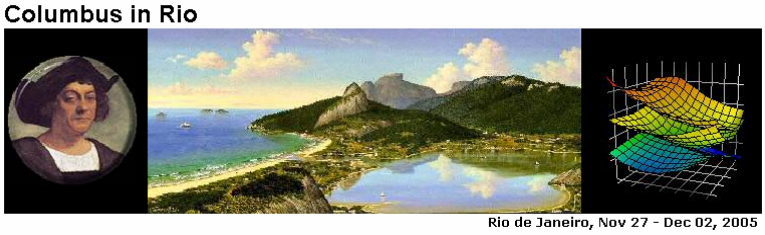


COLUMBUS 在里约热内卢

多参考方法，势能面，激发态和动力学的量子化学课程

11 月 27—12 月 02，2005 年

军事工程研究所，

里约热内卢，巴西

译自：http://www.univie.ac.at/columbus/rio

翻译时删除了学员名单等无关信息，修改了个别错误，增加了一些有用的网址。

课程

CI 和 MRCI 方法的一般介绍；势能面；基态和激发态的结构优化及其它驻点
Hans Lischka

同时满足哈密顿量全对称及泡利原理的波函：GVB 波函，及其应用于活性空间的选择
Marco A. Chaer Nascimento

MR-CI 方法大小一致性的校正，及其与耦合簇理论的关系；激发态和分子特性的计算
Peter Szalay

圆锥交点，非绝热耦合，及其在化学物理学中的应用
Itamar Borges

使用多参考从头计算方法的绝热和非绝热分子动力学
Mario Barbatti

部分课程的 PPT 可以下载：
http://www.univie.ac.at/columbus/rio/en/program.html

练习作业的题目

计算	题目
I	单点能计算
II	结构优化
III	大小一致性
IV	非绝热耦合，及交叉线最小值
V	参考空间的限制
VI	动力学
VII	跃迁矩

Columbus 主页：http://www.univie.ac.at/columbus/

以下练习作业的输入文件可以下载：
http://www.univie.ac.at/columbus/workshops/rio2005/PRACTICAL_WORKS/

练习作业 1

任务 1A

题目：单点计算；垂直激发能；价态
体系：乙烯，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(2,2)/6-31G*

- 用 CAS(2,2)为乙烯分子填写表 SM1，该空间还用于 MR-CISD 的参考空间。使用 D_{2h} 对称性（特征标表在 SM12 给出）。活性空间由π和π*轨道构成。分子位于 zy 平面。主轴是 z。
- 用 `colinp` 产生输入。使用 SM2 给出的结构。在 CASSCF 计算中，对三个态做平均。得到基态和两个激发态（ππ*和$(\pi^*)^2$）。
- 运行 COLUMBUS (`runc`)。
- 用每个态计算的能量和性质填写表 SM3。
- 用 MOLEKEL 显示 MCSCF 轨道。

任务 1B

题目：单点计算；垂直激发能；价态和 Rydberg 态
体系：乙烯，计算级别 MRCI/SA-7-[CAS(2,2)+AUX(4)]/d-aug-cc-pVDZ

- 用 CAS(2,2)+AUX(4)空间为乙烯分子填写表 SM4，该空间还用于 MR-CISD 的参考空间。使用 D_{2h} 对称性。CAS 包含π和π*轨道，辅助空间（AUX）来自 3s，$3p_x$，$3p_y$ 和 $3p_z$ Rydberg 轨道。
- 用 `colinp` 准备输入。使用 SM2 给出的结构。对于 CASSCF 计算，对七个态做平均（三个价态，四个 Rydberg 态）。计算基态和六个激发态。计算基态和每个激发态之间的振荡强度。
- 运行 COLUMBUS。
- 用每个态计算的能量和性质填写表 SM5。
- 用 MOLEKEL 显示轨道。

练习作业 2

任务 2A

题目：基态的结构优化
体系：$CH_2NH_2^+$，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(4,3)/6-31G*

- 用 CAS(4,3)为 $CH_2NH_2^+$分子填写表 SM6，该空间还用于 MR-CISD 的参考空间。使用 C_2 对称性（特征标表在 SM12 给出）。把最高的σ (2b)，π (3b)和π* (4b)轨道放入活性空间。
- 用 `colinp` 产生输入。优化基态的结构。
- 运行 COLUMBUS。
- 用结构参数填写表 SM7。
- 用 MOLDEN 显示结构和优化的步骤。

任务 2B

题目：σπ*激发态的结构优化
体系：平面 $CH_2NH_2^+$，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(4,3)/6-31G*

- 复制任务 2A 的输入文件，用 `colinp` 对它们进行修改，改为对σπ* (A)态优化限定在平面构型内的结构。*提示：(1)设定 IFOLLOW = 2；(2)冻结内坐标 12*
- 运行 COLUMBUS。
- 用结构参数填写表 SM7。

