Logiciels de chimie quantique toulousains

Depuis longtemps impliqué dans le développement de méthodes et de codes ab initio, le laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de Toulouse a acquis un certain savoir-faire dans plusieurs domaines tels que les interactions de configurations, les méthodes perturbatives, de Monte Carlo Quantiques, etc… Depuis quelques années, les méthodes et codes développés permettent l'utilisation d'orbitales localisées afin de profiter des avantages d'une description localisée, aussi bien à la compréhension de la physique qu'à la réduction très importante des coûts calculatoires.
Un grand nombre de codes a donc été développé. Certains sont brièvement présentés ci-dessous. L'ensemble de ces programmes est rattaché au Q5COST.

I. Présentation générale

Le répertoire `cost` contient :

- le fichier *install* avec les instructions nécessaires pour une installation de l'ensemble des logiciels liés aux interactions de configurations.
- les sous-répertoires : manual contient le mode d'emploi des différents codes
  bin contient tous les exécutables
  source, lib, etc…

II. SCF, CASSCF, interactions de configurations et méthodes perturbatives

- *DOLO* (DO Local Orbitals) : permet de créer des *orbitales locales*
  - de liaison,
  - atomiques,
  - correspondant à des doublets,
  - ou encore des orbitales diffuses.

  Un lancement en interactif (idolo ou dolo3d.py) offre la possibilité d'une interface graphique (dolo3d.py) qui permet de visualiser les orbitales au cours de leur définition. Bien que de plus en plus simple, les données sont encore un peu difficiles à générer. L'utilisation du manuel (dolo_emploi) reste indispensable pendant un certain temps.

- **LOC-CASSCF**: développé dans le cadre du projet PICS (Développement et applications de méthodes ab initio de Chimie Quantique) en collaboration avec l'équipe de Ferrare (Italie), ce code permet d'optimiser le jeu d'orbitales localisées (ou délocalisées) pour arriver à la solution SCF ou CASSCF.

- **NOSCF (Natural Orbital SCF)** permet d'optimiser le jeu d'orbitales localisées (ou délocalisées) pour arriver à la solution SCF ou quasi-CASSCF. Moins rapide que le précédent puisqu'il utilise la transformation des intégrales atomiques en moléculaires de motra de la chaîne molcas, il est couramment employé depuis longtemps.

- *CASDI* : Programme d'interactions de configurations multiréférentielles (MR ou CAS) des simples et doubles dont l'originalité est de pouvoir utiliser les méthodes DDCI (Difference Dedicated CI) et DDCI2 particulièrement adaptées à l'étude de systèmes magnétiques mais également de proposer les corrections de l'erreur de size-consistence $(SC)^2$, MR-ACPF et MR-AQCC. Ce programme permet la diagonalisation d'une centaine de millions de déterminants.

- *EXSCI (Excitation Selection CI, souvent appelé CASDILOC)*: Programme d'interactions de configurations multiréférentielles (MR ou CAS) des simples et doubles. Tout comme *CASDI* ce programme propose les méthodes DDCI et une correction de l'erreur de size-consistence CD-MRCI (Class-Dressed). Cependant, sa grande originalité est de tirer avantage de la localité de la corrélation électronique afin de réduire la taille de l'espace de déterminants à diagonaliser sans pour autant perdre au niveau de la physique. Ce type de méthode est avant tout destiné à l'étude de systèmes de grande taille qui ne pourrait être menée par un MRCI classique. Réduire la dimension de l'espace d'IC se fait -généralement mais pas uniquement- à l'aide d'un seuil sur la valeur de l'intégrale d'échange.

III. Utilitaires

Il existe également un certain nombre d'utilitaires, dont la description complète se trouve dans le répertoire « manuel »:

- *OLDORB* ou *NEWORB*, sans données, ces 2 codes permettent de transformer les orbitales du nouveau format *MOLCAS* à l'ancien et vice-versa. Ces deux codes sont maintenant intégrés dans les autres. Ils ne devraient plus être utilisés directement.

- *FAIANO* : permet de développer n'importe quelle base pour lui donner une forme d'ANO.

- *LOCNATS* : diagonalisation par bloc de la matrice densité permettant de moyenner des orbitales (par exemple de différente symétrie d'espace et/ou de spin) ou d'autres types d'opérations à définir. C'est ce programme qui est appelé dans les codes *LOC-CASSCF* et *NOSCF* définis précédemment.

- *Q52MOLDEN* : permet de créer un fichier d'orbitales pour molden. Nécessite l'utilisation d'un fichier Q5FILE.

IV. Exemples de performances

CASDI : Calcul DDCI en symétrie C_{2v} de 388 millions de déterminants en 35000 secondes par itération sur une machine 64G mémoire. A titre indicatif, le calcul converge en 11 itérations. Ce calcul est le plus « gros » par le nombre de déterminants de l'espace de diagonalisation réalisé à ce jour avec ce code.

EXSCI : Ce programme permet l'étude de systèmes dont les dimensions excèdent les capacités d'un code d'interaction de configurations plus classique tel que CASDI ou les MRCI de MOLPRO et MOLCAS. Un calcul CAS-ICSD sur un système métallique avec 132 électrons, 327 fonctions de base et un CAS de 5 électrons dans 5 orbitales génère *68 milliards* de déterminants, impossible à traiter par ces différents codes. L'application des seuils sl=sli=sl2=0.003 ua. sur les intégrales d'échange réduit ce nombre à 272 millions, et le calcul converge en 6 itérations, avec 10300 secondes par itération.

V. Exemples de script

Le système étudié est le tridequenal, voir dans la partie applications.

```
#PBS -S /bin/bash
#PBS -j oe
#PBS -l ncpus=1
#PBS -l mem=500mb
#PBS -l cput=1:30:00
#PBS -q molcas

. $HOME/.bashrc

export MOLCAS=/usr/local/molcas67
export WorkDir=/tmp/nadia/Tridequenal
export CurrDir=$PWD             # Interactif
export CurrDir=$PBS_O_WORKDIR   # En queue
mkdir /tmp/nadia
mkdir $WorkDir
cd $WorkDir

PGM=/home/daniel/cost2/bin
export PATH=$PATH:.:$PGM

export Project=tridequenal
export MOLCASMEM=1600
export MOLCASDISK=0              # limite de 200 Gb avec =0
alias molcas=$MOLCAS/shell/molcas.sh

touch core
chmod -w core
```

MOLCAS = seward (intégrales atomiques)
scf

```
echo "Workdir="$WorkDir
echo "CurrDir="$CurrDir

molcas seward $CurrDir/input.molcas > $CurrDir/out.molcas
cp $CurrDir/Orb-deloc-SCF INPORB
molcas scf $CurrDir/input.molcas >> $CurrDir/out.molcas
cp $Project.ScfOrb $Project.ScfOrbv
```

MOLCAS2Q5 ET Q52CASDI

```
cp $Project.ScfOrbv INPORB
cp $Project.ScfOrbv $Project.ScfOrb
molcas $CurrDir/input.q5  > $CurrDir/out.q5
mv Q5FILE $Project.q5
q52casdi < $CurrDir/input.q5  >> $CurrDir/out.q5
```

crée les fichiers tridequenal.Info et tridequenal.Mono

LOCALISATION

1) construire les orbitales locales
Fichiers en entrée = DOLOIN, INPORB, tridequenal.Info et tridequenal.Mono
En interactif = idolo ou dolo3d.py (graphique) : exporter Project, CurrDir, WorkDir et PATH=$PATH:/chemin des programmes/bin

```
cp $CurrDir/DOLOIN .
cp $CurrDir/OLD_DATA .
dolo  > $CurrDir/out.loc.om.scf
cp $Project.ScfOrbv $Project.ScfOrb
```

Fichiers de sortie = OAO, NONORLOC
Cree les fichiers de données DOLO_MOLCOSTIN DOLO_MOTRAIN

2) Projeter les orbitales locales sur les OM SCF
Fichier en entree = OAO, NONORLOC, $Project.ScfOrb (ou $Project.RasOrb)

```
proj_scf < $CurrDir/input.loc.om.scf >> $CurrDir/out.loc.om.scf
cp NONORLOC_scf NONORLOC
```

Fichier de sortie = NONORLOC_scf

3) Orthogonaliser le jeu d'OM locales
Fichier en entree = OAO, NONORLOC

```
schmudort < $CurrDir/input.loc.om.scf >> $CurrDir/out.loc.om.scf
cp LOCORB $CurrDir/LOCORB-OM-scf
```

Fichier de sortie = LOCORB

4) visualiser le jeu d'OM locales

```
ORB2q5 < $CurrDir/in.dolo.orb2q5 > $CurrDir/out.dolo.orb2q5
q52molden < $CurrDir/in > $CurrDir/orb.dolo.molden

cp $CurrDir/LOCORB-OM-scf INPORB
```

Optimisation des orbitales : ICS -> matrice densité -> nouvelles OM

Itérer les OM

Les OM obtenues sont locales et de qualité CASSCF

```
noscf $CurrDir/input.noscf-fond > $CurrDir/out.noscf.fond
cp LOCORB2 $CurrDir/LOCORB2-noscf-fond
```

Fichier de sortie = LOCORB2

Transformation des integrales atomiques -> moleculaires

```
cp $CurrDir/LOCORB2-noscf-fond INPORB
neworb
cp OUTORB INPORB
```

Fichier de sortie = OUTORB

```
molcas DOLO_MOTRAIN > $CurrDir/out.ic_loc
```

Motra

```
cp $CurrDir/LOCORB2-noscf-fond INPORB
molcost < $CurrDir/input.casdiloc >> $CurrDir/out.ic_loc
ijkloc < $CurrDir/input.casdiloc  >> $CurrDir/out.ic_loc
```

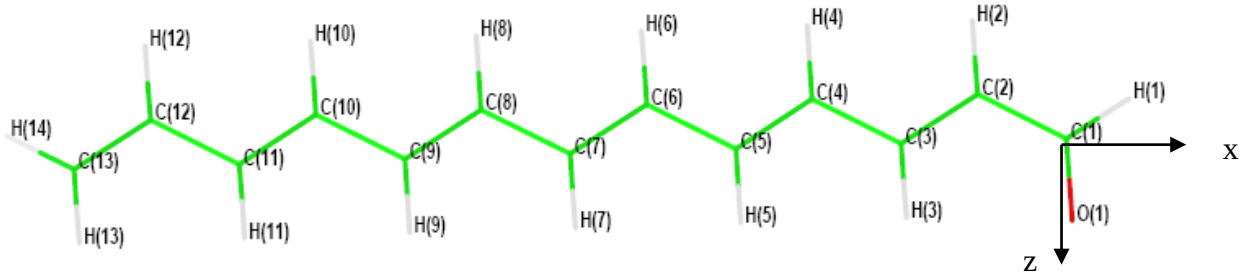
Voir manuels

IC localisee

```
casdiloc < $CurrDir/input.casdiloc > $CurrDir/out.ic_loc-sl=0.003
```

VI. Applications

A. Etude du tridequenal : Transition n → π*



doublet n de l'oxygène = l'orbitale p_x
système π selon l'axe y.

