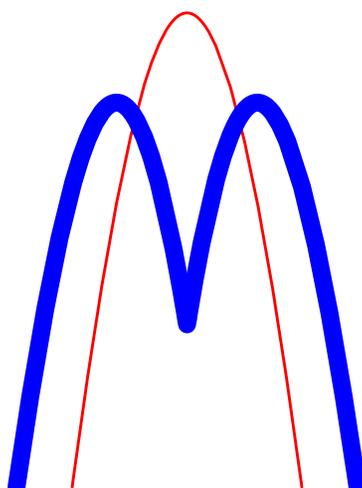


MOLPRO 2012.1 快速入门

Getting Started with MOLPRO, Version 2012.1

H.-J. Werner, P. J. Knowles 编

Zork 译



2017年10月29日

E-mail: qcband@gmail.com

内容简介

MOLPRO 2012.1 快速入门。

前言

这本入门手册的目的，是让你快速开始 MOLPRO 的计算。大多数输入仅用简单的例子进行解释。为了使输入简单，我们尽可能使用默认值。当然，这并不是 MOLPRO 的详细说明。关于 MOLPRO 全部功能的更系统、更完整的解释，可以在参考手册中找到。一旦对 MOLPRO 的使用有了基本了解，我们强烈建议阅读参考手册中的介绍性章节。特别是在参考手册的前几章，详细解释了如何在 MOLPRO 中使用对称性和数据结构（文件与记录）。

目 录

引用	i
第一章 如何进行从头计算	1
第二章 如何运行 MOLPRO	3
第三章 如何准备输入文件	5
3.1 结构定义	5
3.2 定义基组	7
3.3 方法与波函数的定义	7
3.4 变量	8
第四章 Hartree-Fock	9
4.0.1 闭壳层 Hartree-Fock 计算	9
4.0.2 开壳层 Hartree-Fock 计算	10
第五章 单参考电子关联处理	13
5.1 闭壳层关联方法	13
5.2 开壳层关联方法	14
第六章 MCSCF 和 CASSCF 计算	16
6.1 完全活性空间自恰场, CASSCF	16
6.2 限制活性空间自恰场, RASSCF	18
6.3 态平均 MCSCF	19
6.4 选择组态的 MCSCF	20
第七章 多参考电子关联方法	22
7.1 多参考组态相互作用 (MRCI)	22
7.2 多参考微扰理论, CASPT2, CASPT3	23

第八章 多态 CASPT2	25
第九章 密度泛函计算	27
第十章 几何优化	28
第十一章 频率计算	30
第十二章 相对论效应和赝势	31
12.1 标量相对论效应	31
12.2 相对论赝势	32
12.3 自旋轨道耦合	32
第十三章 芯关联	34
第十四章 直接积分计算	35
第十五章 密度拟合近似	36
第十六章 局域关联处理	38
16.1 简介	38
16.2 调用局域关联方法	39
16.3 轨道局域化	40
16.4 域的选择	40
16.4.1 标准域	40
16.4.2 扩展域	40
16.4.3 OSV 计算	40
16.5 轨道对分类的选择	41
16.5.1 选择轨道对分类的选项	41
16.6 如何做对	42
16.6.1 基组	42
16.6.2 对称性与方位	42
16.6.3 局域化	42
16.6.4 轨道域	43
第十七章 显关联方法	44
17.1 选项	45
17.2 参考函数	45

17.3 波函的解	46
17.3.1 一般解 (ansatz=3C(FULL))	46
17.3.2 对角的解 (ansatz=3C(D))	46
17.3.3 固定波幅的解 (ansatz=3C(FIX))	46
17.4 关联因子 \hat{F}_{12}	47
17.5 基组	47
17.6 对称性	48
17.7 CABS 单激发校正	49
17.8 CCSD(T)-F12	49
第十八章 MOLPRO 的高级功能	50
18.1 内存控制	50
18.2 续算	50
18.3 变量	52
18.4 打印选项	53
18.5 收敛阈值	54
18.6 用 do 循环, if 块和 goto 命令控制程序	54
18.7 制表与绘图	56
18.8 基组外推	58
18.9 到 MOLDEN 的接口	60
18.10 molproView	61
18.10.1 使用模式	61
18.10.2 功能	61

引用

所有使用本程序结果的出版物必须包含以下引用：

H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby and M. Schütz, *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 242-253 (2012), doi: [10.1002/wcms.82](https://doi.org/10.1002/wcms.82)

MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang, see <http://www.molpro.net>.

有些杂志要求使用较短的作者列表。这种情况下，换成以下引用：

MOLPRO, version 2012.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, see <http://www.molpro.net>.

根据使用程序的不同，还应当引用下面的参考文献：

- 积分求解 (SEWARD)

R. Lindh, U. Ryu, and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **95**, 5889 (1991).

- 积分直接执行

M. Schütz, R. Lindh, and H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **96**, 719 (1999).

- MCSCF/CASSCF

H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82**, 5053 (1985);

P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).

此外，参见：

H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **73**, 2342 (1980);

H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5794 (1981);

H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **LXIX**, 1 (1987).

- 内收缩 MRCI

H.-J. Werner and P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988);

P.J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 514 (1988);

K. R. Shamasundar, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 054101 (2011).

此外, 参见:

H.-J. Werner and E.A. Reinsch, *J. Chem. Phys.* **76**, 3144 (1982);

H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **LXIX**, 1 (1987).

- 用内收缩 MRCI 计算激发态

P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Theor. Chim. Acta* **84**, 95 (1992).

- 内收缩 MR-ACPF, QDVPT, 等

H.-J. Werner and P. J. Knowles, *Theor. Chim Acta* **78**, 175 (1990).

非收缩 MR-ACPF, QDVPT, MR-ACQ 的原始文献:

R. J. Gdanitz and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 413 (1988);

R. J. Cave and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **89**, 6798 (1988);

P. G. Szalay and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 481 (1993).

- 多参考微扰理论 (CASPT2/CASPT3)

H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **89**, 645 (1996);

P. Celani and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **112**, 5546 (2000);

T. Shiozaki, W. Gyorffy, P. Celani, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 081106 (2011).

- 多参考组态相互作用与多参考微扰理论的组合

P. Celani, H. Stoll, and H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **102**, 2369 (2004).

- 解析能量梯度和几何优化

梯度积分求解 (ALASKA): R. Lindh, *Theor. Chim. Acta* **85**, 423 (1993);

MCSCF 梯度: T. Busch, A. Degli Esposti, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **94**, 6708 (1991);

MP2 和 LMP2 梯度: A. El Azhary, G. Rauhut, P. Pulay, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **108**, 5185 (1998);

DF-LMP2 梯度: M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **121**, 737 (2004);

QCISD 和 LQCISD 梯度: G. Rauhut and H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4853 (2001);

CASPT2 梯度: P. Celani and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **119**, 5044 (2003); T. Shiozaki, W. Gyorffy, P. Celani, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 081106 (2011); W. Gyorffy, T. Shiozaki, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **138**, 104104 (2013);

几何优化: F. Eckert, P. Pulay and H.-J. Werner, *J. Comp. Chem.* **18**, 1473 (1997);

反应路径跟踪: F. Eckert and H.-J. Werner, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 21, (1998).

- 谐振频率

G. Rauhut, A. El Azhary, F. Eckert, U. Schumann, and H.-J. Werner, *Spectrochimica Acta* **55**, 651 (1999).

T. Hrenar, G. Rauhut, H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2060 (2006).

- 非谐频率 (SURF, VSCF, VCI)

G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **121**, 9313 (2004);

T. Hrenar, H.-J. Werner, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **126**, 134108 (2007);

G. Rauhut, T. Hrenar, *Chem. Phys.* **346**, 160 (2008);

G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **127**, 184109 (2007).

- 环-聚合物瞬子

J. O. Richardson and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* **131**, 214106 (2009);

J. O. Richardson and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* **134**, 054109 (2011);

J. O. Richardson, S. C. Althorpe and D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **135**, 124109 (2011).

- 完全组态相互作用量子 Monte Carlo

G. H. Booth, A. J. W. Thom, and A. Alavi, *J. Chem. Phys.* **131**, 054106 (2009);

D. M. Cleland, G. H. Booth, and A. Alavi, *J. Chem. Phys.* **134**, 024112 (2011);

G. H. Booth, D. M. Cleland, A. J. W. Thom, and A. Alavi, *J. Chem. Phys.* **135**, 084104 (2011).

- Møller-Plesset 微扰理论 (MP2, MP3, MP4)

直到四阶的闭壳层 Møller-Plesset 微扰理论 (MP4(SDTQ)) 是耦合簇代码的一部分。参见 CCSD。

- 开壳层 Møller-Plesset 微扰理论 (RMP2)

R. D. Amos, J. S. Andrews, N. C. Handy, and P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 256 (1991).

- 耦合簇处理 (QCI, CCSD, BCCD)

C. Hampel, K. Peterson, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 1 (1992), 及其引用的文献。

计算微扰三阶校正的程序来自 M. J. O. Deegan and P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 321 (1994).

- 运动方程单双耦合簇 (EOM-CCSD)

T. Korona and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **118**, 3006 (2003).

- 开壳层耦合簇 (RCCSD, UCCSD)

P. J. Knowles, C. Hampel and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **99**, 5219 (1993); 勘误: *J. Chem. Phys.* **112**, 3106 (2000).

- 局域 MP2 (LMP2)

G. Hetzer, P. Pulay, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 143 (1998);

M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999);

G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **113**, 9443 (2000).

此外, 参见能量梯度, 密度拟合, 和显关联方法的文献。

- 局域耦合簇方法 (LCCSD, LQCISD, LMP4)

LCCSD:

C. Hampel and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **104** 6286 (1996);

M. Schütz and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **114**, 661 (2001);

M. Schütz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3941 (2002).

DF-LCCSD(T):

H.-J. Werner and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **135**, 144116 (2011).

局域三激发:

M. Schütz and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 370 (2000);

M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **113**, 9986 (2000);

M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **116**, 8772 (2002).

OSV-LCCSD(T):

J. Yang, G. K. L. Chan, F. R. Manby, M. Schütz, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **136**, 144105 (2012);

M. Schütz, J. Yang, G. K. L. Chan, F. R. Manby, and H.-J. Werner *J. Chem. Phys.* **138**, 054109 (2013).

此外, 参见能量梯度, 密度拟合, 和显关联方法的文献。

- 激发态的局域方法

TD-DF-LCC2:

D. Kats, T. Korona and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **125**, 104106 (2006).

D. Kats, T. Korona and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **127**, 064107 (2007).

D. Kats and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **131**, 124117 (2009).

D. Kats and M. Schütz, *Z. Phys. Chem.* **224**, 601 (2010).

K. Freundorfer, D. Kats, T. Korona and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **133**, 244110 (2010).

EOM-LCCSD:

T. Korona and H.-J. Werner *J. Chem. Phys.* **118**, 3006 (2003).

- 密度拟合方法

DFT 泊松拟合:

F. R. Manby, P. J. Knowles, and A. W. Lloyd, *J. Chem. Phys.* **115**, 9144 (2001).

DF-HF:

R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby, and Peter J. Knowles, *Mol. Phys.* **102**, 2311 (2004).

DF-MP2, DF-LMP2:

H.-J. Werner, F. R. Manby, and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **118**, 8149 (2003).

DF-LMP2 梯度:

M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **121**, 737 (2004).

DF-LCCSD:

M. Schütz and F. R. Manby, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3349 (2003).

DF-LCCSD(T):

H.-J. Werner and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **135**, 144116 (2011).

DF-MCSCF, DF-CASPT2:

W. Gyorffy, T. Shiozaki, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **138**, 104104 (2013).

- 显关联 MP2 方法

DF-MP2-R12:

F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **119**, 4807 (2003).

A. J. May and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **121**, 4479 (2004);

H.-J. Werner and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.*, **124**, 054114 (2006).

DF-MP2-F12:

H.-J. Werner, T. B. Adler, and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **126**, 164102 (2007).

DF-RMP2-F12:

G. Knizia and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **128**, 154103 (2008).

DF-LMP2-F12:

F. R. Manby H.-J. Werner, T. B. Adler, and A. J. May, *J. Chem. Phys.* **124**, 094103 (2006);

H.-J. Werner, T. B. Adler, and F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **126**, 164102 (2007);

T. B. Adler, F. R. Manby and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054106 (2009).

- 显关联耦合簇方法

CCSD(T)-F12:

T. B. Adler, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **127**, 221106 (2007);

H.-J. Werner, G. Knizia, and F. R. Manby, *Mol. Phys.* **109**, 407 (2011).

UCCSD(T)-F12:

G. Knizia, T. B. Adler, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).

LCCSD-F12:

H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **129**, 101103 (2008);

T. B. Adler and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **130**, 241101 (2009);

C. Krause and H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (2012), DOI 10.1039/c2cp40231a.

DF-LCCSD(T)-F12:

T. B. Adler and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 144117 (2011).

综述:

H.-J. Werner, T. B. Adler, G. Knizia, and F. R. Manby, in *Recent Progress in Coupled-Cluster Methods*, Eds.: P. Cársky, J. Paldus, and J. Pittner, Springer (2010).

- 显关联多参考方法

CASPT2-F12:

T. Shiozaki and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **133**, 141103 (2010).

MRCI-F12:

T. Shiozaki, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **134**, 034113 (2011).

MS-MRCI-F12:

T. Shiozaki and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **134**, 184104 (2011).

综述:

T. Shiozaki and H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **111**, 607 (2013).

- 范围杂化方法

T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).

J. G. Ángyán, I.C. Gerber, A. Savin, and J. Toulouse, *Phys. Rev. A* **72**, 012510 (2005).

E. Goll, H.-J. Werner, and H. Stoll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3917 (2005).

E. Goll, H.-J. Werner, H. Stoll, T. Leininger, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, *Chem. Phys.* **329**, 276 (2006).

E. Goll, H.-J. Werner, and H. Stoll, *Chem. Phys.* **346**, 257 (2008).

E. Goll, H.-J. Werner, and H. Stoll, *Z. Phys. Chem.* **224**, 481 (2010).

S. Chabbal, H. Stoll, H.-J. Werner, and T. Leininger, *Mol. Phys.* **108**, 3373 (2010).

- 完全 CI (FCI)

P. J. Knowles and N. C. Handy, *Chem. Phys. Letters* **111**, 315 (1984);

P. J. Knowles and N. C. Handy, *Comp. Phys. Commun.* **54**, 75 (1989).

- 分布多极分析 (DMA)

A. J. Stone, *Chem. Phys. Letters* **83**, 233 (1981).

- 价键

D. L. Cooper, T. Thorsteinsson, and J. Gerratt, *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 439 (1997);

D. L. Cooper, T. Thorsteinsson, and J. Gerratt, *Adv. Quant. Chem.* **32**, 51-67 (1998).

此外, 参见: “An overview of the CASVB approach to modern valence bond calculations”, T. Thorsteinsson and D. L. Cooper, in *Quantum Systems in Chemistry and Physics. Volume I: Basic problems and models systems*, eds. A. Hernández-Laguna, J. Maruani, R. McWeeny, and S. Wilson (Kluwer, Dordrecht, 2000); pp 303-26.

- 使用 **Douglas-Kroll** 哈密顿量的相对论校正

M. Reiher, A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **121**, 2037-2047 (2004);

M. Reiher, A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **121**, 10945-10956 (2004);

A. Wolf, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **117**, 9215-9226 (2002).

- 自旋-轨道耦合

A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles, and P. Palmieri, *Mol. Phys.*, **98**, 1823 (2000).

