



厦门原子计算套件研习会

XEDA 练习

2024 年 7 月

目录

第一章 XEDA (standalone)	3
1.1 输入文件语法	4
1.1.1 \$CTRL 部分	4
1.1.2 \$GEOM 部分	6
1.1.3 \$EDA 部分	6
1.2 计算示例	8
1.2.1 氢键	8
1.2.2 共价键	11
1.2.3 离子键	12
1.2.4 π - π 相互作用	13
1.3 练习	14
1.3.1 阳离子- π 相互作用	14
1.3.2 水四聚体	15
1.3.3 碱基对	16
1.3.4 C_2H_2	17
1.3.5 自由练习	17
第二章 XEDA (GAMESS)	18
2.1 输入设置	18
2.1.1 \$CONTRL 部分	18
2.1.2 \$LMOEDA 部分	18
2.1.3 \$PCM 部分	19
2.1.4 \$PCMCAV 部分	19
2.1.5 \$TDDFT 部分	19
2.1.6 基组书写	19
2.1.7 注意要点	19
2.2 GKS-EDA/LMO-EDA 计算	19
2.3 GKS-EDA(sol) 的计算	20
2.3.1 例子 1	20
2.3.2 例子 2	21
2.3.3 例子 3	22
2.4 GKS-EDA(TD) 的计算	23
2.4.1 练习 1	24
2.4.2 练习 2	25

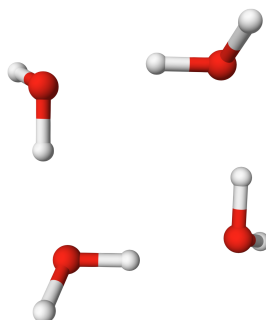
目录	2
2.4.3 练习 3	26
第三章 练习答案	27
3.1 XEDA (standalone) 部分答案	27
3.2 XEDA (GAMESS) 部分答案	27
3.2.1 GKS-EDA(sol) 部分答案	27
3.2.2 GKS-EDA(TD) 部分答案	28

第一章 XEDA (standalone)

1.1 输入文件语法

在开始本节的学习前,建议打开此网页:<https://lxyan2333.github.io/monaco-xeda-input-example/>, 点击链接后将会打开一个 XEDA 输入文件检查网页, 可以帮助你检查输入文件的语法是否正确, 指出可能存在的错误。如果对输入文件中的关键词有疑问, 或者编辑器发现了错误, 只需将鼠标悬停在对应位置上, 编辑器就会显示关键词或错误的详细信息。

对于如下图所示的由 4 个水分子组成的体系:



我们将使用 XEDA 计算其分子间相互作用能。输入文件如下:

```
$ctrl
method=rhf basis=6-31g* DFT=b3lyp
nmul=1 charge=0
$end
$geom
O 1.2245363506 1.9369107829 -1.5249005020
H 0.6059851978 2.5732298867 -1.8865861643
H 1.1674934363 2.0403343903 -0.5520881596
O 1.4426170965 2.2936999659 1.1607557179
H 2.4102571835 2.4430589600 1.2006505497
H 1.2658427477 1.5917744265 1.7885628634
O 4.1276499342 2.6315069165 0.8942820200
H 4.5631857354 3.4690433373 1.0588206123
H 4.1895885441 2.4896149845 -0.0733228603
O 3.9157890062 2.2134800316 -1.7828881536
H 2.9430129055 2.1035712740 -1.8276494239
H 4.2809601224 1.4397383938 -2.2142395894
$end
$eda
nmol = 4
method=exact
matom = 3 3 3 3
mmult = 1 1 1 1
mcharge = 0 0 0 0
$end
```

XEDA 所有关键词都不区分大小写。

1.1.1 \$CTRL 部分

这一部分关键词指定计算所用的波函数, 基组和泛函。

METHOD

- RHF

如果超分子的自旋多重度为 1，而某些单体为开壳层分子，此时 XEDA 会自动使用 ROHF 方法计算开壳层的单体分子。

- UHF

XEDA 会使用 UHF 方法计算超分子和所有单体。

- ROHF

XEDA 会使用 ROHF 方法计算超分子和所有单体。

BASIS

指定基组。目前 XEDA 支持：

- Pople 系列基组（使用*添加极化函数，使用+添加弥散函数）：

- 3-21G

- 6-31G

- 6-311G

- Dunning 系列基组（使用aug-前缀添加弥散函数）：

- cc-pVDZ

- cc-pVTZ

- cc-pVQZ

- def2 系列基组：

- def2-SVP

- def2-SVPP

- def2-TZVP

- def2-TZVPP

- def2-QZVP

- def2-QZVPP

- def2-QZVPD

CHARGE

指定整个体系的总电荷。

NMUL

指定整个体系的总自旋多重度。

DFT

指定 XEDA 计算所用的泛函。目前 XEDA 支持的泛函及其对应的关键词如下：

泛函	对应的关键词
BLYP	BLYP
B3LYP	B3LYP
B3LYP with D3 dispersion correction	B3LYP-D3
B3LYP with D3BJ dispersion correction	B3LYP-D3BJ
CAM-B3LYP	CAM-B3LYP
PBE	PBE
Hybrid PBE with 25% HF exchange	PBE0
M06-2X	M06-2X
ω B97X-D	wB97XD

