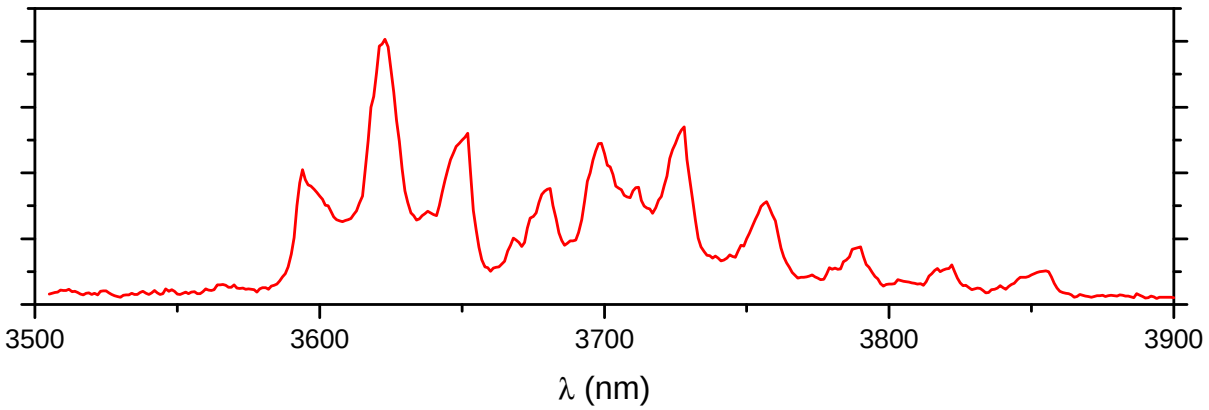
计算分子荧光和磷光：DALTON 程序示例

Zork　编



2015 年 12 月 29 日

E-mail：qcband@gmail.com

内 容 简 介

通过一些输入文件作为例子，演示了用 DALTON 程序计算分子荧光和磷光的各种方法。

目　　录

前言 i

第一章 DALTON 的运行 1

第二章 创建.*mol* 文件：HF 分子 3

第三章 与 HF 分子轨道和对称性有关的数据 5

3.1 对称性与不可约表示 5

3.2 HF 的分子轨道 6

3.3 HF 的价电子态 7

第四章 创建.*dal* 文件：荧光跃迁 8

4.1 TDDFT（PROPERTIES 模块） 8

4.1.1 三重激发态的输入 10

4.2 TDDFT（RESPONS 模块） 11

4.2.1 三重激发态的输入 12

4.3 使用 Tamm-Dancoff 近似的 TDDFT（RESPONS 模块） 13

4.3.1 三重激发态的输入 13

4.4 TDHF 13

4.4.1 三重激发态的输入 13

4.5 CIS 13

4.5.1 三重激发态的输入 14

4.6 MCTDHF(CASSCF)（PROPERTIES 模块） 14

4.6.1 三重激发态的输入 16

4.6.2 MCTDHF 使用更高级别的参考态 16

4.7 MCTDHF(CASSCF)（RESPONS 模块） 18

4.7.1 三重激发态的输入 19

4.8 SOPPA 方法（PROPERTIES 模块） 20

4.9 SOPPA 方法（RESPONS 模块） 22
4.9.1 三重激发态的输入 25
4.10 CC-LRT 方法 25
4.10.1 CIS(D)-LRT 和 CCSDR(3)-LRT 27
4.10.2 Cholesky 分解 CC-LRT 27
4.11 结果的总结 28

第五章 创建*.dal* 文件：磷光跃迁 30
5.1 TDDFT 的磷光计算 31
5.1.1 TDDFT 的磷光计算：使用全部 SOC 积分 31
5.1.2 TDDFT 的磷光计算：使用 AMFI 近似 33
5.1.3 TDDFT 的磷光计算：对全电子基组使用有效电荷 35
5.1.4 TDDFT 的磷光计算：对 ECP 基组使用有效电荷 36
5.2 TDHF 的磷光计算 37
5.3 MCTDHF(CASSCF) 的磷光计算 38
5.4 结果的总结 39

前言

这本小册子的目的，是帮助读者较快地把 Dalton 程序用于分子荧光和磷光的计算。本文脱胎于 2001 至 2002 年写的《用 Dalton 计算激发态》一文。由于本人当时对理论的理解不深，再加上 Dalton 程序经过多年的开发后功能已经大大增强，因此原文中的很多描述已经不准确了。为了让相关领域的读者既能把这些计算方法应用到自己的研究工作中去，又少走弯路，遂决定把上述文章进行扩充。

一点说明：

- 本文中所提到的各种方法（及其使用的限制）都基于 Dalton 2015 版。申请新版本请到：http://daltonprogram.org/。
- Dalton 并不是研究激发态问题的通用程序。读者需要注意方法的适用范围。

  1. 荧光和磷光，分别涉及分子的单重、三重激发态到闭壳层基态的跃迁。大多数有机分子的光谱都属于这种情况，Dalton 程序的绝大部分激发态计算方法也都是针对这类情况而开发。对于其他类型的电子态跃迁（例如二重到二重态、三重到五重态），虽然 Dalton 的个别方法也许能算，但是并不擅长，建议读者换用其它程序。
  2. Dalton 程序计算激发态的方法主要基于 HF，DFT，MP2，耦合簇，以及 MCSCF。虽然 Dalton 也提供一些比 MCSCF 级别更高的多参考方法，如 NEVPT2，GASCI，RASCI，但是这些方法无论是在计算效率上还是在功能上，都不太适合做多个激发态的计算。对于这类问题，建议换别的程序。
  3. 关于磷光计算：Dalton 只考虑自旋轨道耦合（SOC）对电子跃迁矩的影响，忽略 SOC 对能量的影响。这适用于比较轻的元素体系，但是无法计算重元素体系的光谱精细结构，也不适用于多个自旋轨道态存在较强耦合的情况。研究这些体系需要换其它更专业的程序。
  4. 关于基态的结构优化：Dalton 中具有解析梯度的方法有 HF，DFT（不包括双杂化泛函），MCSCF，以及耦合簇模块中的 MP2，CCS，CC2，CCSD，和 CCSD(T)。其它方法可以用数值梯度做结构优化。
  5. 关于激发态的结构优化：Dalton 所有的激发态方法都没有解析梯度。建议用其它程序做激发态的结构优化。

- 本文所有的计算都采用 HF（氟化氢）分子作为例子。具体信息参见后面的章节。
- 为了使输入便于理解，输入文件中使用了一些未必最佳的默认设置。除此之外，一些特殊的计算功能（如圆二色谱，多光子激发，激发态之间的跃迁，等等）并未涉及。待读者基本了解计算输入之后，强烈建议阅读 Dalton 使用手册中的有关章节，自己去练习这些计算。
- 文中所有的 Dalton 输入和输出文件已经打包为单独的压缩文件。

第一章　DALTON 的运行

以下是一个很简单的运行脚本文件模板：

```
#!/bin/bash
export PATH=/home/UserID/DALTON-2015/build:$PATH
export DALTON_TMPDIR=/tmp/UserID/DALTON

dalton -mb 120 -noarch test
```

用户需要修改其中的路径，然后保存为 *run.sh*。

1. 第一行表示这是一个 Bourne Shell 脚本，需要调用 *bash* 来执行。
2. 第二行指定了 DALTON 可执行程序的路径，需要修改。
3. 第三行指定草稿目录的路径，需要修改。如果 DALTON 安装在工作站上，需要向系统管理员咨询合适的草稿目录位置。通常位于*/tmp* 或*/scratch* 目录之下。
4. 最后一行，`-mb 120` 表示使用 120 MB 内存。`-noarch` 表示计算结束后，不把临时数据文件打包备份。这个数据压缩包一般用不到，留着碍眼，而且对于大型计算，这个文件往往也很大，可以加上此选项。但是，如果准备把计算正常结束后产生的临时文件用于将来的重新开始计算，或者需要用到 Molden 数据文件进行显示，需要去掉此参数。`test` 表示输入文件是 *test.dal*（运行命令中不能出现扩展名），其中包含了分子结构、基组、计算方法等信息。

以上脚本的最后一行还可以写成下面的形式：

```
dalton -mb 120 -noarch test hf
```

这里多出了`hf`，表示分子结构和基组的数据来自后一个输入文件 *hf.mol*（运行命令中不能出现扩展名），而在 *test.dal* 中不包含这些信息，只定义了计算方法。用户可以任选一种使用。但是注意，在一些涉及多个结构的计算中（例如数值振动频率，势能面），必须用两个独立的输入文件。在本文中，为了避免重复输入，全部使用后一种输入方式，也即，分子描述和计算方法的输入是分开的。

更改 *run.sh* 的属性为可执行文件后，就可以运行 DALTON 计算：

```
UserID $> chmod +x run.sh
UserID $> ./run.sh
```