练习作业 3

任务 3A

题目：大小一致性测试
体系：水 + He，各种方法，6-31G*基组

- 创建水、He 和二聚物各自的目录。
- 创建 He 的 SCF 和 SRCI 计算的输入。*提示：(1)不需要 MCSCF 计算，CI 将会基于 SCF (Hartree-Fock)轨道；(2)由于程序的限制，必须定义两个活性轨道，但是可以用合适的轨道占据定义单参考波函。*
- 创建水的输入，用于 SCF，MCSCF/CAS(4,4)，MR-CI/CAS(4,4)计算。结构参考 SM13，使用该表获得活性空间的对称性。
- 创建二聚物输入，用于 SCF，MCSCF/CAS(4,4)，MR-CI/CAS(4,4)计算。*提示：(1)子体系水的结构必须和水的计算相同，而 He 原子必须至少位于 100 a.u.以外。为了保持对称性，需把它放在 z 轴；(2)活性空间必须相同，只有双占据轨道数需要加 1。*
- 运行所有三个计算。填写 SM13 第二个表：得到 Hartree-Fock，MCSCF，MR-CI，和各种 MR-CI+Q 能量。*提示：(1)各种 Davidson 校正在文件* `LISTINGS/ciudgsm.sp` *的最后几行给出。其中的* `dv1`，`dv2`，`dv3` *分别表示原始 Davidson 校正，重新归一化 Davidson 校正，以及 Davidson-Silve 校正，而* `pople` *是 Pople 校正。*
- 在所有三个目录中运行 `colinp/CI` 输入，但跳过 DRT 定义。选择 *AQCC* 执行 MR-AQCC 计算。把 MR-AQCC 能量填到表中。*提示：(1)你可以跳过* `colinp` *的运行，只需在输入文件* `ciudgin` *中简单地把* `TYPE` *和* `GSET` *分别改为 3 和 3；(2)在计算前，重命名* `LISTINGS` *目录，以保存 MR-CI 结果。*
- 在所有三个目录中编辑 `ciudgin` 文件。把 `NTYPE` 和 `GSET` 的值分别改为 3 和 2。这种方法可以进行 MR-ACPF 计算。把 MR-ACPF 能量填到表中。*提示：在计算前，重命名* `LISTINGS` *目录，以保存 MR-AQCC 结果。*
- 在所有三个目录中编辑 `ciudgin` 文件。把 `NTYPE` 和 `GSET` 的值分别改为 3 和 1。这种方法可以进行 MR-CEPA(0)计算。把 MR-CEPA(0)能量填到表中。*提示：在计算前，重命名* `LISTINGS` *目录，以保存 MR-ACPF 结果。*
- 额外的练习：用两个 He 原子重复计算！*提示：He 原子之间以及水分子之间必须足够远，以避免发生相互作用。*

练习作业 4

任务 4A

题目：非绝热耦合（参见 SM15）
体系：$CH_2NH_2^+$，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(4,3)/6-31G*

- 准备 $CH_2NH_2^+$的输入，没有任何对称性限制(C_1)。对 S_0/S_1，S_1/S_2，和 S_0/S_2 得到（单点）非绝热耦合。使用任务 2A 中的优化结构。*提示：运行一个简单的 mcscf 计算，把 MOCOEF/mocoef_mc.sp 复制为 mocoef.start。*
- 用 `colinp` 创建扭转坐标的输入文件，从 0°一直到 90°，步长 15°。*提示：(1)内坐标的定义位于 intcfl 文件；(2)为了避免内坐标和迪卡尔坐标之间转换的问题，使用 0°到 89.94°的曲线，7 个移动。*
- 运行 COLUMBUS (`$COLUMBUS/disp.pl`)。
- 使用 `curve.pl` 收集能量数据。（`$COLUMBUS/curve.pl < curvein > curve.out`）。*提示：文件* curvein *的第一行只能包含文本*“ci 3”*。*
- 绘制三个态关于角度的能量。
- 绘制关于角度的耦合。*提示：要收集* $\boldsymbol{h}^{21}$*，可以输入*
  `grep "h(drt1.state1,drt1.state2)" nohup.out`

任务 4B

题目：交叉线的最小值（参见 SM15）
体系：$CH_2NH_2^+$，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(4,3)/6-31G*

- 从 90°的结构开始，得到交叉线的最小值(MXS)。
- 使用 MOLEKEL 显示 MXS 结构，以及 **g** 和 **h** 矢量。
- 用剖面参数（a.u.）填写表 SM8。

任务 4C

题目：交叉线的最小值（参见 SM15）
体系：乙烯，计算级别 MRCI/SA-2-CAS(2,2)/6-31G*

- 得到乙烯的 MXS (S_0/S_1)。*提示：从接近 90°的结构开始优化，并在一个 CH_2 内保持角锥构型。*
- 填写 SM8，并比较两个体系的 MXS 形状。
- 比较任务 4B 和 4C 的结果。对于非绝热越迁，哪个 MXS 更有效？

练习作业 5

任务 5A

题目：组态空间的高级操作
体系：乙烯

- 使用 SM9 提供的结构，创建乙烯无对称性(C_1)的输入，使用以下活性空间(MCSCF)：

空间*	描述
CAS(12,12)：	$[2]^4(12)^{12}$
PPMC：	$[2]^4(2)^2(2)^2(2)^2(2)^2(2)^2(2)^2$
RDP：	$[2]^4 5\times(2,S=0)^2(\pi\pi^*)^2$
RCI：	$[2]^4 6\times(2,S=0)^2$
CAS(2,2)：	$[7]^{14}(2)^2$

* R. Shepard, Adv. Chem. Phys. **69**, 63 (1987).
注释：[双占据]^{电子}(活性)^{电子}(活性，自旋限制)^{电子}

提示：PPMC，RDP，和 RCI 是 CAS(12,12)的子空间。你应当手工修改 CAS(12,12)的文件 mcdrtin.1，以包含在每类空间中需要的限制。例如，得到 RDP 空间的输入是：

```
  1 1 1 2  / doubly occupied orbitals
  1 3 1 10 1 4 1 11 1 5 1 12 1 6 1 13 1 7 1 14 1 8 1 9
  / active orbitals
 0 2 2 4 4 6 6 8  8 10 10 12  / occmin
 2 2 4 4 6 6 8 8 10 10 12 12  / occmax
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 / bmin
 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 /bmax
```

在这个方案中，例如，轨道 4 和 11 构成子空间，其中累积占据电子最小是 2，最大是 4。bmin 和 bmax 的空值为前 5 个子空间加上自旋限制。

- 使用 mcdrt.x 程序，填写表 SM10 (`$COLUMBUS/mcdrt.x <mcdrtin.1 > cas.out`)
- 进行 RDP 空间的 MCSCF 计算(SA-3-RDP/6-31G*)并显示轨道。*提示：把 mcscfin file 文件中的 FCIORB 变量改为：*

```
FCIORB=  1,3,4,1,10,4,
         1,4,40,1,11,40,
         1,5,400,1,12,400,
         1,6,4000,1,13,4000,
         1,8,40000,1,14,40000,
         1,8,400000,1,9,400000
```

