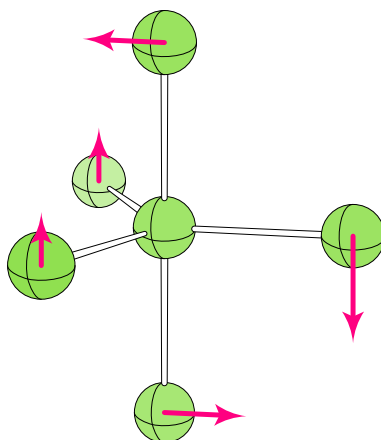


# UNIMOVIB 使用手册

(1.5.3 版)



**邹文利**

中国·西北大学现代物理研究所，西安

[qcband@gmail.com](mailto:qcband@gmail.com)

**陶韵文**

美国·南卫理公会大学化学系，达拉斯

[ywtao.smu@gmail.com](mailto:ywtao.smu@gmail.com)

2025 年 7 月 28 日

# 目 录

<b>第一章</b>	<b>关于 UNIMOVIB</b>	<b>1</b>
1.1	功能	1
1.2	对称性	2
<b>第二章</b>	<b>编译与运行</b>	<b>3</b>
2.1	编译程序	3
2.2	运行程序	3
<b>第三章</b>	<b>输入说明</b>	<b>4</b>
3.1	\$Contrl 输入组	4
3.1.1	保存数据的关键词	6
3.1.2	专业级关键词	6
3.2	\$QCData 输入组	7
3.3	\$IsoMas 输入组	9
3.4	\$ExpFrq 输入组	10
3.5	\$GSVA 输入组	10
3.6	\$Thermo 输入组	11
3.7	原子热化学计算	12
<b>第四章</b>	<b>示例</b>	<b>13</b>
4.1	原子热化学计算	13
4.2	来自 GAUSSIAN 的频率计算数据	13
4.3	来自 MOLPRO 的频率计算数据	14
4.4	计算 HDO 振动频率的“实验值”	14
4.5	用 GSVA 方法计算 C <sub>60</sub> 足球烯中甲烷 CH <sub>4</sub> 分子的内禀片段振动	15
4.6	更多 GSVA 输入示例	15
<b>第五章</b>	<b>已知问题</b>	<b>16</b>

<b>附录 A 附录</b>	<b>17</b>
A.1 UniMoVib 数据文件格式 . . . . .	17
A.2 开发人员：到其它量子化学程序的接口 . . . . .	17

# 第一章 关于 UNIMoVIB

UNIMoVIB 是进行分子振动频率计算的统一接口。程序最初是我于 2014 至 2015 年在德州达拉斯市的南方卫理公会大学期间用 FORTRAN 77 编写，用作CATCO 小组的分子局域模式程序 LOCALMODE（现在叫LMODEA）的前端接口。本项工作得到美国 NSF 项目 CHE 1152357 和 CHE 1464906 的支持，并得到已故的 Dieter Cremer 教授的鼎力支持和指导。从 2017 年春天开始，UNIMoVIB 用 Fortran 90 重新改写，作为独立程序发布。

## 1.1 功能

- 从 Hessian、坐标等数据计算谐振频率和（可选的）红外强度及拉曼活性，这些数据可以由量子化学程序产生，或者由用户手工编写。  
目前已经支持近 30 个量子化学程序（参见第3.1节），尽管有些程序可能自己做得更好。
- 分析结构的最高点群以及简正振动模式的不可约表示 (*irreps.*)。开壳层分子的不可约表示，参见IFSymtz关键词。  
对称性分析基于 MOPAC 7.1 程序包中的对称性子程序，MOPAC 7.1 以及 OPENMOPAC (2021 年以后) 的源代码已经开放，不受版权限制。参见  
<https://github.com/openmopac>  
<http://openmopac.net/Downloads/Downloads.html>  
<https://sourceforge.net/projects/mopac7/>
- 使用最高点群做热化学计算，并打印 Gaussian 风格的热化学计算结果（详细解释，参见：Foresman and Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Ed.2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996, p.66）。
- 广义子系统振动分析方法（generalized subsystem vibrational analysis, GSVA）用以计算内禀片段振动（作者陶韵文；参见： *J. Chem. Theory Comput.* 14(5), 2558-2569, 2018 以及 *Theor. Chem. Acc.* 140, 31, 2021）。
- 保存 MOLDEN 或 PYVIBMS 数据文件，用于动画显示振动模式。

