

UNIMoVIB 使用手册

(1.0.0 版)

邹文利

西北大学现代物理研究所，西安，710069

qcband@gmail.com

2017 年 8 月 13 日

目 录

第一章 关于 UniMoVib	1
1.1 功能	1
1.2 对称性	1
第二章 编译与运行	3
2.1 编译程序	3
2.2 运行程序	3
第三章 输入说明	4
3.1 \$Contrl 输入组	4
3.2 \$QCData 输入组	6
3.3 \$IsoMas 输入组	8
3.4 \$ExpFrq 输入组	9
3.5 \$Thermo 输入组	9
3.6 原子热化学计算	10
第四章 示例	11
4.1 原子热化学计算	11
4.2 来自 GAUSSIAN 的频率计算数据	11
4.3 来自 MOLPRO 的频率计算数据	12
4.4 计算 HDO 振动频率的“实验值”	12
第五章 已知问题	14
附录 A 附录	15
A.1 UniMoVib 数据文件格式	15

第一章 关于 UNIMOVIB

UNIMOVIB 是进行分子振动频率计算的统一接口。程序是我于 2014 至 2015 年在达拉斯和加里敦期间用 Fortran 77 编写，作为分子局域模式程序 LOCALMODES ([CATCO 小组](#), SMU) 的前端接口，不过程序的雏形早在 2009 年于 UT Austin 时就开始了。最近，UNIMOVIB 用 Fortran 90 重新改写，作为独立程序发布。

1.1 功能

- 从 Hessian、坐标等数据计算谐振频率和（可选的）红外强度，这些数据可以由量子化学程序产生，或者由用户手工编写。
目前已经支持近 30 个量子化学程序（参见第[3.1](#)节），尽管有些程序可能自己做得更好。
- 分析结构的最高点群以及简正振动模式的不可约表示 (*irreps.*)。(*irreps.*: 仅闭壳层分子。) 对称性分析基于 MOPAC 7.1 程序包中的对称性子程序，MOPAC 7.1 的源代码已经开放，不受版权限制（参见[openmopac.net](#) and [sourceforge.net](#)）。
- 使用最高点群做热化学计算，并打印 Gaussian 风格的热化学计算结果（详细解释，参见：Foresman and Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Ed.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996, pp.66）。
- 保存 MOLDEN 文件，用于动画显示振动模式。
- 设定同位素，温度，压强，频率换算因子或实验频率，等。
- 可作为量子化学程序（尤其是不支持非阿贝尔点群的程序）的第三方模块，用于频率和热化学计算。

1.2 对称性

程序支持的点群列于表[1.1](#)中。

程序会打印两个点群,即“Point Group (Z)”和“Point Group (Z+M)”。二者的区别是,“Point Group (Z)”不依赖同位素质量,而“Point Group (Z+M)”依赖同位素质量。同位素可能会降低振动模式的对称性,因此应当用后者去分析振动模式和进行热化学计算。不过,有些量子化学程序并不是这么做的,导致无法分析振动模式的不可约表示。一个极端的例子是富勒烯 $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}$, 其几何结构和电子结构的对称性是 I_h , 而振动和转动的对称性是 C_1 。若热化学计算使用 I_h , Gibbs 自由能的误差将会达到 2.5 kcal/mol!

表 1.1: 可用的点群

C_n	$n = 1 \dots 8$
C_s, C_{nv}	$n = 2 \dots 8$
C_i, C_{nh}	$n = 2 \dots 8$
D_n	$n = 2 \dots 8$
D_{nd}	$n = 2 \dots 7$
D_{nh}	$n = 2 \dots 8$
S_n	$n = 4, 6, 8$
其它	$R_3, T, T_d, T_h, O, O_h, I, I_h, C_{\infty v}, D_{\infty h}$