如果远程提交长时间的计算任务，可以让它在后台运行，这样即便计算中途网断了，这个 DALTON 计算任务也不会终止。如果系统安装了任务队列系统，就能实现这种功能，否则就要像下面这样用nohup：

```
UserID $> nohup ./run.sh &
```

更多的计算控制参数，见 DALTON 使用手册中的“The first calculation with Dalton”小节。

第二章　创建.*mol* 文件：HF 分子

以下是 HF 分子的.*mol* 文件 *hf.mol*。键长为 0.95 Å。作为测试，在这里使用了 aug-cc-pVDZ 基组，并不表示推荐这种基组。**正式计算建议用 VTZ 级别或者更高级别的基组。**

```
1 ATOMBASIS
2 HF molecule
3 test calculation
4 Atomtypes=2 Angstrom
5 Charge=1.0  Atoms=1      Basis=aug-cc-pvdz
6 H          0.0000000000        0.0000000000       -0.5000000000
7 Charge=9.0  Atoms=1      Basis=aug-cc-pvdz
8 F          0.0000000000        0.0000000000        0.4500000000
```

1. 第 1 行`ATOMBASIS` 表示后面采用 ATOMBASIS 输入格式。这种格式可以对不同的原子指定不同的基组，而且支持 ECP。其它输入格式还有`INTGRL`（可以把自定义的基函数和收缩因子直接写在输入里，类似于 Gaussian 程序的关键词`GEN`；不支持 ECP 基组），以及`BASIS`（对全部原子指定一种公共基组，但不支持 ECP 基组；支持 Z 矩阵坐标，但不能使用变量）。

2. 第 2、3 行是计算描述，可以用任意字符，但是不能超过 72 列。

3. 第 4 行表示 HF 分子包含两种原子类型 [1]，坐标的单位是 Å。分子所带电荷应当在这一行指定，这里使用默认值 0。分子对称性也应当在这一行指定，具体格式见 Dalton 使用手册的“Specifying symmetry by generators”部分。这里没有指定分子的对称性，则由程序来判断。由于 Dalton 只能处理阿贝尔群，最终会使用 HF 分子的最高阿贝尔群 C_{2v}。

4. 第 5 行定义了 H 元素（`Charge=1.0`）及其采用的基组（`Basis=aug-cc-pvdz`）。`Atoms=1` 表示只有一个对称等价的氢原子。

5. 第 6 行定义了一个氢原子的直角坐标。如果第 4 行的`Atoms` > 1，则下面还要接多行氢原子坐标。行首的元素符号可以随便写，不影响计算，程序也不做检查。因此若改用别的原子，应当修改第 5 行的`Charge=`，光是修改行首的元素符号不起作用。

[1]注：原子类型不仅依赖于原子核，还依赖于是否对称等价。不要和化学元素的概念混淆。例如 C_{2v} 对称性的 O_3 分子，只有一种元素，却有两种原子类型。

6. 第 7、8 行与前两行的输入类似，定义了一个氟原子。

用过 Gaussian 一类程序的读者可能会问：为什么这里没有自旋多重度的信息？答案是，自旋多重度在计算方法部分，也就是.*dal* 文件中提供。由于 Dalton 主要用来计算闭壳层的基态，因此多数情况下并不需要给出自旋多重度，默认就是 1。

如果在.*mol* 文件中使用 ECP 基组，参见第5.1.4小节。

更多的坐标参数和基组说明，见 Dalton 使用手册的“Molecule input format”一章。

第三章　与 HF 分子轨道和对称性有关的数据

3.1　对称性与不可约表示

Dalton 只能处理阿贝尔点群，因为对称性程序比较容易写。对于 HF 分子，最高的阿贝尔点群是 C_{2v}。Dalton 的输入中经常要用到不可约表示的编号，而 Dalton 使用手册对此的解释过于专业，初学者难以读懂。其实这些信息可以在 Dalton 输出文件一开始的对称性部分找到。例如，HF 分子的输出为：

```
1  The following elements were found:   X  Y
2
3
4                          SYMGRP: Point group information
5                          -------------------------------
6
7  @    Full point group is: C(oo,v)
8  @    Represented as:      C2v
9
10 @  * The irrep name for each symmetry:    1: A1     2: B1     3: B2     4: A2
```

第 1 行显示分子有 2 个对称生成元。第 7 行显示 HF 分子的点群是 $C_{\infty v}$。第 8 行显示计算将使用 C_{2v} 点群。最后一行表明，C_{2v} 有四个不可约表示，按照编号依次为 $A1$，$B1$，$B2$，和 $A2$。具体的用法在后面会涉及到。

高对称性的分子，还要知道非阿贝尔点群与阿贝尔点群之间的对应关系。参见 Dalton 使用手册的“Treatment of higher symmetries”部分。更详细的数据，参见文献 [1] 的表 58（原子球形群与各种子群的对应关系）和表 59（线形分子点群与各种子群的对应关系），以及文献 [2] 中的有关表格。

[1] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III, Van Nostrand, New York, 1966.
[2] S. L. Altmann and P. Herzig, Point Group Theory Tables, Clarendon Press, Oxford, 1994.

对于 HF 这类的非中心对称的线形分子，如果分子轴位于 z 方向，$C_{\infty v}$ 与 C_{2v} 之间的对应关系如表3.1所示：

表 3.1: $C_{\infty v}$ 与 C_{2v} 之间的对应关系（z 分子轴）

$C_{\infty v}$	C_{2v}	$A1$	$B1$	$B2$	$A2$
Σ^+	$A1$	1	0	0	0
Σ^-	$A2$	0	0	0	1
Π	$B1+B2$	0	1	1	0
Δ	$A1+A2$	1	0	0	1
Φ	$B1+B2$	0	1	1	0
Γ	$A1+A2$	1	0	0	1
$\cdots$	（重复）	（重复）			

3.2　HF 的分子轨道

在 $C_{\infty v}$ 和 C_{2v} 点群中，HF 的占据轨道和价轨道如表3.2所示：

表 3.2: HF 的轨道

原子轨道		$C_{\infty v}$	C_{2v}	$a1$	$b1$	$b2$	$a2$
H	$1s$	σ^+	$a1$	1	0	0	0
F	$1s$	σ^+	$a1$	1	0	0	0
	$2s$	σ^+	$a1$	1	0	0	0
	$2p$	$\sigma^+ + \pi$	$a1+b1+b2$	1	1	1	0

在后面设置 HF 分子轨道占据的时候，表3.2会多次用到。

基函数的个数（也就是轨道的个数）也是重要信息。在对称性输出之后，可以找到下面的输出：

```
     Orbital specifications
     ======================
@    Abelian symmetry species          All |    1    2    3    4
@                                        |  A1   B1   B2   A2
                                       --- |  ---  ---  ---  ---
@    Occupied SCF orbitals               5 |    3    1    1    0
@    Secondary orbitals                 27 |   13    6    6    2
@    Total number of orbitals           32 |   16    7    7    2
@    Number of basis functions          32 |   16    7    7    2
```

从倒数第一行（或倒数第二行）可以看到，这个计算共有 16 个 $A1$ 轨道，7 个 $B1$ 轨道，7 个 $B2$

轨道，和 2 个 $A2$ 轨道。此外，从第 6 行还可以看到轨道的占据数。

3.3 HF 的价电子态

在后面的章节中，我们将计算 HF 分子的五个价电子态，包括闭壳层的基态 $X^1\Sigma^+$，两个单重激发态 $^1\Pi$ 和 $B^1\Sigma^+$（对应荧光跃迁），以及两个三重激发态 $^3\Pi$ 和 $^3\Sigma^+$（对应磷光跃迁）。这五个态的势能曲线如图3.1所示。

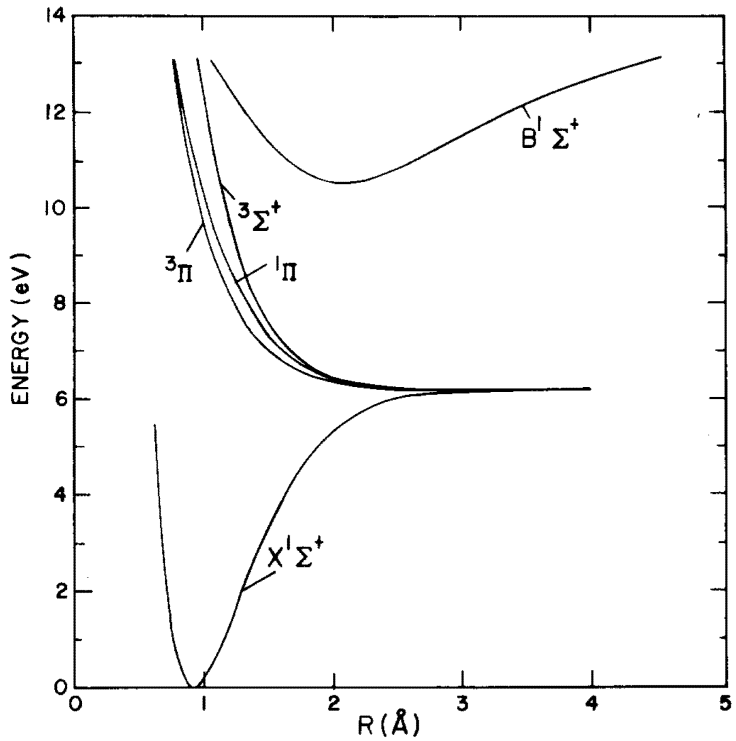


图 3.1: 氟化氢的五个价电子态。来源：T. H. Dunning, JCP, 65, 3854 (1976)。

Dalton 程序基于响应理论计算激发态，参考态（基态）与激发态是分开处理的。根据表3.1，两个单重激发态 $^1\Pi$ 和 $B^1\Sigma^+$ 在 C_{2v} 点群下的编号是`1 1 1 0`（基态 $X^1\Sigma^+$ 不包括在内）。两个三重激发态的编号也是`1 1 1 0`。我们注意到在表3.1中，线形分子的 $B1$ 与 $B2$ 不可约表示只出现在简并电子态 Π、Φ、$\cdots$ 中，为了节省计算时间，往往只需要计算其中的一个分支，也就是说，计算`1 1 0 0`或`1 0 1 0`这些态就可以了。

