

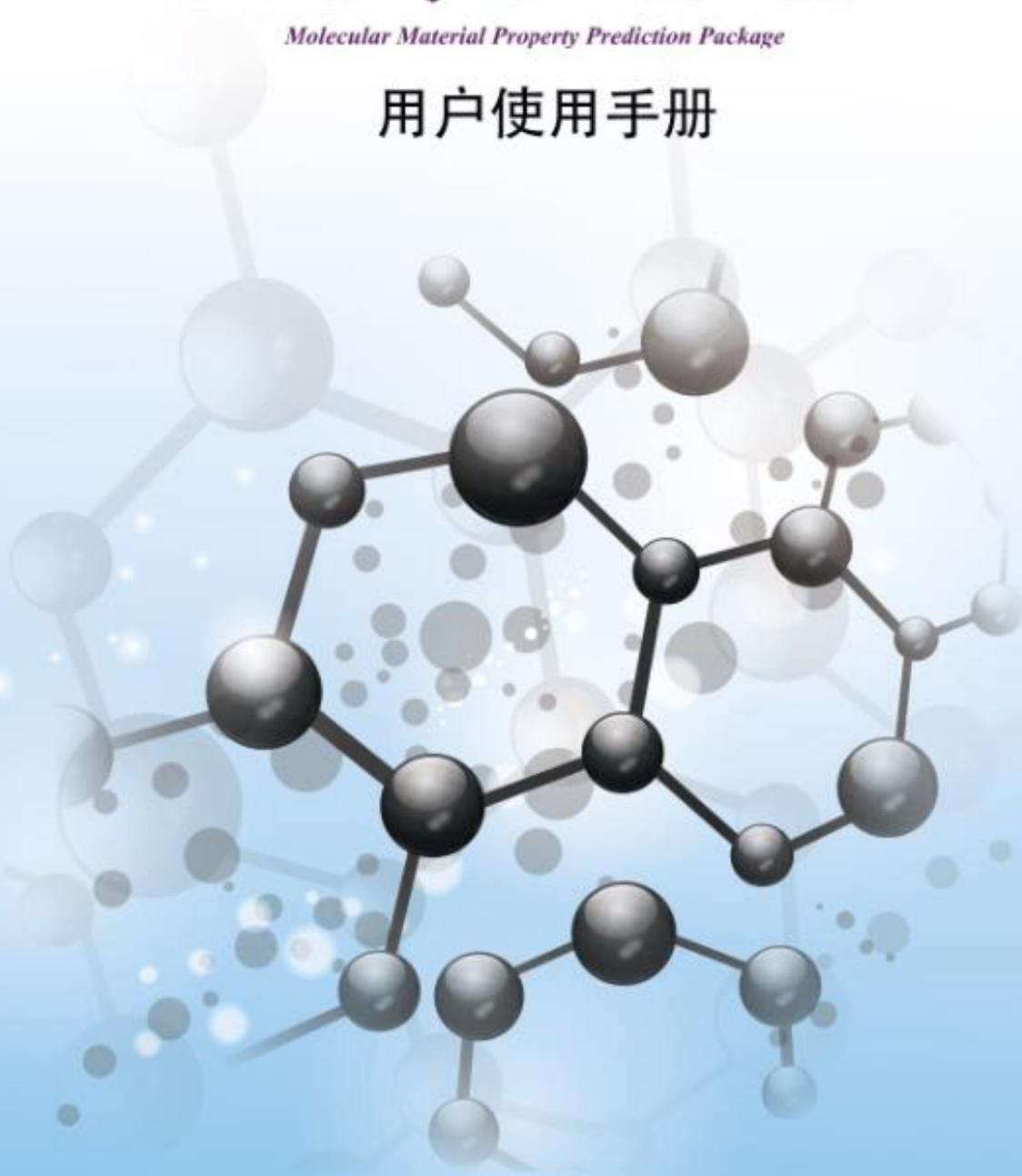


鸿之微科技（上海）股份有限公司  
HONGZHIWEI TECHNOLOGY(SHANGHAI) CO.,LTD.

# MOMAP

*Molecular Material Property Prediction Package*

## 用户使用手册



2018年4月

鸿之微官网：[www.hzwtech.com](http://www.hzwtech.com)

## 编者的话

《MOMAP 用户使用手册》从发光和传输两个方面详细介绍了 MOMAP 软件的编写目的、编写背景、软件功能、计算流程等。对比之前的版本，该手册在结构和编排上做了较大改动，提供更加完善的算例，对许多结果用图形方式给出了更为细致的描述，有助于读者能够更加清晰地掌握 MOMAP 的使用方法。

“发光部分”分别以荧光和磷光的计算为例，详细介绍了分子的量化计算、EVC (Electron-Vibration Coupling) 振动分析、吸收光谱、辐射光谱、辐射速率、内转换速率、系间窜越速率的计算过程。另外，本文还详细介绍了态求和方法和 Herzberg-Teller 效应的计算过程。

“传输部分”以萘分子晶体为例介绍了电荷传输的计算流程，按照步骤，分别对转移积分、重整能、随机行走等过程进行了详细的描述，同时加入了必要的的数据结果分析，简单易懂，便于理解。

参与本书编写工作的人员分别是鸿之微科技上海(股份)有限公司 MOMAP 应用工程师闫丽慧、北京交通大学牛英利老师、中国科学院化学研究所彭谦老师、清华大学帅志刚教授课题组李文强博士、王璐博士、林诗韵博士。

MOMAP 程序包仍在不断地进行更新与改版，《手册》也难免出现纰漏与不足之处，肯请各位读者阅读与使用过程中进行批评指正，我们将竭诚欢迎，并衷心感谢！

鸿之微闫丽慧

2018 年 4 月

# 目录

第一章引言.....	4
1.1 编写目的.....	4
1.2 编写背景.....	4
第二章软件设计.....	7
2.1 软件概括.....	7
2.2 软件功能结构与核心计算流程.....	9
第三章安装方法.....	12
3.1 安装须知.....	12
3.2 安装方法.....	12
第四章发光部分计算方法.....	15
4.1 荧光.....	15
4.1.1 量化计算.....	15
4.1.2 振动分析.....	18
4.1.3 辐射速率.....	19
4.1.4 非辐射速率.....	25
4.2 磷光.....	28
4.2.1 量化计算.....	29
4.2.2 振动分析.....	31
4.2.3 辐射速率.....	32
4.2.4 非辐射速率.....	36
4.3 态求和方法.....	37
4.4 Herzberg-Teller 效应.....	39
4.4.1 量化计算.....	39
4.4.2 计算 numfreq.....	41
4.4.3 计算 EVC.....	42
4.4.4 跃迁偶极矩.....	43
4.4.5 辐射速率.....	45
第五章传输部分计算方法.....	48
5.1 输入文件准备.....	48

---

5.1.1 晶体结构.....	48
5.1.2 计算参数.....	50
5.2 计算过程及结果.....	52
5.2.1 生成预备文件.....	53
5.2.2 计算转移积分和重整能.....	53
5.2.3 收集转移积分.....	53
5.2.4 分析重整能.....	54
5.2.5 随机行走模拟.....	55
5.2.6 不同温度下随机行走模拟.....	57
第六章常见问题.....	59
6.1 设置环境变量.....	59
6.2 提交作业脚本.....	59
6.3 常见报错原因.....	60
联系方式.....	61

# 第一章 引言

## 1.1 编写目的

本软件说明书主要是为介绍“分子材料性能预测软件”(MOlecular MAterials Property Prediction Package, MOMAP)v1.0 版本而编写的。本说明书的内容主要包括 MOMAP-v1.0 软件的编写背景、软件的功能与结构、核心计算流程图以及用户使用手册。

## 1.2 编写背景

自从上世纪 80 年代以来, 先进材料日益成为现代经济增长和高新技术发展的重要支柱之一。随着经济的全球化发展, 材料领域的国际竞争日趋激烈, 新材料及相关工艺的研发速度与成本已经成为决定“以核心技术知识产权为中心”的经济发展成败的关键因素。目前, 作为先进材料的重要组成部分, 有机光电功能分子材料由于其自身的加工优势、独特的功能性质, 得到了越来越广泛的应用, 如基于有机材料的显示与照明器件、化学/生物传感、场效应晶体管 and 太阳能电池等, 在全球的科学界和工业界均掀起了广泛的研究热潮, 成为国际上一个十分活跃的领域。

对于有机显示与照明而言, 材料的发光效率是决定材料性能的重要因素。有机分子的发光效率涉及到辐射、内转换、系间窜越等多种分子激发态能量弛豫的动力学机制, 难以直接通过实验定量分析其各种能量弛豫通道贡献的比例, 以及分子结构与发光效率之间的对应关系。另一方面, 对于有机场效应晶体管以及有机太阳能电池而言, 材料的载流子迁移率是其重要的性能指标。而有机材料的载流子迁移率不仅仅与分子结构、成分有关, 更与材料的堆积结构有关。加之由于有机半导体的柔性导致较强的电声子耦合, 使得从实验化学角度对载流子传输的评估更为困难。相较于传统的实验化学, 理论化学能够更加深入的分析 and 理解影响材料性能的本质因素, 从而进一步指导高性能材料的设计与研发。并且, 随着近年来理论化学的蓬勃发展, 对多原子大体系的有机分子, 理论化学相较于实验能够缩短研究周期, 降低研究成本, 并能够提供更加深入和细致的理论分析与指

导。通过高通量的基于第一性原理的理论化学计算,结合已知的可靠的实验数据,理论模拟能够尽可能多的研究真实或未知材料,建立起化学组分,晶体/分子结构和各种物性的数据库。利用信息学和统计学方法,通过数据挖掘探索材料结构与性能之间的关系,为材料设计提供更多的信息,拓宽材料筛选范围,集中筛选目标,缩短性质优化和测试周期,预先规划回收处理方案,加速材料研究的创新。因此如何从理论上定量研究预测、评估有机分子材料的性能就成为了工业界及科学界关注的焦点,也成为了本软件开发的意义所在。

基于上述背景,由清华大学帅志刚教授课题组(<http://www.shuaigroup.net>)、中国科学院化学研究所有机固体实验室理论组发展了多参考态相互作用的分子激发态结构、分子光谱、激发态辐射与无辐射跃迁速率、材料的载流子迁移率、光伏模拟伏安特性计算、非线性光学响应系数、热电优值等诸多分子材料的光电性能的计算方法,并实现了通用的程序化,提供用户友好的参数接口,为整合成为“分子材料性能预测软件”(MOlecular MAterials Property Prediction Package, MOMAP)打下了坚实的理论与程序基础。

在第一版,即 MOMAP-v1.0 中,我们首先放入经用户测试良好、运行稳定的发光效率与载流子输运计算模块,即本软件说明书所涵盖的内容。其余各模块将在后续开发过程中陆续加入到 MOMAP 软件中。为了使 MOMAP 更加标准化和便捷易用,鸿之微科技(上海)股份有限公司联合开发了 Device Studio 对 MOMAP 的图形界面接口,使用户可以在图形界面下建立分子模型,准备输入文件,提交计算任务,收集并分析计算结果,提升了 MOMAP 的用户使用体验。

分子发光效率决定于辐射和无辐射弛豫过程的竞争。对于光谱、辐射速率和无辐射速率的计算,其难点在于处理基态与激发态之间的电子-振动耦合,以及由此所引起平衡位形的变化(决定正则模式位移、黄昆因子、重整能大小)和振动模式之间的转动效应(Duschinsky Rotation Effect, DRE)。黄昆教授在 1950 年,针对晶体色心发光的问题,建立多声子弛豫的简谐振动模型[1]。林圣贤教授在 1966 年提出了针对分子激发态内转换过程的无辐射速率理论[2]。传统的位移谐振子模型忽略了正则模式之间的模式转动效应,很难准确定量分析与预测分子的发光效率。我们的工作建立在简谐近似的基础上,同时全面地考虑了不同势能面之间的正则模式位移与模式转动效应,将非绝热耦合和自旋-轨道耦合作为微扰,

推导了基于热振动关联函数的光谱、辐射与无辐射速率的解析表达式。针对弱发光体系，我们考虑了分子跃迁偶极矩随振动位形的变化的效应，将跃迁偶极矩泰勒展开到一阶项，推导出基于热振动关联函数的 Herzberg-Teller 光谱公式。以上理论公式中所需要的参数，均可以通过现代量子化学计算程序得到，不需要任何人为的参数。结合辐射速率与无辐射速率的计算结果，能够完全从理论上定量预测和分析有机分子材料的发光效率。

在载流子输运方面，分子晶体的堆积方式决定了近邻分子之间的电荷转移积分和载流子迁移的网络拓扑结构。我们在给定分子晶体位形的基础上，基于量子化学程序包计算得到的近邻分子间的电荷转移积分，采取 Marcus 公式以及核隧穿方法，在电荷随机行走的理论框架下，采用蒙特卡罗统计方法，综合考虑了近邻载流子转移速率和分子网络拓扑结构效应，发展了一套分子晶体载流子迁移率的理论计算程序，为分子材料载流子输运性能分析提供强有力的理论工具。

- [1] K Huang, A. Rhys, “Theory of Light Absorption and Non-radiative Transitions in F-centers”, Proc. Roy. Soc. Lond. 1950, A 204, 406-423.
- [2] S H Lin, “Rate of Interconversion of Electronic and Vibrational Energy”, J Chem Phys 1966, 44, 3759.

## 第二章 软件设计

### 2.1 软件概括

MOMAP (MOlecular MAterials Property Prediction Package) 是一套从理论上分析、预测有机分子材料光电性能的软件，由清华大学帅志刚教授课题组 (<http://www.shuaigroup.net/>)、中国科学院化学研究所有机固体实验室理论组和鸿之微科技（上海）股份有限公司联合开发完成。MOMAP 涵盖了从分子激发态的结构到速率过程、多类材料的电荷迁移率和热电优质、光伏材料的光电流-电压与功率转换效率等性能的计算预测。目前 MOMAP 的主要功能包括分子发光性能以及电荷输运性能的理论计算。对于分子的发光性能，软件主要能够基于第一性原理计算的结果（包括基态、激发态的平衡位形、振动频率和振动模式），在一阶微扰和费米黄金规则基础上，以及热振动关联函数的理论框架下，计算考虑 Herzberg-Teller 效应的分子吸收、荧光光谱、磷光光谱、辐射速率、内转换速率、系间窜越速率[1-5]。在计算光谱和速率之前，首先要通过其他量化软件优化分子基态、激发态的平衡构型，并计算相应构型下的跃迁偶极矩及其导数、非绝热耦合向量、自旋轨道耦合常数以及振动频率和振动正则模式。根据 Franck-Condon 原理，电子态跃迁瞬时，原子核位形不变，由此得到基态和激发态正则模式之间的关系表达式为：

$$\mathbf{Q}_e = \mathbf{S}\mathbf{Q}_g + \mathbf{D} \quad (1)$$

其中  $\mathbf{Q}_g$ ， $\mathbf{Q}_e$  分别为基态和激发态的正则坐标， $\mathbf{S}$  为 Duschinsky 转动矩阵， $\mathbf{D}$  为模式位移。根据计算得到的  $\mathbf{S}$  和  $\mathbf{D}$ ，以及绝热激发能、跃迁偶极矩、非绝热耦合向量和自旋轨道耦合常数等参数，可以进一步计算各个光谱和速率的热振动关联函数  $\rho(t, T)$ ，其中  $t$  为演化时间， $T$  为温度。对热振动关联函数进行傅里叶变换，就可以得到吸收、发射光谱和无辐射跃迁的谱函数。辐射速率即等于发射光谱对频率的积分。而无辐射速率即为无辐射谱函数的自变量为“绝热激发能”时的取值。

对于分子的载流子传输性质，MOMAP 软件首先构建分子晶体超包，并计算最近邻分子之间的电荷转移积分，基于 Marcus 公式以及核隧穿方法计算载流子

迁移速率，再根据此速率，在电荷随机游走的理论框架下，采用蒙特卡罗统计方法，计算材料各方向上的迁移率。[6-11]

[1]Peng, Q.; Yi, Y.; Shuai, Z.; Shao, J., *The Journal of chemical physics*2007, 126, 114302.