1. Molcas

```
&SEWARD  &END
Title
 tridequenal
symmetry
 Y
Basis set
C.ANO-L...3s2p.
 C1     0.00000000     0.00000000     0.00000000 Angstrom
 C2    -1.25573684     0.00000000    -0.72500000 Angstrom
 C3    -2.42487113     0.00000000    -0.05000000 Angstrom
 C4    -3.68060797     0.00000000    -0.77500000 Angstrom
 C5    -4.84974226     0.00000000    -0.10000000 Angstrom
 C6    -6.10547910     0.00000000    -0.82500000 Angstrom
 C7    -7.27461339     0.00000000    -0.15000000 Angstrom
 C8    -8.53035023     0.00000000    -0.87500000 Angstrom
 C9    -9.69948452     0.00000000    -0.20000000 Angstrom
 C10 -10.95522136     0.00000000    -0.92500000 Angstrom
 C11 -12.12435565     0.00000000    -0.25000000 Angstrom
 C12 -13.38009249     0.00000000    -0.97500000 Angstrom
 C13 -14.54922678     0.00000000    -0.30000000 Angstrom
End of basis
Basis set
O.ANO-L...3s2p.
 O1      0.0000000     0.00000000     1.220000  Angstrom
End of basis
Basis set
H.ANO-L...2s.
 H1      0.95262794    0.00000000    -0.55000000 Angstrom
 H2     -1.25573684    0.00000000    -1.82500000 Angstrom
 H3     -2.42487113    0.00000000     1.05000000 Angstrom
 H4     -3.68060797    0.00000000    -1.87500000 Angstrom
 H5     -4.84974226    0.00000000     1.00000000 Angstrom
 H6     -6.10547910    0.00000000    -1.92500000 Angstrom
 H7     -7.27461339    0.00000000     0.95000000 Angstrom
 H8     -8.53035023    0.00000000    -1.97500000 Angstrom
 H9     -9.69948452    0.00000000     0.90000000 Angstrom
 H10   -10.95522136    0.00000000    -2.02500000 Angstrom
 H11   -12.12435565    0.00000000     0.85000000 Angstrom
 H12   -13.38009249    0.00000000    -2.07500000 Angstrom
 H13   -14.54922678    0.00000000     0.80000000 Angstrom
 H14   -15.50185473    0.00000000    -0.85000000 Angstrom
End of basis
End of input
```

```
 &SCF &END
Title
 tridequenal
occupied
 43 7
end of input
```

2. Localisation

a. Dolo

Dolo a besoin du fichier DOLOIN et lit OLD_DATA si il existe. OLD_DATA peut être créé de façon interactive.

```
DOLOIN
&smufil prefix='tridequenal.'  /
 &smu nprint=0,
 orb='tridequenal.ScfOrb'
 /
 &oao  /
o1 1s(1) pr=1
o1 1s(2) pr=2
o1 2p(1) pr=2
c* 1s(1) pr=1
c* 1s(2) pr=2
c* 2p(1) pr=2
h* 1s(1) pr=2
fin

&orb symm='Y' /
```

```
4 namelists :

&smufil (préfixe)

&smu orbitales utilisées

&oao orbitales atomiques de cœur et de
valence (les virtuelles ne doivent
être données que si l'on veut s'en
servir).
Pr= définit des priorités, pr=1 pour
les OA les plus profondes puis on
augmente. Ici pr=2 pour la valence.

&orb donne la symétrie TELLE qu'elle
est notée dans seward
```

```
OLD_DATA

core_ c* 1s(1)                                  ORBITALES DE CŒUR
core_ o1 1s(1)

sigma_ c* 1s(2) 2p(1) : h* 1s(1) dmax=1.2       LIAISONS C-H
ANGSTROM

BOND_ CHAIN='O1(LP2)=C1-C2=C3-C4=C5-C6=C7-      CHAINE DE LIAISONS SIMPLES (-
C8=C9-C10=C11-C12=C13',BAS=14*'1S(2) 2P(1)'     ) ET DOUBLES (=) AINSI QUE
                                                LES DOUBLETS DE L'OXYGENE
                                                (lp2)

                                                ON DEFINIT LES ACTIVES A LA
> O1 Z Z Z A Z Z A                              MAIN (EN ARRIVANT D'UN SCF) =
                                                grep O1 : les OM contenant O1
                                                sont      Activees(A)      ou
                                                inchangees (Z)
```

Dans l'output, quelques contrôles (géométrie, nombre d'électrons…) sont faits : le programme s'arrête s'il y a un problème.

Ensuite, les orbitales locales définies sont listées :

Exemple : les liaisons définies par
sigma_ c* 1s(2) 2p(1) : h* 1s(1) dmax=1.2 ANGSTROM

Liaisons σ_{CH} et σ^*_{CH}

```
Generated Basic Data
O_C1H1.SG C1 1S(2) 2P(1) : H1 1S(1) (1,1)          d=  1.100000
O_C2H2.SG C2 1S(2) 2P(1) : H2 1S(1) (1,1)          d=  1.100000
O_C3H3.SG C3 1S(2) 2P(1) : H3 1S(1) (1,1)          d=  1.100000
Etc…
```

BOND_ CHAIN='O1(LP2)=C1-C2=C3-C4=C5-C6=C7-C8=C9-C10=C11-C12=C13',BAS=14*'1S(2) 2P(1)'

```
bond_generated data:
O_C1O1.SP C1 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : O1 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (4 2)
O_C1C2.SP C1 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C2 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (1 1)
O_C2C3.SP C2 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C3 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 2)
O_C3C4.SP C3 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C4 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (1 1)
O_C4C5.SP C4 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C5 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 2)
O_C5C6.SP C5 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C6 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (1 1)
O_C6C7.SP C6 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C7 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 2)
O_C7C8.SP C7 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C8 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (1 1)
O_C8C9.SP C8 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C9 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 2)
O_C10C9.SP C10 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C9 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (1 1)
O_C10C11.SP C10 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C11 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 2)
O_C11C12.SP C11 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C12 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1)(1 1)
O_C12C13.SP C12 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) : C13 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 2)
O_O1.S.LP O1 1S(2) 2PX(1) 2PY(1) 2PZ(1) (2 0)
```

Le doublet n et l'orbitale π sont déclarées actives (a posteriori car les orbitales lues sont des orbitales SCF). Ce deux orbitales font intervenir l'atome O1. La commande « > O1 » fait un grep sur les orbitales locales et sept d'entre elles contiennent cet atome :

```
> O1 Z Z Z A Z Z A      (z = pas de changement, a = active)
           7  orbitals changed
  ---------------------------------------------
  C_COR.O1.2  O_C1O1.SG  O_C1O1.PI  O_C1O1.PI  O_C1O1.SG  O_O1.S.LP01  O_O1.S.LP02
  Z Z Z A Z Z A
 LO  45 O_C1O1.PI was    ACTIVATED
 LO  84 O_O1.S.LP02 was    ACTIVATED
```

Les données sont controlées à la fin dans un tableau. Il faut avoir le même nombre d'occupées locales que SCF :

```
SYM                       1    2
-----------------------------------
|           |   Occ  |   43    7
|   SCF     |   Act  |    0   0   Rappel les orbitales SCF délocalisées
|           |  Virt  |   83   21
|-----------|--------|-----------
|           |   Occ  |   42    7
|   LO's    |   Act  |    1    1  Ce qu'on a définit comme orbitales locales
|           |  Virt  |   27    6
|-----------|--------|-----------
|           |   Occ  |    1    0
|   Diff    |   Act  |   -1   -1
Différence entre orbitales SCF et locales
|           |  Virt  |   56   15
| Warning: there are non-zero values in occ and/or
==================================
|  AO's     |            70   14   Egalité entre AO's et LO's : les
|  LO's     |            70   14   orbitales locales sont générées
|(numbers of LO's and AO's must    (output et fichier NONORLOC)
| be equal for each symmetry)
==================================
```

Le programme termine en donnant les données de motra et de molcost dans l'output et crée également 2 fichiers contenant ces infos: DOLO_MOTRAIN et DOLO_MOLCOSTIN.

Ces orbitales sont locales mais ne sont pas orthogonales. Elles sont écrites en clair dans le fichier NONORLOC.
On commence par les projeter sur les orbitales SCF (proj_scf), puis par les orthogonaliser (schmudorb)

b. Proj_scf

Peu de données :

```
 &pscf prefix='tridequenal.'  /
```

L'output signale s'il y a des recouvrements inférieur à 0.8 et écrit les actives. Les orbitales projetées sont dans le fichier NONORLOC_SCF.

c. schmudort

Très peu de données

```
 &ort /
```

Lit le fichier NONORLOC (donc copier le fichier NONORLOC_SCF dans NONORLOC) et écrit les orbitales dans l'output et dans le fichier LOCORB.
Ces orbitales sont locales et orthogonales.

3. Optimisation des orbitales locales

Les orbitales obtenues sont de qualité SCF. On peut les optimiser pour décrire le ou les états qui nous intéressent. Ceci se fait par une interaction de configurations limité aux monoexcités (ICS) puis en diagonalisant la matrice densité (de l'état ou la moyenne des matrices densités des différents états) un nouveau jeu d'OM est obtenu. A partir de ce nouveau jeu d'OM, on recommence l'IC des monos etc… jusqu'à convergence.
Cette optimisation est faite par le programme noscf, qui gère l'appel à la transformation des intégrales atomiques en moléculaires(motra / molcost), l'IC (casdi) et la diagonalisation de la matrice densité (locnats)

```
 &nofil prefix='tridequenal.'  /
 &no data='AUTO',r=' > ',
 nmat=1,netat=1,metat=1,coef=1*1.d0  /   (on n'a qu'un seul état)
 &casdi syspin='+',gener='CAS+S'
 nelac=2,iprec=7,
```

Les orbitales obtenues sont écrites dans l'output et dans le fichier LOCORB2. LOCORB2 est également copié dans le CurrDir.

4. Transformation des intégrales atomiques en intégrales moléculaires

Il faut encore executer motra de molcas puis transformer ces intégrales moléculaires dans le format du code d'IC puis –si on fait une IC localisée (casdiloc) executer ijkloc.