第二章 编译与运行

2.1 编译程序

```
$ cd $UniMoVib/src
```

```
$ make
```

需要在Makefile 中定义合适的 Fortran90 编译器。

2.2 运行程序

用鼠标双击二进制程序unimovib.exe，并键入输入文件名（仅 MS-Windows），

或者

在终端中键入

```
$ ./unimovib.exe
```

接下来，键入输入文件名（若不提供输入文件名，使用默认文件名job.inp），

或者

在终端中键入

```
$ ./unimovib.exe -b < input > output
```

最后一种方式可以用来准备批处理脚本，做一系列计算。

第三章 输入说明

输入选项按照 `namelist` 分组，每一组结束用 `$END`。这些组的输入顺序任意。注意：每个 `$` 符号之前，至少要有一个空格。

输入内容不区分大小写，但 `$QCData` 输入组中的数据文件名除外（参见第3.2节）。

3.1 `$Contrl` 输入组

该输入组指定计算类型。关键词：

`QCProg="XXXX":` XXXX 是用于计算分子 Hessian 和振动频率的量子化学程序名。支持以下程序：

- Gaussian （默认）。
- GAMESS （同义词：GAMESS-US, GAMESSUS）。
- Firefly （同义词：PCGameSS, PC-GameSS）。
- GAMESS-UK （同义词：GAMESSUK）。
- ORCA。
- Molpro。
- QChem （同义词：Q-Chem）。
- NWChem。
- CFour。
- Turbomole。
- deMon2k （同义词：deMon）。

- PQS。
- OpenMOPAC（同义词：MOPAC）。同时支持 MOPAC 6 和 MOPAC 7，但 FUJITSU MOPAC 200x（如今是 SCIGRESS 中的 MO-G 模块）未测试。
- AMSOL（同义词：AMPAC）。支持 AMPAC 2.x，但以后版本的 AMPAC 未测试。
- Dalton。
- FHI-AIMS（同义词：FHIAIMS, AIMS）。
- CP2k。QUICKSTEP 模块。
- Hyperchem。
- Jaguar。SCHRÖDINGER SUITE 中的量子化学计算模块。
- ADF。仅支持分子模块 ADF。
- MOLDEN。由频率计算产生，至少应当包含以下三部分：[FREQ]，[FR-COORD]，[FR-NORM-COORD]。ACES-II，COLUMBUS，DALTON（解析频率计算），MOLCAS 等程序都可以通过 MOLDEN 文件被支持。
- Crystal。支持分子谐振频率计算，只对 CRYSTAL 14 进行了测试。
- Spartan。
- PSI。仅对 Psi 4 进行了测试。
- DMOL3（同义词：DMOL）。仅支持分子的谐振频率计算。
- ACES。对 ACES-II 和 ACES-III 都进行了测试。
- UniMoVib（同义词：ALM）。UniMoVib 产生的纯文本数据文件。参见附录A.1。

此外，QCProg="AtomCalc" 可用于做原子热化学计算（参见第3.6节）。

IFConc: (.True./.False.) 控制是否简明频率输出。默认: .False.

Isotop: 设定同位素质量。

= 0: (默认) 从频率计算的数据文件读入全部原子量；若不存在，原子量从程序的数据库读取（除个别程序外，都使用最丰同位素质量）。

- = 1: 从频率计算的数据文件或程序的数据库读入全部原子量 (同0), 但是接下来, 指定原子序号的同位素质量将用\$IsoMas 输入组 (参见第3.3节) 后的质量替换。
- = 2: 所有的原子质量都在\$IsoMas 输入组 (参见第3.3节) 之后提供。

ISyTol = MN: 判断对称性的精度阈值 $M * 10^{N-3}$, 其中 M 总为正数, 正负号只分配给 N。于是, ISyTol = 21 表示 0.02, 而-21 表示 0.0002。默认: 10, 即 0.001。

IFExp: (.True./.False.) 用实验振动频率校正 Hessian 矩阵, 在\$ExpFrq 输入组 (参见第3.4节) 之后提供。默认: .False.。

IFSAVE:(.True./.False.) 把原子质量 (受Isotop 影响), 直角坐标, Hessian 矩阵 (受IFExp 影响), APT 矩阵保存到纯文本数据文件 *.umv 中。该选项不能与QCProg="AtomCalc" 或"UniMoVib" 同时用。默认: .False.。关于数据格式, 参见附录A.1。