- 透热化流程

H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5802 (1981);

H.-J. Werner, B. Follmeg, and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **89**, 3139 (1988);

D. Simah, B. Hartke, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 4523 (1999).

- **DF-DFT-SAPT**

A. Heßelmann, G. Jansen and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **122**, 014103 (2005).

- **NMR** 屏蔽张量

S. Loibl, F. R. Manby, M. Schütz, *Mol. Phys.* **108**, 1362 (2010);

S. Loibl and M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **137**, 084107 (2012).

第一章 如何进行从头计算

由于电子是快速运动的粒子，分子的电子结构只能用量子力学处理。当然，这本手册不可能教你基础理论，假定你已经对理论已经非常熟悉。我们只是想提醒你，在任何从头计算中都做了一些基本近似，它们与所用的程序无关。

首先使用的是 **Born-Oppenheimer** 近似，它意味着核与电子的运动解耦合，分别进行处理（某些情况下，在之后的计算阶段还要考虑非绝热耦合）。于是每一个电子结构计算是对固定的核构型进行的，因此必须在输入文件中指定所有原子的位置。像 **MOLPRO** 这样的从头计算程序接下来计算电子能量，这需要对固定核构型求解电子的 **Schrödinger** 方程。电子能量是 $3N-6$ 个内部核自由度的函数，定义了势能面（**PES**）。**PES** 一般非常复杂，可能会有很多极小点和鞍点。极小点对应不同异构体的或分子的平衡结构，而鞍点对应它们之间的过渡态。大多数计算的目的是寻找这些结构，并描述 **PES** 驻点附近的势能性质和分子性质。

第二，电子的 **Schrödinger** 方程不可能精确求解，除非是像氢原子这样非常简单的体系。因此，电子波函数用某些有限基组来表示，**Schrödinger** 方程转换成能够用数值方法求解的代数方程。有两类近似：一是关于选择用于描述单电子波函数（称为分子轨道¹）的基函数；二是关于选择描述多电子波函数的 N -电子函数。

包括 **MOLPRO** 在内的大多数程序中，用高斯基函数来近似分子轨道，因为用这种基可以快速计算所需要的积分。**MOLPRO** 基组库中提供了很多优化的基组，在大多数情况下，可以用简单的关键词在输入文件中选择基组。

分子的多电子波函数用分子轨道反对称乘积（**Slater** 行列式）的线性组合来表示。在完全组态相互作用（**FCI**）的计算中，对给定的轨道基使用全部可能的 **Slater** 行列式，这对所选的单电子基给出了最佳的可能结果。但是，需要构造的 **Slater** 行列式数目相当多，并且随着电子数和轨道数迅速增加。因此必须引入近似，其中的波函数仅对全部可能 **Slater** 行列式（或者组态态函数 **CSF**，它是 **Slater** 行列式的对称匹配线性组合）的子集进行展开。

一旦引入了这些近似，就涉及到如何确定轨道。最简单的选择是使用单 **Slater** 行列式，对轨道做变分优化。这就是 *Hartree-Fock*（**HF**）自洽场（**SCF**）的方法，通常是所有从头计算的第一步。

¹严格地说，orbital 应当译为“轨道函数”。这里仍旧采用大多数人习惯上的简称“轨道”，但是读者应当知道“轨道”和“轨道函数”的区别。——译注。

在 Hartree-Fock 近似中，每个电子在其余电子的平均势场中运动，但是不知道这些电子的位置。因此，即使用平均方法考虑电子间的库仑相互作用，离得很近的自旋相反的电子也不能相互避开，导致在 Hartree-Fock 中高估了电子排斥。后 Hartree-Fock 电子关联方法的目的是通过考虑电子的瞬时关联，对此进行修正。相应的能量下降称为电子关联能。MOLPRO 对波函的近似和优化有很多不同的方法，例如 Møller-Plesset (MP) 微扰理论，组态相互作用 (CI)，或者耦合簇 (CC) 方法。密度泛函 (DFT) 方法也考虑了电子关联，虽然它是一种不如从头方法成系统，定义也不是很好的方法。

这里需要注意：电子关联处理比 Hartree-Fock 或 DFT 需要更大的单电子基组，以产生趋于收敛的结果，因此这样的计算可能相当昂贵。对于给定的基组，关联能计算通常比 HF 计算更加昂贵，因此很多没有经验的人试图用小基组进行关联能计算。但这是完全不合理的，对于有意义的计算，至少应当使用加上几个极化函数的三-zeta 基组（例如，cc-pVTZ）。使用后面讨论的显关联方法，基组问题可以大大减轻。

最后还需要注意，HF 近似，以及所有使用 HF 行列式作为零级近似的单参考方法，通常仅适用于平衡结构附近的计算。在大多数情况下，它们不能正确离解分子键，或者描述电子激发或（近）简并态。在这些情况下，使用多组态 SCF 波函 (MCSCF) 作为零级近似的多参考方法，是一种合理的替代。完全活性空间 SCF (CASSCF) 是 MCSCF 的一种特殊变体。在 MOLPRO 中可以使用各种多参考电子关联方法，例如多参考微扰理论 (MRPT, CASPT2) 和多参考组态相互作用 (MRCI)，以及它们的变体如多参考耦合电子对泛函 (MR-ACPF)。

如你将要看到的，用 MOLPRO 运行电子结构计算非常容易，或许在接下来的 10 分钟之内，你就能成功完成你的第一个计算了。但是，技巧是对特定的问题使用什么样的基组和方法，用尽可能少的计算花费获得准确的结果。这需要积累大量的经验，我们无法在这里教你。我们只能建议你不要把 MOLPRO 或其它流行的电子结构程序简单地作为“黑箱”使用，而不去对方法和结果做深入了解和挑剔的评估。

文献: *Introduction to Computational Chemistry*, F. Jensen, Wiley, 2006.

第二章 如何运行 MOLPRO

为了运行 MOLPRO，首先需要准备输入文件。这可以在你选择的任何目录里完成。输入文件可以有任何名称，但是最好避免使用带有扩展名.out 的文件名。通常，方便的做法是按照分子命名输入文件，例如 `h2o.inp`, `benzene.inp`，也可以用任何你喜欢的名字。

在以下部分给出输入文件的简单例子。一旦准备好了输入文件，用 `molpro` 命令就可以进行 MOLPRO 计算了。假定输入文件为 `h2o.inp`。运行 MOLPRO 的命令只需简单输入

```
molpro h2o.inp &
```

这将创建输出文件 `h2o.out`，也就是说，扩展名.inp 用.out 代替。其它的扩展名也是一样，例如，`h2o.com`, `h2o.input`, `h2o.test` 都产生输出 `h2o.out`。如果 `h2o.out` 已经存在，旧的输出文件将会移到备份目录中，默认目录名是 `h2o.d`。这样，旧的输出不会丢失。这个功能可以用 `-s` 选项禁止，用

```
molpro -s h2o.inp &
```

将不会保存已存在的输出文件，而是简单地覆盖。如果要给出不同于默认名称的其它输出文件名，可以使用 `-o` 选项，例如：

```
molpro -o water.output h2o.inp &
```

除了产生.out 文件外，还产生后缀为.xml 的结构化 XML 文件（它实际上是.out 文件的父文件）。这个文件可用于结果的自动后期处理，例如用 [MolproView](#) 程序进行图形显示。

`molpro` 命令还有许多其它选项，不过很少使用。你可以在 MOLPRO 用户手册中找到完整的说明。一些比较重要的有：

1. MOLPRO 允许使用的内存量可以用 `-m` 选项指定，例如，

```
molpro -m 4M h2o.inp &
```

表示给 `molpro` 分配了 4 兆字 (MW) 的内存（此外，参见第18.1节的 `memory` 输入卡）。

2. 对于并行运行（假定程序已经并行编译），

```
molpro -n 8 h2o.inp &
```

将运行 8 个合作进程。根据程序的编译方法，将导致 7 路或 8 路的并行执行。

3. 可以在输入中选择（但非默认）指定一个或多个命名的文件，用于程序存储中间的结果。这些文件可用于续算（参见第18.2节）。如果输入中没有给出，这些文件仍旧出现，但是临时的，计算结束后消失。由于执行的原因，程序在草稿目录下运行，例如高性能文件系统。这个目录默认位于/tmp/\$USER，或者来自环境变量 TMPDIR（如果设定的话），但也可以用-d 选项控制，例如，

```
molpro -d /scratch/$USER h2o.inp &
```

在任务结束后，命名的文件被复制到永久位置。用于续算的最重要文件是文件 2，它包含波函数信息（参见第18.2节）。这一文件默认复制到 \$HOME/wfu 目录，但是这个目录可以用-w 选项修改。在任务的开始，如果在永久位置存在相应的文件，那么它们会被复制到临时目录下。

第三章 如何准备输入文件

如在介绍中解释的，输入文件应当包含以下最低限度的信息。

- ◇ 结构说明。
- ◇ 单电子基组的说明（虽然基组有默认设置）。
- ◇ 计算多电子波函所用方法的说明。可以连续进行几种不同类型的计算。

我们将依次考虑这三部分。

所有的输入可以用大写或小写，以自由格式给出。大多数的输入行从关键词开始，之后是数值或其它说明（选项）。每一行的不同项之间应当用逗号隔开（更多的解释见下一部分）。

3.1 结构定义

定义原子坐标最简单的方法是使用直角坐标和 *XYZ* 输入格式，这是很多程序的标准格式。这种情况下，结构输入如下所示（以甲醛为例）：

```
1 geometry={
2   4
3   FORMALDEHYDE
4   C          0.0000000000    0.0000000000    -0.5265526741
5   O          0.0000000000    0.0000000000    0.6555124750
6   H          0.0000000000   -0.9325664988   -1.1133424527
7   H          0.0000000000    0.9325664988   -1.1133424527
8 }
```

如例中所示，结构在 `geometry` 区域定义，用 `geometry={` 和 `}` 包围起来。`xyz` 结构区域的第一行是原子个数（自由格式）。第二行是任意的标题。最后，对每个原子定义一行直角坐标（*x*, *y*, *z*），单位是 Å。为了简化，也可以忽略坐标区域的前两行¹。

也可以用 *Z*-矩阵形式定义结构，有很多程序使用这种格式。这种情况下，结构用距离和角度定义。这有点复杂，在这里我们只给一个简单的例子，还是甲醛²。

¹简化输入在 2009.1 以前的版本中不适用。——译注。

²自 2009.1 版本开始，程序对坐标定义部分作了调整，因此这个例子不能用于 2009.1 以前的版本。——译注。

```

1 angstrom
2 geometry={
3 C
4 O C 1.182
5 H1 C 1.102 0 122.1789
6 H2 C 1.102 0 122.1789 H1 180
7 }

```

这里, 1.182 和 1.102 分别是 C-O 和 C-H 的键长。122.1789 是 H-O-C 的夹角, 180 是 H1-C-O 和 H2-C-O 两个平面的夹角 (二面角)。注意, 默认的键长是原子单位 (Bohr), 但也可以用 `angstrom` 关键词使用单位 Å。

作为前面讲述的 `xyz` 输入的另外一种形式, 还可以在 Z-矩阵中定义直角坐标。这种坐标的形式如下³:

```

1 angstrom
2 geometry={
3 C,,      0.0000000000 ,      0.0000000000 ,      -0.5265526741
4 O,,      0.0000000000 ,      0.0000000000 ,      0.6555124750
5 H,,      0.0000000000 ,     -0.9325664988 ,     -1.1133424527
6 H,,      0.0000000000 ,      0.9325664988 ,     -1.1133424527
7 }

```

不同于坐标使用 Å 单位的 `xyz` 输入, 这里默认还是使用原子单位。为了使用 Å 单位, 在结构区之前必须给出 `angstrom` 命令。

Z-矩阵中除了常数, 还可以使用变量。例如, 甲醛的输入可以写作:

```

1 geometry={
2 C
3 O , C , rco
4 H1 , C , rch , 0 , hco
5 H2 , C , rch , 0 , hco , H1 , 180
6 }
7
8 rco=1.182 Ang
9 rch=1.102 Ang
10 hco=122.1789 Degree

```

变量的值可以在计算过程中变化, 因而在一个运行任务中可以对不同的结构进行计算。这会在以后做详细解释。

³在 2002.3 和更早的版本中, 坐标中的逗号不可忽略。否则负号将被解释为代数操作, MOLPRO 会自动求解代数表达式, 从而产生意外的错误结果! ——译注。

程序默认会重定位和转动分子，使坐标轴的原点为分子质心，并且与主惯性轴一致。为了使程序识别和使用点群对称性，这一做法通常是必需的，但是可以通过在 `ORIENT` 命令中指定参数来修改（参见用户手册）。程序默认将试图找到和使用最高的阿贝尔点群对称性，但可以用 `SYMMETRY` 命令来控制（参见用户手册）。

3.2 定义基组

在很多情况下，单电子基组可以用简单的形式指定

```
basis=name
```

其中的 *name* 代表基组库中的基组名称。在 MOLPRO 的网页中，你可以找到所有可能的基组。用于高级别计算的常用基组有 Dunning 等人的关联一致极化基组，表示为 `cc-pVDZ`（双 zeta），`cc-pVTZ`（三 zeta），`cc-pVQZ`（四 zeta），`cc-pV5Z`（五 zeta）。这些名称可以直接使用，也可以简化为 `VDZ`，`VTZ`，`VQZ` 等。对于某些性质的计算，例如电子亲和，极化率，或者分子间势，还需要加上弥散的基函数，这些函数包含在扩充的关联一致基组中，表示为 `aug-cc-pVDZ`，`aug-cc-pVTZ` 等。这些名称可以简写为 `AVDZ`，`AVTZ`，`AVQZ` 等。

另一个常用的选择是使用 Pople 等人的高斯基组，例如 `6-31G**`（双 zeta），`6-311G`（2DF, 2PD）（三 zeta），`6-311G++`（2DF, 2PD）（扩充的三 zeta）等。这里要注意，MOLPRO 默认使用球函数（*5d*，*7f*，等），而 Gaussian 等程序默认使用直角函数（*6d*，*10f*，等）。这会产生略微不同的能量。MOLPRO 也能使用直角函数，但是必须在基组定义之前给出 `cartesian` 关键词。

还可以对不同的原子使用不同的基组。这种情况下的最简输入如

```
basis,c=vtz,o=avtz,h=vdz
```

也可以手动定义基组（指数和收缩因子）。详见 MOLPRO 用户手册。

如果没有指定基组，MOLPRO 将使用 `cc-pVDZ`，但是并不意味着这是最佳选择！

3.3 方法与波函的定义

在定义了结构和基组之后（顺序任意），还必须指定使用的方法。这可以简单地用关键词实现，通常就是方法的缩写（HF 表示 Hartree-Fock，MP2 表示 Møller-Plesset 微扰理论，CCSD(T) 表示单双激发和微扰三激发耦合簇）。在大多数情况下，第一步是 Hartree-Fock 计算，其中对用于随后电子关联处理的分子轨道做了优化。之后可以连续执行任意数量的不同方法只需给出相应的关键词。例如

```
1 geometry={...}
2 basis=...
3 hf          ! 用HF优化轨道
4 mp2        ! 用HF轨道进行MP2计算
```

```

5 mp4      ! 用HF轨道进行MP4计算
6 ccscd(t) ! 用HF轨道进行CCSD(T)计算

```

但是注意，MP2 是 MP4 和 CCSD(T) 的一部分，因此以上输入中的 mp2 计算是多余的。

3.4 变量

MOLPRO 把所有重要的结果存储在变量中。例如，Hartree-Fock 程序会设置变量 ENERGY, DMX, DMY, DMZ, 用于保存最终的能量和偶极矩。这些变量可用于进一步的分析。关于其它程序设定的变量列表，参见第18.3节。可以在表达式中使用变量，这非常类似于 Fortran。

例如，可以在一个任务中计算反应能。以 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ 为例，

```

1  ***,example for reaction energy
2
3  basis=avtz          ! 基组（用于所有分子）
4
5  geometry={c;o,c,2.13} ! CO的结构
6  hf                  ! Hartree-Fock计算
7  ccscd(t)           ! ccscd(t)计算
8  e_co=energy        ! 保存CO分子能量
9
10 geometry={h1;h2,H1,1.4} ! H2的结构
11 hf                  ! Hartree-Fock计算
12 ccscd(t)           ! ccscd(t)计算
13 e_h2=energy        ! 保存CO分子的能量
14
15 geometry={          ! H2CO的结构
16 C
17 O , C , rco
18 H1 , C , rch , 0 , hco
19 H2 , C , rch , 0 , hco , H1 , 180
20 }
21
22 rco=1.182 Ang
23 rch=1.102 Ang
24 hco=122.1789 Degree
25 hf                  ! Hartree-Fock计算
26 ccscd(t)           ! ccscd(t)计算
27 e_h2co=energy      ! 保存H2CO的能量
28
29 de=(e_h2co-e_h2-e_co)*tokJ ! 反应能，单位是KJ/mol

```

第四章 Hartree-Fock

4.0.1 闭壳层 Hartree-Fock 计算

调用 Hartree-Fock 程序使用命令

hf

程序将首先计算单、双电子积分，并存储于磁盘。一旦完成这一步，就使用刚刚计算的积分执行自洽场的迭代（对于直接积分计算，并不存储积分，而是在需要时重新计算，见第十四章）。

