 %nprocshared=1
2 %mem=1gb
3 #p external='MultiState/run-2state.sh'
4 ! opt(nomicro)
5 ! freq
6
7 Two-State calculation (DO SP FIRST.)
8
9 0 1
10 0

```

```

11 0 1 r1
12
13 r1 1.2

```

注释:

- 主计算的计算量很小 (500+ 原子体系的频率计算除外), 只要单核 1GB 内存即可。
- 用 External 调用计算脚本。
- 计算采用的分子净电荷、自旋多重度已经在计算模板中设定, 这里可以用任何 GAUSSIAN 程序允许的设置。
- External 默认的结构优化流程是专门为分子力学计算设计的, 不适合做量子力学计算, 需要给opt关键词加上nomicro选项。
- 由于opt和freq的模板中用到了guess=read, 需要先运行一次单点能计算, 使产生的 chk 文件中包含所需的初始轨道。此时可以检查两个自旋态子计算的输出文件, 看电子组态、总能量等是否符合要求; 对于具有一定对称性的过渡金属体系, GAUSSIAN 未必能得到给定自旋的最低态, 因此检查波函稳定性也非常重要。然后去掉opt (必要的话还有freq) 之前的注释符号, 重新运行。
- 可以在主计算中用%chk指定 chk 文件 (不要与子计算中的 chk 文件重名), 用于保存混合态的一些重要信息, 如优化自旋混合过渡态和反应路径所需的初始 Hessian。

## 2.5 MS@GWEV 程序的参数

以下两个参数控制计算模式, 如果不指定, 默认为-gen。

- -gen: 产生自旋态的 GAUSSIAN 输入文件
- -mix: 计算自旋混合基态的能量, 梯度, 和 Hessian, 并返回给 GAUSSIAN 主计算

其它参数有:

- -nst *N*: 进行混合的自旋态个数, 允许值 1 至 9; 如果不提供, 默认是 2。
- -gin *path/file\_name*: 指定 GAUSSIAN 的 \*.EIn文件名及其路径
- -gou *path/file\_name*: 指定 GAUSSIAN 的 \*.EOu文件名及其路径
- -ctp *path/file\_name*: 指定模板文件名及其路径
- -in1 *path/file\_name*: 指定自旋态 1 的输入文件名及其路径; 类似有-in2, -in3, 等
- -fc1 *path/file\_name*: 指定自旋态 1 的fchk文件名及其路径; 类似有-fc2, -fc3, 等
- -chi  $\chi$ : 经验的旋轨耦合常数 (单位  $\text{cm}^{-1}$ ), 正负无关; 如果不指定, 默认是 400
- -chs  $\chi_{1,2} \chi_{1,3} \dots$ : 每对自旋态之间的旋轨耦合常数 (单位  $\text{cm}^{-1}$ ; 注意正负号), 共  $N(N-1)/2$  个值。这个参数必须出现在-nst *N* 之后。
- -sh1  $\delta_1$ : 指定自旋态 1 的能级移动 (单位  $\text{cm}^{-1}$ ); 类似有-sh2  $\delta_2$ , -sh3  $\delta_3$ , 等; 如果不指定, 默认是 0

以上所有参数都不区分大小写。

在-gen模式下, 涉及的参数有:

-nst, -gin, -ctp, -in1, ..., -in $N$ 。

在-mix模式下, 涉及的参数有:

-nst, -gin, -gou, -chi (或-chs), -fc1, ..., -fc $N$ , -sh1, ..., -sh $N$ 。

当  $N=1$  时, GAUSSIAN 调用自己, 执行常规的单自旋态计算。此时的 -chi, -chs, -sh1 无效。

### 3 常见问题

- 主计算报错为某原子的基组找不到

实际计算采用的基组在计算模板中定义，而在主计算输入中一般不需要指定基组。此时 GAUSSIAN 假设主计算采用 STO-3G 基组，适用于 H-Xe 原子，若遇到 STO-3G 不支持的重原子便会报错。解决方法是在主计算输入中指定支持较多元素类型的 SDD、UGBS 基组，也可通过 Gen 定义额外的基组信息（不必用 GenECP），其中的基组内容可随意写，能通过检测即可。

**注意：**在调用 External 的情况下，GAUSSIAN 无法在多步任务中传递基组。因此 Opt 和 Freq 必须分开计算，或者用 --Link1-- 在主计算的单个输入文件中定义多步任务，其中每步计算都要定义基组。

- 如何估算旋轨耦合参数？

见文献 [3] 的 ESI。此外，有些量子化学软件（如 MOLPRO）可以分别打印一阶和二阶旋轨耦合常数。对于重原子成键饱和的反应，结果对旋轨耦合参数的设置不敏感。

- ONIOM 方法调用 MS@GWEV 做结构优化或振动频率计算，结果是错的。

在 GAUSSIAN 输入文件中，所有 High 层的原子必须放在坐标的开头。接下来是 Medium 层原子（如果存在的话），最后是 Low 层原子。

## A 附录：绘制两态旋轨耦合系数、能量差与组合因子的 Matlab 代码

```
1 % chi = 2400 cm-1
2 x=2400/219474.63137;
3 % dE = abs(Vm - Vn) = 0-2 eV
4 de=0:0.1:2;
5 %
6 % starting calculations
7 deh=de/27.2114;
8 b=sqrt(deh.*deh+4*x*x);
9 a=deh./b;
10 c1=(1-a)*0.5; c2=(1+a)*0.5; c3=(a.*a-1)*0.5./b;
11 plot(de,c1,'r-o',de,c2,'b-o')
12 %plot(de,c3,'b-o')
```

以上 MATLAB 代码若用于 SCILAB，需删除注释行，或把首列的“%”替换为“#”。