MAX_ITER

指定最大迭代次数。

PRINT_LEVEL

指定输出信息的详细程度。

- BRIEF
默认输出选项，只输出关键信息。
- DETAILED
输出详细信息，输出文件体积会更大。

1.1.2 \$GEOM 部分

这一部分指定分子中各个原子的笛卡尔坐标，单位为埃 Å。

1.1.3 \$EDA 部分

这一部分指定 EDA 计算中各个单体的信息。若不指定这一部分，XEDA 会进行单点能计算。

NMOL

指定单体的个数。

METHOD

指定 EDA 计算所用的方法。目前 XEDA 支持：

- EXACT
默认的算法，使用精确电子积分。

- FAST

使用 RIJ-COSK 方法进行计算。在对使用了大基组的大体系计算时，这一方法会更快。使用纯泛函（如 PBE、BLYP）时更推荐使用这一算法。

MATOM

使用一个数组指定每个单体的原子数。数组中的数字会按顺序依次对应到 \$GEOM 部分中的原子。**MATOM** 中原子数之和必须等于超分子中的原子数。

MMULT

使用一个数组指定每个单体的自旋多重度。使用+说明单体的自旋为 α 自旋，使用-说明单体的自旋为 β 自旋。

例如，将一个乙烷拆分为两个电中性的甲基自由基进行 EDA 计算，则 **MMULT**=2 -2 或 **MMULT**=-2 2。

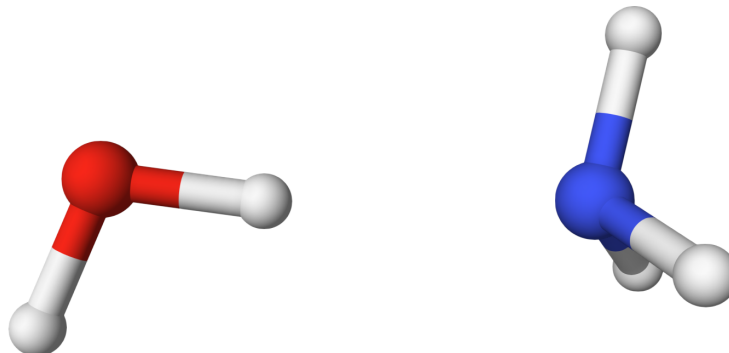
MCHARGE

使用一个数组指定每个单体的电荷。各个单体的电荷之和必须等于超分子的电荷。

1.2 计算示例

1.2.1 氢键 ($\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$)

在这个例子中，我们使用 XEDA 计算水分子和氨分子间的氢键相互作用。



输入文件如下：

```
$CTRL
METHOD = RHF BASIS = aug-cc-pvdz
NMUL = 1 CHARGE = 0
DFT = wB97XD
$END
$GEOM
N          1.37515100  -0.01976400  -0.00003700
H          1.80210900  -0.41927400   0.82476800
H          1.60816800   0.96438600  -0.01647200
H          1.80722600  -0.44771800  -0.80772500
O         -1.54314600   0.10499800  -0.00000100
H         -0.57947200  -0.02462600  -0.00024700
H         -1.91891900  -0.77439900  -0.00006000
$END
$EDA
NMOL = 2
MATOM = 4 3
MMULT = 1 1
MCHARGE = 0 0
$END
```

输出的计算结果如下：

- 程序的控制信息：

```
*****
*****

= XXX      XXX      SSSSSSSS      CCCCCCCC      FFFFFFFFFF =
=  XX      XX      SSSS      SSSS      CCC      CCCC      FF      =
=  XX  XX      SSS      CC      CC      FF      =
=   XXXX      SSSSSSS      CC      FFFFFFFFFF =
=   XXXX      SSSSSSS      CC      FF      =
=   XX  XX      SSS      SSS      CC      FF      =
=  XX  XX      SSS      SSSS      CCCC      CCCC      FF      =
= XXX      XXX      SSSSSSSS      CCCCCCCC      FFFF      =

*****
```

```

*****
                                VERSION: 0.0.1
<===== RECALL OF INPUT =====>
$CTRL
METHOD = RHF BASIS = AUG-CC-PVDZ
NMUL = 1 CHARGE = 0
DFT = WB97XD PRINT_LEVEL = DETAILED
$END
$GEOM
N 1.37515100 -0.01976400 -0.00003700
H 1.80210900 -0.41927400 0.82476800
H 1.60816800 0.96438600 -0.01647200
H 1.80722600 -0.44771800 -0.80772500
O -1.54314600 0.10499800 -0.00000100
H -0.57947200 -0.02462600 -0.00024700
H -1.91891900 -0.77439900 -0.00006000
$END
$EDA
NMOL = 2
MATOM = 4 3
MMULT = 1 1
MCHARGE = 0 0
$END
<===== CONTROL SECTION =====>
METHOD=RHF
BASIS=aug-cc-pvdz
GUESS=SAD
MAX_ITER=50
PRINT_LEVEL=detailed
DELTA_ENERGY=1e-06
DELTA_DENSITY=1e-06
FDS-SDF=1e-6
SIZE OF DIIS_SPACE=5
DIIS_TR1=0.1
DIIS_TR2=0.0001
<===== FOCK SECTION =====>
TYPRE OF J_MATRIX=PK
TYPE OF J_MATRIX=PK
IF DO FINAL INTEGRAL=FALSE
<===== INFORMATION OF MOLECULE =====>
CHARGE=0
NMUTI=1
NUMBER OF ATOMS=7
GEOMETRY OF MOLECULE:
  LAB ELE      X      Y      Z
  1  N  1.375151 -0.019764 -0.000037
  2  H  1.802109 -0.419274 0.824768
  3  H  1.608168 0.964386 -0.016472
  4  H  1.807226 -0.447718 -0.807725
  5  O -1.543146 0.104998 -0.000001
  6  H -0.579472 -0.024626 -0.000247
  7  H -1.918919 -0.774399 -0.000060
CALCULATION STARTS AT Tue Jun 18 14:15:10 2024
TOTAL_THREADS_NUM is: 1
OUT_NAME:test.log