现在你已经可以试试第一个 MOLPRO 计算了。用 HF 计算甲醛的完整输入是

```
1  ***,formaldehyde
2  print,basis,orbitals    ! 这是可选的：打印基组和占据轨道
3
4  geometry={              ! 定义核坐标
5  C
6  O  , C  , rco
7  H1 , C  , rch , O  , hco
8  H2 , C  , rch , O  , hco , H1 , 180
9  }
10
11 rco=1.182 Ang
12 rch=1.102 Ang
13 hco=122.1789 Degree
14
15 basis=vdz                ! 选择基组
16 hf                       ! 调用Hartree-Fock程序
17 ---
```

由 ******* 开始的第一行是可选的，用于定义标题。最后一行 **---** 也是可选的，表示结束输入。**---** 之后的任何输入都被忽略。任何惊叹号之后的文本作为注释处理，同样被忽略。空格和空行不起作用。

如果检查输出，你会发现 MOLPRO 探测到分子具有 C_{2v} 对称性，5 个轨道属于不可约表示 a_1 ，一个属于 b_1 ，两个 b_2 。在 MOLPRO 中，对不可约表示进行数字编号，在 C_{2v} 群中，对 a_1 ， b_1 ， b_2 ，和 a_2 分别编号为 1-4。对称性 a_1 的第三个轨道表示为 3.1， b_2 对称性的第二个轨道是 2.3。

为了了解这些约定，请花点时间研究一下输出文件。

在当前例子中，MOLPRO 依照构造原理 (Aufbau principle)，已经自动算出了每个对称性的占据轨道数。这对大多数情况都能确定，但也不是所有情况都可以。你可以用 `occ` 指令指定每个对称性的占据轨道数。本例中可以写为：

```
occ,5,1,2
```

它的含义见上面的说明。

如果给命令加上特殊指令，例如上面的 `occ` 是 `hf` 命令的指令，那么命令及有关的指令必须用花括号括起来，例如，

```
1 {hf                ! 调用Hartree-Fock程序
2  occ,5,1,2}       ! 指定每个不可约表示的占据轨道数
```

这被称为命令块。花括号用来避免歧义，因为有些指令也可用于外部的命令块。更多细节请参阅用户手册。

每个命令或指令既可以从新的一行开始，也可以用分号隔开。例如，

```
1 {hf;occ,5,1,2}
```

它和前一个例子等价。

4.0.2 开壳层 Hartree-Fock 计算

在上面的例子中，所有的轨道都是双占据的，因此基态波函的总对称性，也就是自旋-轨道对称性的直积，是 A_1 。因为所有的电子都是成对的，因此它是单重波函 1A_1 。

虽然大多数稳定的分子在电子基态都是闭壳层的单重态，但也并不总是如此。对基团或离子有必要做开壳层处理。作为第一个简单例子，我们考虑甲醛的正离子， H_2CO^+ 。在这个例子中，最低的离子态变成 2B_2 ，即，从对称性 b_2 的最高占据轨道（在 MOLPRO 中表示为 2.3，见上）去掉一个电子。MOLPRO 默认假定电子数等于总的核电荷数，因此，为了计算离子，必须指定电子的数量。也可以给出分子的总电荷（见下）。此外还必须指定波函的对称性和自旋。这可以用 `wf` 指令实现（`wf` 代表波函 *wavefunction*）：

```
1 wf,15,3,1
```

`wf` 卡的第一项是电子数。第二项是波函的总对称性。对于双重态，这等于单占据分子轨道的对称性。最后，第三项定义单占据轨道的数量，或者更一般地说，就是总自旋。0 表示单重态，1 表示双重态，2 表示三重态，等。`wf` 卡也可以写做这样的形式：

```
1 wf,charge=1,symmetry=3,spin=1
```

这里给出了分子总电荷，而不是电子数。在这种情况下，自动从核电荷和总电荷计算电子数。

因此, H_2CO^+ 的输入是:

```

1 {结构定义}
2 {基组定义}
3
4 {hf          ! 调用自旋限制Hartree-Fock程序 (也可以用rhf)
5 occ,5,1,2    ! 分别是a1, b1, b2不可约表示的占据轨道数
6 wf,15,3,1}  ! 定义波函: 电子数, 对称性和自旋
7 ---

```

注意, 需要用花括号把 hf 命令块括起来。

作为第二个例子, 我们考虑 O_2 的基态 $^3\Sigma_g^-$ 。结构的定义简单写为,

```

1 geometry      ! 结构定义, 使用Z-矩阵
2 o1
3 o2,o1,r
4 end
5
6 r=2.2 bohr    ! 键长

```

MOLPRO 不能使用非阿贝尔点群, 因此对这个例子只能使用 D_{2h} 。线形分子的分子轴位于坐标系的 z-轴。因此, σ_g , $\pi_{u,x}$, $\pi_{u,y}$, σ_u , $\pi_{g,x}$, $\pi_{g,y}$ 轨道的对称性分别为 1, 2, 3, 5, 6, 7。更容易的方法, 是记住 D_{2h} 的不可约表示由函数表示 (括号中是 MOLPRO 的对称性编号): $s(1), x(2), y(3), xy(4), z(5), xz(6), yz(7), xyz(8)$ 。 C_{2v} 中的顺序类似, 但只有前四个不可约表示。

O_2 电子基态的电子组态是 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_{u,x}^2 1\pi_{u,y}^2 1\pi_{g,x}^1 1\pi_{g,y}^1$ 。

因此, D_{2h} 点群 8 个不可约表示中的占据轨道数定义为

```

1 occ,3,1,1,0,2,1,1,0

```

单占据轨道 1.6 (xz) 和 1.7 (yz) 的对称性乘积是 4 (xy), 因此总波函的对称性是 4 (关于对称群和不可约表示编号的更完整说明, 请参阅 MOLPRO 用户手册)。因此, wf 卡是

```

1 wf,16,4,2          ! 16个电子, 对称性4, 三重态 (2个单占据轨道)

```

但这仍不很明确, 因为 $\pi_{u,x}$ (2) 和 $\pi_{u,y}$ (3) 的乘积对称性也是 4, 因此程序不能确定 π_u 单占据还是 π_g 单占据。因此, 可以用 open 指令定义单占据轨道:

```

1 open,1.6,1.7

```

现在定义了唯一的波函。综上, O_2 的输入是

```

1 ***,O2

```

```
2 print,basis,orbitals
3 geometry={                ! 结构定义，使用Z-矩阵
4 o1
5 o2,o1,r
6 }
7
8 r=2.2 bohr                ! 键长
9
10 basis=vtz                ! 三zeta 基组
11
12 {hf                      ! 调用RHF程序
13 wf,16,4,2                ! 定义波函：16个电子，对称性4，三重态
14 occ,3,1,1,,2,1,1        ! 每个对称性的占据轨道数
15 open,1.6,1.7}           ! 定义开壳层轨道
```

实际上，最后两行对当前的例子是不必要的，因为可以通过构造原理自动确定正确的组态，不过结果并不总是正确。

第五章 单参考电子关联处理

一旦完成了 Hartree-Fock 计算，就可以使用各种方法考虑电子关联的影响了。在 MOLPRO 中，可以用不同的关键词指定每个可选的方法。

5.1 闭壳层关联方法

对于闭壳层计算，可以使用下面的方法/关键词：

mp2	二阶 Moeller-Plesset 微扰理论
lmp2	二阶局域 Moeller-Plesset 微扰理论
mp3	三阶 Moeller-Plesset 微扰理论
mp4	四阶 Moeller-Plesset 微扰理论
ci	单、双组态相互作用（用 MRCI 程序）
cisd	单、双组态相互作用（用 CCSD 程序）
cepa(1)	耦合电子对近似，版本 1
cepa(2)	耦合电子对近似，版本 2
cepa(3)	耦合电子对近似，版本 3
acpf	平均耦合电子对泛函
ccsd	单、双耦合簇
ccsd(t)	单、双和微扰处理三激发耦合簇
bccd	双激发 Brueckner 耦合簇
bccd(t)	双激发和微扰处理三激发 Brueckner 耦合簇
qcisd	单、双二次组态相互作用
qcisd(t)	单、双和微扰处理三激发的二次组态相互作用

其中一些方法还有显关联版和局域版的变体，分别参见第十七和十六章。

应该在 Hartree-Fock 输入之后给出这些命令中的一个或几个。注意，有些方法同时也包含了其它方法；例如，同时进行 mp2 和 mp4 计算是不必要的，因为 MP4 计算将返回所有的二阶，三阶和四阶能量。CCSD 也返回 MP2 能量。

默认只有价电子参与关联能计算。要修改非关联计算的壳层（芯）轨道空间，可以使用 `core` 指令，按照与 `occ` 卡指定占据轨道相同的方法，定义每个对称性的芯轨道数量。如果对分子中所有的电子进行关联能处理，使用后面不接任何参数（所有的项都是零）的 `core`。这个卡必须接在方法的指令之后，例如，

```
1 {MP2      ! 二阶 Moeller-Plesset 微扰理论
2 core}    ! 关联全部电子
```

但是注意，对壳层的关联能计算需要特殊的基组，用上述的标准基组做这种计算没有太大的意义。可以用关联一致芯价基组（`cc-pCVxZ`, `x=D, T, Q, 5, ...`）做这种计算。

```
1 {MP2      ! 二阶 Moeller-Plesset 微扰理论
2 core,2}  ! 轨道 1.1 和 2.1 的电子不做关联处理
```

占据轨道的数量自动从之前的 HF 计算获得。对于特殊的要求，也可以用 `occ` 卡指定，就像在 HF 计算中一样。轨道来自输入中最近的一次 HF 计算。关于轨道的其它选择，见 MOLPRO 用户手册。

甲醛完整的 CCSD(T) 计算的例子：

```
1 ***,formaldehyde
2 print,basis,orbitals ! 这是可选的：打印基组和占据轨道
3 angstrom
4 geometry={           ! 定义核坐标
5 C
6 O , C , rco
7 H1 , C , rch , O , hco
8 H2 , C , rch , O , hco , H1 , 180
9 }
10
11 rco=1.182 Ang
12 rch=1.102 Ang
13 hco=122.1789 Degree
14
15 basis=vdz           ! 选择基组
16 hf                 ! 进行 HF 计算
17 ccsd(t)            ! 进行 CCSD(T) 计算
```

5.2 开壳层关联方法

在 MOLPRO 中，对开壳层可以使用以下单参考方法：

ump2	使用 UHF 参考的二阶 Moeller-Plesset 微扰理论
rmp2	使用 RHF 参考的二阶 Moeller-Plesset 微扰理论
ci	单、双组态相互作用（用 MRCI 程序）
rcisd	自旋限制的单、双组态相互作用
ucisd	自旋非限制的单、双组态相互作用
rccsd	部分自旋匹配的单、双耦合簇
rccsd(t)	部分自旋匹配的单、双和微扰处理三激发耦合簇
uccsd	自旋非限制的单、双耦合簇
uccsd(t)	自旋非限制的单、双和微扰处理三激发耦合簇

同样地，其中一些方法还有显关联版和局域版的变体，分别参见第十七和十六章。

注意除了 ump2 之外，所有方法都使用自旋限制 Hartree-Fock (RHF) 参考函数。对于 ucisd 和 uccsd 方法也是如此，即使 RHF 参考函数自旋匹配时，关联处理的波函也可能略有自旋污染。一般不推荐 ump2，因为自旋污染会导致极大的错误。

芯轨道的定义与闭壳层方法相同。电子数、占据数以及轨道数来自最近的 RHF 计算。可以用 occ, closed, wf, 或 orbital 指令修改默认设置；详见 MOLPRO 用户手册。

下面是 O₂ 完整的 CCSD(T) 计算的例子。

```

1  ***,02
2  print,basis,orbitals
3  geometry={                ! 用Z-矩阵定义结构
4  o1
5  o2,o1,r
6  }
7
8  r=2.2 bohr                ! 键长
9
10 basis=vtz                 ! 三-zeta 基组
11
12 {hf                        ! 调用RHF程序
13 wf,16,4,2                 ! 定义波函：16个电子，对称性4，三重态
14 occ,3,1,1,,2,1,1         ! 每个对称性的占据轨道数
15 open,1.6,1.7}            ! 定义开壳层轨道
16
17 rccsd(t)                  ! 执行部分自旋匹配的CCSD(T)

```

第六章 MCSCF 和 CASSCF 计算

在 MCSCF 方法中，多组态波函数对同时变化的轨道和组态因子做变分优化。如在第3.3节解释的，通过指定每个对称性的占据轨道数和可能的单占据轨道，唯一地定义 Hartree-Fock 波函数。然而对于 MCSCF，需要更多的信息。我们从解释 CASSCF（完全活性空间 SCF）的输入开始，这是最简单的情况。

6.1 完全活性空间自洽场，CASSCF

在 CASSCF 波函数中，占据轨道空间分为一组非活性或闭壳层轨道，以及一组活性轨道。所有的非活性轨道在每个 Slater 行列式中都是双占据的。另一方面，活性轨道具有可变的占据，需要考虑所有可能的 Slater 行列式（或 CSF），这通过把 $N_{act} = N_{el} - 2m_{closed}$ 个电子以全部可能的方式分配到活性轨道来产生，其中 m_{closed} 是闭壳层（非活性）轨道数， N_{el} 是总电子数。因此，它对应于活性空间内的完全 CI。

CASSCF 程序的调用使用命令

```
casscf
```

这个命令的别名是 `mcscf` 或 `multi`。这个命令之后可以选择接进一步的输入来定义波函数。非活性轨道空间用 `closed` 指令定义。

```
closed,  $n_1, n_2, \dots, n_d$ 
```

其中 n_i 是不可约表示 i 中双占据（非活性）轨道的数量。占据轨道的总数用 `occ` 指令定义，与在 Hartree-Fock 中相同。

```
occ,  $m_1, m_2, \dots, m_d$ 
```

其中 $m_i \geq n_i$ 。于是不可约表示 i 中活性轨道的数量是 $m_i - n_i$ 。注意，每个对称性中非活性轨道总是在前，即，非活性和活性空间不能混合。电子数量，波函数的对称性，以及总自旋用 `wf` 指令定义，与在开壳层 HF 中的解释相同：

```
wf,  $N_{el}, isym, ms2$ 
```

其中 `isym` 是总波函数的对称性（所有占据自旋轨道对称性的直积），`ms2 = 2S` 定义了自旋（0=单重态，1=双重态，2=三重态，等）。

从上面可以知道, 活性电子数是

$$N_{act} = N_{el} - 2 \sum_i^{m_{closed}} n_i \quad (6.1)$$

默认非活性空间由所有内壳层轨道构成, 活性空间由来自原子价轨道的所有价轨道的构成(完全价活性空间)。默认的电子数等于核电荷数的总和, 默认的波函对称性是 1, 单重。默认的轨道初始猜测来自最近的轨道优化, 例如, Hartree-Fock。于是甲醛 CASSCF 计算的最简输入是:

```

1  ***,formaldehyde
2  print,orbitals,civector      ! 这是可选的: 打印占据轨道和CI矢量
3                               ! 默认只打印因子大于0.05的CI矢量
4  angstrom
5  geometry={                   ! 定义核坐标
6  C
7  0  , C , rco
8  H1 , C , rch , 0 , hco
9  H2 , C , rch , 0 , hco , H1 , 180
10 }
11
12 rco=1.182 Ang
13 rch=1.102 Ang
14 hco=122.1789 Degree
15
16 basis=vdz                    ! 选择基组
17 hf                          ! 执行HF计算
18 casscf                      ! 执行CASSCF计算, 使用HF轨道作为初始猜测

```

在这个例子中, 碳和氧的 $1s$ 轨道是非活性的, 碳和氧的 $2s$, $2p$ 轨道以及氢的 $1s$ 轨道是活性的。这对应下面 `casscf` 指令之后所给的输入:

```

1  {casscf
2  closed,2                    ! 对称性1 (a1)中有两个非活性轨道
3  occ,7,2,3                  ! 占据轨道数7a1, 2b1, 3b2
4  wf,16,1,0}                ! 16个电子, 对称性1 (A1), 单重态