- 设定同位素，温度，压强，频率换算因子或实验频率，等。
- 可作为量子化学程序（尤其是不支持非阿贝尔点群的程序）的第三方模块，用于频率和热化学计算。

## 1.2 对称性

程序支持的点群列于表1.1中。

程序会打印分子的两个点群对称性，即“Electronic Wavefunctions”的点群对称性和“Nuclear & Total Wavefunctions”的点群对称性。二者的区别是，前者不依赖同位素质量，而后者依赖同位素质量。应当用后者去分析振动模式和进行热化学计算。不过，有些量子化学程序并不是这么做的，导致无法分析振动模式的不可约表示，并导致错误的 Gibbs 自由能。一个极端的例子是富勒烯  $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}$ ，其电子波函的对称性是  $I_h$ ，而核波函以及总波函的对称性是  $C_1$ 。若热化学计算使用  $I_h$ ，Gibbs 自由能的误差将会达到 2.5 kcal/mol!

表 1.1: 可用的点群

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

## 第二章 编译与运行

### 2.1 编译程序

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

需要在Makefile中定义合适的Fortran90编译器。对于ifort+MKL库,用Makefile-ifort\_mkl替换Makefile。

### 2.2 运行程序

运行方法:

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

或者

在终端中键入

```
UserID $> ./unimovib.exe
```

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

或者

在终端中键入

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

最后一种方式可以用来准备批处理脚本,做一系列计算。

## 第三章 输入说明

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

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

### 3.1 \$Contrl 输入组

该输入组指定计算类型。关键词:

`QCProg="XXXX"`: `XXXX`是产生 Hessian 和振动频率的量子化学程序名或数据格式。支持以下程序/格式:

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

- OpenMOPAC (同义词: MOPAC)。同时支持 MOPAC 6 和 MOPAC 7, 但 FUJITSU MOPAC 200x (如今是 SCIGRESS 中的 MO-G 模块) 未测试。
- AMSOL (同义词: AMPAC)。支持 AMPAC 2.x, 但以后版本的 AMPAC 未测试。
- Dalton。
- FHI-AIMS (同义词: FHIAIMS, AIMS)。
- CP2k。QUICKSTEP 模块。
- Hyperchem。
- Jaguar。SCHRÖDINGER SUITE 中的量子化学计算模块。
- ADF。仅支持分子模块 ADF。
- MOLDEN。由频率计算产生, 至少应当包含以下三部分: [FREQ], [FR-COORD], [FR-NORM-COORD]。ACES-II, COLUMBUS, DALTON (解析频率计算), MOLCAS 等程序都可以通过 MOLDEN 文件被支持。
- Crystal。支持分子谐振频率计算, 只对 CRYSTAL 14 进行了测试。
- Spartan。
- PSI。仅对 Psi 4 进行了测试。
- DMOL3 (同义词: DMOL)。仅支持分子的谐振频率计算。
- ACES。对 ACES-II 和 ACES-III 都进行了测试。
- xTB。
- UniMoVib (同义词: ALM)。UniMoVib 或第三方程序产生的纯文本数据文件。参见附录A.1。

此外, QCProg="AtomCalc"可用于做原子热化学计算 (参见第3.7节)。

Isotop: 设定同位素质量。

- = 0: (默认) 从频率计算的数据文件读入全部原子量; 若不存在, 原子量从程序的数据库读取 (除个别程序外, 都使用最丰同位素质量)。
- = 1: 从频率计算的数据文件或程序的数据库读入全部原子量 (同0), 但是接下来, 指定原子序号的同位素质量将用\$IsoMas输入组 (参见第3.3节) 后的质量替换。



= 2: 所有的原子质量都在\$IsoMas输入组（参见第3.3节）之后提供。

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

IFGSVA: (.True./.False.) 针对整个分子体系内部的一个片段进行广义子系统振动分析 (GSVA) 计算。子系统的原子标号在\$GSVA输入组中提供（参见第3.5节）。默认: .False.