[2]Peng, Q.; Yi, Y.; Shuai, Z.; Shao, J., *Journal of the American Chemical Society*2007, 129, 9333-9339.

[3]Niu, Y.; Peng, Q.; Shuai, Z., *Science in China Series B: Chemistry*2008, 51, 1153-1158.

[4]Niu, Y.; Peng, Q.; Deng, C.; Gao, X.; Shuai, Z., *The Journal of Physical Chemistry A*2010, 114, 7817-7831.

[5]Peng, Q.;Niu, Y.;Shi, Q.; Gao, X.; Shuai, Z., *Journal of Chemical Theory and Computation*2013, 9, 1132-1143.

[6]Nan, G.; Yang, X.; Wang, L.; Shuai, Z.; Zhao, Y., *Physical Review B*2009,79, 115203.

[7]Wang, L.; Li, Q.; Shuai, Z.; Chen, L.; Shi, Q., *Physical Chemistry Chemical Physics*2010, 12, 3309-3314.

[8]Wang, L.; Nan, G.; Yang, X.; Peng, Q.; Li, Q.; Shuai, Z., *Chemical Society Reviews*2010, 39, 423-434.

[9]Shuai, Z.; Wang, L.; Li, Q., *Advanced Materials*2011, 23, 1145-1153.

[10]Geng, H.; Peng, Q.; Wang, L.; Li, H.; Liao, Y.; Ma, Z.; Shuai, Z., *Advanced Materials*2012, 24, 3568-3572.

[11]Shuai, Z.;Geng, H.; Xu, W.; Liao, Y.; André, J.,*Chemical Society Reviews*2014,43,2662-2679.

## 2.2 软件功能结构与核心计算流程

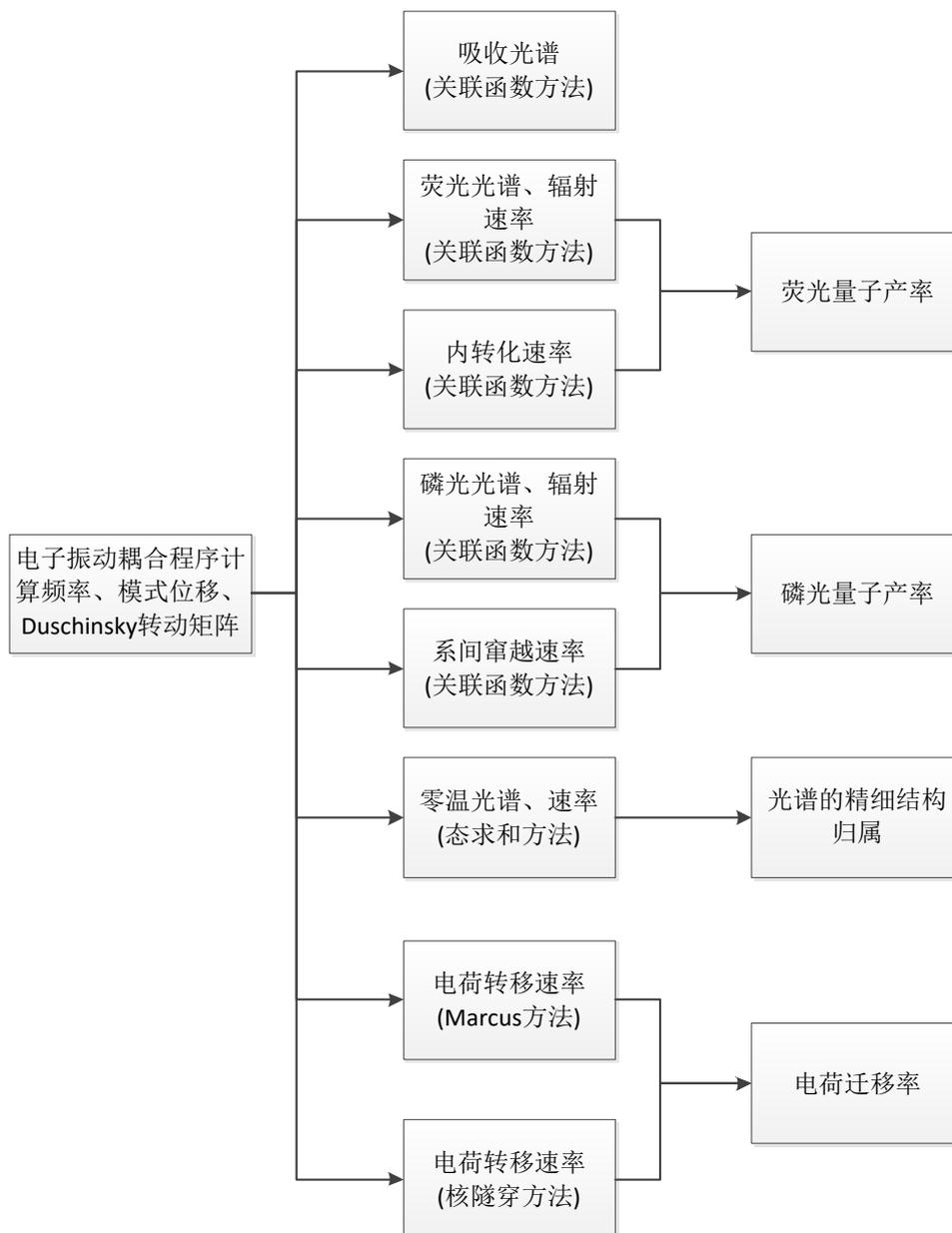


图 1 软件功能结构图

软件功能结构如图 1 所示，软件能够根据其他量化软件计算得到分子基态、激发态信息，利用电子-振动耦合程序计算频率、模式位移、Duschinsky 转动矩阵，为接下来的计算做准备。软件所需的分子基态、激发态信息主要包括：分子在基态以及激发态的平衡构型、能量、振动模式以及两个电子态之间的跃迁偶极矩、非绝热耦合向量、自旋轨道耦合常数、转移积分等。可通过目前成熟的量化软件（例：Gaussian、Turbomole、NWChem、Dalton、BDF 等）计算得到。

基于电子-振动耦合程序的结果，用户能够利用软件内各种程序计算分子吸

收光谱、荧光光谱、磷光光谱、辐射速率、内转换速率、系间窜越速率以及电荷转移速率，并以此最终定量的得到分子的荧光、磷光的量子产率以及迁移率。程序计算流程图如图 2 所示。





(e) 零温光谱程序

(f) Marcus 及核隧穿程序

图 2 软件核心程序计算流程图

## 第三章 安装方法

### 3.1 安装须知

MOMAP 主要的编译运行平台为 Linux 系统，推荐使用 Redhat / CentOS 6.X 系列操作系统。MOMAP 源代码主要由 Fortran 写成，故而编译安装 MOMAP 之前需提前安装 Fortran 语言编译器。为了满足库函数编译的要求，程序需使用者安装 MPICH2 并行环境。同时为了提高程序运行效率，我们推荐安装并行版 MOMAP 程序。

MOMAP 软件可在 GNU Fortran 编译器以及 Intel Fortran 编译器下进行安装。推荐使用 GCC-5.4.0 或 Intel @ Parallel Studio XE 2013 编译器，并行环境推荐使用 MPICH2-1.5。

编译环境配置完成后，解压 MOMAP 软件。

### 3.2 安装方法

对于 MPICH2, LAPACK 和 FFTW 的编译要求支持共享库选项，即在编译选项中加入：`--enable-shared` 参数。

#### 1. 安装 MPICH2

链接：<http://www.mpich.org/static/downloads/1.5/>

下载并解压缩 mpich2-1.5 软件包。

```
tar xzvf mpich2-1.5.tar.gz
```

```
cd mpich2-1.5
```

进入到 mpich2-1.5 目录之后，执行 configure 命令：

```
./configure --prefix=/path_to_mpich2 --enable-f77 --enable-fc --enable-static  
--enable-shared
```

其中 path\_to\_mpich2 表示安装目录。然后进行 make 和 make install。

```
make
```

```
make install
```

#### 2. 安装 LAPACK 库

链接: [http://www.netlib.org/lapack/#\\_lapack\\_version\\_3\\_7\\_0](http://www.netlib.org/lapack/#_lapack_version_3_7_0)

下载 LAPACK 数学库, 解压缩, 并进入到 LAPACK 目录。

```
tar xzvf lapack-3.7.0.tgz
```

```
cd lapack-3.7.0
```

从 MOMAP 官网下载 LAPACK 安装补丁文件 shared-lapack-3.7.0.patch, 并将其放置于 LAPACK 源文件目录。执行

```
patch -p0 < shared-lapack-3.7.0.patch
```

把当前目录加入到环境变量 LD\_LIBRARY\_PATH 中。

```
export LD_LIBRARY_PATH=path_to_lapack-3.7.0:$LD_LIBRARY_PATH
```

然后编译 BLAS 以及 LAPACK

```
cd BLAS/SRC
```

```
make
```

```
cd ../..
```

```
make
```

编译成功之后, 在 LAPACK 目录中会产生 libblas.so 和 liblapack.so 共享库文件。

### 3. 安装快速傅里叶变换库 FFTW

链接: <ftp://ftp.fftw.org/pub/fftw/>

下载 FFTW 数学库, 解压缩, 并进入到 FFTW 目录。

```
tar xzvf fftw-3.3.5.tar.gz
```

```
cd fftw-3.3.5
```

执行 configure, make 和 make install。

```
./configure --prefix=path_to_fftw --enable-threads --enable-openmp --enable-mpi
```

```
--enable-static --enable-shared --enable-fortran F77=gfortran
```

```
make
```

```
make install
```

### 4. 安装 MOMAP 程序包

链接: <http://www.momap.net.cn/index.php/download/>

从官网获得 MOMAP 程序包。其命名规则为 momap-<版本>-<mpi 类型>.tar.gz

解压缩, 并定义 MOMAP\_ROOT 为 MOMAP 的安装目录。

```
tar xzvf momap-<version>-<mpi_type>.tar.gz
```

```
cd momap-<version>-<mpi_type>
```

```
MOMAP_ROOT=`pwd`
```

发送 Email 到 momap 官方邮箱，申请有效的 license，将其复制到 MOMAP 的程序目录 \$MOMAP\_ROOT 目录下。

```
mv /path_to_license.lic $MOMAP_ROOT/
```

将 environment.example 复制到 \$MOMAP\_ROOT/bin 中，并改名为 .environment

```
cp environment.example $MOMAP_ROOT/bin/.environment
```

在 \$MOMAP\_ROOT/bin/.environment 文件里定义环境变量，其中

MOMAP\_ROOT 是 MOMAP 程序包的安装路径。

MOMAP\_LICENSE 是 MOMAP 的 license 文件的绝对路径。

MOMAP\_LAPACK\_LIB 是包含 LAPACK 共享库文件的绝对路径。

MOMAP\_FFTW\_LIB 是包含 FFTW 共享库文件的绝对路径。

MOMAP\_MPI\_ROOT 是 MPICH2 或者 OPENMPI 的程序绝对路径。

MOMAP\_MPI\_LIB 是 MPICH2 或者 OPENMPI 库文件的绝对路径。

MOMAP\_MPI\_BIN 是 MPICH2 或者 OPENMPI 可执行文件夹 bin 的绝对路径。

注意，如果本地的 gcc 版本低于 5.3.0，在环境配置文件 .environment 里，还要将 MOMAP\_EXTERNAL\_LIB 前面的 #号去掉。

最后，在 \$HOME/.bashrc 也定义 MOMAP\_ROOT 环境变量，

```
export MOMAP_ROOT=/path_to_momap-1.0.0
```

```
export PATH=$MOMAP_ROOT/bin:$PATH
```

保存执行 source \$HOME/.bashrc，使环境变量生效。

## 第四章 发光部分计算方法

### 4.1 荧光

吸收光谱、荧光光谱以及辐射速率的计算流程以 azulene 为例，算例数据位于 momap/example/azulene/目录下。图 3 为 azulene 的结构示意图，由五元环和七元环组成，其分子式为  $C_{10}H_8$ 。

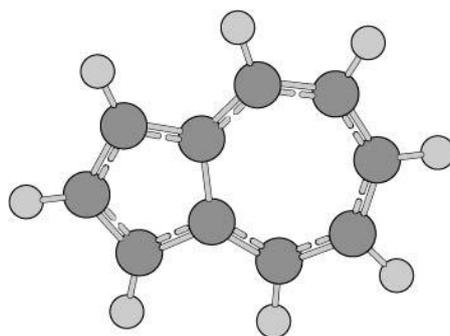


图 3 azulene 结构示意图

#### 4.1.1 量化计算

##### 4.1.1.a 基态构型优化与频率计算

本算例部分计算文件在 azulene/gaussian/目录下。

Gaussian 使用方法详见 Gaussian 手册。

在分子建模软件中构建 azulene 分子的构型，保存为 Gaussian 输入文件 azulene-s0.com。用文本工具打开文件 azulene-s0.com，把参数设置行修改为：

```
#p opt Freq B3LYP/6-31G(d)
```

这行参数的含义是基于 DFT 方法/B3LYP 泛函/6-31G(d)基组对分子基态构型进行优化，然后计算优化后分子构型的频率。用户可以根据具体情况自行设定计算参数。设定 Gaussian 计算所需的其他参数：

```
%chk      =azulene-s0.chk      #输出 chk 文件  
%mem      =1GB                #内存大小  
%nprocs   =2                  #每个节点上的并行的核数  
#p opt Freq B3LYP/6-31G(d)     # opt:优化; freq:频率; b3lyp/6-31g*:基组/泛函
```

```
azulene-s0 optimization          #标题行

0 1                               #净电荷数为 0，自选多重度为 1
C                                2.01378700  -1.48849800  0.00000000
C                                2.28995100  -0.11795300  0.00000000
C                                1.39185800   0.95357400  0.00000000
C                                0.78413700  -2.15418400  0.00000000
.....
```

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

本算例采用 Gaussian 软件计算量化部分，使用 Gaussian 指令提交任务，计算结束后得到 azulene-s0.chk 和 azulene-s0.log 输出文件。

使用以下指令对二进制的 checkpoint 文件进行转换：

```
formchk azulene-s0.chk
```

运行结束后生成文件 azulene-s0.fchk, azulene-s0.flog 和 azulene-s0.fchk 这两个文件将用于后续的振动分析计算。

#### 4.1.1.b 激发态构型优化与频率计算

本部分计算文件在 azulene/gaussian/目录下。

基态  $S_0$  构型优化完成后，使用  $S_0$  优化后的构型作为激发态  $S_1$  的初始构型，用来优化激发态和计算激发态频率。

首先从基态优化结果文件 azulene-s0.log 中读取优化后的分子构型，从文件中最后出现的坐标信息，其内容如下图所示：

```
Largest concise Abelian subgroup C1      Nop      1
Standard orientation:
```