```

- 程序所使用的基组信息（有截断）：

```

<<< XEDA 2.0 >>>
<===== INFORMATION OF BASISSET =====>
Basisset is get form BSE:
Brett Didier, Tara D. Gibson, Theresa L. Windus.
J. Chem. Inf. Model. 2019, 59(11), 4814-4820,
doi:10.1021/acs.jcim.9b00725.
N
  1  S  1      9046.000000 0.000700000000

```

```

1  S 2    1357.000000  0.005389000000
1  S 3    309.300000  0.027406000000
1  S 4     87.730000  0.103207000000
1  S 5    28.560000  0.278723000000
1  S 6    10.210000  0.448540000000
1  S 7     3.838000  0.278238000000
1  S 8     0.746600  0.015440000000

2  S 9    9046.000000 -0.000153000000
2  S 10   1357.000000 -0.001208000000
2  S 11   309.300000 -0.005992000000
2  S 12    87.730000 -0.024544000000
2  S 13    28.560000 -0.067459000000
2  S 14    10.210000 -0.158078000000
2  S 15     3.838000 -0.121831000000
2  S 16     0.746600  0.549003000000

3  S 17     0.224800  1.000000000000

4  P 18    13.550000  0.039919000000
4  P 19     2.917000  0.217169000000
4  P 20     0.797300  0.510319000000

5  P 21     0.218500  1.000000000000

6  D 22     0.817000  1.000000000000

7  S 23     0.061240  1.000000000000

8  P 24     0.056110  1.000000000000

9  D 25     0.230000  1.000000000000
H
10 S 26    13.010000  0.019685000000
10 S 27     1.962000  0.137977000000
10 S 28     0.444600  0.478148000000

11 S 29     0.122000  1.000000000000

12 P 30     0.727000  1.000000000000

13 S 31     0.029740  1.000000000000

14 P 32     0.141000  1.000000000000
.....

NUMBER OF SHELLS = 43
NUMBER OF BASIS FUNCTIONS = 95
```

- 各个单体和超分子自洽场每一步迭代的耗时及迭代后的能量：

CALCULATION OF SEGMENT 1 STARTS.				
Iter	Energy	Delta_Energy	[F,D]	Time
1	-56.1836352694	-69.1464298083	0.944000	0.256322
2	-56.2014643166	-0.0178290472	1.384288	0.254030
3	-56.2053453950	-0.0038810784	2.840427	0.259231
4	-56.2056058329	-0.0002604379	3.999740	0.259348
5	-56.2056222747	-0.0000164418	5.344692	0.262077
SCF is completed successfully: ENERGY= -56.205622 after 5 loops.				

- 各个单体及超分子的轨道信息（有截断）：

<===== ORBITALS IN BASIS =====>									
TAG:				1	2	3	4	5	
ENG:				-15.550653	-1.143308	-0.630743	-0.630001	-0.426234	
=====									
1	N	1	S	1.001911	0.020265	0.000000	-0.000008	-0.000977	
2	N	1	S	0.009317	-0.793421	-0.000006	0.000398	0.260002	
3	N	1	S	-0.006265	-0.213392	-0.000006	0.000205	0.273312	
4	N	1	X	0.002271	-0.102956	0.001947	0.093893	-0.793692	
5	N	1	Y	0.000321	-0.014590	-0.010544	-0.667610	-0.111489	
6	N	1	Z	0.000002	-0.000065	-0.674129	0.010711	-0.000548	
.....									

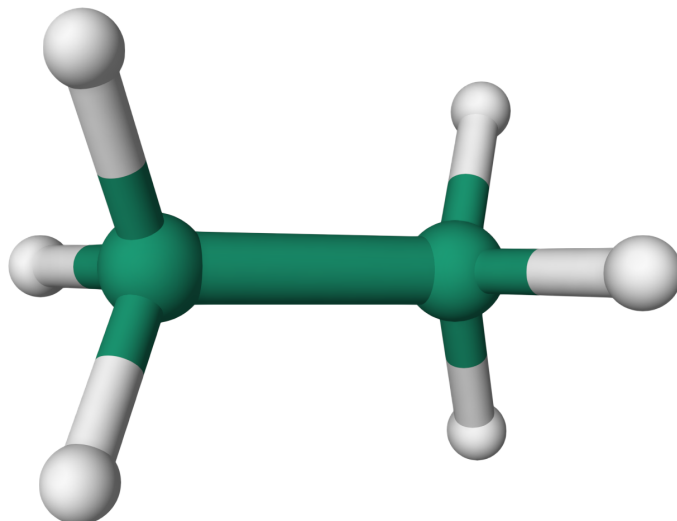
- 能量分解的结果和运行的总耗时:

ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL

ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.018752	-11.77
EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.025322	-15.89
REPULSION ENERGY	REP=	0.045023	28.25
POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.007090	-4.45
ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.003684	-2.31
GRIMME DISP CORRECTION	DC=	-0.000988	-0.62
TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.010812	-6.78

ENERGY DECOMPOSITON ANALYSIS TIME is		2.647344s	
TOTAL TIME is		127.221521s	
XSCF TIME:		152.08s	

1.2.2 共价键 (CH₃-CH₃)