### 3.1.1 保存数据的关键词

IFSAVE: (.True./.False.) 把原子质量 (受Isotop影响), 直角坐标, Hessian 矩阵 (受IFExp影响), APT 矩阵保存到纯文本数据文件 \*.umv 中。该关键词不能与QCProg="AtomCalc"或"UniMoVib"同时用。默认: .False.。关于数据格式, 参见附录A.1。如果保存到非默认的文件中, 可以用FNMSAVE指定文件名。

IFMOLDEN: (.True./.False.) 除了QCProg="AtomCalc"之外, 保存 MOLDEN 文件, 它可以用MOLDEN或GABEDIT程序打开, 用于显示分子结构和振动模式。默认: .False.。如果保存到非默认的文件中, 可以用FNMMOLDEN指定文件名。

IFPYVIBMS: (.True./.False.) 保存 PyVibMS 数据文件, 可以用PyMOL的PyVibMS插件打开, 用于显示分子结构和振动模式。默认: .False.。

IFLOCAL: (.True./.False.) 保存数据文件, 用于 LMODEA 程序的局域模式分析 (主页: <https://sites.smu.edu/dedman/catco/>)。该关键词不能用于QCProg="AtomCalc"。默认: .False.。如果保存到非默认的文件中, 可以用FNMLLOCAL指定文件名。

IFGauTS: (.True./.False.) 把结构和 Hessian 矩阵存为 GAUSSIAN 的输入文件模板, 用于过渡态优化计算。该关键词不能用于 QCProg="AtomCalc"。默认: .False.。如果保存到非默认的文件中, 可以用FNMGauTS指定文件名。注意: 此输入对于 ONIOM 计算类型无效, 因为 GAUSSIAN 此时只能使用默认的冗余内坐标进行优化。

### 3.1.2 专业级关键词

一般不需要在 \$Contrl 中设置这些关键词。

QCProg="XYZ": 仅用于调试。如果QCProg="XYZINP", 将在输入文件的 \$QCData 输入组之后直接提供直角坐标。

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

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

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

IFSymtz: (.True./.False.) 由于 Jahn-Teller 效应 (开壳层体系) 或者数值噪声, 有时无法判断简正振动模式的不可约表示符号。该关键词可以把简正振动模式做对称化处理。该关键词不能与 IFRdNM=.True. 同时使用。默认: .False.。

IFAprx: (.True./.False.) 是否从外部文件读取内坐标力常数 (伸缩: mDyn/Å, 角度: mDyn·Å/Rad<sup>2</sup>) 和 Wilson B 矩阵, 并构造近似的 Hessian 矩阵进行简正振动频率计算。数据文件在 \$QCData 输入组指定。该关键词不能与 IFRdNM=.True. 同时使用。默认: .False.。

## 3.2 \$QCData 输入组

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

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

- GAUSSIAN: \*.fchk。默认情况下, fchk 文件不包含原子质量, 于是程序假定为最丰同位素质量。但是对于 GAUSSIAN 09 (以及更高的版本), 可以用 `FREQ(SaveNormalModes)` 把原子质量保存到 fchk 文件。用关键词 `FREQ(Raman)` 可以保存拉曼强度计算所需的极化率导数。
- GAMESS: \*.dat (通过 FCHK) + \*.out (通过 GEOM)。
- FIREFLY: data 文件 (通过 FCHK; 默认为 PUNCH) + \*.out (通过 GEOM)。
- GAMESS-UK: \*.out 文件。如果对红外强度感兴趣, 可以在频率计算中指定关键词 `RUNTYPE INFRARED`, 用于输出 APT。
- ORCA: \*.hess。
- MOLPRO: \*.out 文件。用以下命令打印 Hessian 和 APT:  
`{frequencies, print=1; print, hessian}`

- Q-CHEM: \*.fchk。在 Q-CHEM 的频率计算中, 用 GUI=2 产生 \*.fchk 文件。fchk 文件不包含原子质量, 程序假定为最丰同位素质量。
- NWCHEM: \*.out 文件 (通过FCHK) + \*.fd\_ddipole (通过DDIP) + \*.hess (通过HESS), 其中DDIP是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- CFour