第四章　创建.*dal* 文件：荧光跃迁

荧光是分子的单重激发态（S_n；$n = 1, 2, \cdots$）到单重基态（S_0）的跃迁——在 DALTON 中我们只考虑闭壳层基态。磷光是分子的三重激发态（T_n；$n = 1, 2, \cdots$）到 S_0 的跃迁。有人把雅布隆斯基图（Jablonski Diagram）理解为荧光/磷光发射必须是 S_1/T_1 到 S_0 的跃迁，这是不对的。

DALTON 程序中有不少能计算单重激发态—基态跃迁的方法。这些方法大都基于线性响应理论，在基态波函的基础上，通过线性响应得到激发态的性质。由于这些方法中的大多数也都能三重激发态的激发能（对应磷光跃迁），因此计算三重激发态的输入也一并给出，但是不能计算跃迁偶极矩。若计算磷光跃迁的跃迁偶极矩、辐射寿命等信息，参见第五章。

注意：　关键词的缩写

在不会引起歧义的情况下，*.dal* 输入文件中所有的关键词都可以简写为前六个字符。

4.1　TDDFT（PROPERTIES 模块）

在 DFT 和 TDDFT 计算中，所有的泛函都采用 B3LYP。

注意：　这不是 GAUSSIAN 程序定义的 B3LYP！

DALTON 采用了不同于 GAUSSIAN 程序的 B3LYP 定义。若使用 GAUSSIAN 的 B3LYP 泛函，关键词为`B3LYPg`。

用`PROPERTIES` 模块中的 TDDFT 计算单重态，输入如下。

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
.DFT
 B3LYP
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
```

```
9  **PROPERTIES
10 .EXCITA
11 *EXCITA
12 .DIPSTR
13 .PRINT
14  5
15 .NEXCIT
16   1 1 1 0
17 **END OF DALTON INPUT
```

1. 第 7、8 行设定了 HF 分子基态的电子占据，这从表3.2可以得到：H *1s* 失去一个电子给 F *2p*，使得前者为空，后者变满，因此把表格最后一列的后三行相加，就得到 HF 分子每个不可约表示中的轨道占据数。Dalton 一般情况下能正确猜出基态的轨道占据，写上这两行只是为了预防万一，并不是必需的。

2. 第 12 行 `.DIPSTR` 关键词表示计算电偶极振子强度 f（oscillator-strength）。默认不计算。其它跃迁算符参见 Dalton 使用手册。

3. 第 13、14 行设定激发态部分的打印级别。要输出电子跃迁（单电子组态）的信息，至少写为 5。如果不关心跃迁就不用写这两行，默认的打印级别足够。

4. 第 15、16 行设定计算的电子态。具体解释见第3.3节。

这个计算的输出相当冗长。最重要的结果（振子强度和激发能）可以在输出文件结尾找到：

```
@  Sym.    Mode         Frequency      Oscillator-strength
@ ex. st.  No.            (eV)          velocity    length
@ -------------------------------------------------------
@  1        1          13.094385         0.1354    0.1403
@  2        1           9.178838         0.0322    0.0341
@  3        1           9.178838         0.0322    0.0341
```

这个表格打印了在每个不可约表示中，每个电子态的垂直激发能 T_v 和振子强度 f。“Frequency”这一列是激发能，也就是线性响应理论中的响应频率，和振动频率无关。振子强度有两个值，通常用后者。后两个态都属于二重简并的 $^1\Pi$ 态，因此 $^1\Pi$ 态总的振子强度要乘以 2，相当于吸收光谱中有两个吸收峰重叠在一起，强度增加了 1 倍。

有了振子强度，就可以计算激发态荧光发射谱的寿命。公式为：

$$\tau = \frac{3}{2}\frac{d'}{f_{tot}\,{T_v}^2} \tag{4.1}$$

其中的 d' 是激发态的简并度。Π 态有两个分支，简并度是 2，而公式4.1中的 f_{tot} 作为总振子强度也已经乘上了 2，恰好可以抵消。换句话说，计算荧光寿命无需考虑激发态简并度。第五章的磷光寿命计算也是如此。[1]

如果关心跃迁以及组态因子，需要找到类似于以下形式的输出（经过重新排版）：

```
Index(r,s)    r      s    (r s) operator (s r) operator (r s) scaled    (s r) scaled
---------- ----- ----- -------------- -------------- -------------- --------------
    27       3(1)   4(1)   -0.6824784488   -0.0083024493   -0.9651702784   -0.0117414364
    40      17(2) 18(2)    0.1253179364   -0.0039693243    0.1772263253   -0.0056134723
    46      24(3) 25(3)    0.1253179364   -0.0039693243    0.1772263253   -0.0056134723
```

1. 第 1 列是跃迁的编号。由于因子较小的跃迁未列出，编号不是连续的。

2. 第 2、3 列分别是发生跃迁的初始轨道和最终轨道。括号中的数值是 C_{2v} 群的不可约表示编号，参见表3.1和3.2。括号前的数对应 DFT 部分的轨道编号。
   Dalton 输出的轨道编号有点复杂，需要着重解释。HF 或 DFT 输出的轨道是在每个不可约表示中独立编号的，而在跃迁部分，轨道按照不可约表示的顺序连续编号，需要进行转换才能和前者相对应。对照第3.2节给出的轨道总数。第 40 个跃迁17(2) 18(2) 中的轨道编号需要先扣除 16 个 $A1$ 轨道，于是就变成从第一个 $B1$ 轨道跃迁到第二个 $B1$ 轨道。这样就可以和 DFT 输出的轨道对应起来。类似地，第 46 个跃迁24(3) 25(3) 中的轨道编号需要扣除 16 个 $A1$ + 7 个 $B1$ = 23 个轨道，因此是从第一个 $B2$ 轨道跃迁到第二个 $B2$ 轨道。

3. 第 4 列是 α 跃迁的因子，其平方和的极限应当是 0.5。

4. 第 6 列等于第 4 列乘上因子 $\sqrt{2}$，相当于考虑了 β 跃迁的贡献，平方和的极限是 1.0。我们在讨论组态的贡献时，需要用这一列因子做平方。

5. 第 5、7 列不用管。

最终结果总结在第4.11节。

4.1.1 三重激发态的输入

三重激发态的输入如下。Dalton 的 TDDFT 目前必须要把单重和三重激发态分开计算。

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
.DFT
 B3LYP
```

[1]但是对于基态非简并的一般情况，就不是这样了。这已超出本文的讨论范围。

```
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
**PROPERTIES
.EXCITA
*EXCITA
.TRIPLE
.NEXCIT
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

和前面单重态的输入差不多。加上.TRIPLE 关键词表示计算三重态。由于三重态到基态的跃迁禁戒，需要去掉.DIPSTR 关键词。

最终结果总结在第4.11节。

4.2 TDDFT（RESPONS 模块）

Dalton 的 RESPONS 模块也可以做 TDDFT 计算。

注意： RESPONS 与 PROPERTIES 模块的区别

PROPERTIES 模块进行线性响应和一些性质的计算；RESPONS 模块更一般化，除了线性响应，还支持非线性响应。不过，个别线性响应方法只在其中一个模块里提供。两个模块的关键词和输出文件格式都是不同的。

TDDFT 计算单重态的输入如下：

```
**DALTON INPUT
.RUN RESPONS
**WAVE FUNCTIONS
.DFT
 B3LYP
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
**RESPONS
*LINEAR
.SINGLE RESIDUE
.DIPLEN
.PRINT
```