将一个乙烷拆分为两个电中性的CH₃进行EDA计算,则MMULT=2 -2。2表示单体的自旋为 α , -2表明单体的自旋为 β 。

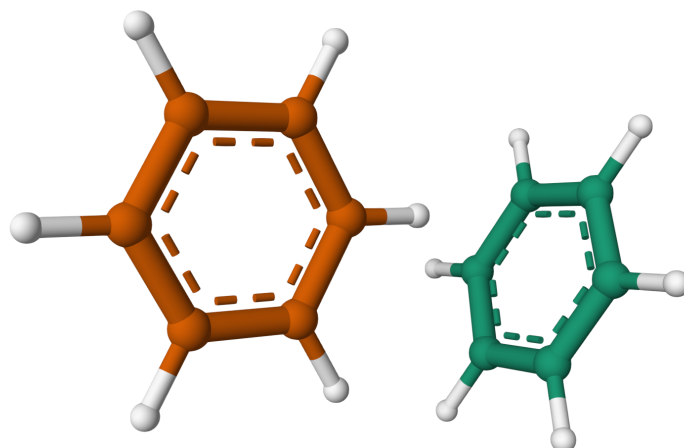
超分子为闭壳层分子时,\$CTRL中的METHOD不必指定为ROHF或UHF,XEDA会自动使用ROHF方法计算开壳层的单体。

```
$CTRL
METHOD=RHF BASIS=6-31G*
NMUL=1 CHARGE=0
DFT=B3LYP
$END
$GEOM
C          0.00000000    0.00000000    0.76766098
H         -0.51063001    0.88506198    1.16583204
H         -0.51117098   -0.88475001    1.16583204
H          1.02180099   -0.00031300    1.16583204
C          0.00000000    0.00000000   -0.76766098
H          0.51117098   -0.88475001   -1.16583204
H         -1.02180099   -0.00031300   -1.16583204
H          0.51063001    0.88506198   -1.16583204
$END
$EDA
NMOL = 2
MATOM = 4 4
MMULT = 2 -2
MCHARGE = 0 0
$END
```

1.2.3 离子键 (Na^+Cl^-)

计算 Na^+Cl^- 中的离子键，此时 MCHARGE=1 -1。

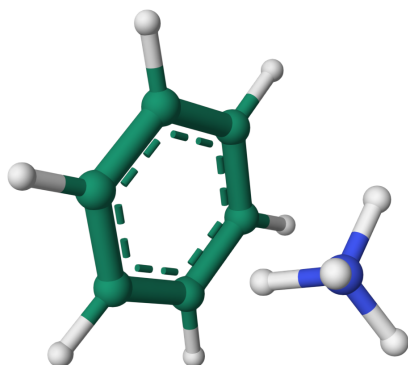
```
$CTRL
METHOD=RHF BASIS=6-31+G*
NMUL=1 CHARGE=0
DFT=B3LYP
$END
$GEOM
Na         -1.2465865600    0.4204757279   -6.0207462300
Cl         -1.2465865600    2.9489348721   -6.0207462300
$END
$EDA
NMOL = 2
MATOM = 1 1
MMULT = 1 1
MCHARGE = 1 -1
$END
```

1.2.4 π - π 相互作用

```
$CTRL
METHOD=RHF BASIS=6-31+G*
NMUL=1 CHARGE=0
DFT=M06-2X
$END
$GEOM
C          -2.0787228974    2.7229635393    6.6336036675
C          -2.3384441639    3.0120408790    5.2804066468
C          -3.4306696328    2.4084131369    4.6291749443
C          -4.2610379401    1.5132632818    5.3297470057
C          -3.9991720354    1.2207967832    6.6815518176
C          -2.9090520542    1.8273866261    7.3341751219
H          -1.2288553785    3.1899751017    7.1383108766
H          -1.6894330874    3.7015094040    4.7343839033
H          -3.6306903605    2.6320648397    3.5777976439
H          -5.1071486402    1.0412059601    4.8230040132
H          -4.6393490139    0.5196893667    7.2231652503
H          -2.7038451909    1.5979210774    8.3831631954
C          -1.3788405600   -0.4314556117    4.8424264217
C          -2.0431453313   -0.8230204965    3.6654369688
C          -1.5413768555   -1.8846113993    2.8896480985
C          -0.3710084116   -2.5563209868    3.2910801781
C          0.2950727691    -2.1663503674    4.4683054357
C          -0.2096426847   -1.1043713410    5.2424621056
H          -2.0585487502   -2.1883410484    1.9752620328
H          0.0200082528    -3.3814097325    2.6894789026
H          1.2041577486    -2.6882912577    4.7795214837
H          0.3061860493    -0.8005718704    6.1577900894
H          -1.7716100935    0.3921427230    5.4395136059
H          -2.9512037353   -0.2977462047    3.3583626867
$END
$EDA
NMOL = 2
MATOM = 12 12
MMULT = 1 1
MCHARGE = 0 0
$END
```