IFMOLDEN: (.True./.False.) 除了QCProg="AtomCalc" 或"MOLDEN" 之外, 保存 MOLDEN 文件, 它可以用MOLDEN或GABEDIT程序打开, 用于显示分子结构和振动模式。默认: .False.。

3.2 \$QCData 输入组

这一输入组指定数据文件 (包含原子质量, 坐标, APT, 和 Hessian), 用双引号括起。一般只需要一个数据文件, 由选项FCHK 指定, 但是对于有些程序, 需要使用关键词 HESS, DDIP, 和/或GEOM 指定多个数据文件。

- GAUSSIAN: *.fchk。默认情况下, fchk 文件不包含原子质量, 于是程序假定为最丰同位素质量。但是对于 GAUSSIAN 09 (以及更高的版本), 可以用 FREQ(SaveNormalModes) 把原子质量保存到 fchk 文件。
- GAMESS: *.dat (通过FCHK) + *.out (通过GEOM)。
- FIREFLY: data 文件 (通过FCHK; 默认为PUNCH) + *.out (通过GEOM)。
- GAMESS-UK: *.out 文件。如果对红外强度感兴趣, 可以在频率计算中指定关键词 RUNTYPE INFRARED, 用于输出 APT。
- ORCA: *.hess。

- **MOLPRO:** *.out 文件。用以下命令打印 Hessian 和 APT:
`{frequencies,print=1;print,hessian}`
- **Q-CHEM:** *.fchk。在 Q-CHEM 的频率计算中, 用 GUI=2 产生 *.fchk 文件。fchk 文件不包含原子质量, 程序假定为最丰同位素质量。
- **NWCHEM:** *.out 文件 (通过FCHK) + *.fd_ddipole (通过DDIP) + *.hess (通过HESS), 其中DDIP 是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- **CFour**

解析频率计算 (VIB=ANALYTIC): *.out 文件 (通过FCHK) + GRD (通过GEOM)。
数值频率和解析频率计算: 使用 MOLDEN 文件。但是无红外强度。参见下面的 MOLDEN。
- **TURBOMOLE:** aoforce 模块的 *.out 文件 (通过FCHK; 默认: aoforce.out) + dipgrad (通过DDIP), 其中DDIP 是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- **DEMON2K:** *.out 文件 (通过FCHK; 默认: deMon.out)。DEMON2K 可以通过 PRINT DE2 打印 Hessian。
- **PQS:** *.coord 文件 (通过FCHK) + *.deriv (通过DDIP) + *.hess (通过HESS), 其中DDIP 是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- **OPENMOPAC:** *.out 文件 (通过FCHK)。使用 FORCE DFORCE 或 FORCE=DFORCE 打印 Hessian。使用平均原子量, 可能与非常早期版本的 MOPAC 不一致。
- **AMSOL:** *.out 文件 (通过FCHK)。使用 FORCE DFORCE 打印 Hessian。使用平均原子量, 可能与非常早期版本的 AMSOL/AMPAC 不一致。
- **DALTON:** *.out 文件 (通过FCHK)。由于 DALTON 不打印核电荷数和元素符号, 因此在 DALTON 频率计算的输入文件中, 必须指定标准的元素符号 (例如, Mg 可以, 而 Mg01、Mgxx 则不行)。
- **FHI-AIMS:** masses/*.dat 文件 (通过FCHK) + grad_dipole/*.dat (通过DDIP) + hessian/*.dat (通过HESS), 其中DDIP 是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- **CP2K:** QUICKSTEP 模块频率计算产生的输出文件 (通过FCHK)。
- **HYPERCHEM:** 频率计算的日志文件 (通过FCHK)。HYPERCHEM 默认不产生日志文件。在做频率计算前, 来到 **File** 菜单, 选择 **Save log** 的打印级别为 9, 就可以保存日志文件。
- **JAGUAR:** 频率计算的输出文件 (通过FCHK)。