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.013787	-1.488498	0.000000
2	6	0	2.289951	-0.117953	0.000000
3	6	0	1.391858	0.953574	0.000000
4	6	0	0.784137	-2.154184	0.000000
5	6	0	0.000000	0.932858	0.000000
6	6	0	-0.503984	-1.610659	0.000000
7	6	0	-0.893165	-0.274063	0.000000
8	1	0	2.889192	-2.136218	0.000000
9	1	0	3.343872	0.150833	0.000000
10	1	0	1.841913	1.946360	0.000000
11	1	0	0.836583	-3.240584	0.000000
12	1	0	-1.320374	-2.332985	0.000000
13	6	0	-0.845673	2.055366	0.000000
14	1	0	-0.513649	3.086941	0.000000
15	6	0	-2.177587	1.610627	0.000000
16	1	0	-3.049945	2.255939	0.000000
17	6	0	-2.213400	0.206565	0.000000
18	1	0	-3.103143	-0.412077	0.000000

图 4azulene 的坐标信息

红色框里所显示的即为分子优化后的基态构型坐标，把这些坐标数据拷贝出来，作适当改动，并修改参数设置行，用 TDDFT 方法进行  $S_1$  态构型优化，输入文件如下：

```
%chk      =azulene-s1.chk
%mem      =1GB
%nprocs   =2
#p td opt Freq B3lyp/6-31G(d)

azulene-s1 optimization

0 1
C          2.01378700  -1.48849800  0.00000000
C          2.28995100  -0.11795300  0.00000000
C          1.39185800   0.95357400  0.00000000
C          0.78413700  -2.15418400  0.00000000
.....
```

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

将此文件保存为 azulene-s1.com，然后通过 Gaussian 指令提交任务，计算结束后得到 azulene-s1.log 和 azulene-s1.chk 输出文件。

激发态的结构优化和频率计算也可以分为两步计算，先做结构优化，使用优化好的结构再去做频率计算。(激发态频率和优化同时计算容易出错，建议分开)

**【注：得到基态构型也可以用另一种方法，即用 Gaussview 打开 azulene-s0.log 文件，直接另存为 azulene-s1.com，再修改开始的几个命令行内容即可】**

使用 formchk 命令转化二进制的 checkpoint 文件为文本文件：

```
formchk azulene-s1.chk
```

运行结束后生成文件 azulene-s1.fchk。azulene-s1.flog 和 azulene-s1.fchk 这两个文件将用于下一步的振动分析。

## 4.1.2 振动分析

本部分计算文件在 azulene/evc/目录下。

### 4.1.2.a 输入文件

收集 4.1.1 部分计算得到的基态和激发态的计算结果文件，包括日志文件 (azulene-s0.log、azulene-s1.log) 和格式化的 Checkpoint 文件 (azulene-s0.fchk、azulene-s1.fchk)，注意需保证振动结果无虚频 (在频率计算文件中搜索 Frequencies，注意 F 大写，可以找到频率信息)，将这些文件都放在一个文件夹 (evc) 中，编写 EVC 振动分析的输入文件 momap.inp:

```
do_evc = 1 #1 表示开启 dushin 计算，0 表示关闭

&evc
ffreq(1) = "azulene-s0.log" #基态结果的日志文件
ffreq(2) = "azulene-s1.log" #激发态结果的日志文件
/
```

### 4.1.2.b 并行控制

写入 nodefile 文件：

```
localhost
```

```
localhost
```

文件内容表示在当前节点使用 2 个核进行计算。

如果使用队列脚本（如 PBS 脚本）提交任务，则只需在 PBS 脚本中修改提交队列名称、使用节点数量和核数量。如果不使用队列脚本，可以在 nodefile 里指定节点名称和核数。例如：需要使用节点名称为 node1 和 node2 的两个节点，每个节点上使用 2 个核。则 nodefile 写为：

```
node1
```

```
node1
```

```
node2
```

```
node2
```

本文后续 nodefile 文件写入方法相同，不再重复说明。

### 4.1.2.c 计算 EVC（电子振动耦合）

执行以下命令运行 EVC 振动分析程序：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

程序正常结束后，得到下一步计算的输入文件 `evc.cart.dat`。

## 4.1.3 辐射速率

本部分计算文件在 azulene/kr/目录下。

### 4.1.3.a 绝热激发能

计算 azulene 分子的热振动关联函数 (Thermal Vibration Correlation Function, TVCF)、荧光光谱和辐射速率，需要读取 azulene 分子的绝热激发能 (Adiabatic Excitation Energy,  $E_{ad}$ )。绝热激发能是弛豫状态下的激发态能量与基态能量之差。

这一物理量需要从 4.1.1 部分的计算结果中读取。从 azulene-s0.log 文件中读取基态  $s_0$  的能量 ( $E_{gs}$ )，从 azulene-s1.log 文件中读取激发态  $S_1$  的能量 ( $E_{es}$ )。

首先，打开基态优化结果文件 azulene-s0.log，从文件末尾往上搜索关键词“SCF Done”，所收到的第一个结果的文件内容如下图所示：

```
SCF Done: E(RB3LYP) = -385.838172129 A.U. after 1 cycles
NFock= 1 Conv=0.71D-08 -V/T= 2.0099
KE= 3.820611353308D+02 PE=-1.799626367074D+03 EE= 5.784150340288D+02
Leave Link 502 at Fri Mar 30 14:15:24 2018, MaxMem= 1073741824 cpu:
16.0
(Enter /home/lhyan/software/g09/l801.exe)
DoSCS=F DFT=T ScalE2(SS,OS)= 1.000000 1.000000
Range of M.O.s used for correlation: 1 166
NBasis= 166 NAE= 34 NBE= 34 NFC= 0 NFV= 0
NRorb= 166 NOA= 34 NOB= 34 NVA= 132 NVB= 132
```

如上图所示，红色框内的数值即为平衡构型下的基态能量，于是有：

$$E_{gs} = -385.838172129 \text{ a.u.}$$

接着，打开激发态优化结果文件 azulene-s1.log，从文件末尾往上搜索关键词“Excitation energies and oscillator strengths”，所搜到的第一个结果的文件内容如下：

```
Excitation energies and oscillator strengths:
Excited state symmetry could not be determined.
Excited State 1: Singlet-?Sym 1.6114 eV 769.44 nm f=0.0026 <S
**2>=0.000
34 -> 35 0.70613
This state for optimization and/or second-order correction.
Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -385.763080251
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI d
ensity.
```

从关键词所在的行往下找到第一激发态的计算数据 (“Excited State 1”)，再继续往下找到关键词“Total Energy”，这一行输出了  $S_1$  态的平衡构型下的能量，于是有：

$$E_{es} = -385.763080251 \text{ a.u.}$$

根据读取得到的基态  $S_0$  和激发态  $S_1$  的能量，计算出绝热激发能  $E_{ad}$  的大小：

$$\begin{aligned} E_{ad} &= E_{es} - E_{gs} = [(-385.763080251) - (-385.838172129)] \text{ a.u} \\ &= 0.075091878 \text{ a.u} \end{aligned}$$

**【注：读取能量的另一种方法，可以将 log 文件在 Gaussview 中打开，在菜单栏的 Result—Summary 中可以看到能量，基态激发态均适用】**

### 4.1.3.b 跃迁偶极矩

在 4.1.1 部分，通过 Gaussian 软件计算得到了激发态下的优化结果文件 azulene-s1.log，该文件中包含了吸收跃迁偶极矩和发射跃迁偶极矩。

打开 azulene-s1.log，从文件开头搜索关键词“transition electric dipole moments”，所搜到的第一个结果的文件内容如下图所示：

```

1PDM for each excited state written to RWF 633
Ground to excited state transition densities written to RWF 633
Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):
  state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
    1      0.2169   0.2932   0.0000   0.1330   0.0079
    2      0.1270  -0.0933   0.0000   0.0248   0.0022
    3      0.4001   0.5420   0.0000   0.4538   0.0524
Ground to excited state transition velocity dipole moments (Au):
  state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
    1     -0.0264  -0.0357   0.0000   0.0020   0.0147
    2     -0.0131   0.0096   0.0000   0.0003   0.0013
    3     -0.0702  -0.0952   0.0000   0.0140   0.0539
Ground to excited state transition magnetic dipole moments (Au):
  state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.

```

关注标记为“Dip. S.”的一系列数据，这是计算得到的吸收跃迁偶极矩（Electronic Transition Dipole Absorption, EDMA）的平方(Dipole Square)，读取第 1 激发态的数据，如上图所示“0.1330”即为需要读取的吸收跃迁偶极矩，即 EDMA 的值。于是：

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{trans}} &= \sqrt{\mu_{\text{trans}}^2} = \sqrt{0.1330} \text{ a. u.} = 0.36469 \text{ a. u.} \\
 &= 0.36469 \text{ a. u.} \times 2.5417 \text{ Debye/a. u.} \\
 &= 0.92694 \text{ Debye}
 \end{aligned}$$

在 MOMAP 输入文件中，EDMA 参数就为 0.92694 Debye。

继续搜索关键词“transition electric dipole moments”，所搜到的最后一个结果的文件内容如下图所示：

```

1PDM for each excited state written to RWF 633
Ground to excited state transition densities written to RWF 633
Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):
  state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
    1     -0.1554  -0.2019   0.0000   0.0649   0.0026
    2     -0.0962   0.0741  -0.0001   0.0147   0.0012
    3     0.1651   0.2145   0.0000   0.0732   0.0084
Ground to excited state transition velocity dipole moments (Au):
  state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
    1     0.0163   0.0212   0.0000   0.0007   0.0080
    2     0.0068  -0.0052   0.0000   0.0001   0.0004
    3    -0.0288  -0.0374   0.0000   0.0022   0.0086
Ground to excited state transition magnetic dipole moments (Au):
  state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.

```

关注标记为“Dip. S.”的一系列数据，这是计算得到的发射跃迁偶极矩（Electronic Transition Dipole Emission, EDME）的平方(Dipole Square)，读取第 1 激发态的数据，如上图所示“0.0649”即为需要读取的发射跃迁偶极矩，即 EDME 的值。于是：

$$\begin{aligned}\mu_{\text{trans}} &= \sqrt{\mu_{\text{trans}}^2} = \sqrt{0.0649} \text{ a. u.} = 0.25475 \text{ a. u.} \\ &= 0.25475 \text{ a. u.} \times 2.5417 \text{ Debye/a. u.} \\ &= 0.64751 \text{ Debye}\end{aligned}$$

在 MOMAP 输入文件中，EDME 参数就为 0.64751 Debye。

**【注：如果激发态结构优化和频率计算步骤分开，则 EDME 和 EDMA 的数据从激发态结构优化的 log 文件中读取。】**

### 4.1.3.c 输入文件

构建计算 TVCF、荧光光谱和辐射速率的输入文件 momap.inp:

```
do_spec_tvcf_ft      = 1          #1 表示开启计算荧光关联函数
do_spec_tvcf_spec    = 1          #1 表示开启计算荧光光谱

&spec_tvcf          #描述计算内容
DUSHIN      = .t.          #是否考虑 Duschinsky 转动 (t 开启, f 关闭)
Temp        = 300 K        #温度
tmax        = 1000 fs      #积分时间
dt          = 0.01 fs      #积分步长
Ead         = 0.075091878 au #绝热激发能
EDMA        = 0.92694 debye #吸收跃迁偶极矩
EDME        = 0.64751 debye #发射跃迁偶极矩
FreqScale   = 1.0         #频率缩放因子
DSFile      = "evc.cart.dat" #定义读取的 evc 文件名
Emax        = 0.3 au       #定义光谱频率范围上限
dE          = 0.00001 au   #定义输出能量间隔
logFile     = "spec.tvcf.log" #定义输出 log 文件名
```

```
FtFile      = "spec.tvcf.ft.dat"      #定义输出的关联函数文件名
FoFile      = "spec.tvcf.fo.dat"     #谱函数输出文件
FoSFile     = "spec.tvcf.spec.dat"   #归一化的光谱输出文件
/
```

#### 4.1.3.d 计算结果

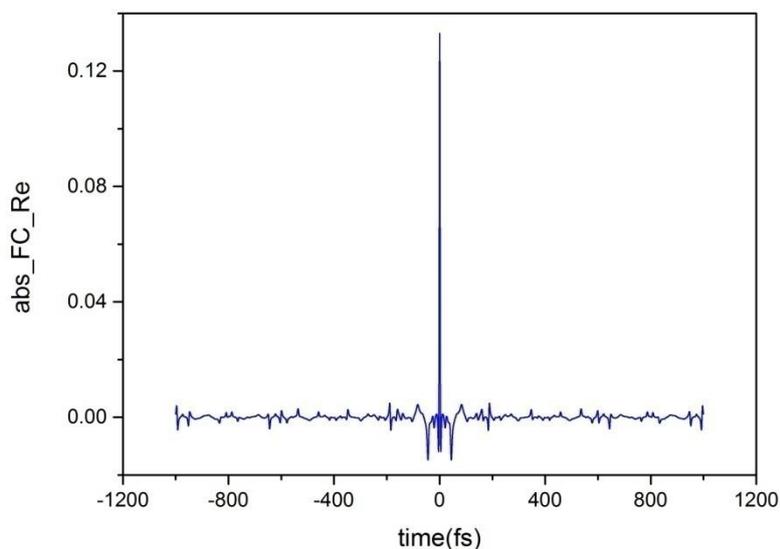
把 momap.inp 文件、nodefile 文件和 4.1.2 部分计算得到的 evc.cart.dat 文件放置于目录 azulene/kr/下，运行以下命令进行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

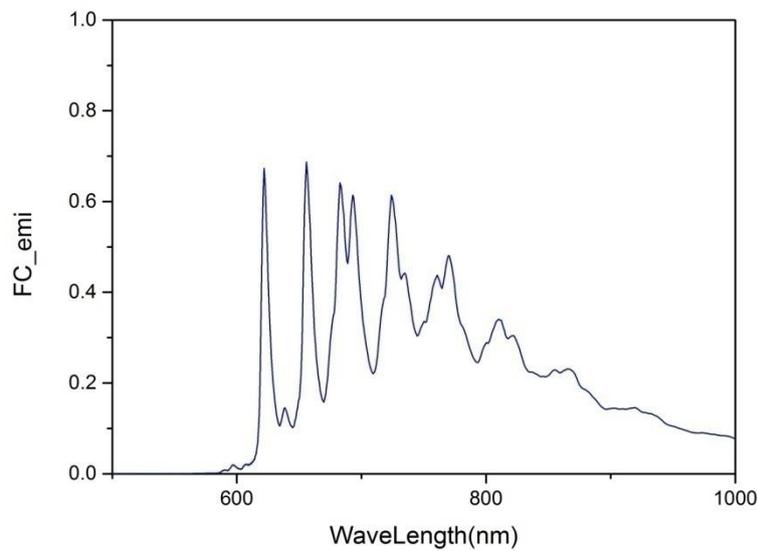
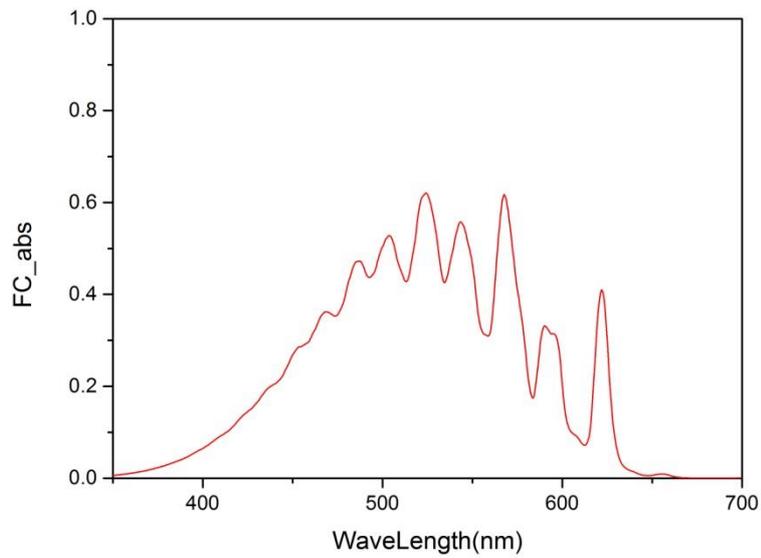
运行结束后会得到结果文件

```
spec.tvcf.fo.dat      #谱函数输出文件
spec.tvcf.ft.dat     #关联函数输出文件
spec.tvcf.log        #log 文件
spec.tvcf.spec.dat   #光谱文件
```