```

因此, 有 5 个 a_1 , 2 个 b_1 , 和 3 个 b_2 活性轨道。它们将产生 3644 个 CSF 或 11148 个 Slater 行列式。注意必须在 `occ` 和 `closed` 指令之后给出 `wf` 指令。如果氧的 $2s$ 轨道也是非活性的, 会得到较短的展开结果。这种情况下的输入是:

```

1  {casscf
2  closed,3                    ! 对称性1 (a1)中有三个非活性轨道

```

```

3 occ,7,2,3          ! 占据轨道数 7a1, 2b1, 3b2
4 wf,16,1,0}        ! 16个电子, 对称性 1 (A1), 单重态

```

现在只产生 1408 个 CSF 或 4036 个 Slater 行列式。

6.2 限制活性空间自恰场, RASSCF

因为 CSF 或 Slater 行列式的数量以及计算时间随着活性轨道数量的增加急剧上升, 所以可能会需要使用小一些的 CSF 集。一个选择方法是限制某些子空间中的电子数。例如只允许从某些强占据活性轨道子集的单、双电子激发, 或者到另一活性轨道子集中的电子数限制为最多两个。这样的限制一般用 `restrict` 指令定义:

```
restrict,min,max,orbital list
```

其中 `min` 和 `max` 是轨道列表 (*orbital list*) 给定的轨道子空间内最小和最大的电子数。每一个轨道按照“序号. 对称性”的形式给出, 例如, 3.2 是对称性 2 的第三个轨道。`restrict` 指令必须在 `wf` 卡之后给出 (可以有多个)。作为例子, 还是考虑甲醛, 假定只允许单、双激发到 6.1, 7.1, 2.2, 3.3 轨道, 它们在 HF 波函中是未占据的。于是输入是:

```

1 {casscf
2 closed,2          ! 对称性 1 (a1) 中有两个非活性轨道
3 occ,7,2,3        ! 占据轨道数 7a1, 2b1, 3b2
4 wf,16,1,0        ! 16个电子, 对称性 1 (A1), 单重态
5 restrict,0,2, 6.1,7.1,2.2,3.3} ! 给定的轨道列表中, 最多有两个电子

```

还可以进一步定义 3.1, 4.1 轨道只允许双电子激发, 但实际上这没有影响, 因为不再可能有其它的激发。为了验证这个例子, 我们把对称性 1 的占据轨道数增加到 8, 并去掉对轨道 6.1 的限制:

```

1 {casscf
2 closed,2          ! 对称性 1 (a1) 中有两个非活性轨道
3 occ,8,2,3        ! 占据轨道数 8a1, 2b1, 3b2
4 wf,16,1,0        ! 16个电子, 对称性 1 (A1), 单重态
5 restrict,0,2, 7.1,8.1,2.2,3.3 ! 给定的轨道列表中, 最多有两个电子
6 restrict,2,4, 3.1,4.1} ! 给定的轨道中, 最少两个最多四个电子

```

发现这个计算不收敛。原因是有些轨道的转动对单激发几乎是冗余的, 即, 一个轨道在强、弱占据空间之间变化的效果可以通过单双激发表示到二阶。这导致病态的优化问题。通过排除来自和进入限制轨道空间的单激发, 可以解决这一问题, 如下:

```
1 {casscf
```

```

2 closed,2                ! 对称性1 (a1) 的两个非活性轨道
3 occ,8,2,3              ! 占据轨道数 8a1, 2b1, 3b2
4 wf,16,1,0             ! 16个电子, 对称性1 (A1), 单态
5 restrict,0,2, 7.1,8.1,2.2,3.3 ! 给定的轨道列表中, 最多两个电子
6 restrict,-1,0 7.1,8.1,2.2,3.3 ! 给定的轨道空间中, 禁止单电子 (没有单激发)
7 restrict,2,4, 3.1,4.1  ! 给定的轨道中, 最少两个最多四个电子
8 restrict,-3,0,3.1,4.1} ! 给定的轨道空间中, 禁止三个电子 (没有单激发)

```

现在计算可以平滑地收敛了。

MCSCF 计算有时可能会难于收敛。一般地说, CASSCF 计算比限制计算容易收敛, 但即使在 CASSCF 计算中, 也可能会发生收敛问题。

收敛慢或不收敛的原因可能是下面的一个或几个:

- ◇ 轨道和 CI 因子之间的变化几乎冗余, 如上所示。
解决: 排除单激发。
- ◇ 两个或更多的弱占据轨道对能量有几乎相同的影响, 但是活性空间只能包含其中的一个。
解决: 增加或减少活性空间 (occ 卡)。
- ◇ 活性轨道有非常接近 2 的占据数。程序很难确定哪个轨道是非活性的。
解决: 增加非活性空间。
- ◇ 活性轨道的关联计算给出较小的能量, 低于非活性轨道关联计算获得的能量。程序试图交换活性和非活性轨道。
解决: 减少 (或者增加, 如果可能) 活性空间。
- ◇ 相同对称性的另一个态的能量非常接近 (近简并)。程序在这两个态之间震荡 (根的跳跃)。
解决: 在计算中包含所有的近简并态, 并优化其平均能量 (见后)。

作为经验规则, 如果 CASSCF 计算不收敛或收敛很慢, 可以认为活性或非活性空间选择得不好。

6.3 态平均 MCSCF

为了计算激发态, 最好的方法通常是优化所有被考虑态的平均能量。这可以避免在优化过程中根跳跃的问题, 并且对所有的态只产生一套折中的轨道。

对给定对称性中, 需要优化的态的数量可以用 `state` 指令指定, 它必须紧跟在 `wf` 指令之后, 例如:

```

1 wf,16,1,0;state,2      ! 优化对称性1的两个态

```

不同对称性的态还可以一起优化。这种情况可以连续有多个 `wf` 和 `state` 指令, 如,

```

1 wf,16,1,0;state,2      ! 优化对称性1的两个态

```

```
2 wf,16,2,0;state,1          ! 优化对称性2的一个态
```

等等。还可以对每个态定义权重，例如：

```
1 wf,16,1,0;state,2;weight,0.2,0.8    ! 优化对称性1的两个态，第一
2                                     ! 个态权重0.2，第二个0.8
```

默认所有态的权重都是相同的，这一般是最佳选择。下面的例子是 O_2 的态平均计算，其中价态 $^3\Sigma_g^-$ 和 $^1\Delta_g$ 一起处理。

```
1  ***,02
2  print,basis,orbitals
3  geometry={                      ! 结构定义用Z-矩阵
4  o1
5  o2,o1,r
6  }
7
8  r=2.2 bohr                      ! 键长
9
10 basis=vtz                        ! 三-zeta 基组
11
12 {hf                               ! 调用RHF程序
13 wf,16,4,2                        ! 定义波函：16个电子，对称性4，三重态
14 occ,3,1,1,,2,1,1                ! 每个对称性的占据轨道数
15 open,1.6,1.7}                   ! 定义开壳层轨道
16
17 {casscf                          ! 调用CASSCF程序
18 wf,16,4,2                        ! 三重Sigma-态
19 wf,16,4,0                        ! 单重delta (xy)态
20 wf,16,1,0}                       ! 单重delta (xx - yy)态
```

注意，对不同自旋多重度的态做平均，只能用于 CASSCF 波函，如这个例子，而不能用于加上了更多限制的 RASSCF 或 MCSCF 波函。

6.4 选择组态的 MCSCF

还可以进行任意选择组态空间的 MCSCF 计算。其中唯一的限制是：必须总是包含来自相同轨道占据但自旋耦合不同的所有 CSF。有两种组态选择方法。一种是用阈值从前一计算选择，另一种是在输入直接定义。这里只讲后者；更多细节见用户手册。

组态的输入以 `select` 指令开始，随后每个轨道组态用以 `con` 关键词开始的一行给出，后面

是活性轨道的占据数。以下是甲醛输入的例子¹。

```
1  ***,formaldehyde
2  angstrom
3  geometry={          ! 定义核坐标
4  C
5  O  , C  , rco
6  H1 , C  , rch , 0 , hco
7  H2 , C  , rch , 0 , hco , H1 , 180
8  }
9
10 rco=1.182 Ang
11 rch=1.102 Ang
12 hco=122.1789 Degree
13
14 basis=vdz          ! 选择基组
15 hf                ! 执行HF计算
16 {mcscf            ! 调用MCSCF程序
17 closed,4,,1       ! 非活性轨道4a1和1b2
18 occ,6,2,3         ! 占据轨道6a1, 2b1, 3b2
19 wf,16,1,0         ! 16个电子, 对称性1 (A1), 单重态
20 select            ! 开始选择组态
21 con, 2 0  2 0  2 0   ! 活性轨道的轨道占据
22 con, 2 0  0 2  2 0
23 con, 2 0  2 0  0 2
24 con, 1 1  1 1  2 0
25 con, 2 0  1 1  1 1
26 con, 0 2  2 0  2 0}
```

这一计算包含了 CASSCF 中所有因子大于 0.04 的 CSF。

¹原始例子中的组态输入有错误。这里使用的是 2008.1 版本中的组态。——译注。

第七章 多参考电子关联方法

MCSCF 或 CASSCF 计算通常只能考虑一小部分的动态关联能。因此，为了获得准确的结果，可以在随后进行关联处理。这可以由多参考组态相互作用 (MRCI) 或多参考微扰理论 (MRPT) 完成。后者比较简单，而且更便宜，但不如 MRCI 结果可靠。

7.1 多参考组态相互作用 (MRCI)

MRCI 计算用 `mrci` 或 `mrcic` 指令调用。`mrcic` 是新的程序，对于参考函数有多个非活性 (闭壳层) 轨道的情况，`mrcic` 比 `mrci` 的效率更高。注意，当存在非活性轨道的情况下，`mrci` 和 `mrcic` 会给出略微不同的结果，因为 `mrcic` 使用了更强的收缩波函解【见 K. R. Shamasundar, G. Knizia, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 054101 (2011)】。参见下面的 `rs2c`，它使用了同样的解。

默认使用与前面 MCSCF (CASSCF) 计算相同的占据空间和闭壳层空间，而内壳层的芯轨道 (即，碳或氧的 $1s$ 轨道，氯的 $1s2s2p$ 轨道) 不进行关联能计算。非关联处理的芯轨道数可以用 `core` 指令修改 (见第5.1节)。

参考波函不必与 MCSCF 中的完全相同，`occ`，`closed`，`restrict` 和 `select` 指令的使用方法与在 MCSCF 和 CASSCF 中的解释相同。

轨道默认来自最近的轨道优化计算 (HF 或 MCSCF/CASSCF)。其它轨道可以用 `orbital` 指令定义。更多的细节请查阅用户手册。

以下是 O_2 分子 CASSCF/MRCI 计算的例子：

```
1 *** ,O2
2 print,orbitals,civector      ! 打印轨道和CI因子
3 geometry={                  ! 结构定义用Z-矩阵
4 o1
5 o2,o1,r
6 }
7
8 r=2.2 bohr                  ! 键长
9
```

```

10 basis=vtz                ! 三 zeta 基组
11
12 {hf                      ! 调用 RHF 程序
13 wf,16,4,2              ! 定义波函: 16 个电子, 对称性 4, 三重态
14 occ,3,1,1,,2,1,1      ! 每个对称性的占据轨道数
15 open,1.6,1.7}         ! 定义开壳层轨道
16
17 casscf                 ! CASSCF 使用完全价轨道活性空间
18
19 mrci                   ! MRCI 使用完全价轨道 CASSCF 参考函数
20 {mrci                 ! MRCI, 参考空间只有 2p 轨道是活性的, 2s 是闭壳层
21 closed,2,,,,2}       ! 参考函数中的非活性轨道

```

7.2 多参考微扰理论, CASPT2, CASPT3

MRPT/CASPT2 的输入类似于 MRCI, 但是使用以下命令:

rs2	二阶多参考微扰理论
rs3	三阶多参考微扰理论
rs2c	使用更加收缩组态空间的二阶多参考微扰理论

对于 rs2 和 rs3, 组态空间和 MRCI 使用的完全相同。这种情况下到外部轨道空间的双电子激发是内收缩的。关联处理的轨道总数, 32 位计算机限制为 16 个, 64 位计算机是 32 个。

对于 rs2c, 涉及内部和半内部激发的某些附加组态类也进行内收缩【参见 J. Chem. Phys. **112**, 5546 (2000)】。这与 mrcic 的情况完全类似 (见上)。这种方法比 rs2 效率更高, 更适用于大体系。特别是在这种情况下, 活性轨道对 32 位或 64 位计算机分别是 16 或 32 个, 而闭壳层 (非活性) 轨道可以是任意数量 (直到程序参数定义的最大值)。

注意 RS2 和 RS2c 方法产生略微不同的结果。而且这两个结果也都略微不同于 MOLCAS 程序中 Roos 等人的方法的结果【J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992)】, 因为在后者中, 所有的组态空间都是内收缩的。这会引入一些在 MOLPRO 中决不会出现瓶颈。

限制活性空间 (RASPT2) 或一般的 MRPT2 计算可以用 restrict 和/或 select 指令指定, 说明见 MCSCF 和 CASSCF 部分。

MRPT2 和 CASPT2 计算经常会遇到所谓的入侵态问题, 导致波函被破坏, 使计算不收敛。这个问题通常可以用能级移动来避免。移动可以在 rs2 和 rs2c 卡中定义:

```

rs2,shift=value
rs2c,shift=value

```

使用 Roos 和 Andersson 所建议的方法【Chem. Phys. Lett. **245**, 215 (1995)】, 对能量做能级移

动的近似校正。

还可以用 G. Ghigo, B. O. Roos, and P.A. Malmqvist, Chem. Phys. Lett. **396**, 142 (2004) 中建议的 IPEA 能级移动:

`rs2,ipea=value`

还可以使用修改的零阶哈密顿量, 细节见用户手册。

`rs2` 具有能量梯度, 包括多态计算的情况。`rs2c` 目前没有梯度。

第八章 多态 CASPT2

多态 CASPT2 只能用 `rs2` 程序。

零阶哈密顿和组态基的选择存在多种可能。这里我们只讲推荐的方法，更多细节参见用户手册。

涉及三个选项：

```
rs2,xms=value,mix=nstates,root=iroot
```

其中：

`xms=0`： Finley 等人的 MS-CASPT2 方法【CPL **288**, 299 (1998)】

`xms=1`： 扩展的多态 CASPT2 (XMS-CASPT2) 方法，定义见 J. Chem. Phys. **135**, 081106 (2011)。

对能级移动做完全不变处理（推荐）。

`xms=2`： XMS-CASPT2 方法；能级移动仅应用于 H0 对角部分。

`nstates`： 计算中所包含的态的个数。

`iroot`： 在随后的梯度计算中做优化的根的编号（仅用于随后计算梯度的情况）。

例子：

```
1  ***,mscaspt2 for h2o 3B2 states
2  basis=vdz
3  geometry={0
4             H1,0,R;
5             H2,0,R,H1,THETA}
6  R=2.4
7  Theta=98
8
9
10 hf
11 {multi;closed,2
12 wf,10,1,2;state,3      ! 在态平均 CASSCF 中包含三个 3A1 态
13 wf,10,2,2;state,2      ! 在态平均 CASSCF 中包含两个 3B1 态
```

```
14 wf,10,3,2;state,3      ! 在态平均 CASSCF 中包含三个 3B2 态
15 canonical,2140.2}      ! 保存赝正则轨道
16
17 {rs2,xms=2,mix=3,root=2; ! 包含三个 B2 态, 选择第二个态计算梯度
18 wf,10,3,2}            ! 三重 B2 态的对称性
19
20 optg                   ! 结构优化
```

第九章 密度泛函计算

MOLPRO 可以执行标准的 Kohn-Sham DFT 计算，使用自旋限制 (ks 或 rks) 或自旋非限制 (uks) 形式。这里有一个简单的例子，对甲醛进行局域密度近似 (LDA) 计算。

```
1  ***,formaldehyde
2  geometry={
3  C
4  O , C , rco
5  H1 , C , rch , O , hco
6  H2 , C , rch , O , hco , H1 , 180
7  }
8
9  rco=1.182 Ang
10 rch=1.102 Ang
11 hco=122.1789 Degree
12 rks
```

对交换-关联泛函以及有关的势进行数值积分，原则上需要提供参数来构造合适的格点。不过，格点是用模型匹配方案构建的，因此通常需要指定的只有所需的能量精度。这个阈值默认来自全局能量收敛阈值，因此在大多数计算中，通常不需要做任何指定。