- **ADF**: 格式化的数据文件 TAPE21 或 TAPE13 (通过FCHK)。数值频率计算时有些问题, 参见第[五](#)章。
- **MOLDEN**: 数据文件 (通过FCHK), 其中包含 [FREQ], [FR-COORD], [FR-NORM-COORD] 数据区。一些问题参见第[五](#)章。
- **CRYSTAL**: 分子谐振频率计算产生的输出文件 (通过FCHK)。
- **SPARTAN**: *.smol 存档文件 (通过FCHK)。假定为最丰同位素质量。
- **Psi**: 输出文件 (通过FCHK)。在 Psi 4 的频率计算中, 用 `set print 3` 打印 Hessian。
- **DMOL3**: 输出文件 (通过FCHK)。
- **ACES**: 输出文件 (通过FCHK), 但是建议使用 MOLDEN 文件, 可以得到更高的数字精度。一些问题参见第[五](#)章。
- **UniMoVib**: ASCII 数据文件 (通过FCHK), UniMoVib 通过选项 `IFSAVE=.TRUE.` 产生, 也可以由用户手工编写 (参见附录[A.1](#))。
- **XYZ**: 标准的 XYZ 数据文件 (通过FCHK)。仅用于调试。

参见\$UniMoVib/test 中的示例。

3.3 \$IsoMas 输入组

Isotop = 1 或 2 时需要该输入组。输入组不需要选项。输入组之后, 提供同位素质量。

若 Isotop = 1, 每行定义一个原子, 包括原子序号及质量。程序连续读取, 直到遇到空行或输入结束为止。例如,

```
1 $IsoMas $End
2 2 15.99491
3 4 2.01410
```

这里指定第二和第五个原子的质量分别为 15.99491 和 2.01410。

若 Isotop = 2, 全部 N 个原子的质量以自由格式提供。例如,

```
1 $IsoMas $End
2 12.0 1.0 1.0
```

```

3 1.0
4 1.0

```

以上定义了 CH_4 的 5 个原子质量。

3.4 \$ExpFrq 输入组

IFExp=.True. 时需要该输入组。该输入组只有一个选项MODE。在该选项组之后，提供频率实验值。

若MODE = 0（默认），以自由格式定义所有的 N_{Vib} 个振动频率值，它们必须正确地排序，与频率计算值一致。例如：

```

1 $ExpFrq $End
2 835.0248 835.3904 926.0930 926.2148
3 2160.9759

```

若MODE = 1，一系列理论频率值将用实验频率值替代。每行一个频率，包括频率的编号，及其实验值。程序连续读取，直到遇到空行或输入结束为止。例如，

```

1 $ExpFrq MODE=1 $End
2 3 926.0930
3 5 2160.9759

```

3.5 \$Thermo 输入组

该输入组控制热化学计算。关键词有：

Eel: 来自量子化学计算的总能量（单位：Hartree）。默认：0。

NDeg: 自旋-轨道态的简并度。默认：1。

Temp: 温度（单位：K）。默认：298.15。

Press: 压强（单位：大气压 atm）。默认：1.0。

Scale: 频率换算因子。默认：1.0。\$ExpFrq 输入组中定义的实验频率不做换算。

PG: 指定用于计算转动熵的点群名。它会影响熵和 Gibbs 自由能的结果，因此必须指定正确的点群。

- = 0: (默认) 2。
- = 1: 使用不依赖同位素的点群。若同位素导致对称性降低, 该选项可以重复某些量子化学程序计算的错误结果。
- = 2: 使用依赖同位素的点群。
- = "XXXX": 直接指定点群名称, 特别适用于程序不支持的高点群, 例如, "D10h"。不要忘记加上引号。

3.6 原子热化学计算

UNIMOVIB 还可以做原子热化学计算, 在研究某些涉及原子的化学反应时会很有用, 例如, $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ 。除了可选的总能量以外, 原子热化学计算不需要来自量子化学计算的任何数据和文件。需要提供三组关键词:

