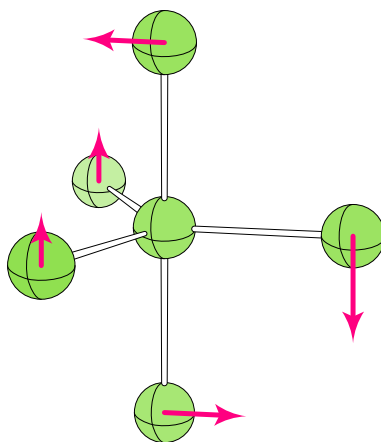


UNIMOVIB 使用手册

(1.2.0 版)



邹文利

西北大学现代物理研究所，西安，710127

qcband@gmail.com

2018 年 2 月 3 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
3.1.1 专家级关键词	6
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	11
第四章 示例	12
4.1 原子热化学计算	12
4.2 来自 GAUSSIAN 的频率计算数据	12
4.3 来自 MOLPRO 的频率计算数据	13
4.4 计算 HDO 振动频率的“实验值”	13
第五章 已知问题	15
附录 A 附录	16
A.1 UniMoVib 数据文件格式	16
A.2 开发人员：到其它量子化学程序的接口	16

第一章 关于 UNIMOVIB

UNIMOVIB 是进行分子振动频率计算的统一接口。程序最初是我于 2014 至 2015 年在德州达拉斯市的南方卫理会大学期间用 FORTRAN 77 编写，用作CATCO 小组的分子局域模式程序LOCALMODE的前端接口。本项工作得到美国 NSF 项目 CHE 1152357 和 CHE 1464906 的支持，并得到已故的 Dieter Cremer 教授的鼎力支持和指导。从 2017 年春天开始，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。

程序会打印分子的两个点群对称性，即“Electronic Wavefunctions”的点群对称性和“Nuclear & Total Wavefunctions”的点群对称性。二者的区别是，前者不依赖同位素质量，而后者依赖同位素质量。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，并导致错误的 Gibbs 自由能。一个极端的例子是富勒烯 $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}$ ，其电子波函的对称性是 I_h ，而核波函以及总波函的对称性是 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

```
UserID $> cd $UniMoVib/src  
UserID $> make
```

需要在Makefile 中定义合适的 Fortran90 编译器。

2.2 运行程序

运行方法：

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

```
UserID $> ./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

```
UserID $> ./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）。

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。

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。该关键词不能与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.

IFLOCAL: (.True./.False.) 保存数据文件, 用于 LOCALMODES 程序的局域模式分析 (主页: <https://github.com/catco-smu>)。该关键词不能用于 QCProg="AtomCalc"。默认: .False.。

3.1.1 专家级关键词

一般不需要在 \$Contrl 中设置这些关键词。

QCProg="XYZ": 仅用于调试。

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

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。

IFRdNM: (.True./.False.) 是否从 \$QCData 输入组指定的数据文件直接读取简正模式, 避免做对角化, 从而节省内存并加快计算速度。若设定该关键词, 不能同时用Isotop 设定同位素质量, 或者用IFExp=.True. 进行振动频率校正。该关键词目前仅支持QCProg="Gaussian"。默认: .False.。

IFApprx: (.True./.False.) 是否从外部文件读取内坐标力常数 (伸缩: mDyn/Å, 角度: mDyn·Å/Rad²) 和 Wilson B 矩阵, 并构造近似的 Hessian 矩阵进行简正振动频率计算。数据文件在 \$QCData 输入组指定。该关键词不能与IFRdNM=.True. 同时使用。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。

若IFApprx=.True., 构造近似 Hessian 矩阵的数据文件由BMAT 指定。

- 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。用关键词 `FREQ(Raman)` 可以保存拉曼强度计算所需的极化率导数。
- 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。若 $\text{Temp} < 0$, 表示除了默认温度以外, 在 `$Thermo` 输入组之后还提供多个额外的温度值。

Press: 压强 (单位: 大气压 atm)。默认: 1.0。若 $\text{Press} < 0$, 表示除了默认压强以外, 在 `$Thermo` 输入组之后还提供多个额外的压强值。

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。

在以上关键词中除了 `Eel` 以外, 都会影响 Gibbs 自由能的结果。

输入组之后是额外提供的温度 (若 $\text{Temp} < 0$) 或压强 (若 $\text{Press} < 0$) 值, 每行一个数值, 连续多行, 直到遇到空行或输入结束为止。例如,

```
1 $Thermo Temp=-1 $End
2 100
3 200
4 400
```

这个输入例子表示除了标准温度 298.15 K 之外, 还分别进行 100, 200, 和 400 K 温度下的热化学计算。若同时提供温度和压强值 ($\text{Temp} < 0$, 且 $\text{Press} < 0$), 则每行两个数值, 温度在前压强在后。例如,

```
1 $Thermo Temp=-1 Press=-1 $End
2 100 0.5
3 200 -1
4 -1 2.0
```

额外温度/压强中的负值表示使用默认的温度 (298.15 K) 或压强 (1.0 atm)。

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 $qcddata
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。

1.0.1 版 (2017.10.15)

```
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 FFX
11 ( 3NATM*3NATM, Hessian 矩阵元; 若为下三角矩阵数据, 改用 FFXLT )
12 APT
13 ( 3*3NATM, APT 数据值; 若不提供 APT 数据, 改用 NOAPT )
14 DPR
15 ( 6*3NATM, 极化率导数数据值; 若以 9*3NATM 格式给出, 改用 DPRSQ;
16 若不提供 DPR 数据, 改用 NODPR )
```

目前DPR 数据和拉曼强度仅支持 Gaussian 产生的 fchk 文件。

A.2 开发人员：到其它量子化学程序的接口

要接入到其它支持谐振频率计算的量子化学程序，需要在 *interface.f90* 中提供两个接口子例程。

- 1 读取或统计原子数 (NAtm)。虚原子不包含在内。该子例程在subroutine RdNAtm1 中调用。
例如：

```
1  ! -----
```

```

2  ! Read NAtm from XXXX output
3  ! -----
4  subroutine RdNAtmXXXX(ifchk,NAtm,tag,ctmp)
5  implicit real(kind=8) (a-h,o-z)
6  character*100 :: ctmp
7  character*100 :: tag
8  (...)
9  return
10 end

```

2 读取原子单位的直角坐标 (XYZ)，原子核电荷数 (ZA)，原子单位的原子量或同位素质量 (AMass; 可选)，原子单位的直角坐标力常数矩阵 (FFx, 必须是未做质量加权的对称方阵)，以及原子单位的偶极矩梯度 (也叫做原子极化张量 APT, APT; 可选)。该子例程在 subroutine RdData1 中调用。例如：

```

1  ! -----
2  ! Read data from XXXX output
3  ! -----
4  subroutine RdXXXX(ifchk,tag,ctmp,NAtm,AMass,ZA,XYZ,FFx,APT)
5  implicit real(kind=8) (a-h,o-z)
6  real(kind=8) :: AMass(NAtm),ZA(NAtm),XYZ(3,NAtm),FFx(3*NAtm,3*NAtm),APT(3,3*NAtm)
7  character*100 :: ctmp
8  character*100 :: tag
9  (...)
10 return
11 end

```

3 此外，在 *rwf90* 的 subroutine RdContrl 中加入量子化学程序名作为 QCProg 的新选项。

4 最后，别忘了升级使用手册。