Les données de motra et molcost ont été écrites par dolo :
DOLO_MOTRAIN :

```
 &MOTRA &END
```

```
 Frozen
 0 0
 Delete
 0 0
END of Input

DOLO_MOLCOSTIN
 &COST
 Prefix='tridequenal.'
 Frozen=0,0
 FERMI=43, 7
 /

Données de ijkloc
&ijkloc
prefix='tridequenal.',symm='Y'   /
```

Attention à préciser la symétrie telle que donnée dans le fichier de données de seward.

Vérifier dans l'output l' orthogonalite des orbitales :

« defaut d'orthogonalite max 7.961681529035586E-015
defaut de normalisation max 2.930988785010413E-014
dsymmétrisation s'est bien passée »

5. <u>Interaction de configurations localisée (casdiloc ou exsci)</u>

Données

```
 &locci prefix='tridequenal.',
  NHAB=1,mhab=3,iterh=10,yhmono=t
  gener='CAS+DDCI',liens='KIJ',syspin='+',
 mprint(4)=0,nessai=3,mprint(5)=0,
  sl=0.003,ms2=0,prec=1.d-6,nvec=2  /
```

données relatives à la correction de l'erreur de size-consistence des IC

type d'IC, type de sélection (KIJ= intégrales d'échange)

seuil sur les intégrales d'échange

Manuels d'utilisation

Les modes d'emplois présentés ici ne couvrent pas l'ensemble des manuels mis à la disposition dans le répertoire d'installation du code.

I. Molcost

Interface between molcas and the toulouse programs

A. What does the program?

1. After seward MAINTENANT, ON PEUT UTILISER MOLCAS2Q5 et Q52CASDI
   - generates an formatted Info file containing various information about the system studied

   - generates an unformatted Mono file containing one-electron operators

2. After motra
   generates the same files, with Molecular Orbital information if files TraOne and TraInt exist.

B. Data

a namelist

```
 &cost
 prefix='Project.'        (required data)
 molcas=  version of molcas: 4 or 5 or 54 (default 0: in that case, molcost
          analizes the OneInt file to get the molcas value)
 ycl=     T: generates a formatted file of MO integrals (default F)
 yao=     T: reads and interfaces the AO integrals (default T)
 ymo=     T: reads and interfaces the OM integrals (default T)
 ybas=    T: reads and interfaces the COM file     (default F)
 ysym=    T: the one-electron operators in the Mono file are
             square matrices
          F: the one-electron operators in the Mono file are
             trianguler matrices                  (default F)
             (see in paragraph IV the form of file Mono)
 fermi=   0: fermi level (number of occupied orbitals in each symmetry)
             (required if molcost runs after motra)
```

C. Aspect of the Info file (example of ethylene molecule) ("prefix"Info)

```
============================================
File: C2H4.Info
created by molcost
date:
============================================
 &cost_AO
 nsym=8
```

```
 isym=   6,   6,   3,   3,   1,   1,   0,   0,
 norb=   20
 its=
      1,2,3,4,5,6,7,8,
      2,1,4,3,6,5,8,7,
      3,4,1,2,7,8,5,6,
      4,3,2,1,8,7,6,5,
      5,6,7,8,1,2,3,4,
      6,5,8,7,2,1,4,3,
      7,8,5,6,3,4,1,2,
      8,7,6,5,4,3,2,1,
 enuc=     33.382397244601
 natom=   2
 coor=
        1.2651715494,        0.0000000000,        0.0000000000,
        2.2159663935,        1.8187044168,        0.0000000000,
 atom=
 'C   ','H   ',
 label=
 'C   1s  ','C   1s  ','C   1s  ','C   2px ','H   1s  ',
 'H   1s  ','C   1s  ','C   1s  ','C   1s  ','C   2px ',
 'H   1s  ','H   1s  ','C   2py ','H   1s  ','H   1s  ',
 'C   2py ','H   1s  ','H   1s  ','C   2pz ','C   2pz ',
 /
```

if Info is created after motra, a second namelist appears:

```
 &cost_MO
 nsym=8,norb= 20,noc=  8
 itsym=
 1,1,1,2,2,3,4,5,1,1,1,2,2,2,2,3,3,4,4,6,
 isym=  6,  6,  3,  3,  1,  1,  0,  0,
 frozen=  0,  0,  0,  0,  0,  0,  0,  0,
 enuc=  0.333823972446E+02
 ycl=F
 &end
```

D. How to read the unformatted Mono file ("prefix"Mono)

```
 open(1,file=...)

 1. ysym=F (one-eletron operators in triangular form)

  a. seek the label:
     - One-electrons integrals: label= '==ONEINT MATRIX (TOTAL)'
     - Overlap matrix:          label= '==OVERLAP MATRIX (SYM)'

     character*80 aa
     do
        read(1) aa
        if(trim(aa).eq.label) then

  b.          read the operator
            - read the length of the operator, the number of symmetries,
              the number of orbitals by symmetry
              read(1) len,nsym,(isym(k),k=1,nsym)
            - read the operator
              read(1) hmono(1:len)
        endif
     enddo
```

other one electron operators must be added...

II. DOLO (DO Local Orbitals) : programme de localisation à priori

Three programs : a) dolo : batch version
b) idolo : interactive version
c) dolo3d.py : for interactive AND graphical version

Files to be read : - molcost files
- an orbital file (RasOrb, ScfOrb...)

output files : - NONORLOC
(Local Orbitals: they are not orthogonal, and are written in the basis of the OAO (Orthogonalized Atomic Orbitals))

A. Preliminairies

design the molecule, with atom names

B. Data

1. A DOLOIN file (see "DOLOIN" part)

example of DOLOIN file:

```
 &smufil prefix='test.'  /
 &smu nprint=0, orb='test.RasOrb' /
 &oao /
Fe 1s(1) pr=1
Fe 2p(1) pr=1
Fe 3d(1) pr=2
C* 1s(1) pr=2
N* 1s(1) pr=2
H* 1s(1) pr=2
S 1s(1) pr=2
C* 2p(1) pr=2
N* 2p(1) pr=2
H* 2p(1) pr=2
S* 2p(1) pr=2
fin
 &orb symm='XY' /
```

2. The data to generate local Orbitals (LO) can be given
- interactively
- or can be prepared in the file 'OLD_DATA'

C. How it works

---
a. Interactive run

The program uses the 2 molcost files (Info, Mono) and an orbital file
(ScfOrb, RasOrb, or other). These files are in workdir, as given in
namelist &smu

If there is no access to workdir:
(for example if workdir is on another node), a solution is to:
- give workdir= current directory
- in the script, after running molcost, add:
  cp ...Info $CurrDir
  cp ...Mono $CurrDir
  cp ...Orb $CurrDir

- enter: dolo
  The program starts, and ask for a data to generate one or several LO's
  (see below list of commands)

- In the same time, the program generates a new file OLD_DATA_1,
  or OLD_DATA_2, or OLD_DATA_n+1, if OLD_DATA_n is the last existing one
  In this file, it writes the data you just entered

  If the program crashes, or if you stop it, data already entered are
  in OLD_DATA_x. Copy OLD_DATA_x to OLD_DATA, verify if everything is OK,
  and re-enter "dolo"

---
b. background run

Once dolo runs correctly, copy the last OLD_DATA_n into OLD_DATA
The script is something like:
- molcost < INPUT
- cp $CurrDir/DOLOIN .
- cp $CurrDir/OLD_DATA .
- dolo < INPUT_DOLO (the INPUT_DOLO file is one line long (one char): X)
- (proj_scf < INPUT ; cp NONORLOC_scf NONORLOC)
- schmudort < INPUT

D. Possible Data

Many possibilities exist to enter a data line which will generate
one or several LO's.

---

a. Basic generation of one or several LO

The "basic data" correspond to those read by the program
it is easier to use "elaborated data" (see below)
The program transforms the "elaborated data" into "basic data"

example:

```
O_C2H1 C2 1S(2) 2P(1) : H1 1S(1) (1,1)
```

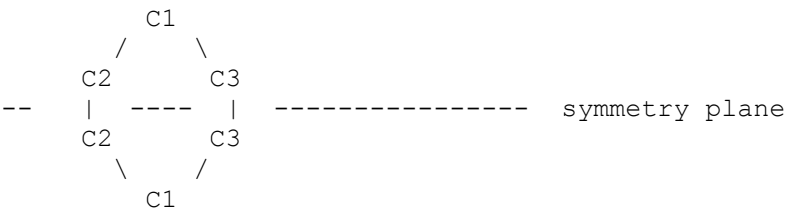
(not case sensitive)

```
explanation:

O_C2H1 is the label of the LO('s).
- The first letter (here: O), can be
A: active.  C: core.  G: frozen.  O: other
- _ character number 2: compulsory
- characters 3 to 12. Name of the LO, chosen by the user

C2 1S(2) 2P(1) ,  H1 1S(1)
atoms and AO's that describe the LO. Here, the LO is described by
atoms C2 and H1. The AO's for C2 are 1S(2) (i.e. the second S in the
ANO basis set, corresponding to the valence shell), and for H1 it is
1S(1)

the atoms are separated by ":"
There is in theory no limitation in the number of atoms/AO.

(1,1): first number: 1 bonding LO
       second number: 1 anti-bonding LO
for a double bond, we would have (2,2)
for a core orbital, there would be only one atom, and (1,0)
Warning! For a SINGLE bond, appearing TWICE for symmetry reasons
we would have (2,2)!


-----------------
Elaborated data
-----------------
The "elaborated data" are easier to use. In the code, they generate
basic data
There are two main "elaborated data". Ther names are "bond_" and
"deloc_"
Almost everything can be done with these two data

There are other kinds of data (core_, sigma_ etc...)
They may produce errors, if there is symmetry. Be careful, and verify
that you really obtained what you wanted.


----------------------------------------
b. An elaborated data: BOND_
----------------------------------------
a subset of the Lewis structure is given by:

chain='AT1-AT2-AT3...'
where:
         ATi are labels of atoms
         "-" can be -, =, ~ for single, double and triple bonds
An information may be added to ATi:
         ATi(LPn) or ATi(SYn) (lone pairs, bonds invariant under
         a symmetry transformation) (see below the examples)
```

```
    ::::::::::::::::::::::::
    Give basis set for atoms
    ::::::::::::::::::::::::

    bond_ basref='...'

    These is a preliminary data, which defines the default basis set for all
    following bond_ data. The default may be changed by another "bas" data.
    It can be ignored for a particular bond_ data, by giving "bas=" (as in
    many examples below)

    example: BOND_ BASREF='O:1S(2) 2P(1),C:1S(2) 2P(1),H:1S(1)'


    ::::::::::::::::::::::::
    example 1: (single bond)
    ::::::::::::::::::::::::

    the example of (a) can be written:
    bond_ chain='C2-H1',bas='1S(2) 2P(1)','H1 1S(1)'
    The label of the LO is chosen by the program (O_C2H1.SG)
    n=2: there are 2 atoms (default value: 2)

    ::::::::::::::::::::::::::::::::::
    example 2:  (double and triple bond)
    ::::::::::::::::::::::::::::::::::

    a) bond_ n=2,chain='C2=C1',bas=2*'1S(2) 2P(1)'
       generated labels: O_C2H1.SG O_C2H1.PI
    b) bond_ n=2,chain='C2~C1',bas=2*'1S(2) 2P(1)'
       generated labels: O_C2H1.SG O_C2H1.P1 O_C2H1.P2

    ::::::::::::::::::::::::::::::::
    example 3:  (bonds and lone pairs)
    ::::::::::::::::::::::::::::::::

       HO                                          H7
         \                                        /
       H2-C1 - C3H3 = C4H4 - C5H5 = N - C6H6 = C7
         /                                        \
       H1                                          H8
    chain C1-C3=C4-C5=N-C6=C7:
    bond_ n=7,chain='C1-C3=C4-C5-N(lp1)=C6-C7',bas=7*'1S(2) 2P(1)',
    N(lp1) : atom N has 1 Lone Pair (no limit to n in lpn)

    ::::::::::::::::::::::::
    example 4: (3 lone pairs)
    ::::::::::::::::::::::::

    bond_ chain='S1(lp3)-C13',bas=2*'1s(1) 2p(1)'

                     /
    We have:        | S1-C13
                     \
    The programm generate the following basic data::
o_s1c13 s1 1s(1) 2p(1) : c13 1s(1) 2p(1) (4 1)
o_s1lp s1 1s(1) 2p(1) (3 0)
The lone pairs were generated twice (once by each basic data).
In o_s1c13, they are "spread" over the 4 occupied
To correct that, the program generates:

subs o_s1c13 o_s1lp
```