```
14  4
15 .ROOTS
16   1 1 1 0
17 **END OF DALTON INPUT
```

1. 从第 9 行开始，是 RESPONS 模块的输入。
2. 第 10 行表示接下来是线性响应的输入。
3. 第 11 行的.SINGLE RESIDUE 关键词表示计算激发态。
4. 第 12 行的.DIPLEN 关键词表示计算电偶极振子强度 f。其它跃迁算符参见 DALTON 使用手册。
5. 第 13、14 行设定激发态部分的打印级别。要输出电子跃迁（单电子组态）的信息，至少写为 4。
6. 第 15、16 行设定计算的电子态。具体解释见第3.3节。

输出的激发态信息与第4.1节类似，结果完全相同。最终结果总结在第4.11节。

4.2.1　三重激发态的输入

三重激发态的输入如下。与第4.1节的 PROPERTIES 模块一样，单重和三重激发态在RESPONS 模块中也必须要分开计算。

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONS
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .DFT
5   B3LYP
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  **RESPONS
10 .TRPFLG
11 *LINEAR
12 .SINGLE RESIDUE
13 .PRINT
14  4
15 .ROOTS
```

```
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

加上.TRPFLG 关键词表示计算三重态。由于三重态到基态的跃迁禁戒，需要去掉.DIPLEN 关键词。

最终结果总结在第4.11节。

4.3 使用 Tamm-Dancoff 近似的 TDDFT（RESPONS 模块）

RESPONS 模块还支持 Tamm-Dancoff 近似（TDA）。Tamm-Dancoff 近似下的 TDDFT 只需在第4.2节的**RESPONS 行之后，*LINEAR 行之前插入一行关键词.TDA。

最终结果总结在第4.11节。

4.3.1 三重激发态的输入

TDDFT(TDA) 也可以计算三重态。参见单重态的输入，以及第4.2.1小节。

最终结果总结在第4.11节。

4.4 TDHF

RESPONS 和 PROPERTIES 模块都可以做 TDHF 计算。TDHF 与 TDDFT 的输入类似，只需把第4.1节或第4.2节的 .DFT 和B3LYP 这两行改为.HF。其它输入不变。

最终结果总结在第4.11节。

4.4.1 三重激发态的输入

TDHF 也可以计算三重态。参见第4.1.1或第4.2.1小节。

最终结果总结在第4.11节。

4.5 CIS

RESPONS 模块还可以做 CIS 计算，也就是 TDA 近似下的 TDHF。单重态的输入如下：

```
**DALTON INPUT
.RUN RESPONS
**WAVE FUNCTIONS
.HF
*SCF INPUT
```

```
6  .DOUBLY OCCUPIED
7    3 1 1 0
8  **RESPONS
9  .TDA
10 *LINEAR
11 .SINGLE RESIDUE
12 .DIPLEN
13 .PRINT
14  4
15 .ROOTS
16   1 1 1 0
17 **END OF DALTON INPUT
```

也可以把第 9 行的.TDA 写成.CIS。

最终结果总结在第4.11节。

4.5.1　三重激发态的输入

CIS 也可以计算三重态。参见单重态的输入，以及第4.2.1小节。

最终结果总结在第4.11节。

4.6　MCTDHF(CASSCF)（PROPERTIES 模块）

和其它程序的多态平均 MCSCF 方法计算激发态不同，Dalton 使用 MCSCF 计算单个参考态，再通过线性响应理论（多组态的随机相位近似 MCRPA；也就是 MCTDHF）获得激发态。MCTDHF 比多态平均 MCSCF 方法在使用上简单得多，接近于黑箱工具，但是由于只考虑单电子激发，应用范围受限。

用PROPERTIES 模块进行 CASSCF 级别单重态 MCTDHF 计算的输入如下：

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN PROPERTIES
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .HF
5  .MP2
6  .MCSCF
7  *SCF INPUT
8  .DOUBLY OCCUPIED
9    3 1 1 0
10 *CONFIGURATION INPUT
11 .INACTIVE
```

```
12   1 0 0 0
13 .ELECTRONS
14   8
15 .CAS SPACE
16   3 1 1 0
17 .SYMMET
18   1
19 .SPIN MULT
20   1
21 **PROPERTIES
22 .EXCITA
23 *EXCITA
24 .DIPSTR
25 .PRINT
26  5
27 .NEXCIT
28   1 1 1 0
29 **END OF DALTON INPUT
```

1. 第 5、6 行指定在 HF 之后依次执行 MP2 和 MCSCF 计算。MCSCF 之前的 MP2 步骤会产生 MP2 级别的自然轨道，用于 MCSCF 的初始猜测。不过 MP2 步骤不是必须的，特别是对于 HF 这类简单的分子只会增加计算时间，根本没有必要。但是对于轨道比较复杂的高对称体系，MCSCF 的初猜用 MP2 自然轨道，有时可以得到正确的轨道排序，避免对轨道做交换处理；而对大分子体系，往往比用 HF 初始轨道的收敛更快。

2. 从第 10 到第 20 行是 MCSCF 的输入：

   (a) 第 11、12 行指定 MCSCF 的双占据的非活性轨道，一般是能量最低的一些芯轨道。这里设定为来自 F *1s* 的 MO。占据数可以从表3.2得到。

   (b) 第 13、14 行指定 MCSCF 的活性电子个数。HF 一共 10 个电子，扣除非活性轨道占据的 2 个电子，还剩下 8 个。

   (c) 第 15 行指定 MCSCF 的类型为 CASSCF，它的活性空间由下一行定义。这里设定为来自 F *2s2p* + H *1s* 的 MO。占据数可以从表3.2得到。

   (d) 第 17、18 行指定电子态的不可约表示。很多程序都有个隐含的规则：闭壳层电子态的不可约表示永远都是 1。这也是 Dalton 的默认设置，因此这两行可以不写。

   (e) 第 19、20 行指定电子态的自旋多重度。Dalton 默认是 1，因此这两行可以不写。

3. 其余的输入和 TDDFT 的输入类似，见第4.1节。

最终结果总结在第4.11节。

4.6.1　三重激发态的输入

用 MCTDHF(CASSCF) 计算三重态的输入与计算单重态的输入类似，只有**PROPERTIES 部分做些修改。

用PROPERTIES 模块进行 CASSCF 级别三重态 MCTDHF 计算的输入如下：

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.MCSCF
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CONFIGURATION INPUT
.INACTIVE
  1 0 0 0
.ELECTRONS
  8
.CAS SPACE
  3 1 1 0
.SYMMET
  1
.SPIN MULT
  1
**PROPERTIES
.EXCITA
*EXCITA
.TRIPLE
.PRINT
 5
.NEXCIT
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

最终结果总结在第4.11节。

4.6.2　MCTDHF 使用更高级别的参考态

除了 CASSCF 类型之外，Dalton 的 MCSCF 还可以对参考态（基态）做 RASSCF 类型的计算。通过扩大活性空间，RASSCF 可以用来模拟 CISD、CISDT、MR-CISD 等，但是计算效率远远低于那些经过专门优化的计算程序。

注意： 程序 BUG！

如果用 RASSCF 模拟 CISD、MR-CISD，RESPONS 模块的单重激发态计算会得到错误的结果，不要用。

下面是一个用 RASSCF 模拟 CISD 参考态，再通过PROPERTIES 模块的 MCTDHF 计算三重态的例子：

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.MCSCF
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CONFIGURATION INPUT
.INACTIVE
  1 0 0 0
.ELECTRONS
  8
.RAS1 SPACE
  2 1 1 0
.RAS2 SPACE
  0 0 0 0
.RAS3 SPACE
 13 6 6 2
.RAS1 HOLES
  0 2
.RAS3 ELECTRONS
  0 2
.SYMMET
  1
.SPIN MULT
  1
**PROPERTIES
.EXCITA
*EXCITA
.TRIPLE
.NEXCIT
  1 1 0 0
```

```
34 **END OF DALTON INPUT
```

需要把 CASSCF 参考态的.CAS SPACE 输入部分替换为上面的第 14 至 23 行：

1. 第 14、15 行：把.INACTIVE 之外的全部占据轨道，即对应 F *2s2p* 的 MO 放入 RAS1 子空间。参见表3.2。
2. 第 16、17 行定义 RAS2 子空间。为了模拟单参考 CI，需保持为空。
3. 第 18、19 行定义 RAS3 子空间。从全部的轨道（参见第3.2节的轨道表）扣除.INACTIVE、.RAS1 SPACE、.RAS2 SPACE 轨道之后，余下的轨道放入 RAS3 子空间。
4. 第 20、21 行定义 RAS1 子空间的激发级别。对于 CISD，最多激发两个电子进入 RAS2 和 RAS3，因此 RAS1 子空间的空穴个数最小是 0，最大是 2。
5. 第 22、23 行定义 RAS3 子空间的激发级别。对于 CISD，最多激发两个电子进入 RAS3，因此 RAS3 子空间的电子个数最小是 0，最大是 2。

此外，在第 33 行，为了节省计算时间，$^3\Pi$ 态只计算了一个分支，参见第3.3节的说明。

单重态的输入类似。

最终结果总结在第4.11节。可以看到，受 MCTDHF 单激发所限，激发态的结果并不比 CASSCF 级别的 MCTDHF 好多少。因此不推荐用 Dalton 的 RASSCF 模拟高级 CI 方法算激发态。如果要用高级从头方法计算激发态，需要更高级别的响应理论，在后面的章节会涉及。

4.7　MCTDHF(CASSCF)（RESPONS 模块）

用RESPONS 模块进行 CASSCF 级别单重态 MCTDHF 计算的输入如下：

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONS
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .HF
5  .MCSCF
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  *CONFIGURATION INPUT
10 .INACTIVE
11   1 0 0 0
12 .ELECTRONS
```

```
  8
.CAS SPACE
  3 1 1 0
.SYMMET
  1
.SPIN MULT
  1
**RESPONS
*LINEAR
.SINGLE RESIDUE
.DIPLEN
.PRINT
 4
.ROOTS
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

和第4.6节 MCTDHF(CASSCF) 计算的输入差不多，见第4.6节的说明，并参考第4.2节。

最终结果总结在第4.11节。

4.7.1 三重激发态的输入

用 MCTDHF(CASSCF) 计算三重态的输入与计算单重态的输入类似。

用RESPONS 模块进行 CASSCF 级别三重态 MCTDHF 计算的输入如下：