计算完成后先确认关联函数是否收敛，将 spec.tvcf.ft.dat 的前两列画图，若随着积分时间的增加，纵坐标的值基本为 0 且呈直线，则表示关联函数已经收敛。



确认关联函数收敛后，根据光谱文件 spec.tvcf.spec.dat，选取所需数据画出相关的吸收光谱和发射光谱：



辐射速率  $k_r$  可在 `spec.tvcf.log` 文件末端读取。如下图所示，第一个数值和第二个数值都表示辐射速率，单位分别是 `au` 和 `s-1`，第三个数值表示寿命。计算得到 azulene 分子的辐射速率  $k_r$  为  $2.72281554 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ 。

```

Vertical Energy      2      is:      13090.46556 cm-1
Spectra overlap integral = I ( Energy^-1 )
I^-1 =              0.69530985 Hartree = 152602.87358656 cm-1 = 18.9203
5192 eV
radiative rate      (0):      6.58617584E-12  2.72281554E+05 /s, 3672.67
ns
                                                    210,1      Bot
  
```

## 4.1.4 非辐射速率

本部分计算文件在 azulene/kic/目录下。

### 4.1.4.a 非绝热耦合矩阵元

本部分计算文件在 azulene/kic/nacme/目录下。

计算内转换过程不仅需要分子基态  $S_0$  与激发态  $S_1$  的构型优化结果、频率计算结果，还需要包含与非绝热耦合矩阵元相关的 azulene-nacme.log 文件。非绝热耦合计算时使用的计算方法、泛函等尽量与构型优化时保持一致。在  $S_0$  最稳定构型下设置关键词为：

```
#p td B3lyp/6-31G(d) prop=(fitcharge,field) iop(6/22=-4, 6/29=1, 6/30=0,  
6/17=2) nosymm
```

编写输入文件 azulene-nacme.com 如下：

```
%Chk      =azulene-nacme.chk  
%mem      =1GB  
%nprocs   =2  
#p td B3lyp/6-31G(d) prop=(fitcharge,field) iop(6/22=-4,6/29=1,6/30=0,6/17=2)  
nosymm  
  
azulene-s1 nacme  
  
0 1  
C          2.01378700   -1.48849800   0.00000000  
C          2.28995100   -0.11795300   0.00000000  
C          1.39185800    0.95357400   0.00000000  
C          0.78413700   -2.15418400   0.00000000  
.....
```

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

通过 Gaussian 指令提交任务，计算结束后得到 azulene-nacme.log 输出文件。

这个文件将用于后续的振动分析计算。

#### 4.1.4.b 计算 EVC

本部分计算文件在相关算例 azulene/kic/evc/目录下。

收集 4.1.1 部分计算得到的基态、激发态计算结果文件，包括日志文件（azulene-s0.log 和 azulene-s1.log）和格式化的 Checkpoint 文件（azulene-s0.fchk 和 azulene-s1.fchk），注意需保证振动结果无虚频。此外，还有 4.1.4.a 部分计算得到的与非绝热耦合矩阵元相关的 azulene-nacme.log 文件。将这些文件都放在目录 azulene/kic/evc/中，编写 EVC 振动分析的输入文件 momap.inp：

```
do_evc      = 1                #1 表示开启 dushin 计算，0 表示关闭
&evc
ffreq(1)    = "azulene-s0.log"  #基态结果的日志文件
ffreq(2)    = "azulene-s1.log"  #激发态结果的日志文件
fnacme      = "azulene-nacme.log" #非绝热耦合文件
/
```

写入并行控制文件 nodefile。执行以下命令运行 EVC 振动分析程序：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

计算结束后，得到下一步计算需要的输入文件 evc.cart.dat 和 evc.cart.nac。

#### 4.1.4.c 输入文件

构建计算 TVCF、内转换谱和内转换速率的输入文件 momap.inp：

```
do_ic_tvcf_ft    = 1                #1 表示开启计算内转换关联函数
do_ic_tvcf_spec  = 1                #1 表示开启计算内转换光谱

&ic_tvcf        #描述计算内容
DUSHIN          = .t.               #是否考虑 Duschinsky 转动
Temp            = 300 K             #温度
tmax            = 1000 fs           #积分时间
```

```
dt          = 0.01 fs          #积分步长
Ead         = 0.075091878 au   #绝热激发能
DSFile      = "evc.cart.dat"   #定义读取的 evc 文件名
CoulFile    = "evc.cart.nac"   #定义读取的 nacme 文件名
Emax        = 0.3 au          #定义输出频谱函数能量上限
logFile     = "ic.tvcf.log"    #定义输出 log 文件名
FtFile      = "ic.tvcf.ft.dat" #定义输出的关联函数文件名
FoFile      = "ic.tvcf.fo.dat" #谱函数输出文件
/
```

#### 4.1.4.d 计算结果

本部分计算文件在 azulene/kic/kic 目录下。

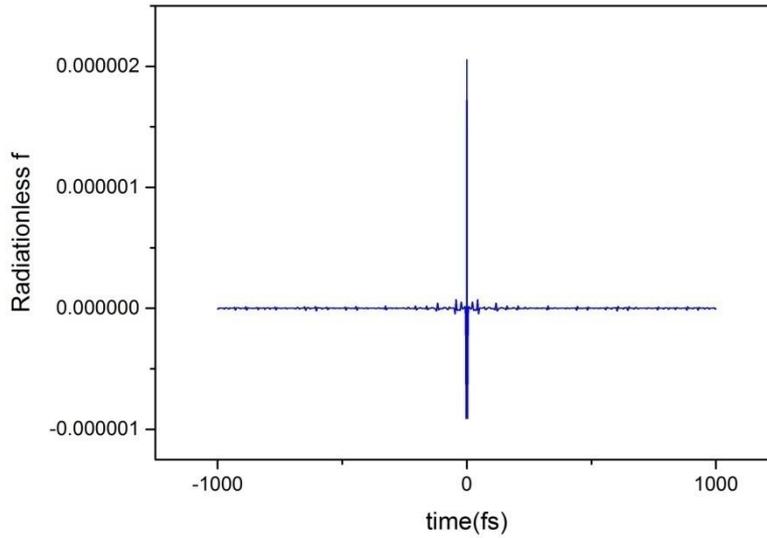
将 momap.inp、nodefile 文件和 4.1.4.b 部分计算得到的 evc.cart.dat、evc.cart.nac 文件放置于 azulene/kic/kic/目录下，运行以下命令执行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

运行结束后会有如下文件产生：

```
ic.tvcf.fo.dat      #谱函数输出文件
ic.tvcf.ft.dat      #关联函数输出文件
ic.tvcf.log         #log 文件
```

计算完成后先确认关联函数是否收敛。



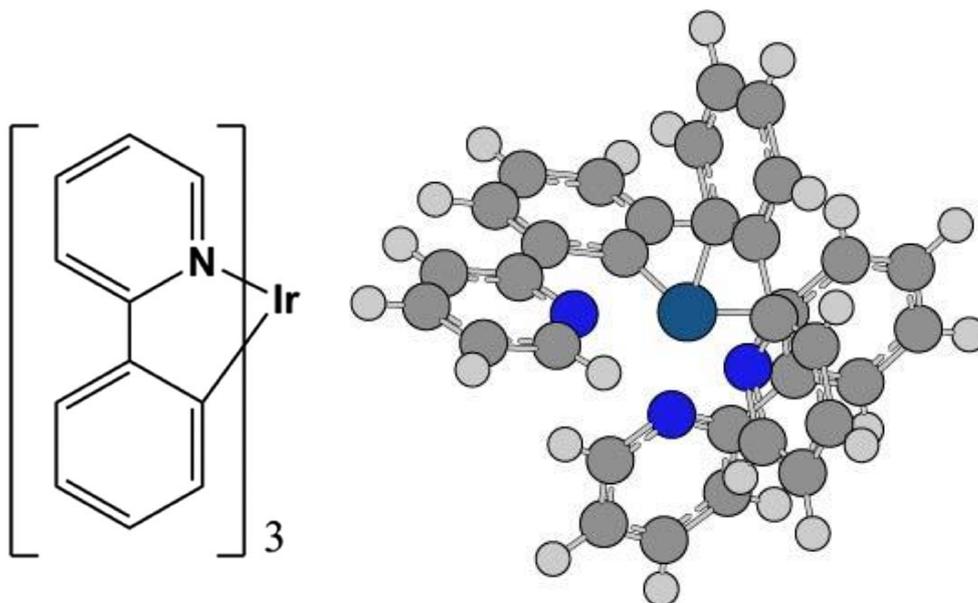
关联函数收敛后,可在 ic.tvcf.log 文件末端读取无辐射速率。计算得到 azulene 分子的内转换辐射速率  $k_{ic}$  为  $2.29816032 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ , 如下图所示:

```

degauss      : -219474.63 cm-1 = -0.36E+05 s-1 (Hz) = -0.10E+01 au
FWHM_w      : -219474.63 cm-1
FWHM_t      : -0.02 cm-1
lifetime     : -0.02 fs
#1Energy (Hartree)    2Energy (eV)  3WaveNumber (cm-1)  4WaveLength (nm)
5radi-spectrum      6kic (s^{-1})    7log(kic)           8time (ps)
  5.55898398E-07    2.29816032E+10    1.64780663E+04    6.06867326E+02
                    1.03613803E+01    43.51306525
                    209,5           Bot
  
```

## 4.2 磷光

本部分以  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  为例, 计算文件在 Irppy3/目录下。



## 4.2.1 量化计算

本部分计算文件在 Irppy3/gaussian/目录下。

使用建模软件构建 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的分子构型，并保存为 Gaussian 输入文件 Irppy3-s0.com，输入文件如下：

```
%chk      =Irppy3-s0.chk
%mem      =4GB
%nprocs   =8
#p opt freq b3lyp/gen pseudo=read

Irppy3-s0opt & freq

0 1
Ir          -0.00026100    0.00081800   -0.02546400
C           1.23475200    1.22563100   -1.06555400
C           3.17477000    2.89735700   -2.32701500
C           0.92442700    1.99391300   -2.20485100
C           2.57228300    1.32514600   -0.57850700
C           3.52102800    2.15413000   -1.20673700
```

```

.....
H                4.98966700    1.01859900    0.81497000

CHN0
6-31G**
****

Ir 0
LANL2DZ
****

Ir 0
LANL2DZ

```

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

优化  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  分子基态  $S_0$  构型并计算其频率。在基态  $S_0$  最稳定构型下优化分子三重激发态  $T_1$  的构型并计算其频率。得到  $S_0$  的稳定构型为：

```

Largest Abelian subgroup      C1      NOp    1
Largest concise Abelian subgroup C1      NOp    1
Standard orientation:

```

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	77	0	-0.000261	0.000818	-0.025464
2	6	0	1.234752	1.225631	-1.065554
3	6	0	3.174770	2.897357	-2.327015
4	6	0	0.924427	1.993913	-2.204851
5	6	0	2.572283	1.325146	-0.578507
6	6	0	3.521028	2.154130	-1.206737
7	6	0	1.868717	2.811063	-2.824611
8	1	0	-0.078062	1.944139	-2.617453
9	1	0	4.536118	2.221069	-0.824345
10	1	0	1.588015	3.386496	-3.703993
11	1	0	3.909500	3.535557	-2.809321
12	6	0	-1.680902	0.451154	-1.064418
13	6	0	-4.104625	1.284198	-2.321558
14	6	0	-2.193661	-0.208902	-2.198643
15	6	0	-2.436665	1.560103	-0.579800
16	6	0	-3.631807	1.961810	-1.206021
17	6	0	-3.376455	0.195038	-2.816131
18	1	0	-1.649546	-1.054102	-2.607988

本文激发态  $T_1$  的输入文件 `Irppy3-t1.com` 如下：

```
%chk      =Irppy3-t1.chk
%mem      =15GB
%nprocs   =16
#p opt freq ub3lyp/gen pseudo=read

Irppy3-t1 opt & freq

0 3
Ir          -0.00777   -0.00048   -0.16906
C          -1.52992    0.75419    0.86745
C          -3.90646    1.66918    2.11973
C          -1.4783     1.58718    1.99992
C          -2.86623    0.37963    0.33621
C          -4.03061    0.86476    1.01189
C          -2.63043    2.04458    2.63109
H          -0.50744    1.86564    2.39698
...
```

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

算例中采用构型和频率分开计算的方式进行

计算后得到基态  $S_0$  和激发态  $T_1$  计算的日志文件 Irppy3-s0-opt.log、Irppy3-s0-freq.log、Irppy3-t1-opt.log、Irppy3-t1-freq.log、Irppy3-s0-freq.chk 和 Irppy3-t1-freq.chk。使用 formchk 命令将 chk 文件转换为 Checkpoint 文件 Irppy3-s0-freq.fchk 和 Irppy3-t1-freq.fchk。这些文件将用于后续的振动分析计算。

## 4.2.2 振动分析

本部分计算文件在 Irppy3/evc/目录下。

收集计算得到的基态  $S_0$ 、三重激发态  $T_1$  的计算结果文件，包括日志文件（Irppy3-s0-freq.log 和 Irppy3-t1-freq.log）和格式化的 Checkpoint 文件（Irppy3-s0-freq.fchk 和 Irppy3-t1-freq.fchk），注意需保证振动结果无虚频。将这

些文件都放在 Irppy3/evc/目录下，编写 EVC 振动分析的输入文件 momap.inp:

```
do_evc      = 1                #1 表示开启 dushin 计算，0 表示关闭

&evc

ffreq(1)    = " Irppy3-s0.log"    #基态结果日志文件
ffreq(2)    = "Irppy3-t1.log"    #激发态结果日志文件
/
```

写入 nodefile 文件。执行以下命令运行 EVC 振动分析程序:

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

计算结束后，得到下一步计算需要的输入文件 evc.cart.dat。

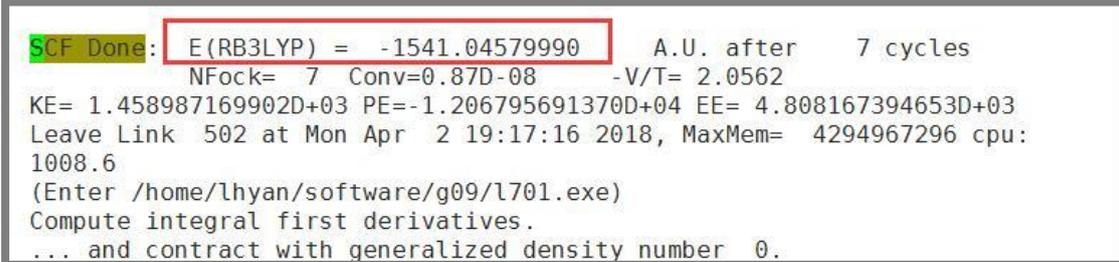
## 4.2.3 辐射速率

本部分计算文件在 Irppy3/kr/目录下。

### 4.2.3.a 绝热激发能

计算 Ir(ppy)<sub>3</sub> 分子的热振动关联函数 (Thermal Vibration Correlation Function, TVCF)、磷光光谱和辐射速率，需要读取 Ir(ppy)<sub>3</sub> 分子的绝热激发能 (Adiabatic Excitation Energy,  $E_{ad}$ )。从 Irppy3-s0-opt.log 文件中读取基态  $S_0$  的能量 ( $E_{gs}$ )，从 Irppy3-t1-opt.log 中读取激发态  $T_1$  的能量 ( $E_{es}$ )。可以使用 Gaussview 查看能量，将 log 文件在 Gaussview 中打开，在菜单栏的 Result—Summary 中可以看到能量。也可以在 log 文件中直接读取能量。

打开基态优化结果文件 Irppy3-s0-opt.log，从文件末尾往上搜索关键词“SCF Done”，所收到的第一个结果的文件内容如下图所示：



```
SCF Done: E(RB3LYP) = -1541.04579990 A.U. after 7 cycles
NFock= 7 Conv=0.87D-08 -V/T= 2.0562
KE= 1.458987169902D+03 PE=-1.206795691370D+04 EE= 4.808167394653D+03
Leave Link 502 at Mon Apr 2 19:17:16 2018, MaxMem= 4294967296 cpu:
1008.6
(Enter /home/lhyan/software/g09/l701.exe)
Compute integral first derivatives.
... and contract with generalized density number 0.
```

于是有： $E_{gs} = -1541.04579990$  a.u.