which substracts the lone pairs from the set (LP+sig+sig*). The sigma
appears then to be pure, the LP are unchanged
these generated data appear in OLD_DATA_x

```
     ::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
     example 5: (bonds invariant by symmetry)
     ::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
```

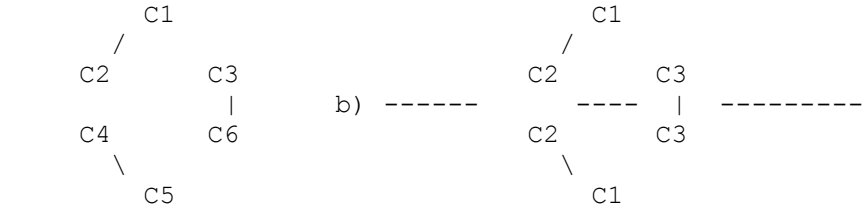



```
    bond_ n=2,chain='C1-C3(sy1)'
```

    sy1 means that There is a C3-C3 bond, invariant by symmetry. The program
    will generate the following basic data:
    o_C1C3 C1 1s(2) 2p(1) : C3 1s(2) 2p(1) (3 3) (3 occ, 3 anti bonding
                                                  corresponding to C1-C3-C3-
C1)
    O_C3 C3 1s(2) 2p(1) (1 1)   (C3-C3 bond)
    subs o_C1C3 c_C3 (substract c_C3 from o_C1C3)

After substraction, The orbitals with the label o_C1C3 are really on
the C1-C3 bond, and not on C3-C3

```
     ::::::::::::::::::::
     example 6: (pi bonds)
     ::::::::::::::::::::
```




```
 a)   bond_ n=2,chain='C1=C2',orth='c1,c2,c3'
 b)   bond_ n=1,chain='C3(sy2)',orth='c1,c3,c3' (bond invariant by symmetry)
```

    only double bonds are represented (Kékulé).
    The 3 centers c1,c2,c3 define a plane.
    The pi orbitals are orthogonal to this plane.
    (orth='c1,c2,c3' means: no component in plane c1,c2,c3)

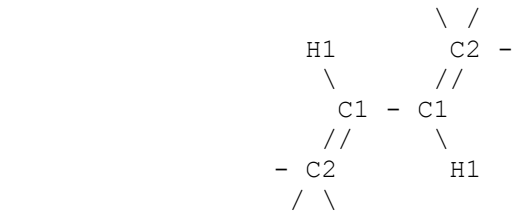
```
     ::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
     example 7: (All p, or d orbitals of an atom. Here: closed shell Fe)
     ::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
```

     3d of an iron atom:
    a) 3 filled LO's
    bond_ n=1,chain='fe(lp3)',bas='3d(1)'
    b) 2 empty LO's
    bond_ n=1,chain='fe',bas='3d(1)',vi=2

```
 ::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
 example 8 (several subgraphs in one "bond_" data)
 ::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::::
```

This possibility is sometimes mandatory, if the data (SYn) is used

example of butadiene:



1. C2-C1-C1-C2 bond: bond_ chain='C1(sy1)=c2'
2. C1-H1 bond: bond_ chain='C1(sy1)-H1'

an atom with (SY.) CANNOT appear in two different bond_ lines
use instead:
bond_ chain='C1(sy1)=c2;C1(sy1)-H1'

NOTE: in general, all bonds can be generated with the BOND_ command

---

c. An elaborated data: DELOC_

---

build a set of orbitals that are deloclized on several atoms

example:
deloc_ n=3,chain='c1-c6-c11',bas=3*'2pz(1)',noc=3,nvirt=3,label='a'
means:
n : number of atoms (can be more by symmetry)
c1-c6-c11 : list of the atoms, separated by "-"
noc, nvirt : number of occupied and anti-bondings (in this example, we have a 6-atom ring)
label='a' : these orbitals will be active in the MRCI
bas=3*'2pz(1)' : in this example, the Pz pi orbitals were seeked

---

d. SIGMA_

A set of sigma bonds
sigma_ c* 1S(1) 2P(1) : h* 1S(1) dmax=1.2 ANGSTROM
generates all CH bonds for all (C,H) couples, separated by less than 1.2 Angstrom.
Note. in C*..., * replaces only NUMBERS, and not letters. So Cu is not considered as a Carbon atom. Do not call the C atoms Ca, Cb...

NOTE: This data makes sometimes problems if there is symmetry. In this case, better use BOND_

---

e. CORE_ , DIFF_

A set of core or diffuse orbitals
CORE_ C* 1S(1) ---> occupation is (1 0)
DIFF_ C* 1S(1) ---> occupation is (0 1)

```
 ----------------------------------------
 f. PI_
 ----------------------------------------
    similar to SIGMA_, for pi orbitals
    example:
    PI_ C* 2P(1) : C* 2P(1) DMAX=1.4 ANGSTROM

    NOTE: This data makes somtiomes problems if there is symmetry. In this
    case, use BOND_c1,c2,c3


 ----------------------------------------
 g. SUBS
 ----------------------------------------
    subtraction (or projection) of a set of LO from another set of LO,
    as it appears in B. example 4

    subs o_s1c13 o_s1lp  (the space of o_s1c13 is larger than the space
    of o_s1lp)


 ----------------------------------------
 h. RENAME
 ----------------------------------------
    If one enters for example
    o_s1lp s1 1s(1) 2p(1) (3 0)       (basic data)
                     /
                   | S1
                     \
    3 lone pairs are generated, with the same name. The names need to
    be different in the following of the calculation

    a solution is to use BOND_ instead
    bond _ n=1,chain='S1(lp3)',bas='1s(2) 2p(1)'

    or to rename the bonds
REN o_s1lp o_s1lp1 o_s1lp2 o_s1lp3
    (REN common_name individual_names)



 ----------------------------------------
 i. Multiple data
 ----------------------------------------
 - using "[", "]"
   ex.
   BOND_ CHAIN='W1',BAS='3D[0 1+ 2+ 2-](1) 3D[0 1+ 2+ 2-](2)',LP=1,VI=1
   generates 4 bond data:
   BOND_ CHAIN='W1',BAS='3D0(1) 3D0(2)',LP=1,VI=1
   BOND_ CHAIN='W1',BAS='3D1+(1) 3D1+(2)',LP=1,VI=1
   ...
 - using "[["
   ex:
   BOND_ CHAIN='O[1 2 3 4 5 6 7 11 13 15](LP1)',BAS='2P[[X Y Z]](1) 2P[[X Y
Z]](2)'
   generates all combinations of the 10 data due to [1 2 3 4 5 6 7 11 13 15]
and the 3 due to [[X Y Z]]
   (a total of 30 bond_data)
```

E. Details of Data

```
-------------
```

```
DOLOIN file:
--------------

All data are compulsory

 &smufil prefix='Project.'  /
 &smu
 nprint=0,
orb='test.RasOrb' /                    orbital file name, as a result
                                        or a SCF or CASSCF calculation
 /

 &oao /
Concerns data to build OAO (Orthogonalized Atomic Orbitals)
list of Atomic Orbitals, with priority in the orthogonalization
example:
Fe 1s(1) pr=1
--> first s orbital of atom Fe in the list of AO's
    the AO is orthogonalized with highest priority (pr=1)
Fe 2p(1) pr=1
--> idem for all 2px, 2py and 2pz AO's
Fe 3d(1) pr=2
--> idem for the 5 d orbitals. (pr=2: will be orthogonalized, for example,
    to the 1s of C which has (pr=1) (projection orthogonalization)
-- etc...
C* 1s(1) pr=2
N* 1s(1) pr=2
H* 1s(1) pr=2
S 1s(1) pr=2
C* 2p(1) pr=2
N* 2p(1) pr=2
H* 2p(1) pr=2
S* 2p(1) pr=2
fin                                 end of AO data
&orb symm='XY' /                    symm: as given in seward after the line
                                    SYMMetry
```

III. Proj_scf et Schmudort

Proj_scf : Programme de projection d'un jeu d'orbitales dans l'espace d'un autre jeu d'orbitales
Schmudort : Programme d'orthogonalisation

Exemple : on a un jeu d'orbitales locales (occ, virt)
et un jeu d'orbitales SCF (occ, virt)
on projette les occupées locales dans les scf
on projette les virt locales dans les scf
on reorthogonalise
ainsi, on a un jeu d'orbitales locales de qualité SCF

ENCHAINEMENT DES PROGRAMMES

```
dolo
proj_scf
cp NONORLOC_scf NONORLOC
schmudort
```

dolo crée un jeu d'orbitales locales non orthogonales (ds le fich NONORLOC)

proj_scf projette sur les orb scf (les met dans NONORLOC_scf,
écrit comme NONORLOC)

cp NONORLOC_scf NONORLOC : on écrase le fichier primitif
les fichiers NONORLOC et NONORLOC_scf sont exprimés dans une base d'OA orthogonalisées (OAO)
le fichier contenant les OAO s'appelle "OAO"
les 3 fichiers OAO, NONORLOC et NONORLOC_scf sont donnés en clair sous la forme des fichiers d'orbitales de Molcas, avec des labels

schmudort on orthogonalise

EN ENTREE
fichiers OAO et NONORLOC
un fichier d'orbitales scf ou casscf en orbitales delocalisees (ScfOrb ou RasOrb), format en clair, orbitales Molcas.
EN SORTIE
fichier NONORLOC_scf, de meme type que NONORLOC