```
**DALTON INPUT
.RUN RESPONS
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.MCSCF
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CONFIGURATION INPUT
.INACTIVE
  1 0 0 0
.ELECTRONS
  8
.CAS SPACE
  3 1 1 0
.SYMMET
  1
```

```
18 .SPIN MULT
19   1
20 *OPTIMIZATION
21 .DETERM
22 **RESPONS
23 .TRPFLG
24 *LINEAR
25 .SINGLE RESIDUE
26 .PRINT
27  4
28 .ROOTS
29   1 1 1 0
30 **END OF DALTON INPUT
```

需要注意的是第 20、21 行。为了用`RESPONS`模块的 MCTDHF 计算三重态，MCSCF 参考态计算加入这两行是必需的，表示在 MCSCF 波函的优化过程中，外部表示使用行列式，而非默认的组态态函数（CSF）。这个`*OPTIMIZATION`命令与结构优化`*OPTIMIZE`无关，不要混淆。后者应当在`**DALTON INPUT`部分定义。

最终结果总结在第4.11节。

4.8　SOPPA 方法（PROPERTIES 模块）

前面的 HF、DFT、MCSCF 激发态计算都是基于随机相位近似（RPA）。这里使用的极化传播算符近似（SOPPA）是比 RPA 更高级别的方法。具体讨论请参考文献，例如 A. B. Trofimov, G. Stelter, and J. Schirmer, JCP, 117, 6402 (2002)。

Dalton 的 SOPPA 支持三种理论级别：MP2，CC2，和 CCSD。输入如下。

SOPPA(MP2)：

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN PROPERTIES
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .HF
5  .MP2
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  *MP2 INPUT
10 .MP2 FROZEN
11   0 0 0 0
```

```
**PROPERTIES
.SOPPA
.EXCITA
*EXCITA
.DIPSTR
.PRINT
 5
.NEXCIT
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

SOPPA(CC2)：

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.CC
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CC INPUT
.SOPPA2
.FROIMP
  0 0 0 0
  0 0 0 0
**PROPERTIES
.SOPPA(CCSD)
.EXCITA
*EXCITA
.DIPSTR
.PRINT
 5
.NEXCIT
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

SOPPA(CCSD)：

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
```

```
.HF
.CC
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CC INPUT
.SOPPA(CCSD)
.FROIMP
  0 0 0 0
  0 0 0 0
**PROPERTIES
.SOPPA(CCSD)
.EXCITA
*EXCITA
.DIPSTR
.PRINT
 5
.NEXCIT
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

这里不对输入做解释，因为 PROPERTIES 模块中的 SOPPA 不能计算三重态，而且输出冗长，不是推荐的方法。建议用 RESPONS 模块做 SOPPA 计算，输出长度适中，见第4.9节。

最终结果总结在第4.11节。

4.9　SOPPA 方法（RESPONS 模块）

用 RESPONS 模块进行 SOPPA(MP2) 单重态计算的输入如下：

```
**DALTON INPUT
.RUN RESPONSE
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.MP2
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*MP2 INPUT
.MP2 FROZEN
  0 0 0 0
**RESPONSE
```

```
13 .SOPPA
14 *LINEAR
15 .SINGLE RESIDUE
16 .DIPLEN
17 .PRINT
18  4
19 .ROOTS
20   1 1 1 0
21 **END OF DALTON INPUT
```

1. 第 9 至 11 行指定了 MP2 的冻结轨道。由于冻结轨道目前不能用于 SOPPA 的三重态计算，为了单、三态的结果具有可比性，这里不冻结轨道。不冻结轨道也是 Dalton 的默认设置，因此这三行可以去掉。

2. 第 13 行的`.SOPPA`表示进行 MP2 级别的 SOPPA 计算。

3. `*LINEAR`部分的输入和第4.2节相同，这里不做解释。

SOPPA(CC2) 单重态计算的输入如下：

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONSE
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .HF
5  .CC
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  *CC INPUT
10 .SOPPA2
11 .FROIMP
12   0 0 0 0
13   0 0 0 0
14 **RESPONSE
15 .SOPPA(CCSD)
16 *LINEAR
17 .SINGLE RESIDUE
18 .DIPLEN
19 .PRINT
20  4
21 .ROOTS
```

```
22   1 1 1 0
23 **END OF DALTON INPUT
```

与 SOPPA(MP2) 的输入类似：

1. 第 9 行，用`*CC INPUT`替换 SOPPA(MP2) 的`*MP2 INPUT`，后面插入`.SOPPA2`表示做 CC2 计算。做 SOPPA(CC2) 计算的时候，`.SOPPA2`不能写成`CC2`。

2. 第 11 行，用`.FROIMP`替换 SOPPA(MP2) 的`.MP2 FROZEN`，也是冻结轨道的意思。但是后面需要两行，第一行表示冻结的最低芯轨道，第二行表示冻结的最高虚轨道。为了单、三态的结果具有可比性，这里不冻结轨道。

3. 第 15 行，用`.SOPPA(CCSD)`替换 SOPPA(MP2) 的`.SOPPA`。

SOPPA(CCSD) 单重态计算的输入如下：

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONSE
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .HF
5  .CC
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  *CC INPUT
10 .SOPPA(CCSD)
11 .FROIMP
12   0 0 0 0
13   0 0 0 0
14 **RESPONSE
15 .SOPPA(CCSD)
16 *LINEAR
17 .SINGLE RESIDUE
18 .DIPLEN
19 .PRINT
20  4
21 .ROOTS
22   1 1 1 0
23 **END OF DALTON INPUT
```

与 SOPPA(CC2) 的输入类似，第 10 行用关键词`.SOPPA(CCSD)`替换 SOPPA(CC2) 的`.SOPPA2`。同样，`.SOPPA(CCSD)`不能写成`CCSD`。

最终结果总结在第4.11节。

4.9.1 三重激发态的输入

三重激发态的输入与上面的单重激发态输入类似，需要在**RESPONSE 行与*LINEAR 行之间插入.TRPFLG，并删除.DIPLEN。

最终结果总结在第4.11节。

4.10 CC-LRT 方法

耦合簇（CC）模块有自己单独的线性响应方法 CC-LRT。CC-LRT 与 CFour、Q-Chem 等程序的 EOM-CC 方法计算的激发能是相同的，但计算性质的公式不一样。另据 CC-LRT 程序作者十几年前的说法，CC-LRT 远远比 EOM-CC 速度快。

不同于前几节给出的方法，CC-LRT 可以同时计算单重态和三重态。以下是计算输入。

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN WAVE FUNCTIONS
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .HF
5  .CC
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  *CC INPUT
10 .CCS
11 .CC2
12 .CCSD
13 .CC3
14 .FROIMP
15   1 0 0 0
16   0 0 0 0
17 *CCEXCI
18 .NCCEXC
19   1 1 0 0
20   1 1 0 0
21 **END OF DALTON INPUT
```

从第 9 行开始，是 CC 模块的输入部分。

1. 第 10 到 13 行，依次定义了几种耦合簇模型，这些模型都可以计算单重和三重激发态。在实际应用中，根据需要指定其中一个就可以了。

2. 第 14 到 16 行，定义冻结的芯轨道和虚轨道。为了降低计算量，这里把 F *1s* 对应的 MO 冻结，参见表3.2。

3. 第 17 到 20 行，定义要计算的激发态。第 19 行指定单重态，第 20 行指定三重态，参见第3.3节。如果只计算单重态，第 20 行可以删除；如果只计算三重态，第 19 行单重态的个数都改为 0。这里为了节省时间，Π 态只计算了其中一个分支，参见第3.3节。