打开激发态优化结果文件 `Irppy3-t1-opt.log`，从文件末尾往上搜索关键词“SCF Done”，所搜到的第一个结果的文件内容如下：

```
SCF Done: E(UB3LYP) = -1540.95161701 A.U. after 14 cycles
NFOCK= 14 Conv=0.40D-08 -V/T= 2.0563
<Sx>= 0.0000 <Sy>= 0.0000 <Sz>= 1.0000 <S**2>= 2.0158 S= 1.0052
<L.S>= 0.000000000000E+00
KE= 1.458881250676D+03 PE=-1.206627323481D+04 EE= 4.807143280482D+03
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation 2.0158, after 2.0001
Leave Link 502 at Wed Apr 4 18:11:46 2018, MaxMem= 4294967296 cpu:
```

于是有： $E_{es} = -1540.95161701 \text{ a.u}$

根据读取得到的基态  $s_0$  和激发态  $t_1$  的能量，计算出绝热激发能  $E_{ad}$  的大小：

$$E_{ad} = E_{es} - E_{gs} = [(-1541.04579990) - (-1540.95161701)] \text{ a.u}$$

$$= 0.09418289 \text{ a.u}$$

### 4.2.3.b 跃迁偶极矩

三重态计算的需要考虑旋轨耦合，因此本算例采用 Dalton 计算  $T_1$  态的跃迁偶极矩。计算得到的发射跃迁偶极矩为 0.306909 Debye。更详细的 Dalton 使用方法请参考 Dalton 软件官网。

**【注：由于从  $S_0$  到  $T_1$  存在跃迁禁阻，所以算磷光的时候吸收跃迁偶极矩 EDMA 可以直接写为 1】**

### 4.2.3.c 输入文件

构建计算 TVCF、磷光光谱和辐射速率的输入文件 `momap.inp`：

<code>&amp;spec_tvcf</code>		#描述计算内容
<code>DUSHIN</code>	<code>= .t.</code>	#是否考虑 Duschinsky 转动
<code>Temp</code>	<code>=298 K</code>	#温度
<code>tmax</code>	<code>= 1500 fs</code>	#积分时间
<code>dt</code>	<code>= 0.01 fs</code>	#积分步长
<code>Ead</code>	<code>=0.09418289 au</code>	#绝热激发能
<code>EDMA</code>	<code>= 1 debye</code>	#吸收跃迁偶极矩

```
EDME      = 0.306909 debye      #发射跃迁偶极矩
DSFile    = "evc.cart.dat"     #定义读取的 evc 文件名
Emax      = 0.3 au             #定义光谱频率范围上限
dE        = 0.00001 au        #定义输出能量间隔
logFile   = "spec.tvcf.log"    #定义输出 log 文件名
FtFile    = "spec.tvcf.ft.dat" #定义输出的关联函数文件名
FoFile    = "spec.tvcf.fo.dat" #谱函数输出文件
FoSFile   = "spec.tvcf.spec.dat" #光谱输出文件
/
```

写入 nodefile 文件。

#### 4.2.3.d 计算结果

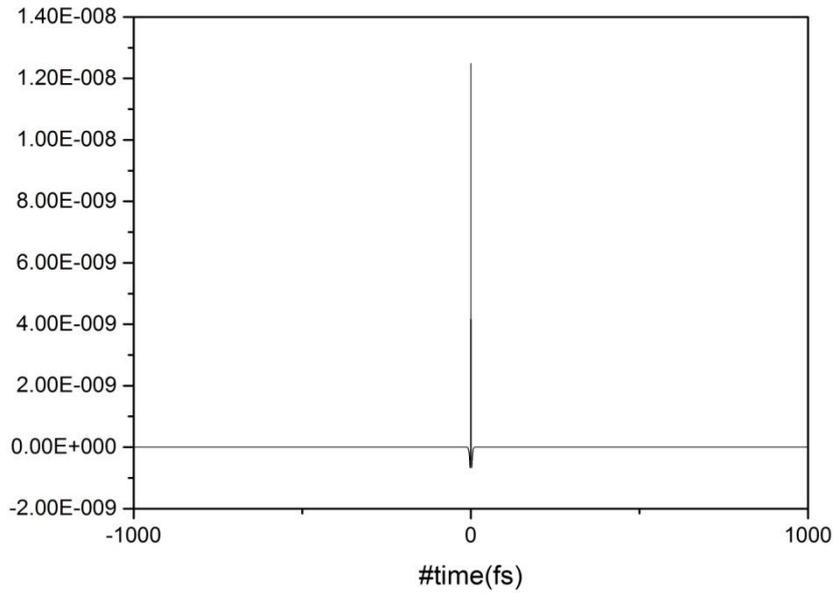
将 momap.inp 文件、nodefile 文件和 4.2.2 部分计算得到的 evc.cart.dat 文件放置于 Irppy3/kr/目录下，运行命令进行计算：

```
momap-input momap.inp-nodefile nodefile
```

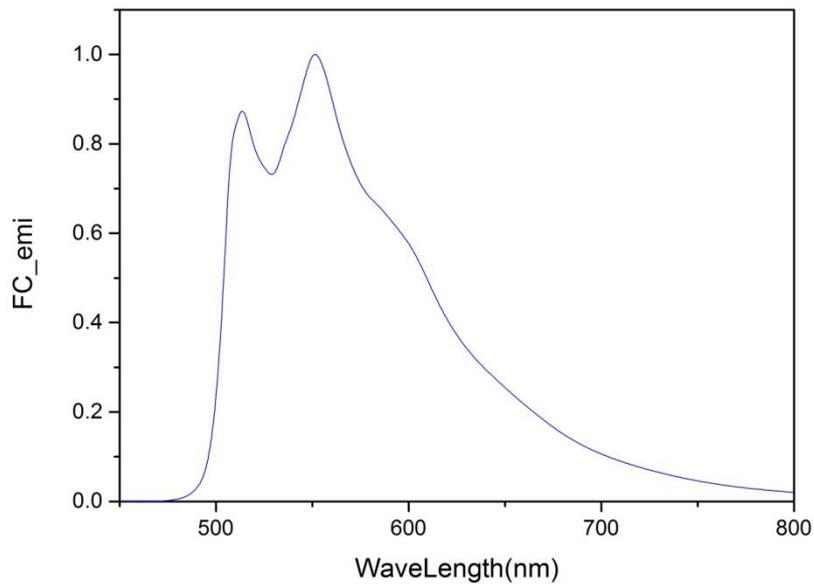
运行结束后会得到的结果文件如下：

```
spec.tvcf.fo.dat      #谱函数输出文件
spec.tvcf.ft.dat     #关联函数输出文件
spec.tvcf.log        #log 文件
spec.tvcf.spec.dat   #光谱文件
```

计算完成后先确认关联函数是否收敛，将 spec.tvcf.ft.dat 的前两列画图，若随着积分时间的增加，纵坐标的值基本为 0 且呈一条直线，则表示关联函数已经收敛。



确认关联函数收敛后，根据光谱文件 spec.tvcf.spec.dat，选取所需数据画出磷光发射光谱图：



磷光的辐射速率可在 spec.tvcf.log 文件末端读取，如下图所示：

```

Vertical Energy      2      is:      18481.29371 cm-1
Spectra overlap integral = I ( Energy^-1 )
I^-1 =              0.34232313 Hartree =      75131.24178107 cm-1 =      9.3150
9021 eV

radiative rate      (0):      3.72025747E-12  1.53800553E+05 /s,  6501.93
ns
    
```

第一个数值和第二个数值都表示辐射速率，单位分别是 au 和  $s^{-1}$ ，第三个数值表示寿命，计算得到的磷光的辐射速率为  $1.53800553 \times 10^5 s^{-1}$ 。

## 4.2.4 非辐射速率

本部分计算文件在 Irppy3/kisc/目录下。

计算系间窜越需要读取分子的自旋轨道耦合常数  $H_{so}$ 。本算例采用 Dalton 软件计算得到自旋轨道耦合常数  $H_{so}$  为  $116.877376 \text{ cm}^{-1}$ 。

构建输入文件 momap.inp,

```
do_isc_tvfc_ft      = 1          #1 表示开启计算系间窜越关联函数
do_isc_tvfc_spec    = 1          #1 表示开启计算系间窜越光谱

&isc_tvfc           #描述计算内容
DUSHIN              = .t.        #是否考虑 Duschinsky 转动
Temp                =298 K       #温度
tmax                = 1500 fs    #积分时间
dt                  = 0.01 fs    #积分步长
Ead                 = 0.09418289 au #绝热激发能
Hso                  = 116.877376 cm-1 #旋轨耦合常数
DSFile              = "evc.cart.dat" #定义读取的 evc 文件名
Emax                = 0.3 au     #定义频率范围上限
logFile             = "isc.tvfc.log" #定义输出 log 文件名
FtFile              = "isc.tvfc.ft.dat" #定义输出的关联函数文件名
FoFile              = "isc.tvfc.fo.dat" #谱函数输出文件
/
```

将 momap.inp、nodefile 文件和 4.2.2 部分计算得到的 evc.cart.dat 文件放置于 Irppy3/kisc/目录下，运行命令进行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

运行结束后会有如下文件产生：

```
isc.tvfc.fo.dat          #谱函数输出文件
```

isc.tvcf.ft.dat #关联函数输出文件

isc.tvcf.log #log 文件

计算完成后先确认关联函数是否收敛，将 isc.tvcf.ft.dat 的前两列画图，若随着积分时间的增加，纵坐标的值基本为 0 且呈一条直线，则表示关联函数已经收敛。

确认关联函数收敛后，在 isc.tvcf.log 文件末端读取系间窜越的速率，计算得到的系间窜越速率为  $8.48590082 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ，如下图所示：

```
Spectra overlap integral = I ( Energy^-1 )
I^-1 =          0.34232313 Hartree =    75131.24177948 cm-1 =    9.3150
9021 eV
# Intersystem crossing Ead is    0.0941289 au, rate is    8.48590
082E+05 s-1, lifetime is    1.17842527E-06 s
# Reverse Intersystem crossing Ead is   -0.0941289 au, rate is   -1.39404
548E+02 s-1, lifetime is   -7.17336710E-03 s
589,1 Bot
```

【注：本算例中计算 Ir(ppy)<sub>3</sub> 分子得到的辐射速率和非辐射速率与文献（General Approach To Compute Phosphorescent OLED Efficiency）的计算结果基本一致。文章来源：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b00831>】

### 4.3 态求和方法

本部分以 azulene 为例，计算文件在 azulene/sum/目录下。

态求和方法量化计算和 EVC 计算部分与关联函数方法相同。

构建 momap.inp 文件：

```
do_spec_sums = 1 #使用态求和方法

&spec_sums #描述计算内容
DSFile = "evc.cart.dat" #定义读取的 evc 文件名
Ead = 0.075091878 au #绝热激发能
dipole_abs = 0.92694 debye #吸收跃迁偶极矩
dipole_emi = 0.64751 debye #发射跃迁偶极矩
maxvib = 10 #最大振动量子数
if_cal_ic = .t. #是否做内转换通道分析
promode = 24 #提升模式（内转换通道分析）
```

```

FC_eps_abs      = 0.1          # Franck-Condon 因子阈值 (吸收)
FC_eps_emi      = 0.1          # Franck-Condon 因子阈值 (辐射)
FC_eps_ic       = 0.1          # Franck-Condon 因子阈值 (内转换)
FreqScale       = 1.0          # 频率缩放因子
Seps            = 0.00001      # 黄昆因子阈值
FWHM            = 500 cm-1     # 展宽因子 (半高全宽)
flog            = "spec.sums.log" # 输出 log 文件
/

```

构建 nodefile 文件。将 momap.inp、nodefile 和 4.1.2 计算得到的 evc.cart.dat 文件放在 azulene/sum/目录下，运行以下命令进行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

计算完成后得到以下文件：

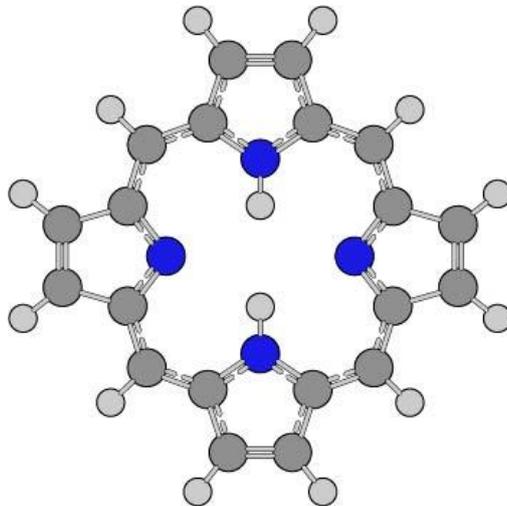
```

spec.sums.abs.dirac.dat      #吸收光谱及跃迁振动量子数
spec.sums.emi.dirac.dat     #发射光谱及跃迁振动量子数
spec.sums.ic.dirac.dat      #内转换以 prormode 为提升模式下的跃迁振
动量子数
spec.sums.log               #态求和计算日志文件
spec.sums.spec.dat          #吸收与发射光谱

```

## 4.4 Herzberg-Teller 效应

本部分以 porphine 为例，计算文件在 porphine/目录下。



一般当计算体系为弱发光体系或者柔性分子时，在计算过程中加入 HT 效应会比较显著，是否考虑 Herzberg-Teller 效应需要根据用户理论知识和计算过程自行决定，具体方法如下文所述。

### 4.4.1 量化计算

本部分计算文件在 porphine/gaussian/目录下。

使用建模软件构建 porphine 的分子构型，并保存为 Gaussian 输入文件 porphine-s0.com，输入文件如下：

```
%chk      =porphine-s0.chk
%mem      =12GB
%nprocs   =8
#p opt freq b3lyp//6-31g(d)

opt-porphine-s0

0 1
N          2.01760000  -2.03040000  0.00000000
N          2.01120000  -4.36830000  0.00000000
```

N	4.36180000	-2.03680000	0.00000000
N	4.33573828	-4.45908404	-0.00000000
C	0.65970000	-2.03040000	0.00000000
.....			