练习作业 6

任务 6A

题目：势能面跃迁方法（surface hopping）的半经典动力学
体系：$CH_2NH_2^+$，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(4,3)/6-31G*；动力学从 S_1 曲面开始。

- 创建名为 JOB_NAD 的目录，包含 $CH_2NH_2^+$分子在 SA-3-CAS(4,3)/6-31G*级别非绝热耦合（单点）计算的输入（最大激发级别等于 0）。
- 创建名为 JOB_AD 的目录，包含结构优化的输入（使用 MRCI 梯度，最大激发级别等于 0）。
- 使用 `nxinp` 创建两个态轨迹的输入，模拟时间 25 fs，时间步长 0.5 fs。使用 SM11 给出的初始结构和核速率。
- 运行 NEWTON-X 程序(`$NEXTON_X/moldyn-02.pl > moldyn.log &`)。
- 使用 MOLDEN 显示结构随时间的演化(`RESULTS/dyn.mld`)。
- 使用`$NEWTON_X/plot` 绘制势能对时间的变化。

任务 6B

题目：势能面跃迁方法（surface hopping）的半经典动力学；激发态寿命
体系：$CH_2NH_2^+$，计算级别 MRCI/SA-3-CAS(4,3)/6-31G*；动力学从 S_2 曲面开始。

- /home/cir1/PW6B 目录包含 50 个 MRCI 轨迹的完整模拟，模拟时间 100 fs，时间步长 0.5 fs。把它们(traj.tgz)复制到你自己的目录中。从 `TRAJECTORIES` 目录调用 `nxinp`，产生用于统计分析的输入（设定 proptype = 2）。
- 运行 `analysis.pl` (`$NEXTON_X/analysis.pl > analysis.log &`)，得到每个时间点每个态的部分轨迹。绘制部分轨迹对时间的变化，估算每个激发态的寿命。*提示：计算结果位于* `ANALYSIS/mean_value.2`。

练习作业 7

任务 7A

题目：MR-AQCC 激发；计算跃迁矩（振荡强度）
体系：C_3 分子，计算级别 MR-AQCC-LRT/SA-6-CAS(8,6)/6-31G*基组

- 为 CAS(8,6)填写 SM14 的第一个表，并使用同样的空间作为 MR-CISD (MR-AQCC)计算的参考空间。对称性使用 D_{2h}（D_{2h} 和 $D_{\infty h}$ 点群的特征标表及相应的不可约表示可以在 SM12 找到）。把最高的 σ_g 和 σ_u 轨道，以及一对 π_u 和 π_g 轨道放入活性空间。*提示：C_3 电子结构的描述在 SM14。*
- 用 `colinp` 产生积分输入，键长是 1.2936 Å。
- 用 `colinp` 产生 SCF 和 MCSCF 输入。通过填写 SM14 的第二个表，确定态平均计算中 DRT 的数量和态的数量。*提示：Π态有两个分量，它们应当都包含在平均中。*此外还计算基态和激发态之间的跃迁距。
- 用 `colinp` 产生基态的 CI 输入。使用与 MCSCF 计算相同的空间（参见 SM14 的第一个表）。计算方法选择 MR-AQCC。
- 运行 `runc`。编辑输出文件 `LISINGS/ciudgls.sp`，找到 `lrtshift` 这行。把这个数保存下来，用于下一步计算。
- 再次使用 `colinp` 准备激发态计算的输入。现在你需要写有多个 DRT 的计算输入。使用 SM14 的第二个表确定 DRT 数量和态的数量。*提示：现在不需要计算Π态的全部两个分量。*方法选择 `AQCC-LRT`，此外还要指定 `LRTSHIFT` 值，这在上一步保存。还要准备基态和激发态之间跃迁距计算的输入。
- 运行 `runc`，把结果汇集到 SM14 的第三个表中。
- 在 MR-CISD 级别重复以上计算。*提示：可以跳过 DRT 输入。*

补充材料

SM1——乙烯 CAS(2,2)的轨道占据，D_{2h} 点群

体系：**C_2H_4**　　点群：**D_{2h}**

电子数：**16**　　多重度：**1**

计算级别：**MR-CISD/SA-3-CAS(2,2)**

		不可约表示							
		a_g	b_{3u}	b_{2u}	b_{1g}	b_{1u}	b_{2g}	b_{3g}	a_u
SCF	DOCC	3	1	1	0	2	0	1	0
MCSCF	DOCC	3	0	1	0	2	0	1	0
	RAS	0	0	0	0	0	0	0	0
	CAS	0	1	0	0	0	1	0	0
	AUX	0	0	0	0	0	0	0	0
MRCI	FC	1	0	0	0	1	0	0	0
	FV	0	0	0	0	0	0	0	0
	DOCC	2	0	1	0	1	0	1	0
	ACT	0	1	0	0	0	1	0	0
	AUX	0	0	0	0	0	0	0	0
	INT	2	1	1	0	1	1	1	0

态	多重度	电子数	对称性	
0	1	16	1 (A_g)	$(\pi)^2$
1	1	16	5 (B_{1u})	$(\pi)^1(\pi^*)^1$
2	1	16	1 (A_g)	$(\pi^*)^2$

不同行表(DRT)的数目：　　2

说明：使用多个 DRT；允许的参考对称性=1 (DRT1)；= 5 (DRT2)。

SM2——乙烯结构（平面，D2h）

对称性唯一的原子（a.u.）：

```
C    0.00000000   0.00000000    1.27572383
H    0.00000000   1.75798067    2.34867651
```

参见文件/home/cir1/SM2/geom.unique

SM3——乙烯价激发态的能量和特征

态	对称性	特征		能量(hartree)		
		c^{2*}	CSF	CAS	MRCI	MRCI+Q
S_0	A_g	0.89	π^2	-78.047447	-78.295067	-78.316239
S_1	B_{1u}	0.90	$\pi\pi^*$	-77.674455	-77.956392	-77.985770
S_2	A_g	0.85	$(\pi^*)^2$	-77.493282	-77.781526	-77.815860