如果要计算跃迁偶极矩或振子强度，则需要删除第 20 行的三重态，改为以下两行：

```
*CCLRSD
.DIPOLE
```

在计算振子强度的情况下，单重态和三重态仍然要分开算，否则程序报错。

最终结果总结在第4.11节。

如果查看电子跃迁（单电子组态），在输出文件中每个电子态结果之后可以找到类似于下面的表格：

```
 +==============================================================================+
 | symmetry|  orbital index  |   Excitation Numbers              |   Amplitude  |
 |  Index  |   a   b   i   j |      NAI      NBJ |     NAIBJ     |              |
 +==============================================================================+
 | 1   2   |   1       1     |       13          |               |    0.844754  |
 | 1   2   |   2       1     |       14          |               |   -0.410630  |
 | 1   2   |   3       1     |       15          |               |   -0.223942  |
 +------------------------------------------------------------------------------+
 | 2 1 1 1 |   6   5   2   2 |       12       18 |          471  |   -0.076485  |
 | 2 1 1 1 |   3   6   1   2 |        3       19 |          489  |   -0.074989  |
 | 2 1 1 1 |   6   6   1   2 |        6       19 |          492  |   -0.054739  |
 | 1 1 2 1 |   3   5   1   2 |       15       18 |          474  |   -0.047888  |
 | 1 1 2 1 |  12   5   1   2 |       24       18 |          483  |   -0.089836  |
 | 4 1 3 1 |   2   5   1   2 |       27       18 |          486  |   -0.061125  |
 +==============================================================================+
```

表格上半部分是单电子激发对应的组态，下半部分是双电子激发对应的组态。但 CCS-LRT 计算没有表格的下半部分。表格最后一列是组态的因子，平方和接近于 1.0。双激发部分的因子平方和应当很小（< 0.1），否则，说明这个激发态是通过参考态的多电子激发得到的，CC-LRT 理论已经不适用，因此这个激发态的结果不可靠。

在双激发贡献很小的情况下，我们只看表格上半部分，最重要的电子组态都在这里。表格第一列是单电子激发后和激发前的轨道不可约表示，第二列是单电子激发后的虚轨道编号和激发前的占据轨道编号。注意：虚轨道在每个不可约表示中单独编号，并且其中已经排除了占据轨道。这与 RPA 和 SOPPA 计算中采用的轨道编号方案完全不同（例如，请对照第4.1节的 TDDFT 组态）。

例如第 7 行，是 1 个电子从不可约表示 2（B1）的第 1 个轨道，激发到不可约表示 1（A1）的第 3 个虚轨道。由于 HF 分子有 3 个 A1 占据轨道（参见第3.2节），因此这个虚轨道对应第 6 个

A1 轨道。

4.10.1 CIS(D)-LRT 和 CCSDR(3)-LRT

CIS(D)-LRT 和 CCSDR(3)-LRT 对 CIS 或 CCSD 的单重激发态做微扰处理，得到高级别的激发能，但不能计算振子强度和三重态。CIS(D) 和 CCSDR(3) 的关键词分别是`.CC(2)` 和`.CCR(3)`。输入如下：

```
**DALTON INPUT
.RUN WAVE FUNCTIONS
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.CC
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CC INPUT
.CC(2)
.CCR(3)
.FROIMP
  1 0 0 0
  0 0 0 0
*CCEXCI
.NCCEXC
  1 1 0 0
**END OF DALTON INPUT
```

CIS(D)-LRT 需要先执行 CIS 步骤，但实际上 CIS 被替换为 CCS-LRT（二者的能量非常接近），因此输出文件中会同时打印 CCS-LRT 激发能。CCSDR(3)-LRT 同时打印 CCSD-LRT 激发能。

最终结果总结在第4.11节。可以看到，CCSDR(3)-LRT 与 CC3-LRT 的结果接近（但是前者的计算速度更快）。

注意： 程序 BUG！

如果直接用上面的输入，CIS(D)-LRT 会得到错误的 $B^1\Sigma^+$ 激发能（仅为 0.02 eV）。暂时的解决方法是每个不可约表示的激发态要分开计算。

4.10.2 Cholesky 分解 CC-LRT

CCS-LRT 和 CC2-LRT 可以结合 Cholesky 分解技术计算单重态的激发能（不能计算振子强度和三重态）。这对大分子体系可以降低计算量，但是对 HF 这样的小分子并无优势。作为演示，

输入文件如下，所有新增加的关键词和选项都是 Cholesky 分解方法所要求的，这里不作解释。

```
**DALTON INPUT
.RUN WAVE
.CHOLES
**INTEGRALS
.DIPLEN
**CHOLESKY
.REDUCE
.SPANDI
 1.0d-3
.THRCOM
 1.0D-8
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.CC
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CC INPUT
.CCS
.CC2
.FROIMP
  1 0 0 0
  0 0 0 0
*CHOCC2
.CHOMO
*CCEXCI
.CHEXDI
.DV4DIS
.NCCEXC
  1 1 0 0
**END OF DALTON INPUT
```

最终结果总结在第4.11节。可以看到，加入 Cholesky 分解之后，与原来的结果相比几乎不损失精度。

4.11　结果的总结

本章所有方法计算的垂直激发能（T_v）和振子强度（f）结果列于表4.11。

作为对照，还用 Molpro 程序执行了 CASSCF(8,5)，CASSCF(8,9) 和内收缩 MR-CISD+Q(8,5)，

MR-CISD+Q(8,9) 计算，使用了相同的基组和键长。(8,5) 表示 8 个电子占据 5 个活性 MO，对应 F *2s2p* + H *1s*。(8,9) 增加了对应 F *3s3p* 的活性 MO。在这些计算中，激发态与基态一起通过态平均方法获得，而不是像 Dalton 那样通过基态的线性响应。

表 4.1: 各种方法计算的垂直激发能和振子强度

方法	$T_v(^3\Sigma^+)$ eV	$T_v(^3\Pi)$ eV	$T_v(B^1\Sigma^+)$ eV	$T_v(^1\Pi)$ eV	$f(B^1\Sigma^+)$	$f(^1\Pi)^a$	计算输入
TDDFT	11.82	8.74	13.09	9.18	0.140	0.068	[4.1, 4.2]
TDDFT(TDA)	11.94	8.76	13.12	9.19	0.150	0.070	[4.3]
TDHF	12.23	10.50	14.93	11.33	0.190	0.058	[4.4]
CIS=TDHF(TDA)	12.79	10.65	14.98	11.40	0.198	0.058	[4.5]
MCTDHF(CASSCF)	13.01	10.58	14.74	11.07	0.218	0.050	[4.6, 4.7]
MCTDHF(CISD)	12.96	9.96	14.45	10.45	0.183	0.070	[4.6.2]
SOPPA(MP2)	12.25	8.78	13.40	9.17	0.163	0.069	[4.8, 4.9]
SOPPA(CC2)	12.28	8.80	13.42	9.18	0.159	0.067	[4.8, 4.9]
SOPPA(CCSD)	12.28	8.79	13.42	9.18	0.154	0.063	[4.8, 4.9]
CCS-LRT	12.79	10.65	14.98	11.40	0.190	0.059	[4.10]
CC2-LRT	12.65	9.17	13.77	9.54	0.167	0.079	[4.10]
CCSD-LRT	12.81	9.56	14.11	9.99	0.174	0.072	[4.10]
CC3-LRT	12.92	9.68	14.21	10.10	0.179	0.072	[4.10]
CIS(D)-LRT[b]			13.62	9.43			[4.10.1]
CCSDR(3)-LRT			14.19	10.08			[4.10.1]
Chol-CCS-LRT			14.98	11.40			[4.10.2]
Chol-CC2-LRT			13.77	9.54			[4.10.2]
CASSCF(8,5)	10.60	7.31	13.13	7.70	0.388	0.014	Molpro
CASSCF(8,9)	12.82	9.45	14.40	9.89	0.238	0.036	Molpro
MR-CISD+Q(8,5)	13.10	9.87	14.40	10.26	0.235	0.060	Molpro
MR-CISD+Q(8,9)	12.92	9.70	14.16	10.13	0.197	0.069	Molpro

[a] 已考虑二重简并。参见第4.1节的说明。

[b] 代码有 BUG，见第4.10.1小节的注释。

第五章　创建.*dal* 文件：磷光跃迁

DALTON 做磷光计算的流程是，先用一般的自洽场方法（HF/DFT/MCSCF）得到闭壳层的参考态，接下来利用线性响应 RPA 方法（也就是 TDHF，TDDFT，或 MCTDHF）得到三重激发态的波函。然后用RESPONS 模块，通过二次响应理论计算得到三重激发态的跃迁偶极矩和振子强度等磷光光谱信息。在计算中不考虑三重激发态的 SOC 能量分裂。

注意：　程序 BUG！

TDDFT(TDA) 和 TDHF(TDA)（即 CIS）的磷光跃迁偶极矩等结果有问题，不要用.TDA 关键词。

计算磷光需要自旋轨道耦合（SOC）单、双电子积分。SOC 双电子积分的计算非常耗时，而且对 SOC 的贡献可能会达到 30%，不能简单地加以忽略。DALTON 支持三种 SOC 积分的计算方法：