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

优化 porphine 3 分子基态 s0 构型并计算其频率。在基态 s0 最稳定构型下优化分子激发态 s1 的构型并计算其频率。得到 s0 的稳定构型为：

```
Largest Abelian subgroup      CS      NOp    2
Largest concise Abelian subgroup C1    NOp    1
Standard orientation:
```

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	0.000161	-2.117145	0.000000
2	7	0	2.029410	-0.000217	0.000000
3	7	0	-2.029305	0.000138	0.000000
4	7	0	-0.000175	2.117138	0.000000
5	6	0	1.130154	-2.896263	0.000000
6	6	0	-1.130042	-2.895875	0.000000
7	6	0	2.855529	-1.085169	0.000000
8	6	0	-2.855477	-1.084737	0.000000
9	6	0	2.855091	1.084417	0.000000
10	6	0	-2.855078	1.084794	0.000000
11	6	0	1.130154	2.895932	0.000000
12	6	0	-1.130278	2.896136	0.000000
13	6	0	2.441259	-2.422170	0.000000
14	6	0	-2.441110	-2.421731	0.000000
15	6	0	2.440867	2.421866	0.000000
16	6	0	-2.441023	2.422174	0.000000
17	6	0	0.686000	-4.260370	0.000000
18	6	0	-0.686323	-4.260136	0.000000

本文激发态 s1 的输入文件 porphine-s1.com 如下：

```
%chk      =porphine-s1.chk
%mem      =32GB
%nprocl   =4
%nprocs   =16
#p opt freq b3lyp/6-31g(d)

opt-porphine-s1

0 1
N          0.00016100  -2.11714500  0.00000000
```

```

N          2.02941000   -0.00021700   0.00000000
N          -2.02930500    0.00013800   0.00000000
N          -0.00017500    2.11713800   0.00000000
C          1.13015400   -2.89626300   0.00000000
...

```

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

计算后得到基态  $S_0$  和激发态  $S_1$  计算的日志文件 porphine-s0.log、porphine-s1.log、porphine-s0.chk 和 porphine-s1.chk。使用 formchk 命令将 porphine-s0.chk 和 porphine-s1.chk 转换为 Checkpoint 文件 porphine-s0.fchk 和 porphine-s1.fchk。这些文件将用于后续的振动分析计算。

## 4.4.2 计算 numfreq

考虑 Herzberg-Teller 效应需要进行 numfreq 计算，本部分计算在 porphine/numfreq/目录下。输入文件包含：porphine-s1.com、input、nodefile。

构建 porphine-s1.com 文件，包含  $S_1$  态优化后的平衡构型：

```

%chk      =porphine-s1.chk
%mem      =32GB
%nprocl   =4
%nprocs   =16
#p td(root=1) b3lyp/6-31g(d)

numfreq-porphine-s1

0 1
N          -2.11384400   -0.00001800   0.00000000
N          -0.00006900   -2.05188400   0.00000000
N          0.00006800    2.05188500   0.00000000
N          2.11384300    0.00001700   0.00000000
C          -2.89604400   -1.13283300   0.00000000

```

.....

文件结尾注意空两行，表示高斯文件结束。

构建 input 文件：

```
&control
qctype      = "gaussian"           #量化计算方法：高斯
task        = "numfreq"           #计算任务：numfreq
fxyz        = "porphine-s1.com"    #分子结构文件
symm        = .false.             #对称性
dx          = 0.01                 #取默认值即可
/
```

构建 nodefile 文件。

请使用 **PBS** 脚本进行提交。script/目录下中包含一个 numfreq.pbs 脚本供参考。如果服务器不使用 PBS 排队系统，请根据 numfreq.pbs 内容修改为合适的提交任务脚本。使用 numfreq.pbs 脚本前需作适当修改。**修改的地方包括**任务名称（-N 后面）、使用队列名称（-q 后面）、使用节点数目（nodes=3）、每个节点上使用的核数（ppn=16）、使用的量化计算软件（本文以高斯为例）的安装位置（qcpath="/home/lhyan/software/g09/g09"）、MOMAP 软件安装位置（program="/home/lhyan/software/momap-1.0.1.dev-mpich2/bin/numfreq.sh"）等。

```
#PBS -N numfreq
#PBS -q blade
#PBS -l nodes=4:ppn=16
qcpath="/home/lhyan/software/g09/g09"
program="/home/lhyan/software/momap-1.0.1.dev-mpich2/bin/numfreq.sh
```

修改脚本后使用命令提交任务：

```
qsub numfreq.pbs
```

任务计算完成后会生成 PES-0 文件夹，文件夹内有 numfreq-es.out 文件

### 4.4.3 计算 EVC

将 4.4.1 和 4.4.2 部分计算得到的 porphine-s0.log、porphine-s1.log、

porphine-s0.fchk、porphine-s1.fchk 和 numfreq-es.out 文件放入 porphine/evc/目录下。构建 momap.inp 文件，evc 部分添加关键词：ftdipd = "numfreq-es.out"。如下图所示：

```
do_evc          = 1
&evc
ffreq(1)       = "porphine-s0.log"
ffreq(2)       = "porphine-s1.log"
ftdipd         = "numfreq-es.out"
sort_mode      = 1
```

计算完成后得到 evc.cart.dat 和 evc.cart.dip，这两个文件将用于后续计算。

#### 4.4.4 跃迁偶极矩

打开 porphine-s1.log，从文件开头搜索关键词“transition electric dipole moments”，所搜到的第一个结果的文件内容如下图所示：

```
1PDM for each excited state written to RWF 633
Ground to excited state transition densities written to RWF 633
Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):
  state      X           Y           Z      Dip. S.      Osc.
    1         0.0006      -0.0053      0.0000      0.0000      0.0000
    2         0.0121      -0.0005      0.0000      0.0001      0.0000
    3        -0.0021      -2.2710      0.0000      5.1574      0.4217
Ground to excited state transition velocity dipole moments (Au):
  state      X           Y           Z      Dip. S.      Osc.
    1        -0.0001      -0.0042      0.0000      0.0000      0.0001
    2        -0.0038       0.0000      0.0000      0.0000      0.0001
    3         0.0002       0.2593      0.0000      0.0672      0.3654
```

此方法计算得到的 EDMA 为=0。

继续搜索关键词“transition electric dipole moments”，所搜到的最后一个结果的文件内容如下图所示：

```

1PDM for each excited state written to RWF 633
Ground to excited state transition densities written to RWF 633
Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):
state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
1         -0.1491    0.0001    0.0000    0.0222    0.0012
2         -0.0001    0.0502    0.0000    0.0025    0.0001
3          0.0000    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000
Ground to excited state transition velocity dipole moments (Au):
state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
1          0.0068    0.0000    0.0000    0.0000    0.0004
2          0.0000   -0.0070    0.0000    0.0000    0.0004
3          0.0000    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000
Ground to excited state transition magnetic dipole moments (Au):

```

于是有：

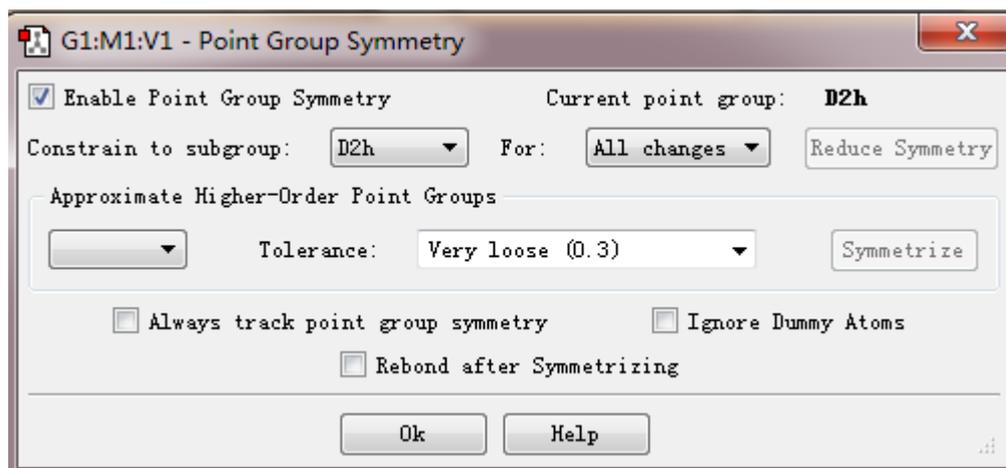
$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{trans}} &= \sqrt{\mu_{\text{trans}}^2} = \sqrt{0.0222} \text{ a. u.} = 0.1489966 \text{ a. u.} \\
 &= 0.1489966 \text{ a. u.} \times 2.5417 \text{ Debye/a. u.} \\
 &= 0.378704 \text{ Debye}
 \end{aligned}$$

在 MOMAP 输入文件中，EDME 参数就为 0.378704 Debye。

**【注：】**此方法计算得到的吸收跃迁偶极矩为 0，故采取另外一种方法计算其吸收跃迁偶极矩。具体方法如下所述】

本部分计算在 porphine/gaussssian-symm/目录下。

将基态 s0 的分子构型设置对称性，并进行优化。可以将 s0 的初始构型通过 Gaussview 打开，通过菜单栏里 Tools 中的 Point\_Group...定义对称性，如下图所示：



保存为高斯输入文件，对 s0 态的分子进行优化，优化后的稳定构型保存为 porphine-edma.com，对分子做 td 计算，计算完成后得到得到 porphine-edma.log 文件，从中搜索关键词“transition electric dipole moments”，得到的结果如下图所示

示:

```

1PDM for each excited state written to RWF 633
Ground to excited state transition densities written to RWF 633
Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):
state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
1          0.0000  0.0000  0.0086  0.0001      0.0000
2          0.0000  0.0152  0.0000  0.0002      0.0000
3          0.0000  0.0000  0.0000  0.0000      0.0000
Ground to excited state transition velocity dipole moments (Au):
state      X      Y      Z      Dip. S.      Osc.
1          0.0000  0.0000  0.0039  0.0000      0.0001
2          0.0000 -0.0041  0.0000  0.0000      0.0001
3          0.0000  0.0000  0.0000  0.0000      0.0000
Ground to excited state transition magnetic dipole moments (Au):

```

于是有:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{trans}} &= \sqrt{\mu_{\text{trans}}^2} = \sqrt{0.0001} \text{ a.u.} = 0.01 \text{ a.u.} = 0.01 \text{ a.u.} \times 2.5417 \text{ Debye/a.u.} \\ &= 0.025417 \text{ Debye} \end{aligned}$$

在 MOMAP 输入文件中, EDMA 参数就为 0.025417 Debye。

#### 4.4.5 辐射速率

本部分计算在 porphine/kr/目录下。

打开 4.4.1 部分计算得到的 porphine-s0.log, 从文件末尾往上搜索关键词“SCF Done”, 收到的第一个结果的文件内容如下图所示:

```

RMSDP=2.17D-09 MaxDP=8.97D-08          OVMax= 2.98D-07
SCF Done: E(RB3LYP) = -989.551251544    A.U. after 1 cycles
NFock= 1 Conv=0.22D-08 -V/T= 2.0096
KE= 9.801839470551D+02 PE=-6.001709859722D+03 EE= 2.178975109668D+03
Leave Link 502 at Thu Mar 29 14:08:47 2018, MaxMem= 4294967296 cpu:
35.7
(Enter /home/lhyan/software/g09/l801.exe)
DoSCS=F DFT=T Scale2(SS,OS)= 1.000000 1.000000
Range of M.O.s used for correlation: 1 388

```

于是有:  $E_{\text{gs}} = -989.551251544 \text{ a.u.}$

接着, 打开激发态优化结果文件 porphine-s1.log, 从文件末尾往上搜索关键词“Excitation energies and oscillator strengths”, 所搜到的第一个结果的文件内容如下:

```

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited state symmetry could not be determined.
Excited State 1: Singlet-?Sym 2.2412 eV 553.20 nm f=0.0012 <
S**2>=0.000
80 -> 83 0.43002
81 -> 82 0.55786
This state for optimization and/or second-order correction.
Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -989.468130198
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI
density.

```

于是有:  $E_{es} = -989.468130198 \text{ a.u}$

根据读取得到的基态 s0 和激发态 s1 的能量, 计算出绝热激发能  $E_{ad}$  的大小:

$$E_{ad} = E_{es} - E_{gs} = [(-989.468130198) - (-989.551251544)] \text{ a.u}$$

$$= 0.083121346 \text{ a.u}$$

接下来构建计算 TVCF、磷光光谱和辐射速率的输入文件 momap.inp:

```

do_spec_tvtf_ft      = 1
do_spec_tvtf_spec    = 1

&spec_tvtf          #描述计算内容
DUSHIN      = .t.    #是否考虑 Duschinsky 转动
HERZ        = .f.    #是否考虑 Herzberg-Teller 效应
Temp         =300 K   #温度
tmax         = 3000 fs #积分时间
dt           = 0.01 fs #积分步长
Ead          =0.083121346 au #绝热激发能
EDMA         = 0.025417 debye #吸收跃迁偶极矩
EDME         = 0.378704 debye #发射跃迁偶极矩
DSFile       = "evc.cart.dat" #定义读取的 evc 文件名
DDplFile     = "evc.cart.dip" #定义读取的 dip 文件名
Emax         = 0.3 au    #定义光谱频率范围上限
dE           = 0.00001 au #定义输出能量间隔
logFile      = "spec.tvcf.log" #定义输出 log 文件名
FtFile       = "spec.tvcf.ft.dat" #定义输出的关联函数文件名

```

```
FoFile      = "spec.tvcf.fo.dat"      #谱函数输出文件
FoSFile     = "spec.tvcf.spec.dat"   #光谱输出文件
/
```

构建 nodefile 文件。

将 momap.inp 文件、nodefile 文件和 4.4.3 部分计算得到的 evc.cart.dat 和 evc.cart.dip 文件放置于 porphine/kr/目录下，运行命令进行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

运行结束后会得到的结果文件如下：

```
spec.tvcf.fo.dat      #谱函数输出文件
spec.tvcf.ft.dat     #关联函数输出文件
spec.tvcf.log        #log 文件
spec.tvcf.spec.dat   #光谱文件
```