* c^2 包含 MRCI 级别的主要 CFS。

SM4——乙烯的轨道占据，用于 CAS(2,2)+AUX(4)，D_{2h}

体系：**C_2H_4** 点群：**D_{2h}**

电子数：**16** 多重度：**1**

计算级别：**MR-CISD/SA-7-[CAS(2,2)+aux(4)]**

		不可约表示							
		a_g	b_{3u}	b_{2u}	b_{1g}	b_{1u}	b_{2g}	b_{3g}	a_u
SCF	DOCC	3	1	1	0	2	0	1	0
MCSCF	DOCC	3	0	1	0	2	0	1	0
	RAS	0	0	0	0	0	0	0	0
	CAS	0	1	0	0	0	1	0	0
	AUX	1	1	1	0	1	0	0	0
MRCI	FC	1	0	0	0	1	0	0	0
	FV	0	0	0	0	0	0	0	0
	DOCC	2	0	1	0	1	0	1	0
	ACT	0	1	0	0	0	1	0	0
	AUX	1	1	1	0	1	0	0	0
	INT	3	2	2	0	2	1	1	0

态	多重度	电子数	对称性	
0	1	16	1 (A_g)	$(\pi)^2$
1	1	16	5 (B_{1u})	$(\pi)^1(\pi^*)^1$
2	1	16	1 (A_g)	$(\pi^*)^2$
3	1	16	2 (B_{3u})	$(\pi)^1(3s)^1$
4	1	16	1 (A_g)	$(\pi)^1(3p_x)^1$
5	1	16	4 (B_{1g})	$(\pi)^1(3p_y)^1$
6	1	16	6 (B_{2g})	$(\pi)^1(3p_z)^1$
不同行表(DRT)的数目：			5	

SM5——乙烯光谱的能量和特征（价态和 Rydberg 态）

态	对称性	特征	振荡强度	能量(eV)[a]	实验值
S_0	A_g	$(\pi)^2$	…	0.00	…
S_1	B_{3u}	$\pi-3s$	0.09	7.15	7.11[b] (3s)
S_2	B_{1g}	$\pi-3p_y$	0.00	7.82	7.80[b] ($3p_y$)
S_3	B_{2g}	$\pi-3p_z$	0.00	7.83	7.90[b] ($3p_z$)
S_4	B_{1u}	$\pi-\pi^*$	0.39	7.91	7.66[c] (V)
S_5	A_g	$\pi-3p_x$	0.00	8.20	8.28[b] ($3p_x$)
S_6	A_g	$(\pi^*)^2$	0.00	12.76	…

[a] MRCI+Q
[b] B. A. Williams and T. A. Cool, J. Chem. Phys. **94**, 6358 (1991).
[c] R. Sension and B. S. Hudson, J. Chem. Phys. **90**, 1377 (1989). 吸收带的最大值。

SM6——$CH_2NH_2^+$的轨道占据，用于 CAS(4,3), C_2

体系：**$CH_2NH_2^+$** 点群：**C_2**
电子数：**16** 多重度：**1**
计算级别：**MR-CISD/SA-3-CAS(4,3)**

		不可约表示							
		a	**b**	**C2**		**a**	**C1**		
SCF	DOCC	**5**	**3**			**8**			
MCSCF	DOCC	**5**	**1**			**6**			
	RAS	**0**	**0**			**0**			
	CAS	**0**	**3**			**3**			
	AUX	**0**	**0**			**0**			
MRCI	FC	**2**	**0**			**2**			
	FV	**0**	**0**			**0**			
	DOCC	**3**	**1**			**4**			
	ACT	**0**	**3**			**3**			
	AUX	**0**	**0**			**0**			
	INT	**3**	**4**			**7**			

态	多重度	电子数	对称性	
0	**1**	**16**	**1 (A)**	$(\pi)^2$
1	**1**	**16**	**1 (A)**	$(\pi)^1(\pi^*)^1$
2	**1**	**16**	**2 (A)**	$(\sigma\pi^*)^2$

不同行表(DRT)的数目： **1**

SM7——$CH_2NH_2^+$的结构参数（基态和激发态）

参数	S_0	S_1
CN (Å)	1.284	1.319
NH (Å)	1.020	1.021
CH (Å)	1.084	1.165
HNH (°)	116.4°	116.5°
HCH (°)	120.9°	88.0°

SM8——乙烯、$CH_2NH_2^+$的剖面参数（a.u.）

体系	s_x	s_y	d_{gh}	Δ_{gh}
CNH_4^+	-0.00003	-0.03066	0.09440	0.64946
C_2H_4	0.01908	0.05893	0.013177	-0.44192

SM9——乙烯结构（平面）

结构（a.u.）：

```
C     6.0    0.00000000    0.00000000   -1.27572383   12.00000000
C     6.0    0.00000000    0.00000000    1.27572383   12.00000000
H     1.0    0.00000000   -1.75798067   -2.34867651    1.00782504
H     1.0    0.00000000    1.75798067   -2.34867651    1.00782504
H     1.0    0.00000000   -1.75798067    2.34867651    1.00782504
H     1.0    0.00000000    1.75798067    2.34867651    1.00782504
```

参见文件/home/cir1/SM9/geom

SM10——几种空间的 CSF 数量

空间	DRT 数量
CAS(12,12)	226512
PPMC	3012
RDP	96
RCI	64
CAS(2,2)	3

SM11——结构与速率

结构（a.u.）：

```
N     7.0    0.05918868   -0.19931358    1.18486354   14.00307401
C     6.0    0.10770335    0.00776782   -1.22050155   12.00000000
H     1.0    0.05858956    1.28971446    2.08621050    1.00782504
H     1.0    0.16438630   -1.84831949    1.93659925    1.00782504
H     1.0    0.05068591    1.84754131   -1.90209231    1.00782504
H     1.0    0.25599617   -1.85431110   -2.49924659    1.00782504
```