1 计算全部的 SOC 单、双电子积分。这种方法最精确，但是由于 SOC 双电子积分的计算非常耗时，无法用于大体系的计算。可以与 Douglas-Kroll 全电子标量相对论结合使用。不支持 ECP （程序并不检查）。

2 原子平均场近似（AMFI），只计算 SOC 积分的单中心部分。这种方法比第一种快得多，而且精度损失很小，是推荐的方法。可以与 Douglas-Kroll 全电子标量相对论结合使用。AMFI 方法同样不支持 ECP（程序并不检查），此外对基组还有其它限制：必须使用那些与真实原子轨道有较好重叠的基组。因此必须用 cc-pVnZ、ANO 类型的基组或者非收缩基组方能得到合理结果。而常用的 Pople 基组、def2 基组的收缩基函数与原子轨道没有对应关系，AMFI 方法可能会导致错误结果，只能用第 1 种或下面的第 3 种方法。

3 有效核电荷近似，只计算 SOC 单电子积分，忽略 SOC 双电子积分。然后用经验参数对 SOC 单电子积分进行校正，模拟 SOC 双电子积分的影响。这种方法最更快，对基组没有限制，也支持 ECP。缺点是精度较差，而且参数库不全。使用前一定要仔细检查：

   (a) 除了 H、He 之外（无论校正与否都不影响结果，无需考虑），全电子基组仅支持到 Cl（不含稀有气体 Ne）。Cl 以上的元素不进行积分校正，可能会导致 30% 左右的误差。

(b) 除了 H、He 之外，ECP 基组支持到 I（不含稀有气体）以及 5d 过渡金属，未参数化的元素不进行积分校正。从 K 往后那些已经参数化的元素，由于 ECP 芯电子的定义不唯一，要确保自己所用的 ECP 芯电子数与文献一致（参见 J. Phys. Chem. 99, 12764, 1995; J. Phys. Chem. A 102, 10430, 1998.）。如果 ECP 芯电子数与文献不一致，或者 ECP 的元素未参数化，那将会比用全电子基组的情况更危险，误差无法预测！

若要提供自己拟合的有效核电荷参数，需修改 *DALTON/abacus/her1pro.F* 中的`SCALE_CHRG`子程序，然后重新编译。可以参考`Gamess-US` 源代码 *solib.src* 中的`SETZEFF` 子程序，里面有原作者后来拟合的更多有效核电荷。

5.1 TDDFT 的磷光计算

作为第一个磷光计算的例子，这里给出了使用三种不同 SOC 积分的的输入。对于有效核电荷近似，还提供了全电子基组和 ECP 基组两种输入。

5.1.1 TDDFT 的磷光计算：使用全部 SOC 积分

用全部 SOC 积分进行 TDDFT 磷光计算的输入如下。

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONS
3  **INTEGRALS
4  .SPIN-ORBIT
5  **WAVE FUNCTIONS
6  .DFT
7   B3LYP
8  *SCF INPUT
9  .DOUBLY OCCUPIED
10   3 1 1 0
11 **RESPONS
12 *QUADRATIC
13 .PHOSPHORESENCE
14 .PRINT
15  3
16 .ROOTS
17   1 1 1 0
18 **END OF DALTON INPUT
```

这个输入与第4.2.1小节的 TDDFT 三重态激发能的输入类似，略有修改：

1. 在第 3、4 行，要求计算标准的 SOC 单、双电子积分。

2. 去掉了.TRPFLG 关键词。对于磷光计算默认是三重激发态，因此无需指定这个关键词。

3. 原来的*LINEAR 线性响应输入部分替换为*QUADRATIC 二次响应输入（第 12 到 17 行）。其中：

   (a) 第 13 行.PHOSPHORESENCE 表示计算磷光跃迁的长度偶极矩，使用全部 SOC 单、双电子积分。若计算磷光跃迁的速率偶极矩，则改为.PHOSPV（一般不使用）。

   (b) 第 14、15 行，定义打印级别。*QUADRATIC 打印电子跃迁信息（单电子组态）的最低级别是 3。如果不关心电子跃迁信息，可以去掉这两行。

   (c) 第 16、17 行，与*LINEAR 线性响应输入类似，定义计算的三重激发态。

在 TDDFT 线性响应的输出结果（根据*QUADRATIC 中设定的打印级别，这里可能有电子跃迁信息）之后，是二次响应的磷光计算输出。以第一个激发态 $^3\Sigma^+$ 为例，部分输出结果如下：

```
Phosphorescence electric dipole transition rates
from excited states of symmetry  1  ( A1 )
to the ground state of symmetry  1
----------------------------------

(H_SO: Full spin-orbit integrals used.)

Phosphorescence transition rate from excited state no.  1
(Triplet->singlet transition, high-temperature limit)


Transition energy: 11.818 eV
   or   104.912 nm

 Length gauge:
Partial rates (H_SO): X-polarization  10457.     Transition moment : 2.441E-03
 Length gauge:
Partial rates (H_SO): Y-polarization  10457.     Transition moment : 2.441E-03
 Length gauge:
Partial rates (H_SO): Z-polarization  0.0000     Transition moment :  0.00

 Phosphorescence - length gauge:
Oscillator strength (/2PI)     (H_SO)    5.492484E-07
Dipole strength [a.u.]         (H_SO)    1.191922E-05
Dipole strength E-40 [esu**2 cm**2]      7.700384E-01
Total transition rate          (H_SO)    6.971434E+03 s-1
Total phosphorescence lifetime (H_SO)    1.434425E-04 s
```

1. 第 2、3 行，打印了当前激发态的不可约表示和根的编号。
2. 第 6 行，显示程序计算了全部的 SOC 单、双电子积分。
3. 第 12、13 行，打印了当前激发态的垂直激发能和发射光波长。
4. 第 15 到 20 行的最后一列打印了跃迁偶极矩的三个分量。对它们的平方和进行开方之后，就是总的跃迁偶极矩。
5. 第 23 行，打印了吸收光谱的振子强度 f。因为数值已经除以 2π，**需要乘上 2π 才能得到实际的振子强度**。
6. 第 27 行，打印了磷光的辐射寿命。但是用公式4.1验证后发现，这里打印的数值需要除以 3 才能符合。

注意：程序 BUG！

打印的磷光辐射寿命需要除以 3。

最终结果总结在第5.4节。

5.1.2 TDDFT 的磷光计算：使用 AMFI 近似

计算使用的 aug-cc-pVDZ 基组满足 AMFI 的适用条件。用 AMFI 近似进行 TDDFT 磷光计算的输入如下。

```
**DALTON INPUT
.RUN RESPONS
**INTEGRALS
.MNF-SO
**WAVE FUNCTIONS
.DFT
 B3LYP
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
**RESPONS
*QUADRATIC
.MNFPHO
.PRINT
 3
```

```
16 .ROOTS
17   1 1 1 0
18 **END OF DALTON INPUT
```

与第5.1.1小节的输入相比，有两处修改：

1. 第 4 行改用原子平均场 SOC 积分 `.MNF-SO`。
2. 相应地，第 13 行改用 `.MNFPHO`，指定用 AMFI 方法计算磷光跃迁。

因为这个分子很小，与第5.1.1小节的计算相比，计算速度差别不大。第一个激发态 $^3\Sigma^+$ 的部分输出结果如下：

```
1  Phosphorescence electric dipole transition rates
2  from excited states of symmetry  1  ( A1 )
3  to the ground state of symmetry  1
4  ----------------------------------
5
6  (AMFI: Atomic Mean field spin-orbit integrals used.)
7
8  Phosphorescence transition rate from excited state no.  1
9  (Triplet->singlet transition, high-temperature limit)
10
11
12 Transition energy: 11.818 eV
13    or   104.912 nm
14
15  Length gauge / mean field spin-orbit integrals:
16 Partial rates (AMFI): X-polarization  9716.5     Transition moment : 2.353E-03
17  Length gauge / mean field spin-orbit integrals:
18 Partial rates (AMFI): Y-polarization  9716.5     Transition moment : 2.353E-03
19  Length gauge / mean field spin-orbit integrals:
20 Partial rates (AMFI): Z-polarization  0.0000     Transition moment :  0.00
21
22  Phosphorescence - length gauge / mean field spin-orbit integrals:
23 Oscillator strength (/2PI)     (AMFI)    5.103482E-07
24 Dipole strength [a.u.]         (AMFI)    1.107505E-05
25 Dipole strength E-40 [esu**2 cm**2]      7.155009E-01
26 Total transition rate          (AMFI)    6.477687E+03 s-1
27 Total phosphorescence lifetime (AMFI)    1.543761E-04 s
```

与第5.1.1小节的输出类似。**最后一行打印的磷光辐射寿命需要除以 3。**

最终结果总结在第5.4节。

5.1.3 TDDFT 的磷光计算：对全电子基组使用有效电荷

H、F 元素都在有效电荷参数支持的范围内。用有效电荷近似进行 TDDFT 磷光计算的输入如下。

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONS
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .DFT
5   B3LYP
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    3 1 1 0
9  **RESPONS
10 *QUADRATIC
11 .ECPHOS
12 .PRINT
13  3
14 .ROOTS
15   1 1 1 0
16 **END OF DALTON INPUT
```

