

1 用途

基于给定的谐振频率、惯性矩、温度、压力、原子质量、转动对称数等信息，Shermo 程序可以输出分子配分函数和理想气体近似下的每 mol 的内能、焓、熵、自由能、热容，并且平动、转动、振动和电子贡献会独立输出，每种振动模式的贡献也能独立输出。Shermo 由 Fortran 编写，代码简洁易懂，也很适合学习热力学计算之用，以加深对概念的理解。

Shermo 由 Sobereva 开发，有问题可联系 sobereva@sina.com。

2 使用方法

先编辑好 Shermod.ini，然后直接运行 Shermod，程序就会读取当前目录下的 Shermod.ini 中的参数，给出各种热力学量。

程序有三个附带的例子文件，都有对应的 Gaussian09 的 freq 任务的输出文件。用哪个文件就把文件名改为 Shermod.ini，运行后可看到输出结果也和 Gaussian 给出的是一致的：

- (1) ethane_Shermod.ini：乙烷分子，对应 ethane.out
- (2) HCN_Shermod.ini：氰化氢分子，这是线型分子的例子，对应 HCN.out
- (3) CH3_Shermod.ini：甲基自由基，自旋多重度不为 1 的例子，对应 CH3.out

需要填入 Shermod.ini 的信息在注释里写得很清楚。下面仅简单提及几点：

(1) 转动对称数

转动对称数可根据分子点群判断

<i>Group</i>	σ	<i>Group</i>	σ
$C_1, C_s, C_{\infty v}$	1	$D_{\infty h}$	2
I_h	60	S_n	$n/2$

<i>Group</i>	σ	<i>Group</i>	σ
T, T_d	12	O_h	24
C_n, C_{nv}, C_{nh}	n	D_n, D_{nh}, D_{nd}	$2n$

在 Gaussian 的 freq 任务的输出文件中可以直接看到转动对称数，比如：

Rotational symmetry number 6

对于线型分子，转动对称数要填负值以让程序知道。比如 H_2 是 $D_{\infty h}$ ，得添-2。HCN 是 $C_{\infty v}$ ，得添-1。

(2) 惯性矩

惯性矩可以用 Multiwfn (<http://multiwfn.codeplex.com>)的主功能 11 的选项 21 计算，但更方便的是直接从 Gaussian 的 freq 的输出文件中读取，即这部分的三个值

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

```
          1          2          3
Eigenvalues -- 22.45751 90.66573 90.66573
```

如果分子是线性的，只需要填入一个值，比如取这里的 40.14349

	1	2	3
Eigenvalues --	0.00000	40.14349	40.14349

填入的时候用原子单位，即如上所示的值直接填入即可。

(3) 原子坐标

坐标无所谓，不影响结果，但是得填进去。元素符号必须第一个字母大写，第二个小写。

(4) 波数

把所有波数都填入，虚频用负值表示，线型分子共填入 $3N-5$ 个，非线型为 $3N-6$ 个。可以直接从 Gaussian freq 任务输出文件中拷过来，更方便的做法是用 Multiwfn 载入 freq 任务输出文件，依次输入

11

1

-1

然后按照 Multiwfn 手册 5.4 节的方法，将波数那一系列的数据直接拷过来就行了。

(5) 原子质量

需要先指定体系中涉及的所有元素默认的原子质量，如果有某些原子的同位素设定和默认的不同，那么紧跟着在后面写上它们的质量。为了更好地理解，这里举个例子，想把 2、6 号氢原子设为氘：

C 12.0

H 1.00783

2 2.01410

6 2.01410

程序首先看到 C 指定为 12.0，程序就扫描所有原子，发现元素名是 C，就给它设定为 12.0。

然后程序看到 H 指定为 1.00783，程序就扫描所有原子，发现元素名是 H，就给它设定为 1.00783

之后程序看到 2 号原子被指定为了 2.01410，就把 2 号原子质量从前面设的 1.00783 改为这个值。然后 6 号原子也是这样。

3 公式

这里介绍本程序计算时用到的公式。程序中的中间变量如果注释里没有注明，一律为 J/mol 或 J/mol/K。下文 N 是阿伏伽德罗数 $6.02214179 \times 10^{23}$ ， q 指的是单个分子的配分函数，热力学量给出的是每 mol 的计算公式。