DONNEES

```
&pscf
prefix=
calcul='SCF'       CASSCF : il y a des orbitales actives
fermi=0            donnée facultative si calcul='SCF'
                          obligatoire si calcul='CASSCF'
act='A_'           alors les actives sont reconnues par le fait que
                   leur label commence apr A_
                    aucune autre donnee n'est testee pour le moment !
scf=' '            fichier contenant les orbitales de reference
                   (qui definissent les espaces sur lesquels on projette)
               ' ' : alors le nom est prefixScfOrb
              si calcul='CASSCF', changer la valeur de scf!

/
```

IV. Noscf

Obtention d'orbitales optimisées par itérations sur la matrice densité.
génère les données et appelle les programmes :
- motra
- molcost ou molcsd
- casdet
- casdi
- locnats

puis itère jusqu'à convergence

Utilisation :
cp "Orbitales" INPORB (avec schmud : cp LOCORB INPORB)

export CurrDir WorkDir Project
export PATH=$PATH:"lieu_de_cost"/bin
noscf donnees (ET NON i"noscf < donnees !!!)
orbitales de sortie : LOCORB2

Données :

```
 &nofil PREFIX=
 /
 &no
 data=' '          'AUTO' lit quelques données d'un fichier de schmudorb
                   les données de schmudorb pilotent ainsi une grande partie
de
                   la suite du calcul (defaut ' ')
 FERMI=0           par sym, nb d'orb occupées
                   (lu de schmudorb si data='AUTO')
 MOLCAS=5          (ou 4)
 frozen=0          donné par sym
                   (lu de schmudorb si data='AUTO')
 delete=0          donné par sym
                   (lu de schmudorb si data='AUTO')
 maxit=50          nb max de cycles motra...locnats
 r=' > '           (les fichiers de sortie sont dans la
                   directory de travail (sinon r=' # ')
 nmat=1            nb de fichiers de mat densité
 netat=            nb d'états par fichier (nmat données)
 metat=            numéros des états demandés (Somme(netat)) données
 coef=1.d0         coefs des états (Somme(netat)) données
 stop=' '         ('MOLCOST' pour arrêt après molcsd, donne la numérotation
                   des orbitales)
 seuil=1.d-4       seuil de convergence du processus (sur les elements des
                   blocs exterieurs de la matrice densit)
 /
 &casdi            (nmat fois)
 syspin='0',
 nessai=0,
 iprec=6
 noac=0,           (lu de schmudorb si data='AUTO')
 numac=            (lu de schmudorb si data='AUTO')
 nelac=0,          (Attention, non lu ! A donner impérativement)
 gener='CAS+S',
 is0=1
 ms2=0
 /
```

les variables en majuscules sont celles obligatoires
les valeurs données sont celles par défaut

Données supplémentaires:

noscf génère, à partir de &nofil, &no et &casdi les données pour
motra, molcost, casdet, casdi et locnats.

Il peut arriver qu'on veuille donner à un de ces programmes une donnée
supplémentaire. Par exemple, si on veut donner la donnée twvec a &dav
pour le 2ème calcul casdi (alors nmat >=2).

On ajoute a la fin du fichier :

```
DAV2
 twvec=0.01
FIN
```

explication : DAV pour &dav, 2 pour 2eme casdi
la (les) donnee(s)
FIN (de l'ajout a &dav)
la ligne est ajoutée avant la fin de namelist "/"

Rem : si on veut ajouter un vecteur d'essai en donnee

```
DAV1
 nessai=1
 /
 &ess file='ESSOUT0'
FIN
```

le fichier de données devient après rajout des 3 lignes :

```
 &dav
 ...
 ...
 nessai=1                  \
 /                          >  3 lignes supplémentaires
 &ess file='ESSOUT0'       /
 /       (déjà présent, donc pas a rajouter)
```

V. Casdi

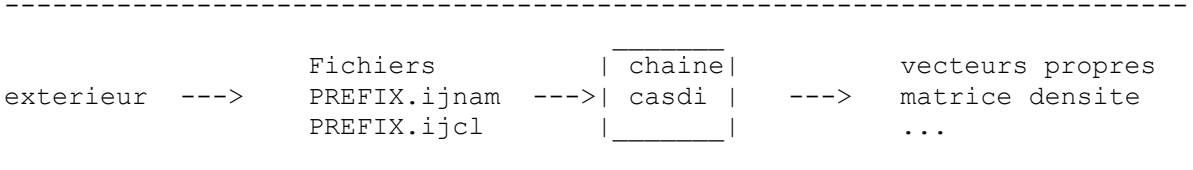
La chaine casdet/casdi permet de :

- generer un espace de determinants. Cet espace est forme d'un espace modele (ou generateur) qui est un CAS ou un espace selectionne et d'un espace plus vaste genere a partir de l'espace modele (simples, simples et doubles, DDCI ...) (Programme Casdet)

- diagonaliser cet espace.
faire une diagonalisation (SC)**2
(Programme casdi)

GENERALITES

Situation du programme :



```
 - Fichiers de donnees

   Ce sont en general des namelists. Elles sont lues par un
   sous-programme propre, donc toujours suivant les memes criteres,
   quelle que soit la machine utilisee.
   En particulier : . le caractere de fin est soit "&end" soit "/"
                    . les variables sont separees par des virgules
                    . La virgule n'est pas necessaire en fin de ligne
                    . On peut donner : i=3,6,7 si i est un tableau
                      ou bien i(2)=6,i(3)=7, MAIS PAS i(2)=6,7
   Namelist &...fil
                    C'est la premiere donnee de tous les programmes
                    Elle permet de gerer les noms des fichiers.
                    Pour ces namelists, une donnee obligatoire est
                       prefix='PREFIX.'
                    La plupart des fichiers s'appelleront alors
                       PREFIX.suffixe
                    ou "suffixe" est donne par le programme.
                    par exemple, si on donne
                       prefix='CH2'
                    le fichier de determinants s'appellera
                       CH2.det
                    e les autres ichiers s'appelleront
                       CH2.xxx

                    Si on veut changer le suffixe, on entre la donnee :
                    det='NOUVEAU_DET'
                    le fichier cree sera alors
                        CH2.NOUVEAU_DET

                    Si on veut changer tout le nom, on entre :
                        det1='DETER'
                    le fichier cree sera alors : DETER

                    dans tous les exemples donnes dans ce mode d'emploin
                    on supposera que
                        prefix='PREFIX.'
```

A. Fichiers d'entree et de sortie ou Comment se raccrocher au reste du monde

1. Fichiers d'entrée

```
Il y a deux fichiers d'entree obligatoires :
 - IJCL  contient les integrales mono et bielectroniques, et l'energie
   de reference SCF
 - IJNAM contient de l'information sur le probleme etudie
```

a) Fichier ijnam : c'est une namelist

```
         &ij
          nsym=    nombre de symetries du probleme
          norb=    nombre d'orbitales
          noc=     nombre d'occupees (1 ou 2 electrons)
          itsym=   symetrie des orbitales
          its=     matrice (8,8) donnant la table de
                   multiplication des operations de symetrie
```

```
          enuc=    repulsion nucleaire
          ycl=     T : ijcl est en clair
                   F : ijcl est en binaire  (=defaut)
          ydp=     T : dans ijcl, les integrales sont en
                   double precision
                   F : dans ijcl, les integrales sont en
                   simple precision
                   ydp n'a un sens que si ycl=F. sa valeur n'est pas
                   donnee librement dans ijcl, mais depend de la precision
                   des integrales dans le fichier provenant de l'etape
                   precedente.
    * exemple de fichier ijnam :
&ij
nsym=4,norb= 84,noc=  4,
ydp= t
itsym=
1,1,3,4,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,
1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,1,2,2,2,2,
2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,3,3,3,3,3,3,3,3,
3,3,3,3,3,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,4,
4,4,4,4,
its=
1,2,3,4,0,0,0,0,
2,1,4,3,0,0,0,0,
3,4,1,2,0,0,0,0,
4,3,2,1,0,0,0,0,
enuc=   .519330640508E+01
ycl=F
$END
   Le fichier PREFIX.ijnam est malcommode a generer. Il est preferable
de prevoir sa fabrication dans une "interface" semblable a ijcl.
```

b)Fichier ijcl : il peut etre en clair ou en binaire

```
      - si ycl=T dans PREFIX.ijnam :
        PREFIX.ijcl est un fichier en clair
          dans ce cas il y a une integrale par ligne avec ses
          indices, en format libre, les integrales arrivant dans
          un ordre quelconque

          i j k l h(i,j,k,l)          pour l'integrale (i,j,k,l)
          ...
          ...

          puis, une par ligne, les integrales monoelectroniques
          sous la forme :

          i,j 0 0 hmono(i,j)

          cette presentation 'en clair' n'est pas la plus efficace,
          mais peut etre utile pour des tests ou pour transporter des
          fichiers d'integrales
      - si ycl=F dans PREFIX.ijnam :
        PRE_ijcl est en binaire (par blocs) suivant le meme principe
        (voir le code en appendice  pour le mode de lecture)
```

c)Fichiers facultatifs :

```
  - Vecteurs d'essai (voir section " Vecteurs d'essai")
  - Habillage (SC)**2 (voir section corrrespondante)
```

2. Fichiers de sortie

```
- fichier davec : valeurs propres et vecterus propres
- Habillage (SC)**2 (voir section corrrespondante)
- fichier dens : matrice densite
```

3. Se raccrocher a MOLCAS

```
- molcsd

on utilise le programme molcsd, qui fabique les fichiers ijnam et ijcl
a partir de TraInt et TraOne
```

a) Compilation

```
Elle peut etre delicate, a cause du fichier en c cio.c, pour lequel les
options de compilation ne sont pas forcement evidentes. Puisque vous
avez sans doute molcas, une solution est d'aller trouver ces
options dans le makefile correspondant de molcas, ou bien de copier cio.o
```

b) Donnees voir III

B. Fichiers de donnees

1. Gestion des fichiers

```
Namelists &___fil   /  :

Les noms des fichiers sont donnes dans les namelists
 - &cdfil pour casdet
 - &cdifil pour casdi
Pour ces 2 namelists, une donnee obligatoire est
      prefix='PREFIX.'
par exemple, si on veut que les fichiers s'appellent CH2.xxx
      prefix='CH2.'

Le reste du nom de fichier (le suffixe) est automatiquement donne par le
programme. Par exemple, casdet creera, dans l'exemple precedent,
 le fichier de determinants
CH2.det

Si on veut changer le suffixe, on entre la donnee : det='NOUVEAU_DET'
le fichier cree sera alors
CH2.NOUVEAU_DET

Si on veut changer tout le nom, on entre : det1='DETER'
le fichier cree sera alors : DETER
```