速率（a.u.）：

```
   -0.00003459    0.00010568    0.00003398
    0.00002848   -0.00007116   -0.00004877
   -0.00066462   -0.00060025    0.00073399
    0.00178011   -0.00189013   -0.00114276
    0.00087773    0.00158302   -0.00179383
   -0.00137907   -0.00155204    0.00244732
```

参见/home/cir1/SM11 目录中的文件 geom 和 veloc。

SM12——特征标表和直积

D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	I_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	I_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	I_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

⊗	**Ag**	**B1g**	**B2g**	**B3g**	**Au**	**B1u**	**B2u**	**B3u**
Ag	Ag	B1g	B2g	B3g	Au	B1u	B2u	B3u
B1g	B1g	Ag	B3g	B2g	B1u	Au	B3u	B2u
B2g	B2g	B3g	Ag	B1g	B2u	B3u	Au	B1u
B3g	B3g	B2g	B1g	Ag	B3u	B2u	B1u	Au
Au	Au	B1u	B2u	B3u	Ag	B1g	B2g	B3g
B1u	B1u	Au	B3u	B2u	B1g	Ag	B3g	B2g
B2u	B2u	B3u	Au	B1u	B2g	B3g	Ag	B1g
B3u	B3u	B2u	B1u	Au	B3g	B2g	B1g	Ag

C_{2V}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
B_1	1	-1	1	-1	x, I_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, I_x	yz
A_2	1	1	-1	-1	I_z	xy

C_2

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, I_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, I_x, I_y	xz, yz

⊗	**A**	**B**
A	A	B
B	B	A

$C_{\infty v}$ ($D_{\infty h}$)

⊗	Σ^+	Σ^-	Π	Δ	Φ
Σ^+	Σ^+,	Σ^-	Π	Δ	Φ
Σ^-	Σ^-	Σ^+	Π	Δ	Φ
Π	Π	Π	$\Sigma^+, \Sigma^-, \Delta$	Π, Φ	Δ, Γ
Δ	Δ	Δ	Π, Φ	$\Sigma^+, \Sigma^-, \Gamma$	Π, H
Φ	Φ	Φ	Δ, Γ	Π, H	Σ^+, Σ^-, I

$D_{\infty h} \rightarrow D_{2h}$

$D_{\infty h}$	Σ_g^+	Σ_u^+	Σ_g^-	Σ_u^-	Π_g	Π_u	Δ_g	Δ_u	Φ_g	Φ_u
D_{2h}	Ag	B_{1u}	B_{1g}	A_u	$B_{2g}+B_{3g}$	$B_{2u}+B_{3u}$	A_g+B_{1g}	A_u+B_{1u}	$B_{2g}+B_{3g}$	$B_{2u}+B_{3u}$

SM13——大小一致性测试

1. 水的结构

对称性唯一的原子（*a.u.*）：

```
O    0.00000000   0.00000000   -0.13020532
H    0.00000000  -1.48912482    1.03322649
```

参见文件/home/cir1/SM13/geom.unique

2. 内轨道占据表

体系：H_2O　　点群：C_{2V}

电子数：10　　多重度：1

		不可约表示							
		A1	**B1**	**B2**	**A2**				
SCF	DOCC	**3**	**1**	**1**	**0**				
MCSCF	DOCC	**2**	**0**	**1**	**0**				
	RAS								
	CAS	**2**	**1**	**1**	**0**				
	AUX								
MRCI	FC	**0**	**0**	**0**	**0**				
	FV	**0**	**0**	**0**	**0**				
	DOCC	**2**	**0**	**1**	**0**				
	ACT	**2**	**1**	**1**	**0**				
	AUX	**0**	**0**	**0**	**0**				
	INT	**4**	**1**	**2**	**0**				

3. 大小一致性误差计算表

方法	He	H2O	二者之和	二聚物	二聚物误差	三者之和	三聚物	三聚物误差
SCF	-2.855160	-76.004167	-78.859327	-78.859327	0.000000	-81.714487	-81.714487	0.000000
MCSCF	-2.855160	-76.021719	-78.876879	-78.876879	0.000000	-81.732040	-81.732040	0.000000
MRCI	-2.887365	-76.198635	-79.086000	-79.083240	-0.002761	-81.973366	-81.967485	-0.005880
DAV1	-2.887609	-76.207215	-79.094824	-79.094361	-0.000463	-81.982433	-81.981402	-0.001031
DAV2	-2.887611	-76.207651	-79.095262	-79.094993	-0.000269	-81.982873	-81.982275	-0.000598
DAV3	-2.887613	-76.208134	-79.095747	-79.095702	-0.000045	-81.983360	-81.983265	-0.000095
Pople	-2.887365	-76.206071	-79.093436	-79.093415	-0.000021	-81.980801	-81.980750	-0.000052
MRAQCC	-2.887365	-76.204339	-79.091704	-79.091468	-0.000236	-81.979069	-81.978595	-0.000474
MRACPF	-2.887365	-76.206126	-79.093491	-79.093503	0.000012	-81.980856	-81.980875	0.000020
MRCEPA	-2.887611	-76.208234	-79.095845	-79.095845	0.000000	-81.983457	-81.983456	0.000000

SM14——C_3 的轨道占据

1. 内轨道占据表

体系：**C_3**　　点群：**D_{2h}**

电子数：**18**　　多重度：**1**

计算级别：**MR-AQCC/SA-5-CAS(8,6)**

		不可约表示							
		a_g	b_{3u}	B_{2u}	b_{1g}	b_{1u}	B_{2g}	b_{3g}	a_u
SCF	DOCC	4	1	1	0	3	0	0	0
MCSCF	DOCC	3	0	0	0	2	0	0	0
	RAS	0	0	0	0	0	0	0	0
	CAS	1	1	1	0	1	1	1	0
	AUX	0	0	0	0	0	0	0	0
MRCI	FC	2	0	0	0	1	0	0	0
	FV	0	0	0	0	0	0	0	0
	DOCC	1	0	0	0	1	0	0	0
	ACT	1	1	1	0	1	1	1	0
	AUX	0	0	0	0	0	0	0	0
	INT	2	1	1	0	2	1	1	0