计算完成后先确认关联函数是否收敛，确认关联函数收敛后，根据光谱文件 spec.tvcf.spec.dat，选取所需数据画出光谱图。

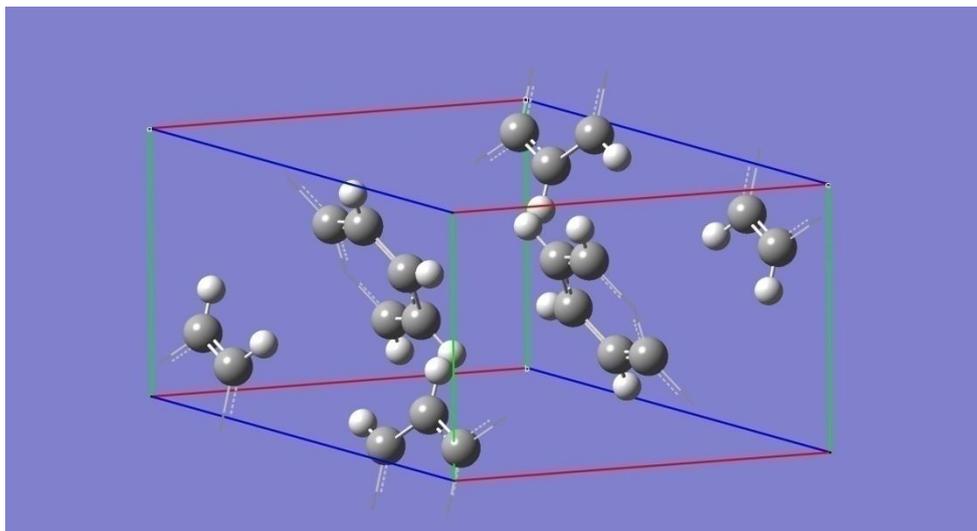
辐射速率可在 spec.tvcf.log 文件末端读取，考虑 Herzberg-Teller 效应计算得到的辐射速率为  $1.57621496 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ ，不考虑 Herzberg-Teller 效应计算得到的辐射速率为  $2.38510183510381 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ ，分别如下图所示：

```
radiative rate (0):      8.95372133E-13    3.70159136E+04 /s,    27015.4
1 ns
radiative rate (1):     -8.99110573E-15   -3.71704659E+02 /s, *****
* ns
radiative rate (2):      3.81179529E-09    1.57584852E+08 /s,     6.3
5 ns
radiative rate (total):  3.81268167E-09    1.57621496E+08 /s,     6.3
4 ns
```

```
Vertical Energy      2      is:      18073.00400 cm-1
Spectra overlap integral = I ( Energy^-1 )
I^-1 =      0.00215032 Hartree =      471.94140365 cm-1 =      0.058
51330 eV
radiative rate (0):      5.76928543E-12    2.38510183E+05 /s,    4192.6
9 ns
```

## 第五章 传输部分计算方法

以萘分子晶体结构的计算为例，算例在 `transport/` 目录下。目前 MOMAP1.0 版本在计算传输部分时内部调用 PBS 脚本提交任务，故使用前需在服务器上安装 PBS 任务管理系统。



### 5.1 输入文件准备

`mol1.mol;mol2.mol...moln.mol.....`

`n` 是单胞内的分子类型数目，

`config.txt`

计算参数设置

`momap.inp`

计算任务设置

`nodefile`

控制并行设置

#### 5.1.1 晶体结构

准备萘分子晶体结构文件 `naphthalene.cif` (可以通过实验得到 `cif` 文件)。利用 Material Studio 或 GaussView 等软件将原胞内单个分子逐一导出保存为 `mol` 格式，并命名为 `mol1.mol,mol2.mol`。

第一个分子 `mol1.mol` 文件如下：

```

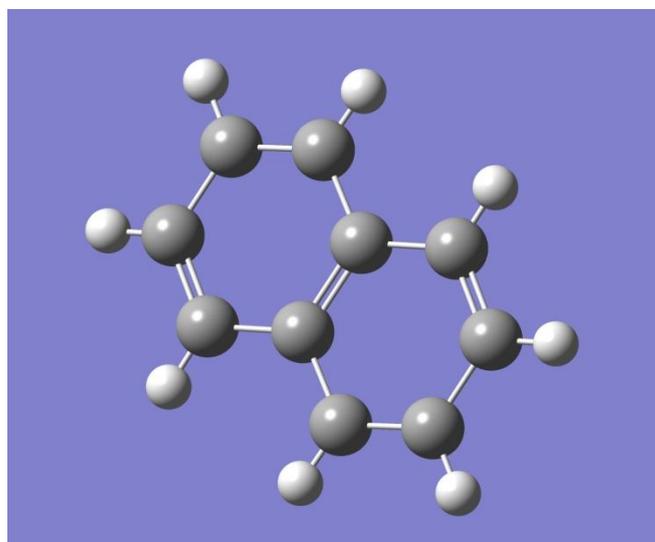
moll
  MatStudio          3D          0

18 19 0 0 0 0 0 0 0 0999 v2000
  0.5500 0.1105 2.4643 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.7547 0.9753 1.4117 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.3207 0.6261 0.1018 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.5116 1.4991 -1.0063 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.0882 -1.1323 2.2632 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.8299 0.3506 3.3719 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  1.1940 1.8192 1.5280 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.9475 2.3258 -0.8529 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.2225 -1.7573 3.0188 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.5500 -0.1105 -2.4643 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.7547 -0.9753 -1.4117 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.3207 -0.6261 -0.1018 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.5116 -1.4991 1.0063 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.0882 1.1323 -2.2632 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.8299 -0.3506 -3.3719 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -1.1940 -1.8192 -1.5280 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
 -0.9475 -2.3258 0.8529 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
  0.2225 1.7573 -3.0188 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

  1 2 2 0 0 0
  1 6 1 0 0 0
  1 5 1 0 0 0
  2 3 1 0 0 0
  2 7 1 0 0 0
  3 4 1 0 0 0
  4 8 1 0 0 0
  5 9 1 0 0 0
10 11 2 0 0 0
10 15 1 0 0 0
10 14 1 0 0 0
11 12 1 0 0 0
11 16 1 0 0 0
12 13 1 0 0 0
13 17 1 0 0 0
14 18 1 0 0 0
  3 12 2 0 0 0
  4 14 1 0 0 0
  13 5 1 0 0 0
M END

```

使用 GaussView 或 Material studio 等软件可以查看 moll.mol 晶体结构:



## 5.1.2 计算参数

输入文件 config.txt 设置了所有计算中的参数，举例如下图所示：

```

# job settings
mater_name      "naphthalene"
basis_name     "b3lyp/STO-3g"
queue_name     "blade"
queue_type     "pbs"
node_number    1
simulations_per_core 3000
processors_per_node 2
memory        2048      ! MB

chargetype     "a"      ! e:electron, h:hole or a:all
mpirun        "$mpiroot/mpirun"
evc_type      "cart"   ! cart or int

# lattice parameters
vector_a 6.68177 0.00000 -4.57510
vector_b 0.00000 5.95300 0.00000
vector_c 0.00000 0.00000 8.65200
lat_cutoff 2.5
super-cell 4 4 4

# molecule number in transfer-integral calculation
mol_limit 0 !0: no limit

# Femi Golden Rule
temp 300
ratetype quantu
maxt 200000
sta 1      ! short-time approximation

delta_angle 10 (0 to neglect)
tsimu 100
tsnap 5
nstep 1

Start_Temp 200
End_Temp 300
delta_Temp 50

```

具体参数说明如下：

# job settings	
master_name "naphthalene"	#作业名称
basis_name "b3lyp/STO-3g"	#计算方法和基组泛函
queue_name "blade"	#队列名称
queue_type "pbs"	#队列形式
node_number 1	#节点数
simulations_per_core 1000	#每个核上的模拟次数
processors_per_node 2	#每个节点上的进程数

```

memory 2048 ! MB #内存大小 (unit: MB)

chargetype "a" ! e:electron, h:hole or a:all #电荷种类 e:电子 h:空穴 a:全部
mpirun "$mpiroot/mpirun" #并行
evc_type "cart" ! cart or int #坐标系: 直角坐标或内坐标

# lattice parameters #分子的晶格参数
vector_a 6.68177 0.00000 -4.57510
vector_b 0.00000 5.95300 0.00000
vector_c 0.00000 0.00000 8.65200
lat_cutoff 2.5 #相邻转移积分的截断半径
super-cell 4 4 4 #蒙特卡罗模拟超胞大小

# molecule number in transfer-integral calculation #转移积分的分子类型数目
mol_limit0 !0: no limit #0 是全部分子类型都计算

# Femi Golden Rule
temp 300 #温度
ratetype quantu #电荷转移速率计算方法: quantu 或 marcus
maxt 200000 #全量子速率公式中的积分截断
sta 1 !short-time approximation #短时近似是否开启 (1 开启, 0 关闭)
delta_angle 10 (0 to neglect) #角度增量
tsimu 100 #单次模拟时间 (unit: ns)
tsnap 5 #记录载流子位置的时间间隔
tsnap 1 #记录电荷的间隔时间 (unit: ns)

Start_Temp 200 #考虑温度效应计算的起始温度
End_Temp 300 #考虑温度效应计算的终止温度
delta_Temp 50 #考虑温度效应计算的温度间隔

```

说明:

`node_number`, `processors_per_node` 和 `simulations_per_core` 分别确定每个节点上的节点数, 处理器数和每个处理器上的蒙特卡罗模拟次数。由于蒙特卡罗模拟会产生随机误差, 因此得到的迁移率与其误差值的大小与模拟的次数有关系。`node_number`, `processors_per_node` 和 `simulations_per_core` 三者相乘即为总的模拟次数。一般模拟次数至少为 2000 次以上, 误差值范围在 5% 范围内。

`mol_limit` 是单位晶胞中分子的类型数。如果单位晶胞中的所有分子都相同, 则 `mol_limit` 应设置为 1; 如果它们都不同, 那么 `mol_limit` 应该设置为 0 或单元格中的分子总数。

`lat_cutoff` 是用于计算相邻转移积分的截断半径 (单位: Å), 这意味着如果两个分子的最近原子距离小于 `lat_cutoff`, 则考虑计算它们之间的转移积分。

`temp` 是温度, `tmax` 是用于计算跳频速率常数的截断时间 (单位: a.u.)。当 `sta` 等于 1 时, 在计算全量子跳跃率时, 在具有最大黄昆因子的振动模式下执行短时近似。

`tsimu` 是总模拟时间, `tsnap` 是记录输出文件中的载流子位置的时间间隔。`supercell` 选项指定蒙特卡罗模拟的超胞的三维尺寸, 而 `dimen` 是跳跃维数。转移积分小于 `integral_threshold` 的二聚体在模拟中将被忽略, 即电荷不会在二聚体中转移。

如果 `nstep` 大于 0, 则每一步跳跃之前的载流子位置将记录在 `detail.dat` 输出文件中, `nstep` 是将被记录的步数。否则将不会生成 `detail.dat` 文件。程序将默认给出块体材料的平均迁移率以及三个晶轴上的迁移率, 如果 `delta_angle` 大于 0, 则还将计算其他方向的迁移率, `delta_angle` 的值是极坐标角和方位角的间隔。

当计算不同温度下的电荷迁移率时。`Start_Temp` 和 `End_Temp` 分别是初始和最终温度, `delta_Temp` 是温度间隔。例如, 若 `Start_Temp`, `End_Temp` 和 `delta_Temp` 分别为 200, 300, 50, 那么将进行 200K, 250K, 300 K 下的蒙特卡罗模拟。

## 5.2 计算过程及结果

文件 `momap.inp` 按照迁移率计算的的原理定义了不同步骤。

## 5.2.1 生成预备文件

计算的第一步需要产生重整能和转移积分计算的 Gaussian 输入文件，在文件 momap.inp 中设置此步骤的开关：

注明：1 是打开指令 0 是关闭指令

```
do_prepare_calculation = 1 #生成预备文件
```

输入命令执行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

可以得到羰分子近邻文件：

neighbor01.xyz, neighbor02.xyz, NEIGHBOR.dat, SYS.dat, 01/, 02/

其中 neighbor01.xyz, neighbor02.xyz 的文件分别是第一个和第二个分子的近邻信息。目录 01/, 02/下存有 Gaussian 输入文件。NEIGHBOR.dat, SYS.dat 是所有分子近邻信息的文件。

## 5.2.2 计算转移积分和重整能

为了后续计算分子动力学做准备，这一步需要利用 Gaussian 计算转移积分和重整能。在文件 momap.inp 中设置此步骤的开关：

```
do_submit_transfer_integral_calculation =1 #计算转移积分 (Gaussian)  
do_submit_reorganization_energy_RE_calculation =1 #计算重整能 (Gaussian)
```

输入命令：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

这里产生了 Gaussian 计算得到的重整能和转移积分计算结果，文件存放在目录 RE/下的 log 和 fchk 文件中。

## 5.2.3 收集转移积分

这一步收集了 Gaussian 计算转移积分，在文件 momap.inp 中设置此步骤的开关：

```
do_collect_transfer_integrals = 1 #收集转移积分
```

输入命令执行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

计算完成后会产生 VH01.dat, VH02.dat, VL01.dat, VL02.dat 文件, 可以得到 01、02 分子和 4 个近邻间的 HUMO 和 LOMO 能级的转移积分。同时在 transferintegral/目录下得到不同分子与紧邻间的 HOMO 和 LUMO 能级的转移积分: 01/H.dat, 01/L.dat, 02/H.dat, 02/L.dat。其中 01、02 表示第一、第二个分子。H 和 L 分别代表 HOMO 和 LUMO 能级。

## 5.2.4 分析重整能

这一步分析了 Gaussian 计算后的重整能, 在文件 momap.inp 中设置此步骤的开关:

```
do_Analyze_reorganization_energy_evc = 1 #使用 evc 程序分析重整能
```

输入命令执行计算:

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

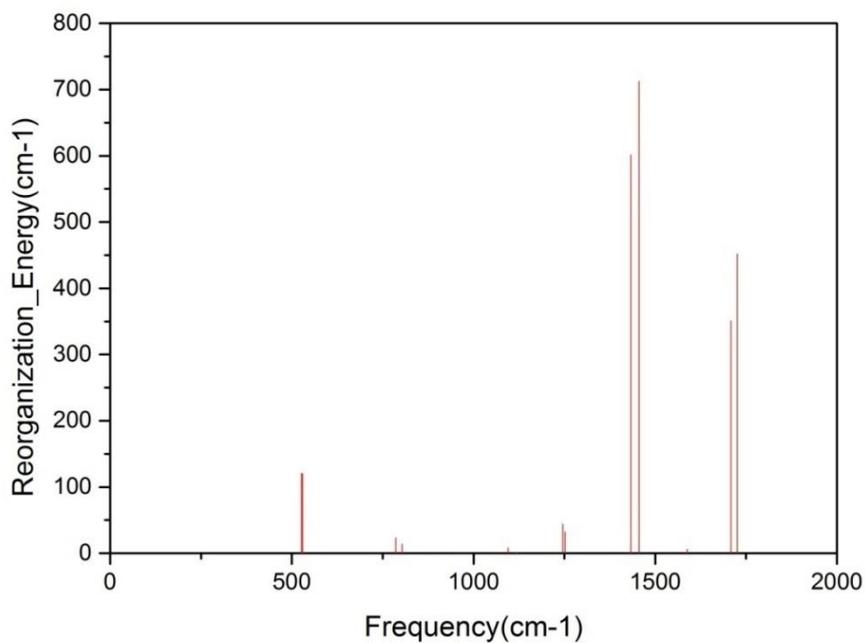
在目录 evc/目录下文件 lamda.dat 存有电子和空穴重整能。其中 lam1 是指电中性的分子处在平衡结构上和带点结构上的能量之差。lam2 是指带电的离子处在平衡结构和在电中性的分子上的能量之差。lamda.dat 结果如下图所示:

```
elec:
lam lam1 lam2 [meV]
311.6532354532544 156.7942629541842 154.8589724990702
hole:
lam lam1 lam2 [meV]
319.7010769038100 169.6905835399280 150.0104933638820
```

目录 evc/elec/下的 NM.dat 文件包含不同振动频率下的重整能和黄昆因子:

26	Frequency (cm-1)	Reorganization_Energy (cm-1)	Huang-Rhys_factor
	1455.07	712.38	0.48958
	529.91	119.81	0.22609
	1708.37	351.39	0.20569
	1245.32	43.96	0.03530
	803.53	13.97	0.01738
	1095.26	8.32	0.00760
	3452.17	8.64	0.00250
	3473.95	5.06	0.00146
	530.83	0.67	0.00126
	1580.73	0.18	0.00012
	1581.12	0.16	0.00010
	1053.33	0.07	0.00007
	931.01	0.01	0.00001
	811.38	0.01	0.00001
	1432.80	601.52	0.41982
	1725.56	451.73	0.26179
	526.67	120.81	0.22939
	785.99	23.66	0.03011
	1252.14	32.22	0.02573
	1588.40	6.34	0.00399
	3437.76	6.72	0.00196
	3413.10	4.51	0.00132
	1116.88	1.30	0.00116
	529.01	0.13	0.00025
	978.31	0.03	0.00003
	792.27	0.02	0.00003

用第一列和第二列可以画出振动频率和重整能的关系:



## 5.2.5 随机行走模拟

这一步使用了蒙特卡罗的方法模拟了电子运动的轨迹，并由此计算迁移率，在文件 momap.inp 中设置此步骤的开关:

```
do_Run_Monte_Carlo_simulation = 1 #Monte_Carlo 模拟
do_Calculate_Random_Walk_mobilities = 1 #计算迁移率
```

输入命令执行计算：

```
momap -input momap.inp -nodefile nodefile
```

计算后得到不同近邻间 HOMO、LUMO 能级迁移速率，分别在文件 WH01.dat, WH02.dat, WL01.dat, WL02.dat 中。如下所示是第一个分子的近邻 HOMO 能级的数据，WH01.dat:

```
5.7420 meV 0.2703605559E+012 1/s 0.3698764402E-002 ns
-5.7350 meV 0.2697017714E+012 1/s 0.3707799154E-002 ns
-5.7450 meV 0.2706431381E+012 1/s 0.3694902472E-002 ns
-5.7340 meV 0.2696077249E+012 1/s 0.3709092535E-002 ns
```

模拟电子运动轨迹在目录 MC-quantu (或者 MC-marcus) /elec/track/目录下:

```
track0001.dat track1501.dat track3001.dat track4501.dat
track0002.dat track1502.dat track3002.dat track4502.dat
track0003.dat track1503.dat track3003.dat track4503.dat
track0004.dat track1504.dat track3004.dat track4504.dat
track0005.dat track1505.dat track3005.dat track4505.dat
track0006.dat track1506.dat track3006.dat track4506.dat
track0007.dat track1507.dat track3007.dat track4507.dat
track0008.dat track1508.dat track3008.dat track4508.dat
track0009.dat track1509.dat track3009.dat track4509.dat
track0010.dat track1510.dat track3010.dat track4510.dat
```

载流子在三个晶轴方向上的迁移率以及整体的平均迁移率在 MC-quantu (或者 MC-marcus) /目录下的 mob-e.dat 和 mob-h.dat 文件中。如下所示是 mob-e.dat 文件中输出的迁移率和误差值大小:

```
mobility(-a)
average error cm^2/Vs
0.0000654434 0.0000024930

mobility(-b)
average error cm^2/Vs
0.0008300211 0.0000345188

mobility(-c)
average error cm^2/Vs
0.0037653293 0.0001480396

mobility(-averaged)
average error cm^2/Vs
0.1877638201E-02 0.6175574208E-04
```

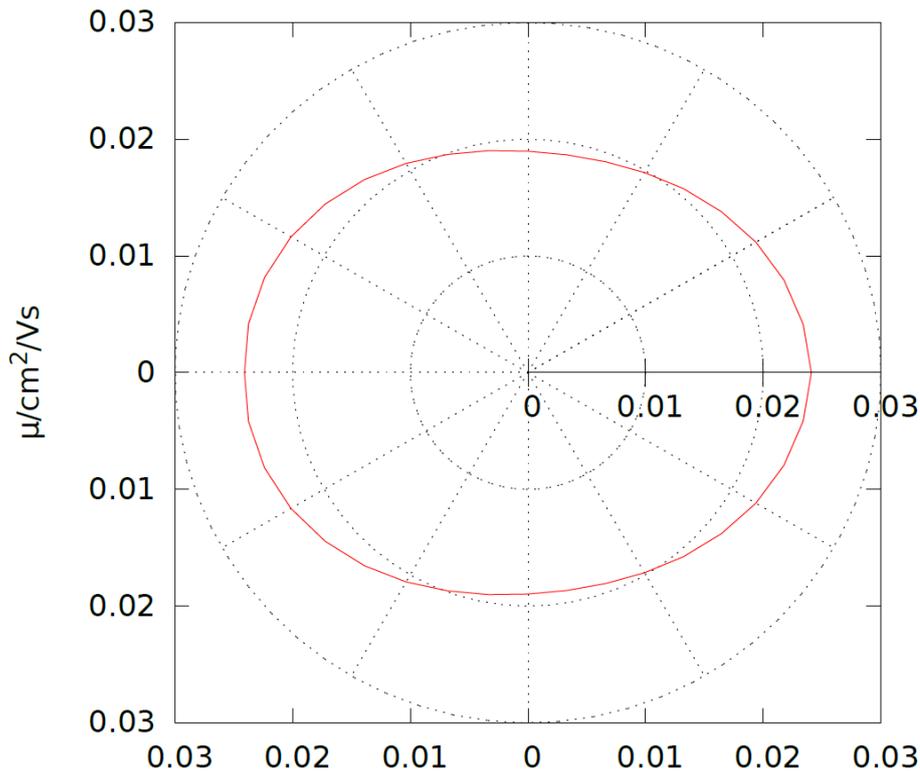
其中 mob-e-all.dat 和 mob-h-all.dat 分别是电子和空穴在各个方向上的迁移率。下图是空穴在各个方向上的迁移率的部分内容:

```

ai thet xx yy zz mob error[cm2/Vs]:
0 0 0.0000000000E+00 0.0000000000E+00 0.1000000000E+01 0.3765329294E-02 0.1375546842E-03
10 0 0.1736481824E+00 0.0000000000E+00 0.9848077522E+00 0.4359098857E-02 0.1788445756E-03
10 10 0.1710100762E+00 0.3015369127E-01 0.9848077522E+00 0.4348897908E-02 0.1658411554E-03
10 20 0.1631759151E+00 0.5939117783E-01 0.9848077522E+00 0.4318103997E-02 0.1730935462E-03
10 30 0.1503837361E+00 0.8682409342E-01 0.9848077522E+00 0.4267700098E-02 0.1480640095E-03
10 40 0.1330222231E+00 0.1116189027E+00 0.9848077522E+00 0.4199291553E-02 0.1416095203E-03
10 50 0.1116188969E+00 0.1330222279E+00 0.9848077522E+00 0.4115048389E-02 0.1475943377E-03
10 60 0.8682408684E-01 0.1503837399E+00 0.9848077522E+00 0.4017628346E-02 0.1740024846E-03
10 70 0.5939117070E-01 0.1631759177E+00 0.9848077522E+00 0.3910084301E-02 0.1654450410E-03
10 80 0.3015368379E-01 0.1710100775E+00 0.9848077522E+00 0.3795760309E-02 0.1674097860E-03
10 90 -0.7590403426E-08 0.1736481824E+00 0.9848077522E+00 0.3678180786E-02 0.1429033225E-03
10 100 -0.3015369874E-01 0.1710100749E+00 0.9848077522E+00 0.3560937299E-02 0.1398512286E-03

```

选取所需数据，可以画出 xy 平面上的空穴各向异性的迁移率：



## 5.2.6 不同温度下随机行走模拟

这一步使用了蒙特卡罗的方法模拟了不同温度情况下的电子运动的轨迹，并由此计算迁移率，在 momap.inp 中设置此步骤的开关：

```

do_Run_MC_simulation_Temperature_Dependence=1 # 不同温度下的
Monte_Carlo 模拟
do_Calculate_RW_mobilities_TD =1 #计算不同温度下的迁移率

```

输入命令执行计算：

```

momap -input momap.inp -nodefile nodefile

```

计算得到的电子和空穴迁移率分别在目录 MC-quantu-temp (或者

MC-marcus-temp) /下的 mob-e.dat 和 mob-h.dat 文件中。如下所示是电子在不同温度下的迁移率及其误差值 mob-e.dat:

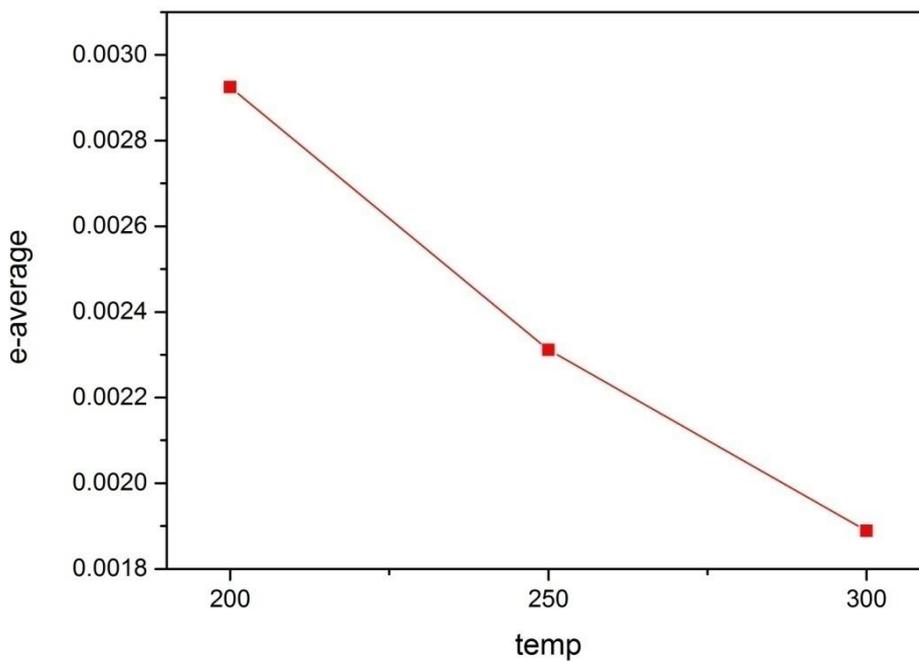
```
mobility(-a)
temp average error cm^2/Vs
200 0.0001016998 0.0000037220
250 0.0000808464 0.0000031456
300 0.0000658721 0.0000027119

mobility(-b)
temp average error cm^2/Vs
200 0.0013105610 0.0000440739
250 0.0009997047 0.0000410280
300 0.0008318229 0.0000350984

mobility(-c)
temp average error cm^2/Vs
200 0.0058513698 0.0002251439
250 0.0046515535 0.0001885602
300 0.0037899972 0.0001516039

mobility(-averaged)
temp average error cm^2/Vs
200 0.2924772979E-02 0.1082948151E-03
250 0.2311009353E-02 0.8257989610E-04
300 0.1888727234E-02 0.7163207331E-04
```

使用上面的数据,可以画出电子、空穴的迁移率和温度的关系。下图所示为电子迁移率与温度的关系:



## 第六章常见问题

### 6.1 设置环境变量

安装后设置 MOMAP 运行的环境变量，确保该用户使用命令 `which momap` 能够查找到 `momap` 的位置。如果查找不到，则：

(1) 使用普通用户安装 MOMAP，安装后需在当前用户的 `~/.bashrc` 文件中添加 MOMAP 的环境变量并保存：

```
##### momap-1.0.0-mpich2 #####  
export MOMAP_ROOT=/home/lhyan/software/momap-1.0.1.dev-mpich2  
export PATH=$MOMAP_ROOT/bin:$PATH  
source $MOMAP_ROOT/bin/.environment
```

然后使用命令 `source ~/.bashrc` 使环境变量生效，再使用命令 `which momap` 便能够查找到 `momap` 的位置。即可正常使用。

(2) 使用 `root` 权限安装的 MOMAP，安装后需要在使用 MOMAP 软件的用户用户的 `~/.bashrc` 文件中添加上述 MOMAP 的环境变量并保存，然后使用命令 `source ~/.bashrc` 使环境变量生效，再使用命令 `which momap` 便能够查找到 `momap` 的位置。即可正常使用。

### 6.2 提交作业脚本

算例中附带提交 MOMAP 计算任务的脚本 `momap.pbs`，仅供参考。更详细的 PBS 脚本含义请自行网上查找。使用前需要加以适当的修改，例如设置任务名称、提交队列名称、节点和核数等：

```
#PBS -N DSB-spec #任务名称  
#PBS -o momap.out #输出文件  
#PBS -e momap.err #输出错误信息文件  
#PBS -q blade #任务队列名称  
#PBS -l nodes=1:ppn=8 #节点数目；核数  
MOMAP_ROOT= opt/momap #MOMAP 的安装位置
```

## 6.3 常见报错原因

(1) 用 PBS 脚本提交任务，未能成功计算：

- 检查 MOMA 可以正常使用；
- 检查所需输入文件是否齐全；
- 检查 PBS 脚本里 MOMAP 的安装路径、量化计算软件的路径、提交队列名称、临时文件夹、使用节点和核数等是否正确；

(2) 关联函数不收敛：

- moma.inp 文件中尝试加入展宽，根据需求加入时域或频域展宽：

```
isgauss      = .t.           #开启展宽计算
BroadenType  = "lorentzian" #展宽类型：lorentzian 或者 gauss
Broadenfunc  = "time"      #展宽物理量：frequency 或者 time
FWHM        = 0.5 ps      #展宽大小：单位 cm-1 或 ps
GFile        = "spec.tvcf.gauss.dat" #展宽输出文件
```

(3) 光谱计算报错：

- 检查量化计算结果有无虚频；
- 检查两个态的构型差是否太大，evc.cart.dat 文件中重整能是否过大(超过 5000)
- 检查输入文件是否正确；

(4) license 无效

- license 是否到期；
- license 文件路径是否在 MOMAP 软件的安装目录下；
- 主节点和计算节点时间是否一致，可登录节点使用 date 命令查询；

## 联系方式

网址：

鸿之微官网：[www.hzwtech.com](http://www.hzwtech.com)

MOMAP 官网：[www.momap.wiki](http://www.momap.wiki)

帅志刚课题组：<http://shuai.chem.tsinghua.edu.cn>

邮箱：

销售：[sales@hzwtech.com](mailto:sales@hzwtech.com)

咨询：[MOMAP@hzwtech.com](mailto:MOMAP@hzwtech.com)

支持：[support@hzwtech.com](mailto:support@hzwtech.com)

MOMAP 软件交流 QQ 群：397194316

鸿之微科技（上海）股份有限公司

电话：021-50550302

地址：上海市浦东新区金海路 1000 号金领之都 12 号楼 5 层

鸿之微科技北京办事处

电话：010-57121570

地址：北京市海淀区中关村大街 1 号海龙大厦 H 座 15 层



清华大学  
Tsinghua University



中国科学院化学研究所  
INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



沪之微科技（上海）股份有限公司  
HONGZHOOTECHNOLOGY SHANGHAI CO., LTD.

电话：021-50550302

销售：sales@hzwtech.com

网址：<http://www.momap.wiki/>

地址：上海市浦东新区新金桥路1888号金领之都12号楼5层

敬请关注：



MOMAP交流群: 397194316



扫一扫，了解沪之微更多详情