2. PROGRAMME molcost

```
-------------------------------------------------------------------------
             |PREFIX.TraInt                            |PREFIX.Info
molcas --->  |                 --->  molcost   --->    |PREFIX.Mono ---> casdi
             |PREFIX.TrOne                             |PREFIX.ijcl
-------------------------------------------------------------------------
```

2 namelists :

```
 &cost prefix=...           (voir III.1.A)
       ycl=
              F (defaut) les integrales sont ecrite dans
              PREFIX.ijcl en binaire
              T les integrales sont en clair
       fermi=
              par symetrie, orbitales en-dessous du niveau de Fermi
              s'il n'y a pas de gel dans motra, c'est en general
              la meme donnee que pour le programme scf de molcas
              apres la ligne "OCCUPIED" (defaut 8*0)
       frozen=
              par symetrie, orbitales gelees dans motra (ce sont
              les memes nombres) (defaut 8*0)

 /
```

3. PROGRAMME casdet

```
-------------------------------------------------------------------------
                                        |PREFIX.det
PREFIX.ijnam  --->    casdet    --->   |autres fichiers...

-------------------------------------------------------------------------
```

2 namelists :

```
 &cdfil prefix=...          /       (voir III.1.A)
      fichiers dont on peut modifier le nom (voir III.1.A)
      ijnam   (lu)
      det     (ecrit pour casdi)
      cas     (ecrit pour casdi)
      cdi     (ecrit pour casdi)

 &cd
      noac=    nombre d'actives  (max=16)
      numac=   numero des actives
      ms2=     double de la valeur de Sz
      is0=     groupe de symetrie des fonctions d'onde cherchees
      nprint=  0 ou 1 (defaut 0)
      gener=   espace genere :
               'CAS+SD'     (CAS + Simples et Doubles)  (defaut)
               'CAS+S'      (CAS + Simples)
               'CAS+DDCI'   (CAS + espace DDCI)
               'CAS+DDC2'   (CAS + espace DDCI2)
               'CAS'        (CAS seul)
               'SEL+SD'     (esp selectionne + Simples et Doubles)
               'SEL+S'      (esp selectionne + Simples)
               'SEL+DDCI'   (esp selectionne + espace DDCI)
               'SEL+DDC2'   (esp selectionne + espace DDCI2)
               'SEL'        (esp selectionne seul)
```

```
 si gener = SEL...

une namelist &mrs par determinant de reference fourni en donnee
 &mrs
      ic=      occupation du CAS. Si par exemple on veut occuper les
               orbitales 3 et 4 par 2 et un electrons : ic=3,3,4.
               ic=3,-3,-4 est aussi accepte, les signes '-' sont mis a +.
               ce qui permet eventuellement d'utiliser les fichiers
               ESSOUT ou ESCASOUT generes par le programme casdi, fichiers
               pour lesquels les spins sont specifies.
               Tous les equivalents de spin sont generes automatiquement

      it=      trous dans les references (max=2 memes commentaires que pour
ic)

      ip=      virtuelles occupees (max=2 memes commentaires que pour ic)

      file=    nom de fichier contenant les namelists &mrs
               si "file" est donne (donc different du defaut file=' '), le
               programme cesse de chercher les determinants dans le
               fichier de donner, et les cherche dans le fichier "file"

      presel=  fabrication d'un espace de determinants.
               methode : 2 passages casdet
               passage 1 : presel='S' ou 'SD' (defaut ' ')
               ' ' : pas de preselection
               'S' : on genere tous les simples a partir d'un espace
                     de determinants donnes individuellement
               'SD' : idem, generation SD
               On donne ensuite les determinants generateurs
               &mrsel ic=.... /
               &mrsel ic=.... /
               ...
               Attention, on ne peut donner que ic, les generateurs sont
               donc definis a partir du CAS
               passage 2 :
               gener='SEL+S' out 'SEL+SD'
               &mrs file='PRESEL' /

               exemple :
               passage 1 :
               &cdfil prefix='n2.'  /
               &cd gener='CAS+S',noac=7,numac=2,3,4,5,10,13,15,nelac=8,
               presel='SD',nprint=0  /
               &mrsel ic=2,2,3,3,4,4,5,5,  /
               &mrsel ic=2,2,3,3,4,4,5,10,  /
               passage 2 :
               &cdfil prefix='n2.'  /
               &cd gener='SEL+S',noac=7,numac=2,3,4,5,10,13,15,nelac=8,
               nprint=1  /
               &mrs file='PRESEL' /



 Remarques :
      - On peut donner plusieurs fois le meme determinant. Les redondants
        sont elimines
      - Le programme casdet cree un fichier CASOUT qui contient tous
        les determinants du CAS sou la forme des namelists &mrs
      - Le programme casdi cree un fichier ESSOUT de la forme :
```

```
        &ess it=...,ic=...,ip=...,v=...  /
      on peut utiliser ce fichier en remplacant ess par mrs. Les signes
      "-" sont ignores, ainsi que les coefficients v
    - TOUTES les orbitales qui, dans une donnee mrs sont :
      . non doublement occupees en dessous du niveau de fermi
      . non vides au-dessus
      sont considerees comme ACTIVES (attention donc a la limite de
      16 actives)

    yf_act=
              .true. (defaut) les orbitales actives declarees dans &cd
              restent les actives de casdi. Dans ce cas, on NE PEUT
              PAS utiliser les donnees it et ip

              .false. la liste des orbitales actives est modifiee. Sont
              retirees celles toujours doublement occupees en-dessous
              du niveau de Fermi, et celles toujours vides au-dessus.
              Sont rajoutees toutes celles qui apparaissent dans it et
              ip.

 &end

 REMARQUE IMPORTANTE : quand gener = 'CAS+...', tous les determinants
       possibles sont generes. La seule limitation est le nombre de trous
       et particules. Par exemple, si gener = 'CAS+SD', tous les
       determinants possibles ayant 2 trous et 2 particules au plus
       sont presents, MEME S'ILS NE SONT PAS ENGENDRABLES A L'ORDRE 2
       a partir du CAS.

       Quand gener='SEL+...', c'est different. Seuls les determinants
       dont un equivalent de spin peut etre genere a l'ordre 2 a partir
       du CAS sont presents.

       Ainsi, si, avec gener='SEL+SD', on donne le CAS complet en donnee,
       on obtiendra MOINS de determinants que avec la donnee gener =
'CAS+SD'
```

4. PROGRAMME casdi

```
-------------------------------------------------------------------------
|PREFIX.ijnam                          |PREFIX.davec
|PREFIX.ijcl   --->  casdi   --->      |PREFIX.dens
|PREFIX.det                            |...
-------------------------------------------------------------------------



 &cdifil prefix=...  /       (voir III.1.A)
      fichiers dont on peut modifier le nom (voir III.1.A)
      (donnees facultatives)
      ijnam   (lu)
      ijcl    (lu)
      det     (lu)  (determinants generes par casdet)
      ess     (lu)  (vecteur d'essai, resultat d'un calcul precedent)
      cdi     (lu, donnee rarement utilisee)
      sc2ex   (lu ou ecrit, voir "calcules SC2")
      dens    (ecrit, matrice densite)
      ymatoly (def : F) T : lit la matrice sur disque et la diagonalise,
              sans avoir besoin d'autre donnee ou fichier supplementaires
```

```
 &dav
      La namelist &dav contient un tres grand nombre de donnees
      Cependant, toutes les donnees sont facultatives
      D'autre part, seul un peiti nombre est a connaitre absolument

      Donnees "tres utiles"


      nvec=     nombre de valeurs propres  (defaut 1)
      ihab=     0    diagonalisation (defaut)
      ihab=     1 ou 2   calcul SC2  (voir cette rubrique)
      iprec=    precision : seuil d'arret a 10**(-iprec) (defaut 6)
      niter=    nombre d'iterations (defaut 50)
      nessai=   0,1 ou 2 (defaut 0) vecteurs d'essai (voir cette rubrique)
      twvec=    seuil d'ecriture des coefficients des vecteurs propres
                sur la sortie
      twess=    seuil d'ecriture des coefficients des vecteurs propres
                dans le fichier ESSOUT (en clair)
      syspin=   '0' (defaut)  pour avoir tous les vecteurs propres
                '+' pour avoir les vecteurs symetriques par retournement
                des spins (singulets, quintuplets...)
                '-' pour avoir les vecteurs antisymetriques par
                Retournement des spins (triplets...)
                Attention, si ms2 est different de 0, syspin='0'
      ydens=    1   (defaut) calcul et ecriture sur file de la matrice
                densite
      ywcas=    T   (defaut F) ecriture en sortie de tous les determinants
                du CAS. Creation d'un fichier ESCASOUT (en clair, comme
                ESSOUT)
      maxda2    nombre max de vecteurs gardes sur file


      Autres donnees :

calcul= 'M', 'D' ou 'MD'
    - calcul= 'M' : calcule seulement la matrice et la stocke sur
                    file a la maniere Moyen ou Inidet (reels en
                    simple precision)
    - calcul= 'D' : diagonalise la matrice calculee par un passage
                    calcul= 'M' ou toute autre matrice ecrite de
                    la meme facon
    - calcul= 'MD' : diagonalisation directe  (defaut)

stop= 'FIN', 'DEL', 'ORDET', 'ITERNAT'
    - stop='FIN' : (par defaut) le calcul va jusqu'a la fin
    - stop='DEL' : le calcul va jusqu'a la fin, et n'efface pas les
                   fichiers
                   temporaires. Pour faire un restart
    - stop='ITERNAT' : le calcul va jusqu'a la fin, et n'efface pas
                  Certains fichiers temporaires. Pour les calculs  iternat.
                 Voir le mode d'emploi de ITERNAT
    - stop='ORDET' : s'arrete apres avoir reordonnee les determinants en
                   fonction de leur adresse et avoir cree le fichier
                   correspondant ORDET.

restart= 'INT', 'DET', 'INTDET'  ( apres un calcul stop='del' ou
                   eventuellment un calcul mal fini)
    - restart= 'INT'. On ne reordonne pas les integrales, parce que
                   ce sont les memes pour 2 calculs (ex. meme geometrie,
                   2 symetries differentes)
    - restart= 'DET'. On ne recalcule pas les listes de determinants. (CAS
                   de 2 calculs avec meme espace IC, mais 2 geometries
                   differentes par exemple)
```

```
    - restart= 'INTDET'. Tout est conserve. Les 2 calculs sont identiques.
                  (ex. le 1er n'a pas converge, ou on a oublie de demander
                  un habillage ...)
    - irest=1 : equivalent a restart= 'INTDET'   (defaut 0)
    - sint :    seuil en dessous duquel une integrale moleculaire est
                consideree comme nulle (defaut 0.d0)
    - ydens :   T ecriture de la matrice densite dans un fichier
                Prefixdens (defaut T)
```