2. C_3 分子的电子结构

关于 C_3 分子的光谱，参见 Monninger 等的论文（JPC **A106,** 5779 (2002)）。基态分子的构型是线型的（实验键长为 1.2936 Å），因此属于 $D_{\infty h}$ 点群。基态为 Σ_g^+态，对应于以下组态：$1\sigma_g^2\ 2\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2\ 3\sigma_g^2\ 2\sigma_u^2\ 4\sigma_g^2\ 1\pi_u^4\ 3\sigma_u^2$。LUMO 是 π_g 轨道。因此有关的激发态将具有 Π_u, Σ_u^+, Σ_u^-对称性。

3. 确定在计算中包含的态

包含在平均中的态是：一个 Σ_g^+（基态），三个 Π_u，两个 Σ_u^+态。

DRT	多重度	电子数	对称性	态的数量（完全对称性）
1	**1**	**18**	**1 (A_g)**	**1 (Σ_g^+)**
2	**1**	**18**	**2 (B_{3u})**	**3 (Π_u)**
3	**1**	**18**	**3 (B_{2u})**	**3 (Π_u)**
4	**1**	**18**	**5 (B_{1u})**	**2 (Σ_u^+)**

MCSCF 计算中的不同行表(DRT)的数目：	**4**
AQCC 计算中的不同行表(DRT)的数目：	**3**

4. C_3 分子激发态结果的汇集

态		MCSCF		MR-AQCC-LRT		MR-CISD	
记号	特征	激发能 (eV)	振荡强度	激发能 (eV)	振荡强度	激发能 (eV)	振荡强度
$1\Pi_u$	$\sigma_u \rightarrow \pi_g$	3.88	0.0414	3.24	0.0187	3.38	0.0244
$2\Pi_u$	$\sigma_g\pi_u \rightarrow \pi_g\pi_g$	9.13	0.0028	7.91	0.0028	8.48	0.0009
$3\Pi_u$ ($1\Phi_u$)	$\sigma_g\pi_u \rightarrow \pi_g\pi_g$	9.79	0.0000	8.57	0.0002	9.02	0.0000
$1\Sigma_u^-$	$\pi_u \rightarrow \pi_g$	4.74	0	4.10	0	4.26	0
$1\Sigma_u^+$	$\pi_u \rightarrow \pi_g$	10.98	1.4534	8.39	0.891	8.86	1.0573

SM15——非绝热耦合矢量以及有关的量

5. Nonadiabatic coupling vector **h**

两个态 I 和 J 之间的非绝热耦合矩阵元用以下表达式定义：[1]

$$\mathbf{h}_{\alpha}^{JI} = \left\langle \Psi_J(\mathbf{r};\mathbf{R}) \middle| \frac{\partial \Psi_I(\mathbf{r};\mathbf{R})}{\partial R_\alpha} \right\rangle_{\mathbf{r}},$$

其中，Ψ是电子波函，$\mathbf{R}$ 是核坐标，$\mathbf{r}$ 表示对所有电子坐标积分。这个公式可分为两项：

$$\mathbf{h}_{\alpha}^{JI} = \mathbf{D}^{CI}(J,I,\alpha) + \mathbf{D}^{CSF}(J,I,\alpha),$$

其中，

$$\mathbf{D}^{CI} = \left\langle C^J \middle| \frac{\partial C^I}{\partial R_\alpha} \right\rangle = \frac{1}{\left(E^I - E^J\right)} \left\langle C^J \middle| \frac{\partial H}{\partial R_\alpha} C^I \right\rangle_{CSF},$$

以及

$$\mathbf{D}^{CSF} = \sum_{i,j} D_{i,j}^{JI} \left\langle \phi_i \middle| \frac{\partial \phi_j}{\partial R_\alpha} \right\rangle.$$

6. 梯度和 **s** *微分* **g** *矢量*

若 $\mathbf{G}^I$ 是下态梯度，$\mathbf{G}^J$ 是上态梯度，那么：

$$\mathbf{s}^{JI} = \frac{\mathbf{G}^J + \mathbf{G}^I}{2},$$

$$\mathbf{g}^{JI} = \frac{\mathbf{G}^J - \mathbf{G}^I}{2}.$$

7. x 和 y 方向

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{g}^{JI} / g, \quad g = \left\| \mathbf{g}^{JI} \right\|,$$

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{h}^{JI} / h, \quad h = \left\| \mathbf{h}^{JI} \right\|.$$

8. 双锥面能量 E 的线性近似

通过定义剖面参数：[2]

$$s_x = \mathbf{s}^{JI} \cdot \hat{\mathbf{x}},$$

$$s_y = \mathbf{s}^{JI} \cdot \hat{\mathbf{y}},$$

$$\Delta_{gh} = \frac{\left(g^2 - h^2\right)}{d_{gh}^2},$$

$$d_{gh} = \left(g^2 + h^2\right)^{1/2}.$$

圆锥交点附近的势能面近似写为：

$$E = s_x x + s_y y \pm d_{gh} \left(\frac{1}{2}\left(x^2 + y^2\right) + \frac{\Delta_{gh}}{2}\left(x^2 - y^2\right) \right)^{1/2}.$$

---

[1] Lischka et al., J. Chem. Phys. **120**, 7322 (2004).
[2] Yarkony, J. Chem. Phys. **114**, 2601 (2001).