解析频率计算 (VIB=ANALYTIC): \*.out 文件 (通过FCHK) + GRD (通过GEOM)。不要用于 **Hartree-Fock 级别计算!**

数值频率 (VIB=FINDIF) 和解析频率计算: 使用 MOLDEN 文件。但是无红外强度。参见下面的 MOLDEN。

如果没有 GRD 文件或 MOLDEN 文件, 或者由于某些原因导致 MOLDEN 文件缺少频率数据, 也可以仅指定 \*.out 文件 (通过FCHK), UniMoVib 将尝试从 \*.out 中打印的原子量, 振动频率, 和简正模式构造 Hessian 矩阵。但是, 由于 CFour 打印的简正模式存在一些缺陷和错误 (参见第5章), 本选项可能无法正常工作, 因此不建议使用。

- TURBOMOLE: aoforce 模块的 \*.out 文件 (通过FCHK; 默认: aoforce.out) + dipgrad (通过DDIP), 其中DDIP是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- DEMON2K: \*.out 文件 (通过FCHK; 默认: deMon.out)。DEMON2K 可以通过 PRINT DE2 打印 Hessian。
- PQS: \*.coord 文件 (通过FCHK) + \*.deriv (通过DDIP) + \*.hess (通过HESS), 其中DDIP是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- OPENMOPAC: \*.out 文件 (通过FCHK)。使用 FORCE DFORCE 或 FORCE=DFORCE 打印 Hessian。使用平均原子量, 可能与非常早期版本的 MOPAC 不一致。
- AMSOL: \*.out 文件 (通过FCHK)。使用 FORCE DFORCE 打印 Hessian。使用平均原子量, 可能与非常早期版本的 AMSOL/AMPAC 不一致。
- DALTON: \*.out 文件 (通过FCHK)。由于 DALTON 不打印核电荷数和元素符号, 因此在 DALTON 频率计算的输入文件中, 必须指定标准的元素符号 (例如, Mg 可以, 而 Mg01、Mgxx 则不行)。
- FHI-AIMS: masses/\*.dat 文件 (通过FCHK) + grad\_dipole/\*.dat (通过DDIP) + hessian/\*.dat (通过HESS), 其中DDIP是可选的, 若对红外强度不感兴趣可以忽略。
- CP2K: QUICKSTEP 模块频率计算产生的输出文件 (通过FCHK)。

- HYPERCHEM: 频率计算的日志文件 (通过FCHK)。HYPERCHEM 默认不产生日志文件。在做频率计算前, 来到 **File** 菜单, 选择 **Save log** 的打印级别为 9, 就可以保存日志文件。
- JAGUAR: 频率计算的输出文件 (通过FCHK)。
- ADF: 格式化的数据文件 TAPE21 或 TAPE13 (通过FCHK)。数值频率计算时有些问题, 参见第[五](#)章。
- MOLDEN: 数据文件 (通过FCHK), 其中包含[FREQ], [FR-COORD], [FR-NORM-COORD]数据区。一些问题参见第[五](#)章。
- CRYSTAL: 分子谐振频率计算产生的输出文件 (通过FCHK)。
- SPARTAN: \*.smol 存档文件 (通过FCHK)。假定为最丰同位素质量。
- PSI: 输出文件 (通过FCHK)。在 Psi 4 的数值频率计算中, 用 `set print 3` 打印 Hessian。
- DMOL3: 输出文件 (通过FCHK)。
- ACES: 输出文件 (通过FCHK), 但是建议使用 MOLDEN 文件, 可以得到更高的数字精度。一些问题参见第[五](#)章。
- xTB: 包含优化结构的标准 XYZ 文件 (通过FCHK; 默认: `xtbopt.xyz`) + Hessian 文件 (通过HESS; 默认: `hessian`)。假定为最丰同位素质量。
- UniMoVib: ASCII 数据文件 (通过FCHK), UniMoVib 通过选项`IFSAVE=.TRUE.`产生, 也可以由用户手工编写 (参见附录[A.1](#))。
- XYZ: 标准的 XYZ 数据文件 (通过FCHK)。若`QCProg="XYZINP"`, 直角坐标将在 \$QCData 输入组之后提供, 不需要以上关键词。仅用于调试。