程序中包含了许多的交换和关联泛函。它们用模块化的方式实现，程序代码和文档直接从其数学定义构建。这意味着你在用户手册中总能找到一个泛函的准确定义。每个泛函都有一个关键词，用于在输入文件中确定泛函。所用的泛函作为 ks 命令的选项，在后面一个接一个给出。例如，下面的 Kohn-Sham 计算使用 Becke 的交换泛函，以及 Lee-Yang-Parr 关联泛函。

```
1 ks,b,lyp
```

另一个常用的组合是 ks,s,vwn (实际上是默认选项)，它给出 LDA (Slater-Dirac 交换, Vosko-Wilk-Nusair 关联)。最后，程序还知道一些泛函的组合，例如 ks,b3lyp，它是杂化 B3LYP 泛函，由各种密度泛函和一小部分精确 (Hartree-Fock) 交换的加权组合构成。

其它的选项，如闭壳层和开壳层轨道以及波函对称性，可以按照第3.3节的解释进行定义。

第十章 几何优化

几何优化用 `optg` 输入指令调用，它必须接在输入文件中优化计算所用的方法之后。例如在 MP2 级别的甲醛几何优化，用以下的输入执行：

```
1  ***,formaldehyde
2  print,basis,orbitals      ! 这是可选的，打印基组和占据轨道
3  angstrom
4  geometry={                ! 定义核坐标
5  C
6  0 , C , rco
7  H1 , C , rch , 0 , hco
8  H2 , C , rch , 0 , hco , H1 , 180
9  }
10
11 rco=1.182 Ang
12 rch=1.102 Ang
13 hco=122.1789 Degree
14
15 basis=vdz                 ! 选择基组
16 hf                       ! 执行 HF 计算
17 mp2                      ! 执行 MP2 计算
18 optg                     ! 对 MP2 做结构优化
```

如果可能，优化计算尽量使用解析能量梯度；否则用有限差分计算梯度。目前解析能量梯度可用于以下方法：

hf	自旋限制闭壳层和开壳层 Hartree-Fock (RHF)
uhf	自旋非限制 Hartree-Fock (UHF)
ks	自旋限制闭壳层和开壳层 Kohn-Sham 计算
uks	自旋非限制 Kohn-Sham 计算
mcscf	MCSCF 和 CASSCF，包括态平均计算
mp2	闭壳层 MP2
df-mp2	密度拟合闭壳层 MP2

lmp2	闭壳层局域 MP2
df-lmp2	密度拟合闭壳层局域 MP2
qcisd	闭壳层二次组态相互作用
ccsd	闭壳层单双激发耦合簇
qcisd(t)	闭壳层二次组态相互作用，包括微扰三激发贡献
rs2	二阶多参考微扰理论，包括多态处理

可以用各种选项修改收敛阈值和优化方法。细节参见用户手册。

第十一章 频率计算

谐振频率可以用 `frequency` 指令自动计算。这通常在几何优化之后。典型的输入如下：

```
1 hf                ! 执行 HF 计算
2 mp2              ! 执行 MP2 计算
3 optg            ! 对 MP2 做结构优化
4 frequencies,sym=auto ! 对 MP2 进行频率计算，在 hessian 计算中使用对称性
```

若解析能量梯度可用（见第十章），则用解析能量梯度通过有限差分方法计算二阶能量导数，否则从能量计算（需要较长的计算时间，且较不准确！）。注意，在频率计算的过程中，分子的对称性可能会降低，致使计算出错。因此建议在结构输入的第一行使用 `nosym` 指令。

以下情况可以计算解析二阶导数：

<code>hf</code>	闭壳层 Hartree-Fock (RHF)
<code>mcscf</code>	单个态的 MCSCF 和 CASSCF，且不使用对称性（也就是在结构输入中使用 <code>nosym</code> 指令）。

在这些情况下，输入为：

```
1 frequencies,analytical    ! 执行频率计算
```

第十二章 相对论效应和赝势

12.1 标量相对论效应

利用 Pauli 或 Douglas-Kroll 哈密顿量，可以直接包含标量相对论效应。对于前者，相对论效应通过一阶微扰理论求解（包括质量-速率项和 Darwin 项），需要在输入的最开始设定

`gexpec,rel`

计算的相对论贡献由程序存储到 `erel` 变量中。例如，

```
1  ***,Cu ground state
2
3  ! Pauli 哈密顿量
4
5  gexpec,rel      ! 用微扰理论计算相对论校正
6  geometry={cu}  ! 结构
7  basis=vtz      ! 基组
8  hf             ! Hartree-Fock 计算
9  e_rhf=energy+erel ! 把总的相对论能量存储到变量 e_rhf
```

要使用 Douglas-Kroll 哈密顿量，必须在输入的开始指定

`dkroll=1`

接下来，相对论贡献包含在总能量中。这种情况的例子，

```
1  ***,Cu ground state
2
3  ! Douglas-Kroll-Hess 哈密顿量
4
5  dkroll=1      ! 激活 Douglas-Kroll 处理
6  geometry={cu} ! 结构
7  basis=vtz-dk ! 特殊的 DK 基组
8  hf           ! Hartree-Fock
9  e_rhf=energy ! 总的相对论能量
```

12.2 相对论赝势

要隐含处理标量相对论效应，可以用赝势（ECP）。在这种情况下，必须在 `basis` 区指定 ECP 参数和基组：

```
basis={...
ecp, 原子, ecp 名
spd.., 原子, 基组名
...}
```

通常，指定 ECP 基组关键词就足够了，如 `basis=vtz-PP`，这会自动选择给定的基组和相应的赝势。在这种情况下，铜原子计算的输入是

```
1  ***,Cu ground state
2
3  ! ECP
4
5  geometry={cu}    ! 结构
6  basis=vtz-pp    ! 指定赝势基组。这还会选择ECP
7  hf              ! HF
8  e_rhf=energy    ! 总能量。这不包括ECP所含芯轨道的贡献
```

可用的 ECP，ECP 基组，以及相应关键词的列表，参见

<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/index.en.html>

12.3 自旋轨道耦合

通过设定（并且对角化）标量相对论态之间的自旋-轨道矩阵，可以计算自旋-轨道分裂。标量态必须在 CI 中计算和存储：

```
{ci;...;save, 记录文件 1}
...
{ci;...;save, 记录文件 2}
```

在全电子计算中，还要进行 SO 积分的计算（ECP 的计算不需要）：

```
lsint
```

要生成和处理 SO 矩阵，需要使用

```
{ci;hlsmat,keyword3, 记录文件 1,..., 记录文件 n}
```

其中的 `keyword3` 是 `ls` 或 `ecp`，分别用于全电子或 ECP 计算。如果给出了 `ls`（推荐），指定了 ECP 的原子将会使用 ECP，而对其余的原子做全电子处理。如果给出了 `ecp`，则旋轨耦合仅包含

ECP 的贡献。还可以使用 AFLS (等同于 AMFI) 或 ALS。ALS 表示对激发组态使用单中心近似,但是在内部组态空间进行完全 LS 计算。AFLS|AMFI 表示单中心近似还用于内部空间。

使用 ECP 的输入例子:

```
1  ***,Br
2  geometry={br}
3  basis=vtz-pp
4  {rhf;wf,sym=5}
5  {multi;wf,sym=2;wf,sym=3;wf,sym=5} ! 2P态, 态平均
6  {ci;wf,sym=2;save,5101.2} ! 2Px态
7  {ci;wf,sym=3;save,5102.2} ! 2Py态
8  {ci;wf,sym=5;save,5103.2} ! 2Pz态
9  {ci;hlsmat,ls,5101.2,5102.2,5103.2} ! 计算和对角化 SO 矩阵
```

相应的全电子计算输入为:

```
1  ***,Br
2  dkroll=1
3  geometry={br}
4  basis=vtz-dk
5  {rhf;wf,sym=5}
6  {multi;wf,sym=2;wf,sym=3;wf,sym=5} ! 2P态, 态平均
7  {lsint} ! 计算自旋-轨道双电子积分
8  {ci;wf,sym=2;save,6101.2} ! 2Px态
9  {ci;wf,sym=3;save,6102.2} ! 2Py态
10 {ci;wf,sym=5;save,6103.2} ! 2Pz态
11 {ci;hlsmat,ls,6101.2,6102.2,6103.2} ! 计算和对角化 SO 矩阵
```

第十三章 芯关联

MOLPRO 默认仅对价电子进行关联处理。用 `CORE` 指令可以激活内壳层关联。这一指令给出每个对称性中（不做关联处理的）芯轨道个数。后面不接任何数值的 `CORE` 表示对全部电子考虑关联。例如：

```
ccsd(t);core
```

通常，对直到 $n - 1$ 壳层的电子做关联计算已经足够。注意，不用合适基组的芯关联计算毫无意义。只要可能，我们建议使用 `cc-pwCV x Z` 或 `aug-cc-pwCV x Z` 基组。

第十四章 直接积分计算

除了微扰三激发校正以外，MOLPRO中的所有方法都可以用直接积分模式执行，也就是说，不在硬盘上存储双电子积分。当然，因为一旦需要时总是重新计算积分，这比通常的计算时间要长。直接积分模式可以在第一个能量计算前用 `gdirect` 指令激活，例如：

```
1  ***,formaldehyde
2  print,basis,orbitals      ! 这是可选的：打印基组和占据轨道
3  angstrom
4  geometry={                ! 定义核坐标
5  C
6  O , C , rco
7  H1 , C , rch , O , hco
8  H2 , C , rch , O , hco , H1 , 180
9  }
10
11 rco=1.182 Ang
12 rch=1.102 Ang
13 hco=122.1789 Degree
14
15 gdirect                    ! 直接积分计算
16 basis=vdz                  ! 选择基组
17 hf                         ! 执行HF计算
18 mp2                        ! 执行MP2计算
```

第十五章 密度拟合近似

在自旋限制 Hartree-Fock (HF), 密度泛函理论 (KS), 二阶 Møller-Plesset 微扰理论 (MP2 和 RMP2), 显关联 MP2 (MP2-F12), 所有级别的闭壳层局域关联方法 (LCC2, LMP2 ~ LMP4, LQCISD(T), LCCSD(T)), 以及 CASSCF 和 CASPT2 方法中, 密度拟合可用来对积分做近似。文献中, 相应的方法也常被表示为 RI-HF, RI-DFT, 或 RI-MP2, 等。而我们更喜欢用缩写 DF, 因为在显关联方法中 RI 有另外的用途 (参见第十七章)。

这些方法可以是直接的或半直接的, 即, 转换后的四指数积分只有一小部分被存储。它们比标准的直接计算要快得多, 因此高度推荐, 特别是对于大分子的计算。密度拟合近似导致的误差一般可以忽略。

调用密度拟合需要在命令名前加上 DF-前缀, 例如, DF-HF, DF-KS, DF-MP2, 等等。梯度可用于 DF-HF, DF-KS, 和 DF-LMP2。密度拟合程序不能使用对称性。因此, 如果在输入中发现 DF-, 则自动关闭对称性。

默认对当前的轨道基组和所用的方法自动选择拟合基组。例如, 如果轨道基组是 VTZ, 那么对 DF-HF 或 DF-KS, 默认的拟合基组是 VTZ/JKFIT; 对 DF-MP2 的默认拟合基组是 VTZ/MP2FIT。可以用 DF_BASIS 选项从基组库选择其它拟合基组。例如,

```
1 BASIS=VTZ           ! 使用VTZ轨道基组
2 DF-HF,DF_BASIS=VQZ ! 使用VQZ/JKFIT拟合基组
3 DF-MP2,DF_BASIS=VQZ ! 使用VQZ/MP2FIT拟合基组
```

程序接下来自动选择与方法匹配的拟合基组。也可以用基组名加上基组类型后缀, 来覆盖默认设置。例如,

```
1 BASIS=VTZ           ! 使用VTZ轨道基组
2 DF-HF,DF_BASIS=VQZ/JKFIT ! 使用VQZ/JKFIT拟合基组
3 DF-MP2,DF_BASIS=VQZ/MP2FIT ! 使用VQZ/MP2FIT拟合基组
```

这与前一个例子等价。

如果给定的轨道基组和原子没有默认的拟合基组, 推荐使用 TZVPP 或 QZVPP 基组 (它们是相同的)。它们是来自 TURBOMOLE 的 def2 基组, 可用于大多数原子。

在密度拟合局域耦合簇方法 **【DF-LCCSD(T)】** 中 (参见第十六章), 还有另外一个可选的选

项 `df_basis_ccsd`，它用于指定 4-外部积分所用的基组，例如，

```
1 BASIS=VTZ           ! 使用VTZ轨道基组
2 DF-HF              ! 使用默认的VTZ/JKFIT拟合基
3 DF-LCCSD(T),DF_BASIS_CCSD=VQZ ! 使用VTZ/MP2FIT基用于0-3外部积分，
4                   ! VQZ/MP2FIT基用于4-外部积分
```

如果需要关联能的准确绝对值，`df_basis_ccsd`的基数应当比轨道基组的基数高一级。这对能量差的影响可以忽略，因此默认为 `df_basis_ccsd=df_basis`。

在显关联计算中可能也会需要定义特殊的基组，参见第十七章。

还有很多其它起作用的选项，例如，屏蔽以及其它的细节，但默认值通常已经合适了。完整的说明可以在 **MOLPRO** 用户手册中找到。

第十六章 局域关联处理

16.1 简介

局域关联方法的目的是减小计算量随分子尺寸变化的标度，使得可以对更大的分子做准确计算。在 MOLPRO 中，局域关联方法基于 Pulay 的近似解【Chem. Phys. Lett. **100**, 151 (1983)】。占据的价轨道用一种标准的局域化方法进行局域化（默认是 Pipek-Mezey 局域化），而虚轨道空间用投影原子轨道（PAO）表示。MOLPRO 2012 还可以在 DF-LMP2, DF-LCCSD, 和 DF-LCCSD(T) 计算中使用轨道特定的虚轨道（OSV）【参见：JCP, DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.3696963>】。轨道对依照距离标准进行分类。默认只有强轨道对，也就是比较靠近且包含最重要关联能的两个轨道，在最高计算级别进行处理（例如，局域耦合簇 LCCSD），而弱轨道对在局域 MP2（LMP2）级别处理。非常远的轨道对可以忽略。对于每个关联的轨道对，自动选择不同的虚轨道子空间（域），激发限制为到这些域的激发。LCCSD 方法基本功能的说明见 J. Chem. Phys. **104**, 6286 (1996)。关于当前执行的 DF-LCCSD(T) 详细说明，参见 J. Chem. Phys. **135**, 144116 (2011)。

局域关联方法最近的一项重要改进是包含显关联项。这不仅明显减小了基组误差，还减小了域近似的误差。参见 J. Chem. Phys. **135**, 144117 (2011) 以及其中大量的基准性结果。强烈推荐使用这些显关联方法。

MOLPRO 的局域关联程序目前可以进行闭壳层的 LMP2, LMP3, LMP4(SDTQ), LCISD, LQCISD(T), 和 LCCSD(T) 计算。对于大分子，若忽略非常远距离的轨道对并使用积分直接算法，那么所有的方法关于分子尺寸是线性标度的。

要得到更高的效率，可以用密度拟合（DF）近似计算积分（参见第十五章）。密度拟合可用于直到 LCCSD(T) 的所有局域化方法，以及用于 LMP2 解析梯度。DF 引入的误差可以忽略，因此高度推荐用 DF 方法。

能量梯度可用于 LMP2, DF-LMP2, DF-SCS-LMP2, 和 LQCISD（对后者只能用 LOCAL=1, 即，用正则程序模拟局域计算，仅保存轨道对减少后的结果）。

自然地，局域近似会引入一些误差，因此用户必须比用标准黑箱工具更加仔细。然而在显关联方法中，这种问题已经大大减少。另一方面，低标度使得这种方法在高理论级别处理的体系，比迄今所能处理的体系更大。为了了解基本概念和近似方法，在使用这些方法前，强烈建议阅读文献。

参考文献:

1. C. Hampel and H.-J. Werner, *Local Treatment of electron correlation in coupled cluster (CCSD) theory*, J. Chem. Phys. **104**, 6286 (1996).
2. H.-J. Werner and M. Schütz, *An efficient local coupled-cluster method for accurate thermochemistry of large systems*, J. Chem. Phys. **135**, 144116 (2011).
3. T. B. Adler and H.-J. Werner, *An explicitly correlated local coupled-cluster method for calculations of large molecules close to the basis set limit*, J. Chem. Phys. **135**, 144117 (2011).