内轨道占据表

体系：C_2H_4　　点群：C1

电子数：16　　多重度：1

计算级别：CAS(2,2)　　CAS(12,12)

		不可约表示							
		a		**a**					
SCF	DOCC	**8**		**8**					
MCSCF	DOCC	**7**		**2**					
	RAS	**0**		**0**					
	CAS	**2**		**12**					
	AUX	**0**		**0**					
MRCI	FC	**2**		**2**					
	FV	**0**		**0**					
	DOCC	**5**		**0**					
	ACT	**2**		**12**					
	AUX	**0**		**0**					
	INT	**7**		**12**					

态	多重度	电子数	对称性
1	**1**	**16**	**A**
2	**1**	**16**	**A**

不同行表(DRT)的数目：　**1**

内轨道占据表

体系：　　点群：
电子数：　　多重度：
计算级别：

		不可约表示							
SCF	DOCC								
MCSCF	DOCC								
	RAS								
	CAS								
	AUX								
MRCI	FC								
	FV								
	DOCC								
	ACT								
	AUX								
	INT								

态	多重度	电子数	对称性

不同行表(DRT)的数目：

内轨道占据表

体系：　　点群：
电子数：　　多重度：
计算级别：

		不可约表示							
SCF	DOCC								
MCSCF	DOCC								
	RAS								
	CAS								
	AUX								
MRCI	FC								
	FV								
	DOCC								
	ACT								
	AUX								
	INT								

态	多重度	电子数	对称性

不同行表(DRT)的数目：

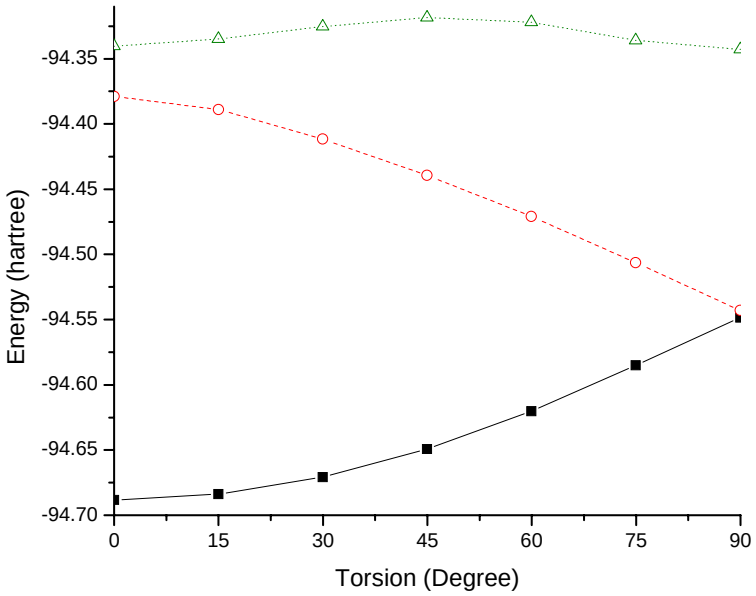
内轨道占据表

体系：　　点群：
电子数：　　多重度：
计算级别：

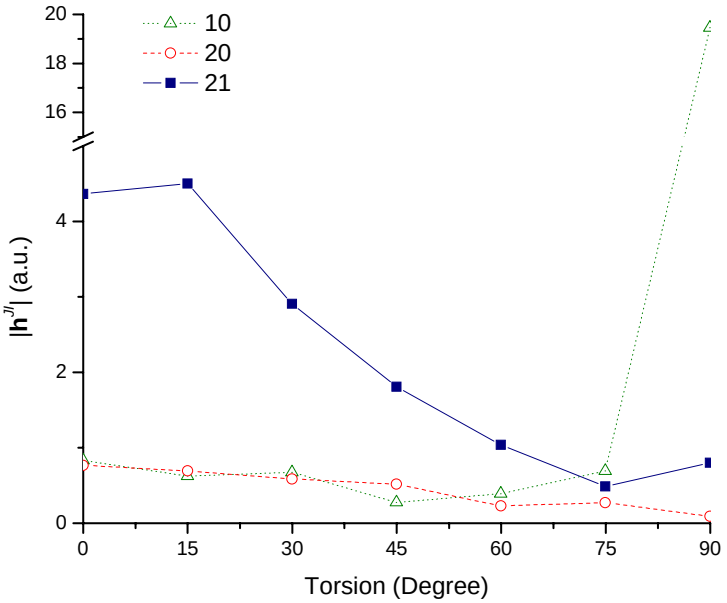
		不可约表示							
SCF	DOCC								
MCSCF	DOCC								
	RAS								
	CAS								
	AUX								
MRCI	FC								
	FV								
	DOCC								
	ACT								
	AUX								
	INT								