1.3 练习

1.3.1 阳离子- π 相互作用



提交下面的输入文件，查看输出。

```

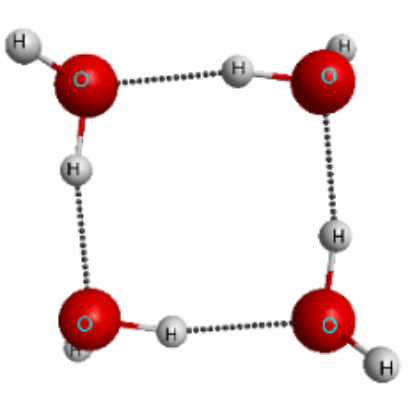
$CTRL
METHOD=RHF BASIS=6-31G
NMUL=1 CHARGE=1
DFT=PBE
$END
$GEOM
C      0.2187885   -1.0560562    0.98621428
C      -0.71192259   1.08998501   2.54244971
C      1.13066745   -0.15188175   1.55317605
C      -1.16105485   -0.88495368   1.19366765
C      -1.62583232    0.18710911   1.97563076
C      0.66559380    0.91605544   2.33674526
H      2.19866991   -0.30624300   1.42366076
H      -1.86558342   -1.60525036   0.78568548
H      -2.69005466    0.29701740   2.16732907
H      1.37428355    1.59029782   2.81085777
H      -1.06942880    1.89622796   3.17752671
H      0.57966918   -1.90618217    0.41317517
H      -0.12747069    1.28426826   -1.57669163
N      -0.48181823    1.64109278   -0.68697900
H      -1.29492235    2.23728108   -0.85431081
H      0.24909009    2.17709398   -0.21351482
H      -0.74412972    0.84957516   -0.06764305
$END
$EDA
NMOL = 2
MATOM = 12 5
MMULT = 1 1
MCHARGE = 0 1
$END

```

使用 BLYP 泛函重新进行上述计算，比较两次计算的结果。

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{corr}
PBE					
BLYP					

1.3.2 水四聚体



使用下面提供的信息，计算水四聚体的相互作用能。

- 基组：cc-pVDZ
- 泛函：B3LYP-D3BJ
- NMOL=4
- MATOM=3 3 3 3
- MCHARGE=0 0 0 0
- MMUL=1 1 1 1

O	1.2245363506	1.9369107829	-1.5249005020
H	0.6059851978	2.5732298867	-1.8865861643
H	1.1674934363	2.0403343903	-0.5520881596
O	1.4426170965	2.2936999659	1.1607557179
H	2.4102571835	2.4430589600	1.2006505497
H	1.2658427477	1.5917744265	1.7885628634
O	4.1276499342	2.6315069165	0.8942820200
H	4.5631857354	3.4690433373	1.0588206123
H	4.1895885441	2.4896149845	-0.0733228603
O	3.9157890062	2.2134800316	-1.7828881536
H	2.9430129055	2.1035712740	-1.8276494239
H	4.2809601224	1.4397383938	-2.2142395894

问题：

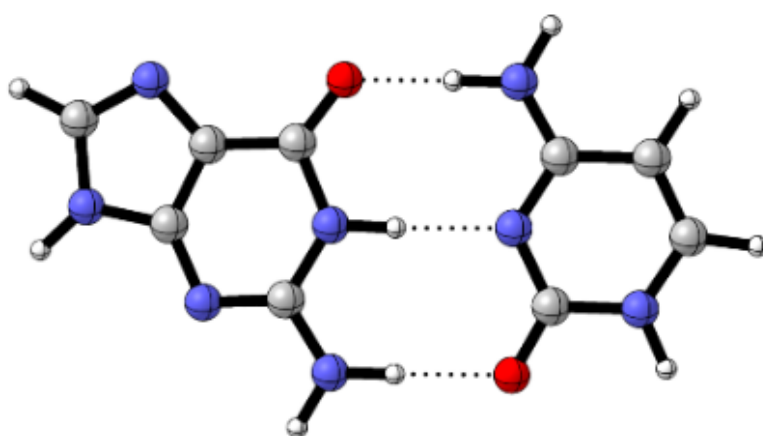
1. 水四聚体和水二聚体中的相互作用有什么不同？
2. 水四聚体中有几个二体相互作用？
3. 水四聚体的四体相互作用减去所有单体两两之间的相互作用能，会得到什么结果？
4. 使用下面的几何构型信息，对水六聚体进行能量分解计算：

O	-0.970875000000000	-1.097718000000000	-1.476924000000000
H	-1.540995000000000	-0.334363000000000	-1.318167000000000
H	-0.961316000000000	-1.518948000000000	-0.597678000000000

O	1.486353000000000	-0.104160000000000	-1.453271000000000
H	0.589561000000000	-0.509210000000000	-1.577420000000000
H	1.988723000000000	-0.274616000000000	-2.248708000000000
O	-2.008380000000000	1.023780000000000	0.171898000000000
H	-2.690422000000000	1.678902000000000	0.313841000000000
H	-1.150033000000000	1.495002000000000	0.211180000000000
O	0.536672000000000	1.997606000000000	0.222983000000000
H	0.959608000000000	1.537045000000000	0.956198000000000
H	0.917968000000000	1.558625000000000	-0.550522000000000
O	1.762188000000000	-0.429802000000000	1.264687000000000
H	1.883101000000000	-0.469603000000000	0.299000000000000
H	2.529028000000000	-0.840851000000000	1.662046000000000
O	-0.936829000000000	-1.454310000000000	1.288474000000000
H	-1.449870000000000	-0.637274000000000	1.249944000000000
H	-0.028383000000000	-1.167883000000000	1.457493000000000

参考: Su P, Li H. J Chem Phys. 2009;131(1):014102

1.3.3 碱基对 (鸟嘌呤 ... 胞嘧啶)