\$Contrl 输入组 (参见第3.1节): 需要指定qcprog="atomcalc"。

\$IsoMas 输入组 (参见第3.3节): 需要提供原子质量 (\$Contrl 输入组中的Isotop 永远被程序设定为 2)。

\$Thermo 输入组 (参见第3.5节): 可以指定Eel, NDeg, Temp, Press, 都是可选的。

其它的 namelist 和关键词不起作用, 会被忽略。参见示例4.1。

第四章 示例

4.1 原子热化学计算

```
1 Atomic thermochemistry calculation (Ne atom)
2 The total energy was calculated at the HF/STO-3G level
3
4 $contrl
5   qcprog="atomcalc"
6 $end
7
8 $Thermo
9   Eel=-127.8038245 Temp=500 Press=10
10 $end
11
12 $IsoMas $End
13 19.99244
```

4.2 来自 GAUSSIAN 的频率计算数据

```
1 a test job
2
3 $contrl
4   qcprog="gaussian"
5 $end
6
7 $qcdata
8   fchk="xef6.fchk"
9 $end
```

4.3 来自 MOLPRO 的频率计算数据

MOLPRO 无法使用非阿贝尔群对称性，如 CH_4 的 T_d 群。通过 UNIMOVIB，你可以得到振动模式在最高点群下的不可约表示。

```
1 a test job
2
3 $contrl
4   qcprog="molpro"
5 $end
6
7 $qcdata
8   fchk="ch4.out"
9 $end
```

4.4 计算 HDO 振动频率的“实验值”

我们可以从 H_2O 的实验频率，估算 HDO 的频率。

```
1 Step 1.
2 Save data file using experimental frequencies of H2O.
3 The normal modes should be calculated at high level of theory.
4
5 $contrl
6   qcprog="cfour"
7   ifsave=.true.
8   ifexp=.true.
9 $end
10
11 $qcdata
12   fchk="h2o.out"
13   geom="GRD"
14 $end
15
16 $expfrq mode=1 $end
17 1 1595
18 2 3657
19 3 3756 B2
```

```
1 Step 2.
```

```
2 Calculate "experimental" frequencies of HDO using the experimental frequencies of H2O.
3 CCSD(T)/cc-pVTZ frequencies:          1463   2828   3895 cm-1
4 "experimental" frequencies:          1398   2692   3708 cm-1
5 real experimental frequencies:        1402   2727   3707 cm-1
6
7 $contrl
8   qcprog="unimovib"
9   isotop=1
10 $end
11
12 $qcdata
13   fchk="step1.umv"
14 $end
15
16 $IsoMas $End
17 2 2.01410
```


第五章 已知问题

- 开壳层分子

由于（赝）Jahn-Teller 效应，程序可能会无法识别不可约表示。

- ADF

数值频率计算中（如，旋轨耦合 ZORA），若 ADF 使用了对称性，且存在对称等价原子，则会导致 APT 部分矩阵元的缺失，得到错误的红外强度。若关心红外强度，可以从 ADF 的输出结果中得到它们。

- MOLDEN

1. 若存在虚频，某些量子化学程序会错误地打印为实频（例如 CFour），导致错误结果。用户需要检查 MOLDEN 文件中的虚频，必要的话手工更正。
2. 由于 MOLDEN 文件缺少同位素质量信息，程序假定为最丰同位素，若不符合，结果可能会完全错误。因此必须在产生 MOLDEN 文件的频率计算中使用最丰同位素。

- ACES

由于 ACES 输出文件缺少同位素质量信息，程序假定为最丰同位素，若不符合，结果可能会完全错误。因此必须在产生 ACES 输出文件的频率计算中使用最丰同位素（ACES 默认）。

附录 A 附录

A.1 UniMoVib 数据文件格式

UniMoVib 数据文件是纯文本自由格式。

```
1  ( 一个标题行 )
2  NATM
3    ( 一个正整数 )
4  AMASS
5    ( NATM 个原子质量 )
6  ZA
7    ( NATM 个核电荷数 )
8  XYZ
9    ( 3*NATM, 原子单位的直角坐标; 若单位为埃, 改用 XYZANG )
10 APT
11   ( 3*3NATM, APT 数据值; 若不提供 APT 数据, 改用 NOAPT )
12 FFX
13   ( 3NATM*3NATM, Hessian 矩阵元; 若为下三角矩阵数据, 改用 FFXLT )
```

目前不支持拉曼强度。