态	多重度	电子数	对称性

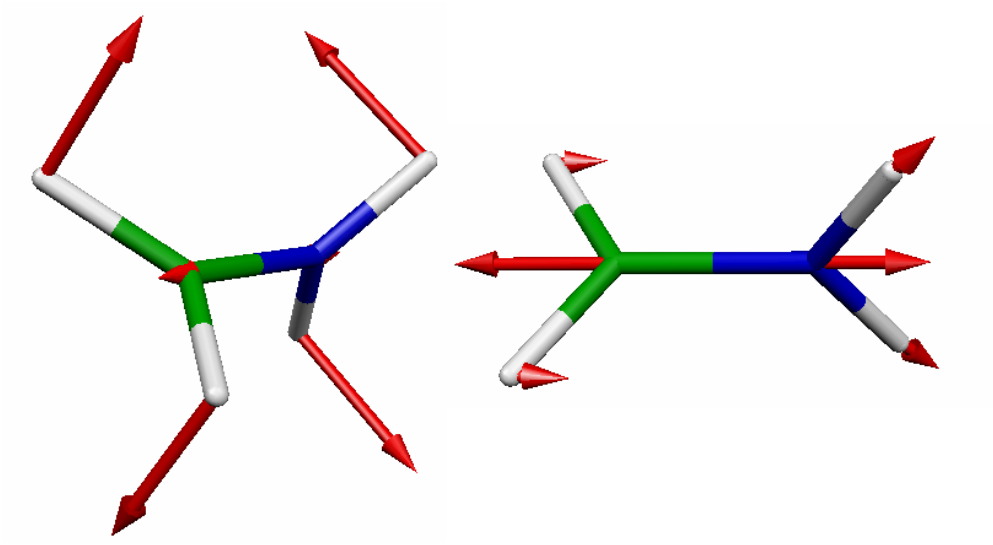
不同行表(DRT)的数目：



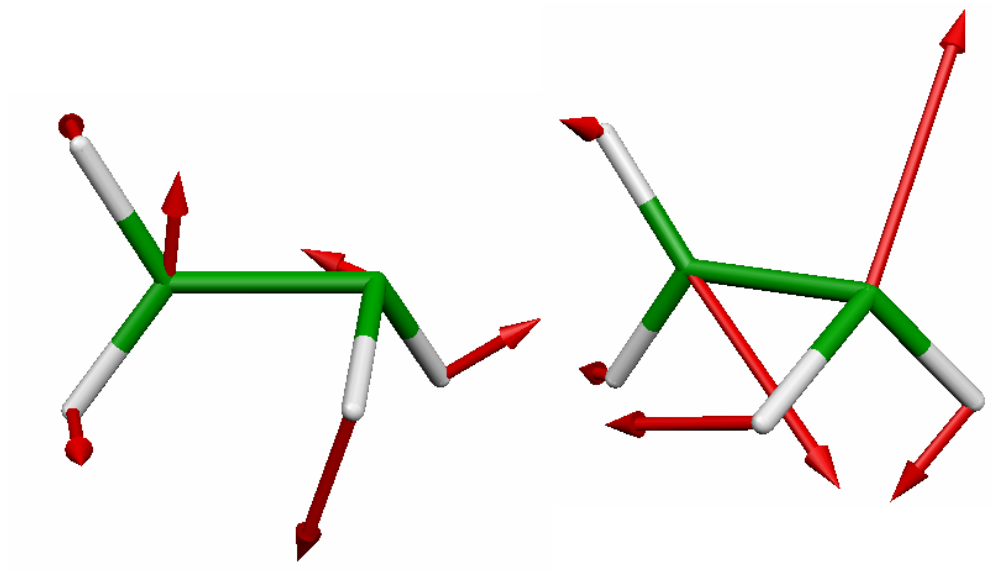
任务 3A—能量对扭转角(MRCI+Q)



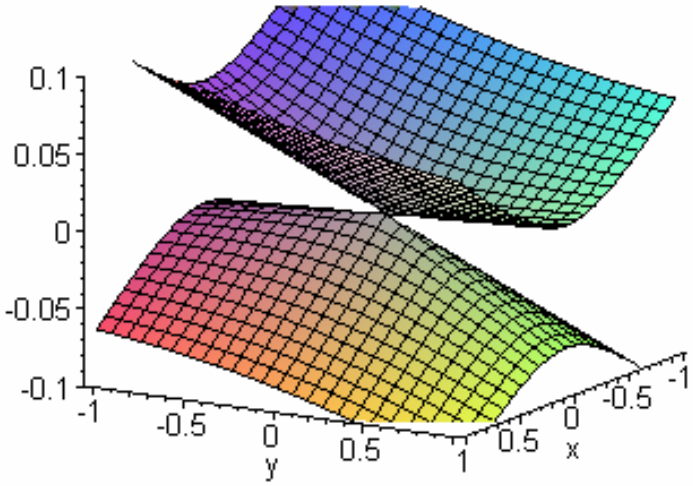
任务 4A—非绝热耦合



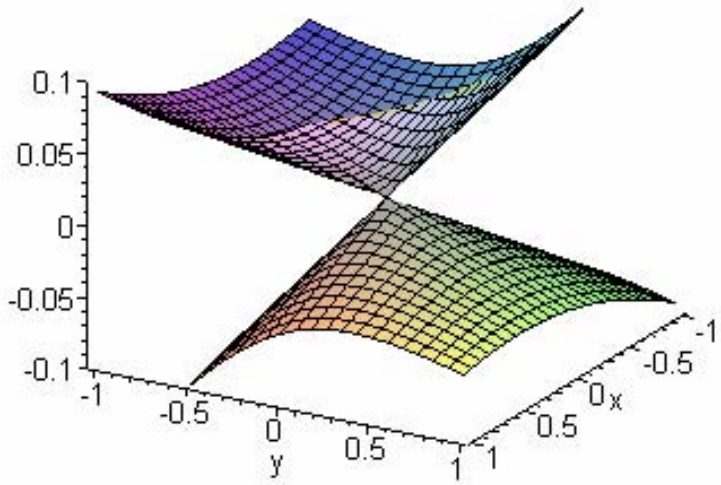
任务 4B—**g** 和 **h** 矢量



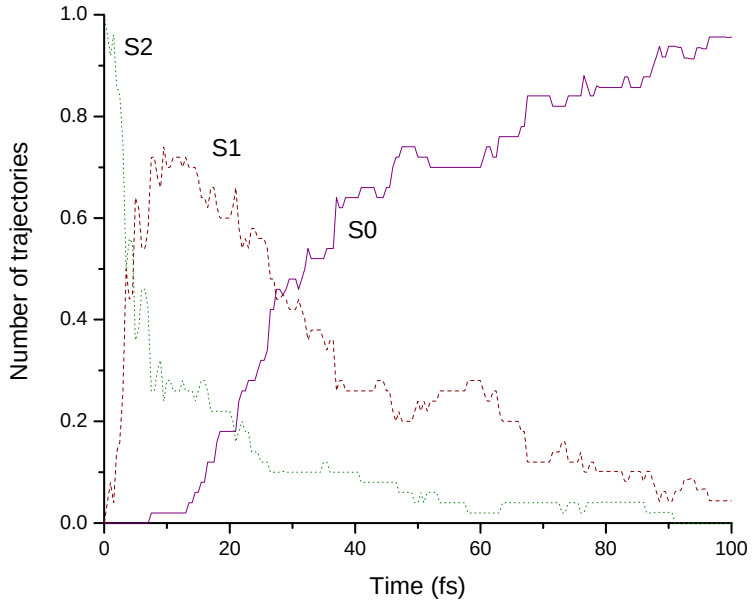
任务 4C—**g** 和 **h** 矢量



任务 4B—MXS（原子单位）



任务 4C—MXS（原子单位）


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Number of trajectories
S2
S1
S0
0
20
40
60
80
100
Time (fs)

任务 6B—寿命