与第5.1.1小节和第5.1.2小节的输入相比，有两处修改：

1. 删除**INTEGRALS 模块关于 SOC 积分的定义。SOC 单电子积分在用到的时候会即时生成。
2. 第 11 行改用.ECPHOS，指定用有效电荷校正过的 SOC 单电子积分计算磷光跃迁。

因为这个分子很小，与第5.1.1小节和第5.1.2小节的计算相比，计算速度差别不大。第一个激发态 $^3\Sigma^+$ 的部分输出结果如下：

```
 Phosphorescence electric dipole transition rates
 from excited states of symmetry  1  ( A1 )
 to the ground state of symmetry  1
 ----------------------------------

 (Effective charge spin-orbit integrals used.)

 Phosphorescence transition rate from excited state no.  1
 (Triplet->singlet transition, high-temperature limit)


 Transition energy: 11.818 eV
```

```
    or   104.912 nm

 Length gauge / effective charge spin-orbit integrals:
Partial rates (ECSO): X-polarization  13292.     Transition moment : 2.752E-03
 Length gauge / effective charge spin-orbit integrals:
Partial rates (ECSO): Y-polarization  13292.     Transition moment : 2.752E-03
 Length gauge / effective charge spin-orbit integrals:
Partial rates (ECSO): Z-polarization  0.0000     Transition moment :  0.00

 Phosphorescence - length gauge / effective charge spin-orbit integrals:
Oscillator strength (/2PI)     (ECSO)    6.981311E-07
Dipole strength [a.u.]         (ECSO)    1.515012E-05
Dipole strength E-40 [esu**2 cm**2]      9.787698E-01
Total transition rate          (ECSO)    8.861154E+03 s-1
Total phosphorescence lifetime (ECSO)    1.128521E-04 s
```

与第5.1.1小节和第5.1.2小节的输出类似。**最后一行打印的磷光辐射寿命需要除以 3。**

最终结果总结在第5.4节。

5.1.4 TDDFT 的磷光计算：对 ECP 基组使用有效电荷

使用 ECP 基组的.*mol* 输入文件如下：

```
1 ATOMBASIS
2 HF with ECP
3 phosphorescence test
4 Atomtypes=2 Angstrom Generators=2 X Y
5 Charge=1.0  Atoms=1      Basis=aug-cc-pvdz
6 H          0.0000000000        0.0000000000        -0.5000000000
7 Charge=9.0  Atoms=1      Basis=stuttgart_rlc_ecp  ECP=stuttgart_rlc_ecp
8 F          0.0000000000        0.0000000000         0.4500000000
```

这里对 F 用 Stuttgart RLC ECP 基组，ECP 取代两个芯电子。Dalton 提供的 ECP 基组名称可以在 Dalton 使用手册的“Molecule input format”一章，以及在 *basis/ecp_data/*目录中找到。

与第二章的.*mol* 输入文件相比，有以下变化：

1. 使用 ECP 基组的情况下，Dalton 无法判断对称性，必须由用户在第 4 行指定点群的对称生成元（使分子结构不变的对称操作），细节参见 Dalton 使用手册的“Specifying symmetry by generators”部分。这里指定的是 C_{2v} 点群，它有 2 个生成元，当分子轴位于 z 时，生成元为X 和Y。如果实在不知如何设定，可以先做一个全电子计算，让程序判断对称性，在输出的开头可以找到生成元的信息（参见第3.1节的输出示例）。

2. 第 7 行指定 F 原子所用的 ECP 以及相应的价电子基组。

H、F 元素都在有效电荷参数支持的范围内。用有效电荷近似进行 TDDFT 磷光计算的输入如下。

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONS
3  **WAVE FUNCTIONS
4  .DFT
5   B3LYP
6  *SCF INPUT
7  .DOUBLY OCCUPIED
8    2 1 1 0
9  **RESPONS
10 *QUADRATIC
11 .ECPHOS
12 .PRINT
13  3
14 .ROOTS
15   1 1 1 0
16 **END OF DALTON INPUT
```

与第5.1.3小节的输入相比，只有第 8 行的闭壳层参考态的占据轨道需要修改。由于 F *1s* 电子用 ECP 取代，占据轨道数变为2 1 1 0。

输出文件与第5.1.3小节类似，别忘了把**磷光辐射寿命除以 3**。

最终结果总结在第5.4节。

5.2 TDHF 的磷光计算

TDHF 与 TDDFT 的输入类似，这里只给出 AMFI 方法的输入。其它 SOC 积分方法的输入参见第5.1节。

```
1  **DALTON INPUT
2  .RUN RESPONS
3  **INTEGRALS
4  .MNF-SO
5  **WAVE FUNCTIONS
6  .HF
7  *SCF INPUT
8  .DOUBLY OCCUPIED
9    3 1 1 0
```

```
**RESPONS
*QUADRATIC
.MNFPHO
.PRINT
 3
.ROOTS
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

最后的结果别忘了**把振子强度乘上** 2π，**磷光辐射寿命除以 3**。

最终结果总结在第5.4节。

5.3　MCTDHF(CASSCF) 的磷光计算

MCTDHF(CASSCF) 与 TDHF 的输入类似，这里只给出 AMFI 近似的输入。其它 SOC 积分方法的输入参见第5.2节。

```
**DALTON INPUT
.RUN RESPONS
**INTEGRALS
.MNF-SO
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.MCSCF
*SCF INPUT
.DOUBLY OCCUPIED
  3 1 1 0
*CONFIGURATION INPUT
.INACTIVE
  1 0 0 0
.ELECTRONS
  8
.CAS SPACE
  3 1 1 0
.SYMMET
  1
.SPIN MULT
  1
*OPTIMI
.DETERM
**RESPONS
```

```
*QUADRATIC
.MNFPHO
.PRINT
 3
.ROOTS
  1 1 1 0
**END OF DALTON INPUT
```

关于*CONFIGURATION INPUT 输入部分的解释，参见第4.6节和第4.7.1小节。最后的结果别忘了**把振子强度乘上 2π，磷光辐射寿命除以 3**。

最终结果总结在第5.4节。

5.4 结果的总结

本章所有方法计算的三重态垂直激发能（T_v；未考虑旋轨耦合），振子强度（f）和磷光辐射寿命（τ）列于表5.4。

作为对照，用 Molpro 程序执行了 CASSCF(8,5)，CASSCF(8,9) 和内收缩 MR-CISD+Q(8,5)，MR-CISD+Q(8,9) 计算，使用了相同的基组和键长；还用 Dirac 程序执行了基于二分量 X2C+AMFI 近似以及基于完全四分量 DKS 的相对论 TDDFT（B3LYP 泛函）计算，使用相同的键长和基组 [1]。SOC 分裂后的激发能已经做了加权平均。

[1]四分量 DKS 采用 DKH2 相对论收缩的 aug-cc-pVDZ 基组。由于程序的限制，X2C+AMFI 计算采用非收缩的 aug-cc-pVDZ 基组。

表 5.1: 各种方法计算的三重态结果

方法	$T_v(^3\Sigma^+)$ eV	$T_v(^3\Pi)$ eV	$f(^3\Sigma^+)$ $\times 10^{-5}$	$f(^3\Pi)^a$ $\times 10^{-4}$	$\tau(^3\Sigma^+)^b$ $\times 10^{-3}s$	$\tau(^3\Pi)^b$ $\times 10^{-4}s$	计算输入
TDDFT(Full)	11.82	8.74	0.345	0.938	0.048	0.064	[5.1.1]
TDDFT(AMFI)	11.82	8.74	0.321	0.933	0.051	0.065	[5.1.2]
TDDFT(ECSO)	11.82	8.74	0.439	1.183	0.038	0.051	[5.1.3]
TDDFT(ECP)	11.51	8.70	0.568	1.295	0.031	0.047	[5.1.4]
TDHF(AMFI)	12.23	10.50	2.746	0.424	0.006	0.099	[5.2]
MCTDHF(AMFI)	13.01	10.58	0.409	0.867	0.033	0.048	[5.3]
TDDFT(X2C+AMFI)	11.84	8.74	0.444	1.200	0.074	0.050	Dirac
TDDFT(4c-DKS)	11.81	8.72	0.484	1.300	0.068	0.046	Dirac
CASSCF(8,5)	10.60	7.31	0.060	0.309	0.680	0.279	Molpro
CASSCF(8,9)	12.82	9.45	0.126	0.523	0.223	0.099	Molpro
MR-CISD+Q(8,5)	13.10	9.87	0.198	0.887	0.136	0.053	Molpro
MR-CISD+Q(8,9)	12.92	9.70	0.234	0.967	0.118	0.051	Molpro

[a] 已考虑二重简并。参见第4.1节的说明。

[b] Dalton 打印的磷光辐射寿命已经乘上了因子 1/3。见第5.1.1小节的注释。