参见\$UniMoVib/test中的示例。

### 3.3 \$IsoMas 输入组

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

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

```
1 $IsoMas $End
2 2 15.99491
```

```
3 4 2.01410
```

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

若 `Isotop = 2`，全部  $N$  个原子的质量以自由格式提供。例如，

```
1 $IsoMas $End
2 12.0 1.0 1.0
3 1.0
4 1.0
```

以上定义了  $\text{CH}_4$  的 5 个原子质量。

### 3.4 \$ExpFrq 输入组

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

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

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

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

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

### 3.5 \$GSVA 输入组

该输入组通过关键词 `subsystem` 来定义子系统部分的原子标号。例如，

```
1 $GSVA
2 subsystem="4,5,1-3"
3 $End
```

原子标号需要被引号括起来表示字符串输入。标号之间用逗号隔开且不能有空格。支持两种

标号的输入模式：(1) 提供单独的标号，(2) 通过横线 (-) 来表示标号范围。子系统至少需要两个原子。

计算方法参见 *J. Chem. Theory Comput.* 14, 2558 (2018) 和 *Theor. Chem. Acc.* 140, 31 (2021)。

### 3.6 \$Thermo 输入组

该输入组控制热化学计算。关键词有：

Eel: 来自量子化学计算的总能量 (单位: Hartree)。默认: 0。

NDeg: 自旋-轨道态的简并度。默认: 1。

Temp: 温度 (单位: K)。默认: 298.15。若 Temp < 0, 表示除了默认温度以外, 在 \$Thermo 输入组之后还提供多个额外的温度值 (见下面的例子)。

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

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

ScTo1: 换算因子的阈值 (单位:  $\text{cm}^{-1}$ )。此值以下的低频不做换算。默认除实验频率和虚频以外的全部频率都做换算。

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

= 0: (默认) 2。

= 1: 使用不依赖同位素的点群。若同位素导致对称性降低, 该选项可以重复某些量子化学程序计算的错误结果。

= 2: 使用依赖同位素的点群。

= "XXXX": 直接指定点群名称, 特别适用于程序不支持的高点群, 例如, "D10h"。不要忘记加上引号。

IFQRRHO: (.True./.False.) 在计算熵、Gibbs 自由能时, 是否用 Grimme 的准刚性转子 - 谐振子 (QRRHO) 方法 (参见: *Chem. Eur. J.* 18(32), 9955-9964, 2012)。QRRHO 会使得较大体系, 尤其是涉及非共价相互作用和/或柔性的体系的 Gibbs 自由能、熵的计算精度提高, 而对于刚性小体系的计算结果几乎没有影响。默认为 .False., 表示使用传统的刚性转子 - 谐振子方法 (RRHO)。

在以上关键词中除了Eel以外，都会影响 Gibbs 自由能的结果。

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

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

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

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

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

### 3.7 原子热化学计算

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

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

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

\$Thermo输入组（参见第3.6节）：可以指定Eel，NDeg，Temp，Press，都是可选的。

其它的 namelist 和关键词不起作用，会被忽略。参见示例4.1。



## 第四章 示例

### 4.1 原子热化学计算

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

### 4.2 来自 GAUSSIAN 的频率计算数据

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



### 4.3 来自 MOLPRO 的频率计算数据

MOLPRO 无法使用非阿贝尔群对称性，如  $\text{CH}_4$  的  $T_d$  群。通过 UNIMOVIB，你可以得到振动模式在最高点群下的不可约表示。

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

### 4.4 计算 HDO 振动频率的“实验值”

我们可以从  $\text{H}_2\text{O}$  的实验频率，估算 HDO 的频率。

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

```
1 Step 2.
2 Calculate "experimental" frequencies of HDO using the experimental frequencies of H2O.
3 CCSD(T)/cc-pVTZ frequencies:      1463  2828  3895 cm-1
4 "experimental" frequencies:      1398  2692  3708 cm-1
5 genuine experimental frequencies: 1402  2727  3707 cm-1
6
```

```
7 $contrl
8   qcprog="unimovib"
9   isotop=1
10 $end
11
12 $qcdata
13   fchk="step1.umv"
14 $end
15
16 $IsoMas $End
17 2 2.01410
```