使用下面提供的信息, 计算鸟嘌呤和胞嘧啶碱基对之间的相互作用能

- 基组: 6-31G*
- 泛函: B3LYP-D3BJ
- NMOL=2
- MATOM=16 13
- MCHARGE=0 0
- MMULT=1 1

C	-1.60545400	-4.76004200	0.00000000
N	-0.43338800	-4.19010400	0.00000000
C	-0.70709500	-2.83875700	0.00000000
C	0.15615900	-1.70395500	0.00000000
O	1.39343300	-1.67109900	0.00000000
N	-0.57071300	-0.50869100	0.00000000
C	-1.93515300	-0.39634200	0.00000000
N	-2.43756800	0.85011000	0.00000000
N	-2.74962500	-1.43773200	0.00000000
C	-2.08429500	-2.60528300	0.00000000

H	-1.78573000	-5.82722700	0.00000000
H	0.00000000	0.35440600	0.00000000
H	-3.44059800	0.93906600	0.00000000
H	-1.85217900	1.69009000	0.00000000
N	-2.64385900	-3.85092400	0.00000000
H	-3.63383600	-4.04644300	0.00000000
N	1.25536600	4.22216600	0.00000000
C	0.46379200	3.06706400	0.00000000
O	-0.76263000	3.19975400	0.00000000
N	1.09991300	1.87493400	0.00000000
C	2.43342300	1.80377400	0.00000000
N	2.98731800	0.59422900	0.00000000
C	3.25406300	2.98666000	0.00000000
C	2.60993100	4.17793500	0.00000000
H	3.12707000	5.13194300	0.00000000
H	4.33581900	2.93065600	0.00000000
H	2.39505600	-0.25873800	0.00000000
H	3.98980100	0.49292400	0.00000000
H	0.75384100	5.09983900	0.00000000

尝试在 \$EDA 部分使用 METHOD=FAST 关键字，提交计算任务并记录计算时间。将其与默认参数下的计算时间进行比较。

1.3.4 C₂H₂

使用下面提供的信息，计算乙炔分子两个CH 之间的相互作用能

- 基组：cc-pVDZ
- 泛函：PBE0

C	0.0	-0.0	0.603523
H	0.0	-0.0	1.673637
C	0.0	-0.0	-0.603523
H	0.0	-0.0	-1.673637

答案见3.1节。

1.3.5 自由练习

请大家点击链接https://xacs.xmu.edu.cn/docs/workshop-2024/_downloads/b77e416d36037b897b10a630754b62a2/S66-8-structures.zip下载 s66 测试集，自由选择其中的分子，使用较小的基组和泛函进行能量分解计算。

第二章 XEDA (GAMESS)

XEDA(GAMESS) 基于 GAMESS2020 版本开发, 实现了 LMO-EDA、GKS-EDA、GKS-EDA(sol) 和 GKS-EDA(TD) 的功能。LMO-EDA 可以视为 GKS-EDA 的变种。

当输入文件里面没有指明泛函时, XEDA(GAMESS) 将进行 HF 级别的 LMO-EDA 计算。本手册将介绍 GKS-EDA(sol) 和 GKS-EDA(TD) 功能的使用。在使用 GKS-EDA 时, 请特别关注 \$CONTRL, \$DFT, \$SCF, \$PCM 和 \$SYSTEM 关键词的使用。

GAMESS 线上手册地址: https://www.msg.chem.iastate.edu/games/GAMESS_Manual/docs-input.txt

2.1 输入设置

2.1.1 \$CONTRL 部分

RUNTYP

- KM-EDA
- LMO-EDA
- GKS-EDA

2.1.2 \$LMOEDA 部分

MATOM

每个单体原子个数

MCHARG

每个单体电荷数

MMULT

每个单体多重度, 正值为单体 未成对 α 电子数 $\times 0.5 + 1$, 负值为单体 未成对 β 电子数 $\times (-0.5) - 1$

EDATYP

- EDATYP = GKS (等于 DFTXC = .T.)
基态 GKS-EDA 计算

- EDATYP = tdeda
激发态 GKS-EDA 计算

RDVECM

.T. 或 .F.
指定是否读取初始猜测

2.1.3 \$PCM 部分

指定溶剂模型

- CPCM
默认的溶剂模型
- IEFPCM
- SMD

2.1.4 \$PCMCAV 部分

溶质空腔半径模型 VANDW, VDWEFP, SUAHF

2.1.5 \$TDDFT 部分

TDDFT 计算的设置

2.1.6 基组书写

基组	GAMESS 输入
6-31G	gbasis=n31 ngauss=6
6-31G*	gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1
6-311+G*	gbasis=n311 ngauss=6 ndfunc=1 diffsp=.t.
6-311++G**	gbasis=n311 ngauss=6 ndfunc=1 diffsp=.t. npfunc=1 diffs = .t.
aug-cc-pVTZ	gbasis=acct (\$CONTRL 中需要指定 ispher=1)

2.1.7 注意要点

- 每个模块以 \$ 开始，以 \$end 结束，\$ 前面要空一格。
- 允许多行展示，每一行行宽不能超过 80。

2.2 GKS-EDA/LMO-EDA 计算

1. 分子建模，用直角坐标表示体系几何构型。

2. 确定每个单体的原子系数和坐标
直角坐标的格式如下：

原子 1	核电荷数	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	单体 1
原子 2	核电荷数	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	
... ..					
原子 K	核电荷数	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	
原子 K+1	核电荷数	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	单体 2
原子 K+2	核电荷数	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	
... ..					
原子 K+M	核电荷数	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	