3.1 平动的贡献

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P}$$
$$U_{\text{trans}}(T) = (3/2)RT$$
$$H_{\text{trans}}(T) = (5/2)RT$$
$$C_{V,\text{trans}} = (3/2)R$$
$$C_{P,\text{trans}} = (5/2)R$$
$$S_{\text{trans}}(T) = R[\ln(q_{\text{trans}}/N) + 5/2]$$

注意 Gaussian、KiSThelP 等程序输出的平动配分函数形式是 q_{trans}/N ，因此本程序也同时以这种形式输出这个量。

3.2 转动的贡献

下式中 I 为惯性矩，单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ 。 σ 是转动对称数。

线型分子：

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$
$$U_{\text{rot}}(T) = RT$$
$$C_{V,\text{rot}}(T) = R$$
$$S_{\text{rot}}(T) = R(\ln q_{\text{rot}} + 1)$$

非线性型分子：

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} (2\pi kT)^{3/2} \sqrt{I_A I_B I_C}$$
$$U_{\text{rot}}(T) = (3/2)RT$$
$$C_{V,\text{rot}}(T) = (3/2)R$$
$$S_{\text{rot}}(T) = R(\ln q_{\text{rot}} + 3/2)$$

3.3 振动的贡献

振动配分函数可以以势能面最低点(BOT)和振动基态($V=0$)作为零点来计算， i 循环所有实频振动模式。

$$q_{\text{vib}}^{(\text{BOT})} = \prod_i \frac{e^{-h\nu_i/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}}$$

$$q_{\text{vib}}^{(\text{V}=0)} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}}$$

振动零点能 (ZPE) 相当于振动对体系 $U(0)$ 的贡献

$$U(0)_{\text{vib}} = \text{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i$$

$$U(T)_{\text{vib}} - U(0)_{\text{vib}} = RT \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right) \frac{e^{-h\nu_i/(kT)}}{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}}$$

$$C_{\text{V,vib}}(T) = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu_i/(kT)}}{[1 - e^{-h\nu_i/(kT)}]^2}$$

$$S_{\text{vib}}(T) = R \sum_i \left\{ \frac{h\nu_i}{kT} \frac{e^{-h\nu_i/(kT)}}{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}} - \ln[1 - e^{-h\nu_i/(kT)}] \right\}$$

振动配分函数是所有实频振动模式贡献的乘积，热力学量是所有实频振动模式的加和。Shermo 会将振动模式对这些量的贡献都输出以便考察其影响。

3.4 电子的贡献

本程序不考虑电子的热激发，配分函数就是电子基态的简并度(g_0)，在所有热力学量中只对熵有贡献。

$$q_{\text{ele}} = g_0$$

$$S_{\text{ele}} = R \ln g_0$$

3.5 总贡献

$$q_{\text{tot}}^{(\text{BOT})} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}}^{(\text{BOT})} q_{\text{ele}}$$

$$q_{\text{vib}}^{(\text{V}=0)} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}}^{(\text{V}=0)} q_{\text{ele}}$$

$$C_{\text{V,tot}} = C_{\text{V,trans}} + C_{\text{V,rot}} + C_{\text{V,vib}}$$

$$C_{\text{P,tot}} = C_{\text{P,trans}} + C_{\text{V,rot}} + C_{\text{V,vib}} = C_{\text{V,tot}} + R$$

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{ele}}$$

以下三项是对内能、焓、自由能的热校正，都分别加上单点能才是体系实际的内能、焓、自由能

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}}$$

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} = U_{\text{tot}} + RT$$

$$G_{\text{tot}} = H_{\text{tot}} - TS_{\text{tot}}$$

可见焓中的 RT 和等压热容中的 R 项都是由平动贡献的。

3.6 振动温度与转动温度

程序还会给出每个振动模式的振动温度 (Vib. Temper.), 计算公式为

$$T_i^{\text{vib}} = \frac{h\nu_i}{k}$$

这里 ν 是以 Hz 为单位的振动频率。

对于转动, 程序给出转动常数。式中 I_A 、 I_B 、 I_C 是以 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$ 为单位的三个惯性矩。A、B、C 的单位是 Hz, 但程序按照习惯以 GHz 输出。

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}$$

然后也给出转动温度

$$T_A^{\text{rot}} = \frac{hA}{k} \quad T_B^{\text{rot}} = \frac{hB}{k} \quad T_C^{\text{rot}} = \frac{hC}{k}$$