更多的参考文献可以在其中找到。

16.2 调用局域关联方法

打开局域关联处理需要在命令名之前加上一个 L，即，使用 LMP2, LMP3, LMP4, LQCISD, LCCSD, 或 LCISD 命令。

LQCISD 和 LCCSD 命令可以加上微扰处理三激发的说明，例如 LCCSD(T)。调用密度拟合可以在命令名前加上 DF-前缀，例如，DF-LMP2, DF-LCCSD(T), DF-LCCSD(T)-F12 等。在密度拟合计算中，需要加上辅助基组。关于密度拟合的基组选择以及其它选项的细节，见第十五章的说明。

使用密度拟合（建议使用）的局域 MP2 或耦合簇计算的一般输入为：

DF-LMP2, 选项	局域 MP2 计算
DF-LCCSD, 选项	局域 CCSD 计算（包含 DF-LMP2）
DF-LCCSD(T), 选项	局域 CCSD(T) 计算（包含 DF-LMP2 和 DF-LCCSD）

对应的显关联方法是：

DF-LMP2-F12, 选项	
DF-LCCSD-F12, 选项	
DF-LCCSD(T)-F12, 选项	

有许多控制局域近似的选项和指令（例如，域和轨道对的分类）。这里我们只讲最重要的。完整的说明请参考 MOLPRO 用户手册。

16.3 轨道局域化

默认情况下, 轨道用 Pipek-Mezey (PM) 方法进行局域化。另一种选择是用自然局域化分子轨道 (NLMO) 【参见 Mol. Phys. 105, 2753 (2007)】, 需要指定选项 LOC_METHOD=NLMO。注意, 解析能量梯度只能用 PM 轨道计算。

16.4 域的选择

以下的域用于 PAO-LMP2 和 PAO-LCCSD 方法。对于新的 OSV-LMP2 和 OSV-LCCSD(T) 方法, 标准的域只影响轨道对近似。更多细节参见16.4.3节。

16.4.1 标准域

总是首先确定标准域。它们用于定义强轨道对、近轨道对、弱轨道对和远距离轨道对。更精确的结果可以用扩展域获得 (参见16.4.2节), 但这些扩展域不影响轨道对的分类。

可以用 Boughton 和 Pulay (BP) 【J. Comp. Chem. 14, 736 (1993)】的方法确定域, 或使用 Mol. Phys. 105, 2753 (2007) 中的自然布居分析 (NPA) 方法确定域。BP 方法默认使用 PM 轨道, NPA 方法默认使用 NLMO。覆盖默认设置可以用 THRBP= 值 (使用给定阈值的 BP 方法), 或者 NPASEL= 值 (使用给定阈值的 NPA 方法)。

BP 方法有一些基组依赖性, 因此 THRBP 的默认值依赖于基组: AVDZ 是 0.980, AVTZ 是 0.985, AVQZ 是 0.990。NPA 方法的基组依赖性小得多, 默认值为 NPASEL=0.03。

16.4.2 扩展域

为了提高精度, 可以用各种选项对域进行扩展 (细节参见 MOLPRO 用户手册)。但是注意, 计算量会随着域的大小呈四次方增加, 因此在对域扩展时, 计算量的增加非常快。这不会影响渐进极限的线性标度性质。

16.4.3 OSV 计算

如果给出 osvsel 选项, 则使用轨道特定的虚轨道。例如,

```
df-lccsd(t)-f12,throsv=1.d-4
```

throsv 是用于选择 OSV 的阈值。对于给定的第 i 个 LMO, 在给定精度下尽可能包含所需的 OSV, 以重复对角轨道对的正则轨道对能量 ϵ_{ii} 。更多细节和基准结果参见 J. Chem. Phys. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3>

16.5 轨道对分类的选择

强、近、弱和远距离轨道对的选择可以用距离标准或连接性标准，更详细的说明见 16.5.1 节。强轨道对用 CCSD 处理，所有其它的轨道对用 LMP2。但是，如果使用了 `keepcls=1` 选项，LMP2 近轨道对波幅就会包含在强轨道对的 LCCSD 波幅方程当中。这对 OSV 和 F12 计算是推荐的，并且是默认选项。在三激发计算中，包含所有轨道的三激发 (ijk)，其中的 ij ， ik ，和 jk 都是近轨道对。此外，这些轨道对中有一个必须是强轨道对。三激发的能量依赖于强轨道对和近轨道对的波幅。因此，增加近轨道对和弱轨道对的距离或连接性标准，会产生更准确的三激发能量（若使用 `keepcls=1`，还有更准确的 LCCSD 能量）。对于近平衡的性质，例如结构和谐振频率，默认值通常是合适的。然而当计算能量差时，特别是对能垒高度的计算，有时需要更大的距离标准。如有疑问，首先应增加 `RWEAK` 直到收敛，接下来改变 `RCLOSE`。这些测试可以用 `cc-pVDZ` 一类的小基组执行，优化的值接下来可用于最后的大基组计算。

轨道对近似只影响 LCCSD 计算（LMP2 仅受 `verydist` 影响）。`IWEAK`，`ICLOSE`，`KEEPCLS` 的默认值对于 PAO-LCCSD 分别是 2,1,0，对于 OSV-LCCSD 和所有的 F12 方法分别是 3,2,1。

16.5.1 选择轨道对分类的选项

定义轨道对的分类有两种模式：可以使用距离标准 `RCLOSE`，`RWEAK`，`RDIST`，`RVDIST`。单位是 Bohr，表示对于给定的轨道对 (ij)，标准轨道域 $[i]$ 和标准轨道域 $[j]$ 中任何原子对之间的最小距离是 $R^{(ij)}$ 。还可以用连接性标准 `ICLOSE`，`IWEAK`，`IDIST`，`IVDIST`。它们表示标准域 $[i]$ 和标准域 $[j]$ 中包含的任何原子对之间的最少成键数。使用连接性标准的优点是不依赖于键长，而距离标准（默认）的优点是在非键情况下同样有效。两种方法只能用一个，也就是说，二者是互相排斥的（但 `RDIST` 和 `RVDIST` 可以与 `ICLOSE`，`IWEAK` 组合）。默认使用距离标准。若用连接性标准选择轨道对，需要设置选项 `USE_DIST=0`。如果指定了连接性标准，则自动表示 `USE_DIST=0`。

`RCLOSE`（默认 1）强轨道对定义为 $0 \leq R^{(ij)} < \text{RCLOSE}$ 。近轨道对定义为 $\text{RCLOSE} \leq R^{(ij)} < \text{RWEAK}$ 。

`RWEAK`（默认 3）弱轨道对定义为 $\text{RWEAK} \leq R^{(ij)} < \text{RDIST}$ 。

`RDIST`（默认 8）远距离轨道对定义为 $\text{RDIST} \leq R^{(ij)} < \text{RVDIST}$ 。

`RVDIST`（默认 15）非常远距离的轨道对 $R^{(ij)} \geq \text{RVDIST}$ 被忽略。

`ICLOSE`（默认 1）强轨道对用至少 `ICLOSE` 个键分开。近轨道对用至少 `ICLOSE` 但少于 `IWEAK` 个键分开。

`IWEAK`（默认 2）弱轨道对用至少 `IWEAK` 但少于 `IDIST` 个键分开。

`IDIST`（默认 5）远距离轨道对用至少 `IDIST` 但少于 `IVDIST` 个键分开。

IVDIST（默认 8）非常远距离轨道对（被忽略）用至少 IVDIST 个键分开。

把距离标准设为零意味着直到相应分类的所有轨道对都作为强轨道对处理。例如，RCLOSE=0 表示强轨道对和近轨道对全部包含在 LCCSD 中。

16.6 如何做对

这里我们只总结几个重要方面。进一步的信息和提示可以在 MOLPRO 用户手册中找到。

16.6.1 基组

对于局域化计算，我们建议使用一般收缩基组，例如，Dunning 及其合作者的关联一致基组 cc-pVnZ。对于这些基组，芯基函数是唯一定义的，默认总是排除在外。

关联一致基组还推荐用于所有的密度拟合和显关联计算，因为对这些基组优化了拟合基和 RI 基。

16.6.2 对称性与方位

在局域化计算中禁止使用对称性（选项 NOSYM），否则不可能进行轨道局域化。我们还推荐使用 NOORIENT 选项来避免在结构变化时发生不希望的分子转动。这对结构优化，以及对相互作用能计算中的域的续算，特别重要。NOSYM 和 NOORIENT 选项可以在 SYMMETRY 指令中给出，它必须在结构区之前，例如，

```
1 symmetry,nosym,noorient
2 geometry={
3   O1
4   H1,O1,roh
5   H2,O1,roh,h1,hoh
6 }
```

16.6.3 局域化

默认使用 Pipek-Mezey（PM）局域化，在局域关联计算的最开始自动执行。如在 16.3 节提到的，还可以使用自然局域化轨道（NLMO）。

较差的局域化有时是内部问题，特别是对强共轭体系，或者使用了弥散基组时。这是由弥散函数重叠造成的局域化尾部所导致。NLMO 方法受这类问题的影响不如 PM 方法大。在计算具有短键体系，如芳香分子时，使用 PM 局域化方法更容易遇到这些问题。这些问题经常可以用选项 PMDEL= n 来避免，其中 $n=1$ 或 2。这意味着在每个角动量类型中， n 个最弥散基函数的贡献在局

域化中被忽略。当使用弥散基组时，这经常会产生更好的局域化轨道。对于 aug-cc-pVTZ，发现 $n=2$ 比较好，而对 aug-cc-pVDZ， $n=1$ 。

16.6.4 轨道域

在大多数情况下，域的选择（参见16.4节）对饱和分子不很挑剔。尽管如此，还是建议总要检查轨道域，特别是对离域体系，它在每个局域计算的最开始打印。轨道域由原子子集的全部基函数构成。选择这些原子，使得域在预设的精度下（可以用 THRBP 选项改变）能张开相应的局域化轨道。典型的域输出如下，这里是水：

```

1 Orbital domains
2
3   Orb.   Atom      Charge      Crit.
4   2.1    1 O1        1.17        0.00
5           3 H2        0.84        1.00
6   3.1    1 O1        2.02        1.00
7   4.1    1 O1        1.96        1.00
8   5.1    1 O1        1.17        0.00
9           2 H1        0.84        1.00

```

这就告诉你，轨道 2.1 和 5.1 的域由氧原子和一个氢原子的基函数组成，而轨道 3.1 和 4.1 的域仅由氧原子的基函数组成。后两个对应氧的孤对轨道，前两个对应两个 OH 键，因此这正是我们预期的。对于 AO 的每个域产生相应的投影原子轨道（PAO），它们张开虚空间的子空间，并产生到其中的激发。影响域选择的选项在16.4节有说明。不合适的域是由较差的局域轨道（参见16.6.3节）或忘记用 NOSYM 指令导致的。这不仅会负面地影响计算执行和内存需求，还会导致意外的结果。

对于平衡结构和谐振频率一类的近平衡特性，域选择的影响通常很弱。有强烈影响的是能量变化，例如反应能量或能垒高度。在这些情况下，电子结构会强烈变化，例如，当双键数量发生变化时，建议在执行昂贵的 LCCSD(T) 计算之前，先比较一下 DF-LMP2 和 DF-MP2 的结果。

在显关联计算中（例如 DF-LCCSD(T)-F12），域近似的影响会大大减小，因此强烈建议使用显关联方法（见下）。

第十七章 显关联方法

显关联计算可以显著改善 MP2 和 CCSD 关联能的基组收敛性。实现这种计算可以用以下形式的命令：

command, options

其中的 `command` 可以是以下之一：

MP2-F12 闭壳层正则 MP2-F12。F12 关联用密度拟合计算，并把它加到不用密度拟合得到的 MP2 关联能上。默认使用 3C(FIX) 解。还可以使用其它的解，完整说明见 J. Chem. Phys. **126**, 164102 (2007) (参见17.3节)。

DF-MP2-F12 同 MP2-F12，但使用 DF-MP2 关联能。它不如 MP2-F12 昂贵，因为不需要计算标准的双电子积分和非密度拟合的 MP2 能量。

DF-RMP2-F12 自旋限制性开壳层 DF-RMP2-F12，说明见 J. Chem. Phys. **128**, 154103 (2008)。默认使用 3C(FIX) 解。但也可以使用 3C(D) 解 (参见17.3节)。

CCSD-F12 闭壳层 CCSD-F12 近似，说明见 J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007) 和 J. Chem. Phys. **130**, 054104 (2009)。默认使用固定波幅的 3C(FIX) 解，计算 CCSD-F12A 和 CCSD-F12B 能量。还可以为命令加上 A 或 B 后缀，这时只计算相应的能量。更多细节参见17.8节。

CCSD(T)-F12 同 CCSD-F12，但加入了微扰三激发。

UCCSD-F12 开壳层非限制 UCCSD-F12 近似，说明见 J. Chem. Phys. **130**, 054104 (2009)。使用限制性开壳层 Hartree-Fock (RHF) 轨道。还可以为命令加上 A 或 B 后缀，这时只计算相应的能量。

UCCSD(T)-F12 同 UCCSD-F12，但加入了微扰三激发。

DF-LMP2-F12 使用局域轨道的闭壳层 DF-MP2-F12/3A(D)。还打印固定波幅的 DF-MP2-F12/3*A(FIX) 方法的结果。如果要使用 J. Chem. Phys. **130**, 054106 (2009) 中的局域 RI 和 DF 近似，需要特殊的选项，参见用户手册。

DF-LCCSD(T)-F12 闭壳层 DF-LCCSD(T)-F12/3*A(FIX)。它包含了 DF-LMP2-F12。

注意，在局域方法中，只能用 3*A 解（默认）。

17.1 选项

显关联方法有很多选项，但是对所有的选项都使用了合适的默认值。细节参见 MOLPRO 用户手册。最重要的选项有：

DF_BASIS=*basis*

选择用于密度拟合的基组（细节参见第十五章）。*basis* 既可以是基组区定义的基组名，也可以是默认的 MP2 拟合基（例如，DF_BASIS=VTZ 产生 VTZ/MP2FIT 基）。默认使用对应于轨道基的 MP2FIT 基。

RI_BASIS=*basis*

为单位分解（RI）选择基组。默认使用对应于所选轨道基组的 JKFIT 基。对于 VnZ-F12 基组，推荐使用 Yousaf and Peterson, *J. Chem. Phys.* **129**, 18410 (2008) 的 VnZ-F12/OPTRI 基。

ANSATZ=*ansatz*

选择显关联解的 *ansatz* 方法。默认值见 17.3 节，更多细节和可用选择参见 MOLPRO 手册。通常应当使用默认值（正则方法是 3C(FIX)，局域方法是 3*A(LOC)）。

GEM_BETA=*value*

Slater 型冻结乘函数的指数（默认 $1.0 a_0^{-1}$ ）。

SINGLES=0

禁止 CABS 单激发校正。默认为 SINGLES=1。

下面，我们简要总结一下所用的这些选项和近似的含义。关于更多细节以及其他作者有关工作的参考文献，参见

H.-J. Werner, T. B. Adler, and F. R. Manby, *General orbital invariant MP2-F12 theory*, *J. Chem. Phys.* **126**, 164102 (2007);

G. Knizia and T. B. Adler and H.-J. Werner, *Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks*, *J. Chem. Phys.* **130**, 054104 (2009).