3. 确定基组、泛函

如果不指定 DFT 泛函，程序默认进行 HF 计算，也就是 LMO-EDA 计算，如果需要进行高等级 MP2, CCSD 的计算，请参考 GAMESS 里面 MP2, CCSD 的计算设置。说明：XEDA(GAMESS) 这部分功能和 XEDA(standalone) 是重复的，考虑到效率问题，推荐使用 XEDA(standalone)。如果想尝试 XEDA(GAMESS) 实现 GKS-EDA 计算，在手册后面给出的 GKS-EDA(sol) 输入中删掉 \$PCM 模块，就自动进行 GKS-EDA 计算。

2.3 GKS-EDA(sol) 的计算

在 GKS-EDA(sol) 中，基于结合隐含溶剂化模型方法的 KS-DFT 计算，总相互作用能分为：

$$\Delta G^{TOT} = \Delta G^{ele} + \Delta G^{exrep} + \Delta G^{pol} + \Delta G^{desol} + \Delta G^{corr/disp}$$

ΔG^{desol} 表明溶剂环境对相互作用的影响。在液相中，除了 ΔG^{desol} ，其余各分项相比于气相也有变化，因为气相和液相的 KS 轨道是不同的。

\$PCM 里面明确溶剂的种类，设置 \$PCM 后程序会自动执行 GKS-EDA(sol) 计算。对于均相溶剂，整个系统使用统一的介电常数。对于非均相溶剂，必须为每个原子指定介电常数 (\$PCMCAV 中的 EPSHET)。介电常数从单体到复合物都是不变的。(均相溶剂可以省略此步) \$PCMCAV 里的关键词 RIN 可以指定每个原子的溶剂半径 (可省略，程序会自动指定)。

2.3.1 例子 1

这是最简单的 GKS-EDA(sol) 计算，在 \$PCM 里面明确溶剂后，其余可以不用设置，程序会按默认值运行。

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=EDA DFTTYP=B3LYP ICHARG=0 MULT=1
$END
$LMOEDA MATOM(1)=4 4 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 EDATYP=gks $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$PCM SOLVNT=WATER $END
$SCF DIIS=.T. SOSCF=.F. DIRSCF=.T. FDIFF=.F. NPUNCH=1 $END
$SYSTEM MWORDS=50 MEMDDI=500 $END
$DATA

```

```

BH3-NH3 in water solution
C1
B      5.0  -1.4930097404  -0.5082255173  0.1193861744
H      1.0  -0.2909569897  -0.6053374650  0.0759344076
H      1.0  -1.9156069781  0.5145748522  -0.3618103786
H      1.0  -2.0743035096  -1.4976304007  -0.2543430610
N      7.0  -1.8483952471  -0.3946836719  1.7286231427
H      1.0  -2.8481727853  -0.3078087733  1.8739751783
H      1.0  -1.4009475344  0.4155452945  2.1428980703
H      1.0  -1.5302644453  -1.2172120485  2.2291780163
$END

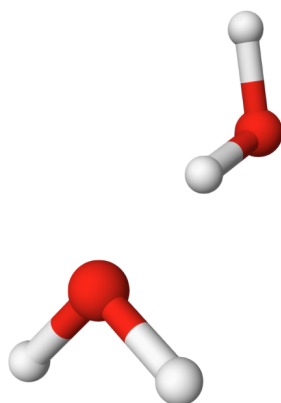
```

思考：

- 删掉 \$PCM 模块，再运行一遍，结果和原来相比，有何不同？

2.3.2 例子 2

这是最简单的非均相 GKS-EDA(sol) 计算，研究氢键处于水 (ϵ 为 78.4) 和介电常数 ϵ 为 4 的界面的相互作用。



```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=EDA ICHARG=0 DFTTYP=WB97X-D $END
$LMOEDA MATOM(1)=3 3 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 EDATYP=gks $END
$BASIS NGAUSS=6 GBASIS=N31 $END
$PCM SOLVNT=WATER EPS=78.4 $END
$PCMCAP EPSHET(1)=4.0 EPSHET(2)=4.0 EPSHET(3)=4.0 $END
$SCF DIIS=.T. SOSCF=.F. DIRSCF=.T. FDIFF=.F. NPUNCH=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=99999999 MWORDS=100 MEMDDI=200 $END
$DATA
H2O-H2O
C1
O      8.0      -1.24197039   0.05956397   0.00004857
H      1.0      -1.58602715  -0.41831472  -0.76101914
H      1.0      -1.58617149  -0.41831790   0.76105282
O      8.0       1.31706636  -0.06749475  -0.00017697
H      1.0       0.35800701   0.06806749  -0.00004160
H      1.0       1.68509821   0.81961597   0.00013632
$end

```

思考：

- 将第一个分子的介电常数改为 1，结果有何不同？可以模拟什么情况的氢键相互作用？

2.3.3 例子 3

请自行完成最简单的采用 SMD 模型方法的 GKS-EDA(sol) 计算。请注意 SMD 无需指定 \$PCMCAV