C. Vecteurs d'essai

```
    &dav

nessai= 0, 1, 2      (defaut 0)
    - 0    les vecteurs d'essai ont la forme suivante :

              1.  0.  0.  0.
              0.  0.  0.  0.
              0.  1.  0.  0.
              0.  0.  0.  1.
              0.  0.  0.  0.
              0.  0.  0.  0.
              0.  0.  1.  0.
              0.  0.  0.  0.
              ........
     ou les "1" sont places sur les determinants dont les valeurs
     diagonales sont les plus basses. Si on utilise la symetrie de spin
     (donnee syspin), ces orbitales sont symetrisees, ce qui peut donner
     un ùeilleur point de depart.
     c'est un peu primaire, mais ca marche en general assez bien

     On peut rajouter la donnee :
     lvec= les numeros de vecteurs lus sur un fichier PREFIX.ess issu
     d'un calcul precedent. par exemple
     nvec=5, lvec=1,2 : on demande 5 vecteurs, les 2 premiers ont pour
     vecteurs d'essai ceux du calcul precedent (utile quand on
     s'apercoit qu'on na pas demande assez de vecteurs).

     - 1   les vecteurs d'essai sont donnes "en clair" :


1)         en namelist sous la forme :
           &ess it=...  ic=...  ip=...  v=...   /
           &ess it=...  ic=...  ip=...  v=...   /
           &ess it=...  ic=...  ip=...  v=...   /
           &ess it=...  ic=...  ip=...  v=...   /
           &ess it=...  ic=...  ip=...  v=...   /
           ..................
           a raison d'une namelist par coefficient du vecteur pour
           les coefficients importants

           it : trous   it=3 : trou alpha en 3
                        it=2,-4 : trou alpha en 2 et beta en 4
           ip : particules  meme principe
           ic : CAS donne en OCCUPATION  ic=2,-2,4 : 2 electrons
                alpha en 2 et 4, un beta en 2
           v :  cofficients (estimes) du (des) vecteur(s) propre(s)

           Un fichier contenant des vecteurs d'essai donnes sous cette
```

forme est genere au cours de chaque calcul. Son nom est ESSOUT.
Il suffit de le coller a la fin des donnees. Le premier calcul
peut etre par exemple un CAS_CI (gener='CAS' dans la namelist
cd de CASDET. Si ywcas=T, on genere aussi un fichier ESCASOUT,
qui contient tout les determinants du CAS

2) par leurs numeros (peu commode)
ces numeros apparaissent dans la sortie de casdi, a droite des
coefficients des vecteurs propres
&ess idet=... /

3) par le nom d'un fichier contenant les donnees &ess
c'est commode si on veut utiliser un calcul precedent
exemple : calcul CASCI avec ywcas=T
calcul CAS+SD avec nessai=1 et
&ess file='ESCASOUT' /

- 2 les vecteurs d'essai sont lus a partir d'un calcul
precedent sur le fichier PREFIX.ess
cd fichier PREFIX.ess a la meme structure que le fichier
PREFIX.davec correspondant a la sortie d'un calcul precedent

D. Details techniques

la dimension des vecteurs propres doit etre inferieure au parametre iadri
du fichier iadri.prm. En fait, il peut arriver que iadri doive etre un
peu plus grand (superieur aux valeurs qui s'affichent apres le titre
"dimension des listes de determinants"
le programme demande 2 vecteurs propres en memoire (donc 2 fois iadri)
Il peut y avoir d'autres parametres a augmenter a la demande.

Jusqu'a present, tous les essais d'utilisation de memoire dynamique
ont provoque un ralentissement non negligeable du programme. Cette option
n'existe donc pas pour le moment.

Si on manque d'espace disque...
maxda2 : dimension maximale de l'hamiltonien effectif diagonalise
dans le processus Davidson. On stocke sur disque 2.N.vecteurs,
ou N est la dimension de l'hamiltonien effectif. Diminuer
maxda2 pour economiser l'espace disque. Minimum=2*nvec.
(defaut 50)
idelint : 1 efface le fichier d'integrales (ijcl) quand on n'en a plus
besoin, c'est-a-dire avent les iterations. Il faudra les
recalculer avant de faire un autre calcul, ou utiliser
restart. (defaut 0)
ideldet : 1 efface le fichier de determinants issu de casdet apres
l'avoir copie (reordonne) dans ORDET. Pour un autre calcul,
on peut : - refaire casdet. - copier ORDET dans detcl.
- utiliser restart. (defaut 0)

E. Calculs sc2

Les donnees sont dans la namelis &dav de casdi

La donnee qui gouverne les calculs SC2 est ihab

ihab = 0 diagonalisation simple

ihab = 1 calcul SC2
- si l'habillage se fait par rapport a l'etat fondamental et que celui-ci est couches fermees, pas d'autre donnee
- dans le cas contraire, on doit remarquer que lhabillage se fait par rapport :
  * a un etat (on utilise ses coefficients)
  * a un determinant (dominant en general dans cet etat)

- le determinant dominant est defini par la namelist deth
  &deth ith=... ,iph=... /
  ou ith et iph sont les trous et particules du determinant de reference par rapport a la REFERENCE COUCHES FERMEES occupee jusqu'au niveau de Fermi

  exemple d'un systeme a 10 electrons, ou les orbitales 5 et 6 sont actives
  le determinant donne dans ess par
  &ess it=-2,3,ic=5,-6,ip=10,-12 /
  sera ecrit
  &deth ith=-2,3,-5,iph=-6,10,-12 /
  pour un nombre impair d'electrons, on ecrit un particule en moins
  &deth ith=-2,3,-5,iph=-6,-10, /
  de facon a avoir plus de spins beta que alpha

- l'etat de reference est CHOISI par le programme parmi les ihvec etats les plus bas : c'est celui pour lequel le determinant donne dans deth a le plus grand coefficient. ihvec = 1 par defaut. Il arrive que, au cours des iterations d'habillage, l'etat de reference "descende" au-dessous de ceux qui le precedaient. Il restera ainsi le vecteur "habilleur".

maxith nombre maximal d'iterations d'habillage. (defaut 10)

sh seuil d'arret du processus SC2. Si le coefficient du determinant de reference est inferieur a sh, le programme s'arrete (defaut 0.5)

ihab = 2 calcul SC2 par rapport a une autre reference
ce calcul suit necessairement un calcul ihab=1, et se sert du fichier PREFIX.sc2ex
Il permet d'obtenir les autres racines excitees de la Matrice SC2 obtenue avec ihab=1
ATTENTION : par rapport au calcul ihab=1, seule la symetrie de la fonction d'onde peut changer. En particulier, ni le nombre d'electrons, ni l'espace actifs ne peuvent etre modifies.

yfpspi : attention, peu teste !
pour un calcul SC2, oblige le vecteur a rester fonction propre de spin (ce que n'assure pas SC2)

yhmono : habillage par rapport aux monoexcites

Autres donnees concernant l'habillage

hab= 'SC2', 'ACPF', 'AQCC' (si ihab=1)

```
(defaut='SC2') fait un calcul ACPF ou AQCC au lieu de SC2
    ipresc=  precision pour l'habillage (10**(-iprec))
    ihprec=  dans un calcul SC2 : abaissement de la precision de
             diagonalisation pour les premieres iterations d'habillage
            (car on peut converger la diagonalisation de facon
             Approximative quand on n'a pas encore habille)
             (defaut : 3 soit un abaissement de precision de 10**(-3))
             mettre ihprec=0 si on veut connaitre le resultat du calcul
             SDCI
 ihvec :      nombre de vecteurs parmi lesquels on choisit le vecteur
              d'habillage.  (defaut 1)
```

VI. Ijkloc

```
Programme de transformations d'intégrales moléculaires écrites
en orbitales de symétrie à des intégrales moléculaires écrites
en orbitales desymétrisées.

2 etapes : 1. desymetrisation des orbitales. C'est une partie
              complètement indépendante
           2. transformation des intégrales, obtention des orbitales
              locales

        Utilisation :
                      - Etape scf
                      - Etape localisation  -->  orbitales locales
                      - motra-molcost       -->  files ijcl,Info,Mono
                      - ijkloc
                      - exsci (casdiloc)

        Fichiers :
        En entree : - file d'integrales ~ijcl
                    - ~Mono
                    - ~Info
                    - SCH_FERMI (creee par schmud)
                      ('~' =PREFIX)

        En sortie : - ~Ijcllocinfo (information pour exxci)
                    - ~ijclloc2  (integrales bielectroniques a 2 indices
                                  differents)
                    - ~ijclloc3  (3 indices differents)
                    - ~ijclloc4  (4 indices differents)
                    - ~Infoloc   (fichier de type Info, pour les orbitales
                                  locales)
                    - ~ijclloc   (eventuellement) fichier ijcl pour casdi
                    - ~IJCLLOC   (eventuellement) fichier IJCL pour casdi
                    - DESYMORB   orbitales desymetrisees
                    - ORB_IJKLOC orbitales locales


Donnees :
           Donnee (maj: correspond a des donnees obligatoires)
 &ijkloc

Donnees obligatoires :
           PREFIX='...'

Donnees facultatives :                                          Défaut
           nprint       0,1,2                                    0
           symm         donnees de seward qui suivent la
```

```
                  ligne "SYMMETRY" (dans le meme ordre !)
                  si symm='SEWARD', la donnee est lue
                  dans les donnees de seward (a condition
                  que les donnees de seward et de ijkloc
                  soient dans le meme fichier)          'SEWARD'
        info1     file Info en entree                   ~Info
        mono1     file Mono en entree                   ~Mono
        ijcl1     file ijcl en entree                   ~ijcl
        inporb    orbitales locales symetriques         INPORB
        mem       memoire demandee en Mo                500
        ycdloc    creation des files ijclloc* pour
                  excci                                 T
        ycd       T : genere des fichiers (ijclloc, Infoloc,
                  Monoloc)
                  Pour enchainer sur casdi il faut renommer les
                  files ijclloc, Infoloc, Monoloc
                     en ijcl,    Info,    Mono              F
        ycl1      (si ycd) T : ecriture en clair sur IJCLLOC F
```

VII. Casdiloc

CI Program for localized orbitals. Long-range interactions between occupied and virtual orbtals are neglected

Input files:

Files created by ijkloc:
ijcllocinfo, ijclloc2, ijclloc3, ijclloc4
Monoloc, Infoloc (identical to Mono and Info of molcost)

eventually:
topo: links between orbitals

Data:

&locci

Compulsory data:

prefix=

Facultative data:

noac=	-1	number of active orbitals if noac=-1, noac,numac are recalculated using information from preceding programs.
numac=	16*0	active orbitals
ms2=	0	Sz*2
nessai=	0	trial vectors 0: on the lowest value(s) of the diagonal 1: given by the user. give &locess namelist(s) 2: read from previous calculation (not yet implemented) 3: CAS prediagonalization
nvec	1	number of vectors
dim_heff	50	maximal size of the effective hamiltonian, i.e. which corresponds to the number of Psi and H*Psi stored on disk. Mustbe larger than twice nvec
nprint	0	0,1,2,3 print option
niter	50	number of iterations

```
   calcul          'MD'      'MD' normal. Direct diagonalization
                             'M' Matrix calculation, stored on mat file
                             diagonaliser ensuite avec casdi (calcul='D')
                             il faut alors :
                               - mettre ygendet=T dans &locci, pour avoir
                             les det
                               - renommer la matrice MAT en Project.mat
   gener         'CAS+SD'    CAS+SD, CAS+S, CAS+DDCI, CAS+DDC2, CAS
                 'SEL+SD'    Selected Active Space.
                             The Active Space is given with individual
                             space determinants. All spin distributions are
                             authomatically generated.
                             possible data: SEL+SD, SEL+S, SEL+DDCI,
SEL+DDC2,
                                                 SEL
                             The determinants are given as follows:
                             after the &locci data:  &locci ... /
                             &selec
                             for each determinant, a list of occupations in
                             I1 format (noac numbers 0, 1 or 2,
                             corresponding to the occupation of active
                             orbitals, according to
                             their position in the list of orbitals.
                             end the Data by a line FIN or END
                             example:
                             &locci ... /
                             &selec /
                             2200
                             1111
                             end
   syspin           '0'      '0' no spin symmetry
                             '+' gives singlets, quintets...
                             '-' gives triplets...
   liens           'KIJ'     'KIJ' links obtained from exchange integrals
                             'FILE' links given in toto ascii file
                             'ALL' all orbitals linked
                             'ATOM' see below "liens='ATOM'"
   zone              ' '     To define differents zones of the molecule
                             with different sl thresholds
                             default: one zone (the whole molecule), one sl
                             ex of 3 zones: zone 1: a part of the molecule,
                             defined by the atoms A1,A2,A3. zone 2: idem,
                             atoms A4,A5. Zone 0: the rest of the molecule.
                             Data:
                             zone='A1,A2,A3','A4,A5',sl=0.03,0.01,0.001
                             (zone 0: sl=0.03, zone 1: sl=0.01, zone 2:
                             sl=0.001
   ycaspair           F      T: when two bonds (occ,virt) are linked to the
                             CAS, they authomatically form a bond pair
   sl               0.01     when liens='KIJ': threshold of the exchange
                             integrals to consider two orbitals as linked.
   s                0.03     threshold for printing of the determinants and
                             coefficients of the eigenvector(s)
   info          'Infoloc'   suffix of the name of infoloc file
   info1             ' '     name of the infoloc file. If info1=' ', the
                             name is prefix//info
                             other file names: same rules
                             mono='Monoloc', topo, ijclloc2, ijclloc3,
                             ijclloc4, davec,

**************** Size Consistent Dressing
   mhab                0     0: no dressing
                             1: CEPA_0 dressing
```

```
                              2: improved CEPA_0 dressing
                              3: Class-dressed CI (improved MR-AQCC)
   nhab                  1    Reference eigenvector for dressing
   iterh                 2    davidson iteration after which dressing begins
note:     if mhab/=0  nessai is put to 3



***************if nessai=1:
 for each vector:
 &locess
   it=                        holes
   ip=                        particles
   c=                         active occupation
   v=                 0.      coefficient
 end of vector:
 &locess c='FIN' /  or
 &locess c='END'  /

 example (nvec=2)

 &locess c='20',v=1.,  /
 &locess c='fin' /
 &locess c='+-',v=1.  /
 &locess c='-+',v=-1.  /
 &locess c='fin' /


***************if liens='ATOM':

 1. Condition: each bond name (O_....) must contain the name of the atoms
    involved in the bond. No other information must contain
    the name of an atom  (be careful with "sigma" if there is a "Si"
atom...)
 2. all couple of bonds containing the same atom are authomatically linked
 3. links with the CAS: data:

 &loc_at
CAS
list of atoms
end

    all bonds containing an atom of the list are linked to the CAS
```

VIII. Naturalt et locnats

Détermine un nouveau jeu d'OM à partir d'un mélange (moyenne, différence, etc…) des matrices densités utilisées, quel que soit la symétrie d'espace ou de spin des états calculés précédemment par casdi.
Naturalt a été développé à Tarragone, locnats par Toulouse.

Donnees Naturalt:

```
 &natfil prefix='...'      /
 &mixdat
 nsym= nombre de calculs casdet/casdi en parallele (M caluls, M fichiers
       cdin)
 netat=m,n,p,...  nombre de val/vect propres par calcul
       (nsym valeurs donnees, pour N=m+n+p+... val/vect propres)
 metat= numeros des racines dans chaque calcul
```

```
       (m+n+p+... valeurs)
 coef= m+n+p+... valeurs : coefficients relatifs de chaque val/vect propre
 ymolcas=t,
 ngel= donnees "FROZEN" de molcost
 ndel= donnees "DELETE" de molcost
 yw... donnees pour l'impression
 seuil= seuil de convergence. (= recouvrement max des orbitales)
       (defaut=1.d-4). Si la convergence est atteinte, un fichier est cree
```

```
Données Locnats :
 &locn

 obligatoires :
 prefix=
 orbv='orbitales_d'entree'
 orbn='orbitales_de_sortie'

 facultatives
 ngel=   donnees frozen de motra
 ndel=   donnees delete de motra
 nmat= nombre de fichiers de matrices densite
 netat (1,nmat) nombre de vecteurs consideres dans chaque fichier
 densmat (1,nmat) noms des fichiers
 metat numeros des vecteurs consideres
 coef poids sur les diff vecteurs
 ex 3 fichiers, fich1 vect 2 ; fich2 vect 3 et 4 ; fich3 vect 1
 nmat=3,netat=2,4,1,metat=2,  3,4,  1,
 coef=1.,0.5,0.5,   1.,  0.7,  (par ex)
```

IX. Iternat

Programme d'optimisation d'orbitales moleculaires par moyenne d'orbitales naturelles. Ce programme existe toujours, mais noscf le remplace la plupart du temps (plus simple d'utilisation et moins de données pour le même résultat).

Le programme est un script ecrit en kshell

UTILISATION

1) Appel du programme
   On fait tourner une chaine molcas ordinaire, jusqu'a obtenir des orbitales moleculaires. par exemple :

```
   molcas run seward
   molcas run scf
   molcas run rasscf
   molcas run rasread
```

   puis on doit rajouter les 2 lignes :

```
   cp $Project.RasOrb INPORB
   iternat < iter_in
```

   ou : - le script iternat doit etre dans le path

- le fichier de donnees iter_in contient :

```
NITER
10                              (nombre max d'iterations sur les OM)
MOTRA
motra.in                        (fichier de donnees de motra)
MOLCSD
molcsd.in                       (fichier de donnees de molcsd)
NATU
natu.in                         (fichier de donnees de naturalt)
MOLCSDX
/work0/daniel/babel/exe/molcsd        (programme molcsd a executer)
CASDETX
det16s                                (programme casdet a executer)
CASDIX
di16s                                 (programme casdi a executer)
NATUX
naturalt                              (programme naturalt a executer)
FIN
```

2) Conditions de fonctionnement
   on doit - avoir necessairement la ligne :
     export Project WorkDir CurrDir
   - appeler Project, WorkDir et CurrDir par ces noms-la,
     avec ces orthographes
   - avoir n fichiers de donnees pour l'ensemble casdet/casdi,
     si on optimise les orbitales sur n calculs differents.
   - ces fichiers doivent OBLIGATOIREMENT s'appeler
     cdin1, cdin2 ... cdinn
   - chaque fichier cdini ressemble a :

```
     &cdfil prefix='co.'  /
     &cd noac=2,nelac=2,numac=3,6,is0=1,ms2=0,gener='DDCI'  /
     &cdifil prefix='co.'  /
     &dav nessai=0,iternat=0 /
```

     en particulier les donnees nessai=(0,1, ou 2) et
     iternat=0 sont OBLIGATOIRES.

   - avoir des donnees pour motra et molcsd
   - avoir un fichier de donnees pour naturalt. Ce fichier doit
     s'appeler $Project.natu. par exemple :

```
     &natfil prefix='co.', /
     &mixdat
     nsym=2,metat=1,1,coef=0.5,0.5,ymolcas=t,
     ywrm=t, ywrn=t,ngel=2,0,0,0,ndel=2,0,0,0, /
     seuil=1.d-6
```

     (voir plus bas les donnees de naturalt)
   - les fichiers ijnam et ijcl pour casdet/casdi doivent
     s'appeler Project.ijnam et Project.ijcl (dans l'exemple ici
:
     co.ijcl et co.ijnam).

3) Interventions sur le script iternat :
   PATH=$PATH: ... : mettre dans le path casdet, casdi et naturalt
   alias molcas=$MOLCAS/ksh/molcas.ksh (a changer eventuellement)

4) Donnees de Naturalt

```
    &mixdat
    nsym= nombre de calculs casdet/casdi en parallele (M caluls, M fichiers
          cdin)
    netat=m,n,p,...  nombre de val/vect propres par calcul
                (nsym valeurs donnees, pour N=m+n+p+... val/vect propres)
    metat=        numeros des racines dans chaque calcul
                   (m+n+p+... valeurs)
    coef= m+n+p+... valeurs : coefficients relatifs de chaque val/vect
propre
    ymolcas=t,
    ngel= donnees "FROZEN" de motracsd
    ndel= donnees "DELETE" de motracsd
    yw... donnees pour l'impression
    seuil=  (seuil de convergence. (= recouvrement max des orbitales)
    defaut=1.d-4)
```

X. Orb2q5

```
 - Reads molcas Orb File (in old format)
 - add to an existing Q5 File

 Input files: - Q5 File
              - Orb File

 Output files: - modified Q5 File


 Input Data:
 1. Name of Q5 File
 2. tag to be written in modified Q5 file
 3. tag of existing group  (usually "default")
 4. Name of Orb file
```

XI. Q52molden

```
 Generates a molden file from Q5


 Input files: - Q5
 Output files: - molden file

 Data files:
 - Name of Q5 file
 - MO tag (tag indentifying MO to be drawn)
 - AO tag (usually "default")
```