17.2 参考函数

MP2-F12, CCSD-F12, 和 UCCSD-F12 方法必须使用通常的（非密度拟合的）自旋限制 Hartree-Fock 参考函数（HF 或 RHF）。DF-HF 不能用于这些方法。这一限定是为了保证 Fock 矩阵是对角

的，并与这些方法所用的积分一致。对于 DF-MP2-F12, DF-LMP2-F12, 和 DF-RMP2-F12, HF 或 DF-HF 参考函数均可使用。

17.3 波函的解

所谓的“解”决定了显关联波函的定义。这是为了与近似哈密顿矩阵元中的各种近似区分开。更多细节参见 J. Chem. Phys. **126**, 164102 (2007)。在 MOLPRO 中，可以在命令行使用以下波函的解（用 `ansatz` 选项指定），即便如此，还是推荐使用默认值。

17.3.1 一般解（`ansatz=3C(FULL)`）

传统的外部轨道对函数用下面形式的项进行扩充：

$$|u_{ijp}^{F12}\rangle = \sum_{p=\pm 1} \sum_{kl} T_{kl}^{ijp} \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} |kl\rangle \quad (17.1)$$

这个解具有轨道不变性（也就是说，用正则和局域轨道得到的结果相同），但经常会遇到乘基函数的重叠误差。此外，在零阶哈密顿量可能会发生奇异性，特别是对较大的体系。因此，通常不推荐这种解。

17.3.2 对角的解（`ansatz=3C(D)`）

在方程17.1中，对 kl 的求和限制为到 ij 。这可以排除一般解中的乘基函数重叠误差。但是，由于缺少轨道不变性，应当使用局域轨道以获得具有大小一致性的波函。在大多数情况下，这种解对 MP2-F12 或 LMP2-F12 产生最准确的结果。

17.3.3 固定波幅的解（`ansatz=3C(FIX)`）

波函与对角解具有相同的形式，但是波幅由尖点条件（`cusp condition`）决定后固定，即，单轨道对（ $p = 1$ ）用 $T_{ij}^{ij,1} = 1/2$ ，三轨道对（ $p = -1$ ）用 $T_{ij}^{ij,-1} = 1/4$ 。这可以恢复轨道不变性，结果通常与对角的解一样精确。这种方法对所有的轨道选择都具有大小一致性。在 CCSD(T)-F12 计算中，由于 (T) 校正需要使用正则轨道，因此在 CCSD-F12 和 CCSD(T)-F12 计算中默认使用 `FIX` 近似。

17.4 关联因子 \hat{F}_{12}

在 F12 方法中, 关联因子 \hat{F}_{12} 用 Gaussian 型乘函数的冻结展开来近似, 这些乘函数是电子间距离 r_{12} 的函数。乘函数原则上可以是任何函数, 但通常用 Slater 函数:

$$F_{12}(r_{12}) = -\beta^{-1} \exp(-\beta r_{12}) \quad (17.2)$$

这个函数默认用六个 Gaussian 函数的展开来近似, 并用合适的权重函数通过最小二乘拟合来优化指数和因子。指数 β 可以用选项 `gem_beta=value` 来选择 (默认 `gem_beta=1.0`)。

还可以对芯-芯和芯-价计算分别使用不同的李函数【参见 Mol. Phys. **109**, 407 (2011)】。这种情况下, 指数定义为

`gem_beta=[β_1, β_2]`

`gem_beta=[$\beta_1, \beta_2, \beta_3$]`

最小的 β 值用于价关联, 次小的用于芯-价关联, 最大的用于芯-芯轨道对。若只给出了两个值, 那么芯-芯和芯-价轨道对都用同样的指数进行处理。注意, 通常需要用 `core` 指令来包含内壳层轨道的关联。

此外, 还可以用线性 R12 ($F_{12} = r_{12}$) 方法 (DF-MP2-R12 和 DF-LMP2-R12)。不过这些方法不再推荐, 因为相对于 AO, DF, 和 RI 基组, 非线性关联因子会产生更好的精度, 数值稳定性和收敛性。

17.5 基组

在 MOLPRO 中, F12 积分只能用密度拟合 (DF) 近似计算。多电子积分用单位分解 (RI) 的展开近似。因此, F12 计算需要三种不同的基组: 轨道基 (AO), DF 基, 和 RI 基。

我们推荐的 AO 基是缀加的关联一致基组 (表示为 AVnZ) 或者特别优化的关联一致 F12 基组【表示为 VnZ-F12, 参见 K.A. Peterson and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **128**, 084102 (2008)】。通常三 ζ 基组 (AVTZ 或 VTZ-F12) 产生接近于基组极限的非常好的结果。弥散基函数对于 HF 和 MP2-F12 能量都非常重要, 因此不推荐标准的 VTZ 基组。如果使用了 AVnZ 或 VnZ-F12 轨道基组, 会自动选择合适的密度拟合 (DF) 基和单位分解 (RI) 基组。对于 AVnZ 基组, AVnZ/MP2FIT 和 VnZ/JKFIT 默认分别用于 DF 和 RI。对于 VnZ-F12 轨道基组, 默认使用相应的 OPTRI CABS 基组。其它的基组可以用 `DF_BASIS` 和 `RI_BASIS` 选项进行选择 (参见 17.1 节)。关于密度拟合的更多细节, 参见第十五章。

下面的例子是 `ccsd(t)-f12` 计算, 使用 Peterson et al., J. Chem. Phys. **128**, 084102 (2008) 的 VTZ-F12 基, 以及 Yousaf and Peterson, J. Chem. Phys. **129**, 18410 (2008) 的 RI 基组:

```
1 *** ,formaldehyde
```

```
2 geometry={
3 C
4 O , C , rco
5 H1 , C , rch , O , hco
6 H2 , C , rch , O , hco , H1 , 180
7 }
8
9 rco=1.182 Ang
10 rch=1.102 Ang
11 hco=122.1789 Degree
12
13 basis=vtz-f12
14 hf
15 ccsd(t)-f12,ri_basis=vtz-f12/optri,df_basis=avtz
16 e_f12a=energy(1) ! 把f12a 能量保存到变量 e_f12a
17 e_f12b=energy(2) ! 把f12b 能量保存到变量 e_f12b
```

默认会使用给定的 RI 和 DF 基组。使用 AVTZ 轨道基组的输入为:

```
1 basis=avtz
2 hf
3 ccsd(t)-f12,ri_basis=avtz/optri,df_basis=avtz
```

这种情况下，默认为（由于历史原因以及向下兼容）:

```
1 basis=avtz
2 hf
3 ccsd(t)-f12,ri_basis=vtz/jkfit,df_basis=avtz
```

17.6 对称性

在 DF-LMP2-F12 和 DF-LCCSD(T)-F12 计算中不能使用对称性。不过，在正则 MP2-F12, DF-MP2-F12, DF-RMP2-F12, CCSD(T)-F12, 和 UCCSD(T)-F12 计算中，可以正常使用阿贝尔对称性；在这些情况下，最前面的 DF-MP2-F12 计算在自动执行时不用对称性，而对随后 CCSD-F12 或 UCCSD-F12 计算所必须的积分，将转换到对称匹配基中。这对用户是完全自动和透明的。但是注意，前缀 DF-自动关闭对称性，如果想在 DF-MP2-F12 或 DF-MP2-F12 之前的 HF 计算中使用对称性，那么要么在结构区指定对称元（或 AUTO），要么在结构区之前使用 SYMMETRY 指令。

17.7 CABS 单激发校正

在所有的 MP2-F12 和 CCSD-F12 计算中（现在还包括所有的局域 F12 计算），微扰 CABS 单激发校正默认包含在参考能量中，说明见 J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007) 和 J. Chem. Phys. **128**, 154103 (2008)。校正后的参考能量存储在变量 ENERGR 中，因此总的关联能为 ENERGY-ENERGR。

关闭单激发校正可以用选项 SINGLES=0，例如：

```
MP2-F12,SINGLES=0
```

默认不包含芯轨道对单激发能的贡献，但是可以用 CORE_SINGLES 选项打开，例如，

```
MP2-F12,CORE_SINGLES=1
```

17.8 CCSD(T)-F12

CCSD-F12 和 UCCSD-F12 程序首先进行 DF-MP2-F12/3C(FIX) (闭壳层) 或 DF-RMP2-F12/3C(FIX) (开壳层) 计算，接下来执行没有密度拟合的 CCSD-F12 (或 UCCSD-F12) 计算。CCSD-F12A 和 CCSD-F12B 能量默认都被计算。可以为-F12 后缀加上 A 或 B 来请求特定的方法。此外，除了 3C(FIX) 解之外，还可以用其它的解（例如 3C）。在这种情况下，显关联项的波幅在 MP2-F12 计算中确定，并在 CCSD-F12 中保持固定。

应当注意，这些方法包含了近似，因此不会产生精确的 CCSD-F12 能量。大量的基准性测试显示，CCSD-F12A 方法略微高估了关联能，而 CCSD-F12B 低估了关联能。对于 AVDZ 或 AVTZ 基组，CCSD-F12A 通常给出非常好的结果，但对更大的基组可能会高估基组极限，并从下面收敛到极限。因此收敛可能不是单调的，不要试图做关联能外推。CCSD-F12B 通常从下面单调收敛到极限，对 AVQZ 和更大的基组会给出最好的结果。因此，对于 AVDZ 和 AVTZ 基组，我们目前推荐 CCSD-F12A，而对更大的基组（很少用到）推荐 CCSD-F12B。

微扰三激发校正可以用 CCSD(T)-F12 或 UCCSD(T)-F12 调用。对三激发没有直接的 F12 校正。因此三激发的基组误差不受 F12 的影响（三激发能量的小变化是由于双激发波幅受 F12 项的影响）。在很多情况下，改善三激发能量的简单实用办法是换算三激发能量的贡献，

$$\Delta E_{(T^*)} = \Delta E_{(T)} * E_{corr}^{MP2-F12} / E_{corr}^{MP2} \quad (17.3)$$

这可以通过设定 SCALE_TRIP=1 选项自动完成，即

```
CCSD(T)-F12,SCALE_TRIP=1
```

第十八章 MOLPRO 的高级功能

在以下部分，给出了 MOLPRO 一些特殊功能的例子。说明并不详细，更完整的信息请参阅用户手册。

18.1 内存控制

MOLPRO 把所有的内部数据存储到一个很大的工作区中，在计算的一开始对它进行动态分配。默认内存大小是 8 MW (64 Mb)。大的计算需要更多内存，默认值可以用 `memory` 指令修改。它应当是输入文件中的第一个指令（在 `*** title` 卡之后，如果出现的话），如下面的例子所示。

```
1 ***,title
2 memory,16,m           ! 分配16 MW内存
3 geometry={...}       ! 定义核坐标
4 basis=vdz            ! 选择基组
5 hf                   ! 执行HF计算
6 ccsd(t)              ! 执行CCSD(T)计算
```

内存的需要量依赖于分子大小，基组，分子对称性，以及所用的方法，因此很难事先预测。大多数计算使用 16 MW 或更少，但是低对称性的大体系可能需要更多内存。保险的选择是指定 64 MW，但是这需要你的计算机有足够多的内存（这种情况下大于 512 MB）。内存也可以在 `molpro` 命令行用 `-m` 选项给出，见第二章。如果给出了 `memory` 卡，它优先于命令行选项。

18.2 续算

到目前为止，在所有给出的例子中，默认用草稿文件存储 MOLPRO 所需的中间数据，而用户通常看不到这些文件。不过也可以把算好的数据，如轨道和能量，保存到命名的（永久）文件中，用于在以后续算。MOLPRO 使用许多不同的文件，但只有其中的一两个对续算是必需的。文件 1 保存单、双电子积分和有关信息，文件 2 存储了波函数信息，如轨道，轨道能量，以及可选的 CI 矢量。因此文件 2 对续算是必需的，而文件 1 中的积分既可续算，也可重新计算。

可以用 `file` 指令请求已命名的文件，它必须在 `memory` 命令（如果出现的话）之后立即给出，例如，

```
1  ***,title
2  memory,16,m           ! 分配16 MW内存
3  file,1,filename.int   ! 分配永久的积分文件
4  file,2,filename.wfu   ! 分配永久的波函（转存）文件
5  geometry={...}       ! 定义核坐标
6  basis=vdz            ! 选择基组
7  hf                   ! 执行HF计算
8  ccsd(t)              ! 执行CCSD(T)计算
```

如果同样的文件用于随后的计算，MOLPRO 将从给定的文件自动获取所存的数据。例如，如果下面的输入用在前一个例子之后，那么积分和轨道将重新开始，用于随后的 CASSCF 和 MRCI 计算：

```
1  ***,title
2  memory,16,m           ! 分配16 MW内存
3  file,1,filename.int   ! 分配永久的积分文件
4  file,2,filename.wfu   ! 分配永久的波函（转存）文件
5  casscf                ! CASSCF，用前面的SCF轨道作为初始猜测
6  mrci                  ! MRCI使用CASSCF的参考波函
```

如果输入文件只定义了文件 2，将自动重新计算积分，如下例所示。注意在大多数情况下，文件 1 可能非常大（它包含双电子积分），重新计算积分的耗时可能仅占恢复时间的一小部分；因此，通常避免声明该文件为永久文件。

```
1  ***,title
2  memory,16,m           ! 分配16 MW内存
3  file,2,filename.wfu   ! 分配永久的波函（转存）文件
4  casscf                ! CASSCF，用前面的HF轨道作为初始猜测
5  mrci                  ! MRCI使用CASSCF参考波函
```

自动续算的机制可以在文件名之后指定 `new` 来禁止，例如，

```
1  ***,title
2  memory,16,m           ! 分配16 MW内存
3  file,2,filename.wfu,new ! 分配新的永久波函（转存）文件。若文件存在则覆盖
4  hf                   ! 执行Hartree-Fock计算
5  casscf                ! CASSCF，用HF轨道作为初始猜测
```

注意，使用永久文件时千万当心，两个同时提交的任务不要使用同一个文件！

18.3 变量

结果和其它值可以存储到变量中，在计算后面的阶段使用。变量可以在输入中简单地设置为：

name= 值

变量也可以是一维数组，格式是

name=[值 1, 值 2, 值 3,...]

这个数组的当前维数是 #name。

MOLPRO 把某些结果存储到预定义名称的变量中。最重要的变量有

ORBITAL	存储最后一次计算轨道的记录
ENERGR(istate)	在 MRCI 和 CCSD 中，态 istate 的参考能量
ENERGY(istate)	对态 istate 最后计算的总能量
ENERGC	排除微扰三阶校正之外的总能量（只在 CCSD/QCI 程序中设置）
ENERGD(istate)	包含 Davidson 校正的 istate 态总能量（只在 CI 程序中设置）
ENERGP(istate)	包含 Pople 校正的 istate 态的总能量（只在 CI 程序中设置）
ENERGT(1)	包含微扰三阶校正 (T) 的总能量（只在 CCSD(T), QCI(T) 中设置）
ENERGT(2)	包含微扰三阶校正 [T] 的总能量（只在 CCSD(T), QCI(T) 中设置）
ENERGT(3)	包含微扰三阶校正-t 的总能量（只在 CCSD(T), QCI(T) 中设置）
EMP2	在 MPn, CCSD, BCCD, 或 QCISD 计算中保存 MP2 能量，在 MRPT2 (CASPT2) 计算中保存 RS2 能量
EMP3	在 MP3 和 MP4 计算中保存 MP3 能量，在 MRPT3 (CASPT3) 计算中保存 RS3 能量
EMP4	在 MP4 计算中保存 MP4(SDQ) 能量。MP4(SDTQ) 能量存储到 ENERGY 变量中
ZPE	cm ⁻¹ 为单位的零点能，由 FREQUENCIES 程序设置
HTOTAL	常规条件下的总焓（原子单位），由 FREQUENCIES 程序设置。它包含零点能
GTOTAL	常规条件下的总自由能（原子单位），由 FREQUENCIES 程序设置。它包含零点能
DMX,DMY,DMZ	偶极矩（如果已经计算的话）
STATUS	最后一步的状态（1= 无错，-1= 出错或不收敛）

CCSD(T)-F12 和 LCCSD(T)-F12 计算中的变量：

ENERGC(1)	LCCSD-F12a 能量
ENERGC(2)	LCCSD-F12b 能量
ENERGY(1)	LCCSD(T)-F12a 能量

ENERGY(2)	LCCSD(T)-F12b 能量
EF12	对 MP2-F12 能量的 F12 贡献。在 CCSD(T)-F12 和 LCCSD(T)-F12 计算中，MP2-F12 能量可以用 EMP2+EF12 获得

单位换算变量。用这些变量乘以原子单位的变量，将会产生：

TOANG	距离，单位 Å
TOKJ	能量，kJ
TOKCAL	能量，kcal
TOEV	能量，eV
TOCM	能量， cm^{-1}

更多的变量见用户手册。

18.4 打印选项

MOLPRO 有许多打印选项，对各种方法的详细说明在用户手册中，但实际上只需要其中的少数几个。一般有两种打印选项：全局选项，用 `gprint` 指令定义，用于所有方法；局域选项，用 `print` 指令定义，只能用于一个任务步骤。局域打印命令是某一特定方法输入的一部分，因此必须直接接在相应的命令之后。另一方面，全局打印选项对后面的所有方法起作用。例如，

```

1 gprint,orbitals      ! 全局打印选项：打印 HF 和 CASSCF 轨道
2 hf
3 casscf
4
5 {hf
6 print,orbitals}    ! 局域打印选项：打印 HF 轨道
7 casscf             ! CASSCF 轨道不打印