## 4.5 用 GSVA 方法计算 C<sub>60</sub> 足球烯中甲烷 CH<sub>4</sub> 分子的内禀片段振动

```
1 The CH4 molecule is defined by atoms 1-5 in this CH4@C60 complex.
2
3 $contrl
4   qcprog="gaussian"
5   ifgsva=.true.
6 $end
7
8 $gsva
9   subsystem="3,4,5,1-2"
10 $end
11
12 $qcdata
13   fchk="ch4-c60.fchk"
14 $end
```

## 4.6 更多 GSVA 输入示例

关于 GSVA 的更多输入示例，见：

<https://github.com/smutao/UniMoVib/tree/master/test/Gaussian09/gsva-paper-examples>

## 第五章 已知问题

- ADF

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

- MOLDEN

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

- ACES

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

- CFour

1. 在 Hartree-Fock 级别解析频率的情况下，\*.out 文件中打印的 Hessian 矩阵、APT 矩阵可能有问题，导致错误的结果。
2. 在只有单个 \*.out 文件使用的情况下（通过 FCHK），UniMoVib 尝试构造 Hessian 矩阵。但是由于 CFour 打印的简正模式存在缺陷和错误，结果可能有问题：
  - (a) 对于高对称分子，在频率输出部分可能会重新排列原子，导致原子顺序在几何结构部分和频率部分不一致。
  - (b) 对于线形多原子分子，可能会少打印一个简正模式。
  - (c) 由于打印的简正模式数据精度很低（第一列只有 3 个有效数字，其余列 4 个），一些低频可能无法被 UniMoVib 复现。

# 附录 A 附录

## A.1 UniMoVib 数据文件格式

UniMoVib 数据文件是不区分大小写的纯文本自由格式，其中第一行为标题行，之后关键词END除外的数据区顺序任意。所有的关键词必须从第一列开始。注释行以空格或“!”打头，但不能出现在{关键词...数据}之内。

1.2.0 版 (2023.01.19)

```
1  (一个标题行；如果续行，则其余标题行的第一列必须是空格或“!”)
2  NATM
3    (一个正整数)
4  AMASS
5    (NATM个原子质量；若不提供原子质量，可以忽略这部分内容或改用NOMASS，程序将使用
6    最丰同位素质量)
7  ZA
8    (NATM个核电荷数)
9  XYZ
10   (3*NATM，原子单位的直角坐标；若单位为埃，改用XYZANG)
11  GRD
12   (3*NATM，直角坐标下的梯度数组；若不提供梯度，可以忽略这部分内容或改用NOGRD)
13  FFX
14   (3*NATM*3*NATM，Hessian矩阵元；若为下三角矩阵数据，改用FFXLT)
15  APT
16   (3*3*NATM，APT数据值用于计算红外强度；若不提供APT数据，可以忽略这部分内容
17   或改用NOAPT)
18  DPR
19   (6*3*NATM，极化率导数数据值用于计算拉曼活性；若以9*3*NATM格式给出，改用DPRSQ；
20   若不提供DPR数据，可以忽略这部分内容或改用NODPR)
21  END  (可选的结束行)
```

## A.2 开发人员：到其它量子化学程序的接口

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

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

```

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

```

- 2 读取原子单位的直角坐标 (XYZ)，原子核电荷数 (ZA)，原子单位的原子量或同位素质量 (AMass；可选)，原子单位的直角梯度 (Grad；可选；读入后把IGrd设为 1)，原子单位的直角坐标力常数矩阵 (FFx，必须是未做质量加权的对称方阵)，原子单位的偶极矩梯度（即原子极化张量，APT；可选；读入后把Infred设为 1），以及原子单位的极化率导数 (DPol；可选；读入后把IRaman设为 1)。该子例程在subroutine RdData1中调用。例如：

```

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

```

- 3 此外，在 *rwf90* 的subroutine RdContrl中加入量子化学程序名作为QCProg的新选项。
- 4 最后，别忘了升级使用手册。