```

为了避免混淆和不需要的结果，我们推荐只使用全局打印选项，除非是用于特殊的调试目的。最重要的全局打印选项有

```

1 gprint,basis        ! 打印基组信息
2 gprint,orbitals     ! 打印占据轨道
3 gprint,orbitals=2   ! 打印占据轨道和每个对称性中两个最低的虚轨道
4 gprint,civector     ! 打印组态因子

```

注意，默认只打印 CI 因子大于 0.05 的组态。修改这个阈值见第 18.5 节。

对一个 `gprint` 指令可以给出几个打印选项，例如，

```
1 gprint,basis,orbitals=1,civector
```

18.5 收敛阈值

像打印选项一样，程序有全局和局域阈值，可以分别用 `gthresh` 和 `thresh` 指令定义。我们这里只讲一些有用的全局阈值（及其默认值）。

```
1 gthresh,energy=1.d-6      ! 能量的收敛阈值。这影响所有的迭代方法
2 gthresh,orbital=1.d-5    ! 轨道的收敛阈值。这只影响SCF
3 gthresh,step=1.d-2      ! 轨道转动的收敛阈值。这只影响MCSCF
4 gthresh,gradient=1.d-2  ! 梯度关于轨道转动的收敛阈值。这只影响MCSCF
5 gthresh,civec=1.d-5     ! CI和CCSD的CI因子收敛阈值
6 gthresh,optgrad=1.d-4   ! 几何优化的梯度阈值
7 gthresh,optenerg=1.d-6  ! 几何优化的能量阈值
8 gthresh,twoint=1.d-11   ! 忽略双电子积分小量的阈值
9 gthresh,compress=1.d-11 ! 积分压缩的精度（依赖于twoint）
10 gthresh,printci=0.05   ! 打印所有CI因子大于0.05的组态
11 gthresh,punchci=0.05   ! 把所有CI因子大于0.05的组态写入punch文件中
```

注意，能量阈值也影响其它一些阈值的默认值，例如 `orbital`，`step`，和 `civec`，因此如果需要做高精度计算的话，降低能量阈值通常就足够了。

在一个 `gthresh` 指令中可以定义任意数量的阈值，例如，

```
1 gthresh,energy=1.d-8,printci=0.03
```

18.6 用 do 循环，if 块和 goto 命令控制程序

MOLPRO 还可以写简单的输入小程序，用于条件检查或对输入的某个部分执行循环。IF 块和 DO 循环具有和 Fortran 类似的形式。

单行 IF:

```
IF (条件) 命令
```

如果有多个依赖于条件的命令，可以使用 IF 块:

```
IF (条件) THEN
```

```
  一些命令
```

```
END IF
```

或

```
IF (条件) THEN
```

```
    一些命令
```

```
ELSE
```

```
    一些命令
```

```
END IF
```

DO 循环的结构也类似于 Fortran:

```
DO ivar=istart,iend,[increment]
```

```
    一些命令
```

```
ENDDO
```

ivar 是循环的指标变量, istart, iend, 和 increment 既可以是数值也可以是变量。increment 默认是 1。

例子:

多个结构的循环 (HCl 的势能曲线):

```

1  ***,HCl
2  geometry={          ! Z-矩阵结构输入
3  h
4  cl,h,r
5  }
6
7  r=1.5              ! 键长的初始值
8  hf                 ! Hartree-Fock用于初始结构
9
10 do i=1,10          ! 对键长做循环
11
12  casscf;           ! 执行CASSCF
13  ecas(i)=energy    ! 把CASSCF能量保存到数组 ecas
14  mrci              ! 执行MRCI
15  rhcl(i)=r         ! 把键长保存到数组 rhcl
16  emrci(i)=energy   ! 把MRCI能量保存到数组 emrci
17  emrda(i)=energd   ! 把Davidson校正能量保存到数组 emrda
18
19  r=r+0.2           ! 增加r
20 end do

```

也可以预先设定一些键长:

```

1  ***,HCl
2

```

```

3 rhcl=[1.6,1.8,2.0,2.2,2.3,2.4,2.5,2.7,3.0,3.5,4.0,5.0,6.0,7.0]
4
5 geometry={          ! Z-矩阵结构输入
6 h
7 cl,h,r
8 }
9
10 do i=1,#rhcl        ! 对所有键长做循环
11 r=rhcl(i)          ! 把r设定为当前的键长
12
13 if(i.eq.1) then    ! 在第一个计算执行Hartree-Fock
14   hf                ! Hartree-Fock用于初始结构
15 end if
16
17 casscf;            ! 执行CASSCF
18 ecas(i)=energy     ! 把CASSCF能量保存到数组ecas
19 mrci                ! 执行MRCI
20 rhcl(i)=r          ! 把键长保存到数组rhcl
21 emrci(i)=energy    ! 把MRCI能量保存到数组emrci
22 emrda(i)=energd    ! 把Davidson校正能量保存到数组emrda
23 end do

```

使用 GOTO, 还可以跳过输入后面的一些命令。例如,

```

1 if(orbital.ne.0) goto casscf ! 如果轨道记录存在, 跳到CASSCF
2 hf                          ! Hartree-Fock
3 casscf;                     ! CASSCF

```

18.7 制表与绘图

前面的计算结果可以打印成表格的形式, 并用免费获取的绘图程序 XMGRACE 画图。在前一个输入中加入:

```

1 {table,rhcl,ecas,emrci,emrda ! 打印表格
2 plot,file='hcl.plot'       ! 产生xmgrace绘图文件
3 Title,Results for HCl}     ! 表格的标题

```

就会打印以下表格:

```

1 Results for HCl
2

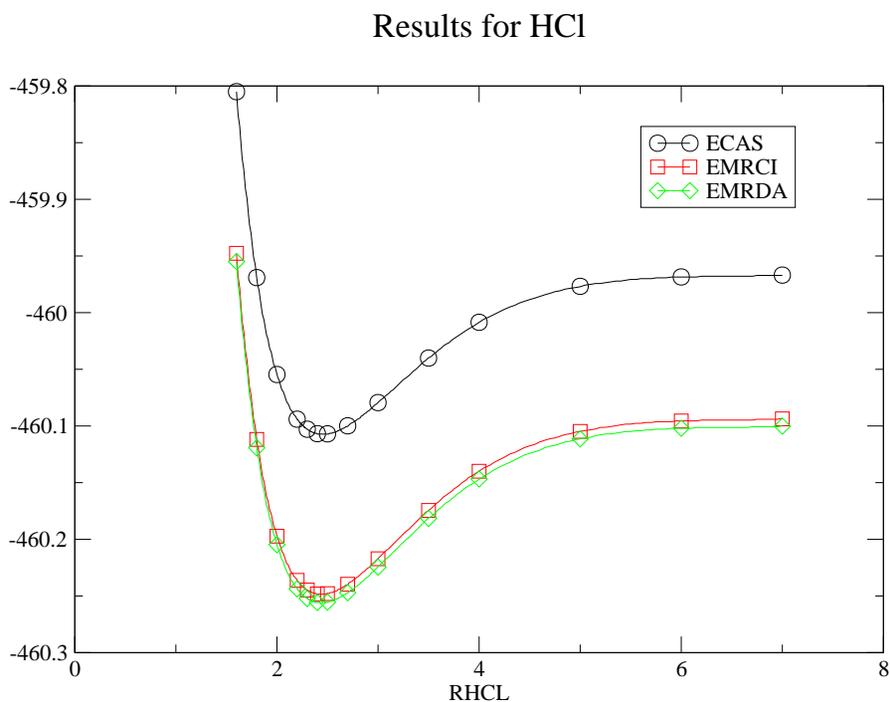
```

	RHCL	ECAS	EMRCI	EMRDA
3				
4	1.6	-459.8049671	-459.9476516	-459.9549021
5	1.8	-459.9690821	-460.1118784	-460.1192275
6	2.0	-460.0545599	-460.1972494	-460.2046870
7	2.2	-460.0940081	-460.2362450	-460.2437423
8	2.3	-460.1028655	-460.2447475	-460.2522596
9	2.4	-460.1067696	-460.2482178	-460.2557336
10	2.5	-460.1069614	-460.2479059	-460.2554148
11	2.7	-460.0998440	-460.2396165	-460.2470838
12	3.0	-460.0793517	-460.2171250	-460.2244794
13	3.5	-460.0401054	-460.1744682	-460.1815696
14	4.0	-460.0085291	-460.1399223	-460.1467670
15	5.0	-459.9768057	-460.1047967	-460.1113263
16	6.0	-459.9685139	-460.0955779	-460.1020174
17	7.0	-459.9668469	-460.0937046	-460.1001220

随后执行：

```
xmgrace hcl.plot
```

就会产生下面的图：



18.8 基组外推

可以对关联一致基组执行基组外推，使用

`EXTRAPOLATE,BASIS=basislist,options`

其中，*basislist* 是用冒号隔开的一系列基组，至少两个，例如：AVTZ:AVQZ:AV5Z。有些外推类型需要三种或更多的基组，其它的只需要两种。默认使用 n^{-3} 关联能外推，这种情况下，需要两种基组及其相应的能量。默认不对参考能量（HF）进行外推；用最大基组获得的值将用做 CBS 估计的参考能量。但是，也可以通过指定 `METHOD_R` 选项，对参考能量做外推。

对 MP2 或 CCSD(T) 一类的标准模型进行外推的最简单方法，是使用诸如

```

1  ***,H2O
2  memory,32,m
3  gthresh,energy=1.d-8
4
5  r = 0.9572 ang, theta = 104.52
6  geometry={0;
7      H1,0,r;
8      H2,0,r,H1,theta}
9
10 basis=avtz
11 hf
12 ccSD(t)
13 extrapolate,basis=avqz:av5z
14
15 table,basissets,energr,energy-energr,energy
16 head,basis,ehf,ecorr,etot

```

这将用 AVTZ 基组执行第一个计算，接下来用 AVQZ 和 AV5Z 基组估算基组极限。在 `extrapolate` 命令之前的计算中获得的关联能（本例是 CCSD(T) 能量），将用于外推，而所需的一系列计算（这里是 HF;CCSD(T)）将会自动执行。除非另外指定（见下），Hartree-Fock 能量来自最大基组的计算，不做外推。

计算的能量将返回到变量 `ENERGR`（参考能量），`ENERGY`（总能量），和 `ENERGD`（Davdison 校正能量，如果有的话）；相应的基组将返回到变量 `BASISSETS` 中。结果可以打印，例如以上面的表格形式，否则用其它方式调用。以上的输入产生表格

BASIS	EHF	ECORR	ETOT
AVQZ	-76.06600082	-0.29758099	-76.36358181
AV5Z	-76.06732050	-0.30297495	-76.37029545
CBS	-76.06732050	-0.30863418	-76.37595468

外推的总能量还返回到变量 `ECBS` 中（`ECBSD` 用于 Davdison 校正能量，如果有的话）。

若要对 HF 能量进行外推（例如使用 Karton-Martin 外推），可以把输入修改为：

```
extrapolate,basis=avqz:av5z,method_r=km
```

这将产生：

	BASIS	EREF	ECORR	ETOT
1	BASIS	EREF	ECORR	ETOT
2	AVQZ	-76.06600082	-0.29758099	-76.36358181
3	AV5Z	-76.06732050	-0.30297495	-76.37029545
4	CBS	-76.06754138	-0.30863418	-76.37617556

除了用上面的默认流程以外，还可以指定用于能量计算的流程，例如，还可以手动计算能量，并把需要外推的能量通过变量传递到 `extrapolate`。这更加灵活，允许用同样的能量做不同的外推。

例如：

```
1  ***,H2O
2  memory,32,m
3  gthresh,energy=1.d-8 ! 能量收敛阈值
4
5  r = 0.9572 ang, theta = 104.52
6  geometry={0;
7           H1,0,r;
8           H2,0,r,H1,theta}
9
10 basis=vqz
11 hf
12 ccsd(t)
13 eref(1)=energr ! VQZ 参考(HF) 能量
14 etot(1)=energy ! VQZ ccsd(t) 总能量
15
16 basis=v5z
17 hf
18 ccsd(t)
19 eref(2)=energr ! V5Z 参考(HF) 能量
20 etot(2)=energy ! V5Z ccsd(t) 总能量
21
22 text,extrapolate total energy:
23 extrapolate,basis=vqz:v5z,etot=etot
24
25 text,extrapolate correlation energy only:
26 extrapolate,basis=vqz:v5z,etot=etot,eref=eref
27
28 text,extrapolate reference and correlation energies separately:
```

```
29 extrapolate ,basis=vqz:v5z,etot=etot,eref=eref,method_r=km
```

这将产生:

总能量外推:

```
1 BASIS          ENERGY
2 VQZ            -76.35979334
3 V5Z            -76.36904020
4 CBS            -76.37874183
```

仅关联能外推:

```
1 BASIS          EREF          ECORR          ETOT
2 VQZ            -76.06483534    -0.29495800   -76.35979334
3 V5Z            -76.06709083    -0.30194937   -76.36904020
4 CBS            -76.06709083    -0.30928458   -76.37637541
```

参考能和关联能分别外推:

```
1 BASIS          EREF          ECORR          ETOT
2 VQZ            -76.06483534    -0.29495800   -76.35979334
3 V5Z            -76.06709083    -0.30194937   -76.36904020
4 CBS            -76.06746834    -0.30928458   -76.37675292
```

18.9 到 MOLDEN 的接口

用 PUT 指令可以保存结构和轨道,用于MOLDEN 的显示。在频率计算中,还保存简正模式。例子如下:

```
1  ***,H2O
2  angstrom          ! 键长单位是埃
3  geometry={       ! H2O的Z-矩阵输入
4  o
5  h,o,roh
6  h,o,roh,h,theta
7  }
8
9  roh=1.0           ! 键长
10 theta=104.0      ! 键角
11
12 hf                ! 进行Hartree-Fock计算
```

```
13 optg                ! HF 级别的几何优化
14 frequencies         ! 计算谐振频率
15 put,molden,h2o.molden; ! 把结果保存到 h2o.molden 文件中
```

h2o.molden 文件可以直接用作MOLDEN的输入。¹

18.10 molproView

molproView 是 Molpro 输出文件的简单格式程序。它的工作是解释输出中的 XML 标记，接下来把它翻译成 HTML 格式化的网页。分子模型用 Jmol 工具包显示。

可以用你自己的输出文件或简单的现有例子来试用 *molproView*，位于 <http://www.molpro.net/molproView>，也可以装到你自己的计算机上。

18.10.1 使用模式

通过网页浏览器

网页链接应指向 *molproView* 安装的位置。显示的网页会提示 Molpro 输出文件的位置。

通过 shell 脚本

如果安装到你的工作站上，

```
molproView 文件 | URL
```

URL 应指向用 molpro 选项 -X 或 -xml-output 产生的 Molpro 输出文件（通常具有 .xml 后缀）。如果在安装 *molproView* 后，经过配置的网页浏览器可以访问本地文件，那么 URL 可以改用指向输出文件的相对或绝对路径。

直接产生 html

任何具有 .xml 后缀的 Molpro 输出文件都可转化为 html，只需把它复制到 *molproView* 的源目录中并键入 make。如果需要在适当的位置显示，那么 Jmol 的模块将会工作，但是如果把它复制到其它位置，那么很可能不会工作。除非 html 文件本身是通过 http 服务器提供的，否则需要 Jmol 小程序来读取辅助文件的功能（如曲面绘图）将不会工作。

18.10.2 功能

在 Molpro 输出中发现以下数据时，将会识别并标记。

¹MOLDEN 格式的文件还可以用 Gabedit 或 MacMolPlt 等程序显示。——译注。

- ◇ 所有结果（能量，特性）。
- ◇ 任务的输入数据。
- ◇ 结构，用可配置的三维模型显示。
- ◇ 分子轨道和电子密度的三维等值面图，它们需要用 Molpro 的 CUBE 工具计算。
- ◇ 结构优化的中间点，既可以单独显示，也可以作为完整的轨迹显示。在结构优化中，图形化的能量收敛。
- ◇ 在任务的结构优化部分，用任意选择的点的结构，生成续算输入文件。
- ◇ 简正模式和频率，包括简正坐标的图形显示。
- ◇ 表格，包括可选的用 Google Chart 显示二维图。