```
$PCM SMD =.t. SOLVNT=WATER $END
```

错误示例：

```
$PCM
  SOLVNT=WATER
  EPS=4.0
$END
$PCM_SOLV
  MODEL=SMD
$END
$PCMCAV RIN(62)=1.7, RIN(57)=1.7, RIN(55)=1.7, RIN(54)=1.7, RIN(53)=1.7,
  RIN(52)=1.7, RIN(50)=1.7, RIN(49)=1.7, RIN(48)=1.7 $END
```

练习

- 根据下列要求，完成丙酮与水相互作用输入文件并完成计算

- 溶剂是丙酮
- 丙酮处于丙酮环境中而水处于水环境中。

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=EDA ICHARG=0 DFTTYP=WB97X-D $END
$LMOEDA MATOM(1)=10 3 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 edatyp=gks $END
$BASIS NGAUSS=6 GBASIS=N31 $END
$SCF DIIS=.T. SOSCF=.F. DIRSCF=.T. FDIFF=.F. NPUNCH=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=99999999 MWORDS=100 MEMDDI=200 $END
$DATA
H2O-H2O
C1
C      6.0      -0.74073200   -0.08473400   -0.00850400
C      6.0      -2.22183700   -0.40054900    0.02403600
C      6.0      -0.34287100    1.37622600   -0.00738000
O      8.0       0.09109900   -0.98338600   -0.03695000
H      1.0      -2.63526800   -0.11456500    1.00056900
H      1.0      -2.38601200   -1.46833400   -0.13618500
H      1.0      -2.76228200    0.18143900   -0.73253700
H      1.0       0.73280600    1.49061500    0.14238900
H      1.0      -0.89356900    1.92652800    0.76536000
H      1.0      -0.61877800    1.82369700   -0.97215900
O      8.0       2.78169700   -0.01592000    0.01549900
H      1.0       1.93437100   -0.50586800   -0.01527700
H      1.0       3.47900400   -0.68473200    0.07053300
$END
```

答案见3.2.1节。

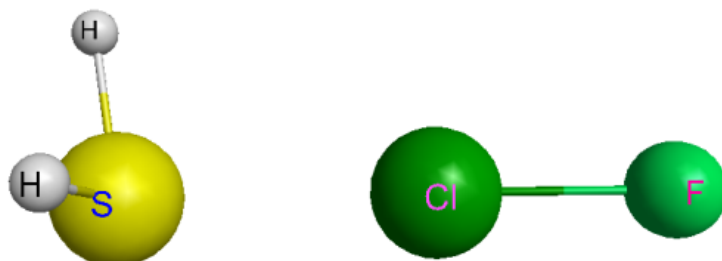
- 根据 $\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-$ 的坐标，设置 \$PCM SOLVNT=WATER，基组 6-31G，泛函 B3LYP，计算水溶液中 $\text{Na}^+ \cdots \text{Cl}^-$ 相互作用。

```
NA      11.0    -1.2465865600    0.4204757279   -6.0207462300
CL      17.0    -1.2465865600    2.9489348721   -6.0207462300
```

答案见3.2.1节。

思考：

- 溶剂换成其他，相互作用能和各个分项将如何变化？
3. 这是一个在水溶液中的卤键 H_2S 和 ClF 相互作用，根据提示和几何构型得到其相互作用分析结果。



- 基组：6-31G
- 泛函：M06-2X
- 溶剂：水
- 介电常数：78.4
- 溶质空腔半径模型：SUAHF
- 溶剂模型：CPCM

\$PCMCAV RADII=SUAHF ALPHA=1.10

CL	17.0	-3.0551517509	0.5313879594	-1.3213930253
F	9.0	-3.9146068196	-0.2669878096	-2.6382630184
S	16.0	-1.8450182439	1.6105304273	0.4881963353
H	1.0	-0.6375460663	1.5981181294	-0.1348926939
H	1.0	-2.0746519291	2.9097224235	0.1721874523

2.4 GKS-EDA(TD) 的计算

GKS-EDA(TD) 用于研究一个激发单体与周围处于基态单体相互作用，\$lmoeda 模块中的 MMULT, MCHARG 和 matom 关键词中，第一个数指定的是激发单体的信息（分别是激发单体的多重度，电荷和原子个数），\$data 中第一个单体的几何坐标是描述激发单体的坐标。

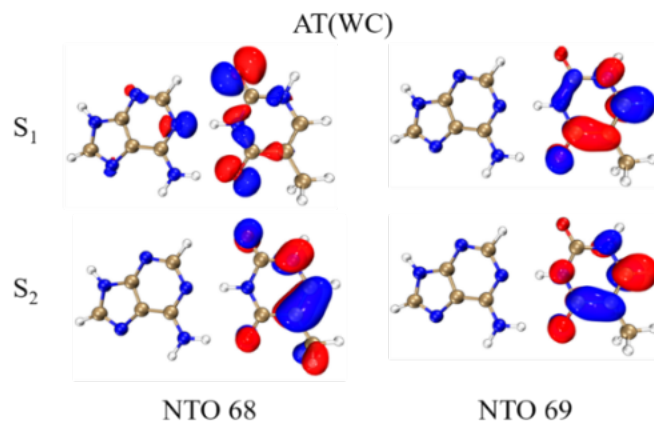
使用 GKS-EDA(TD) 方法时，在 \$contrl 部分需要加入 TDDFT=EXCITE 并且需要在 \$TDDFT 部分中补充激发态计算相关关键词，如 NSTATE=n。（请参考 GAMESS 输入说明中的 \$TDDFT 部分）

GKS-EDA(TD) 关键词：

- IRTSUP = 超分子的激发态序数
- IRTFRG = 激发单体的激发态序数
- TDTOL = 激发态行列式的截断系数（一般设置在 0.01 可以取得计算效率和精度的平衡）

2.4.1 练习 1

计算激发态下 AT 碱基对的相互作用前, 我们需要前置的 TDDFT 计算进行激发态的指认以确认超分子的激发态对应于哪个片段的激发态。例如, 在激发态碱基对相互作用分析的时候, 使用有长程校正泛函 LC-PBE 计算得到的 AT(WC) 的自然跃迁归轨道如下



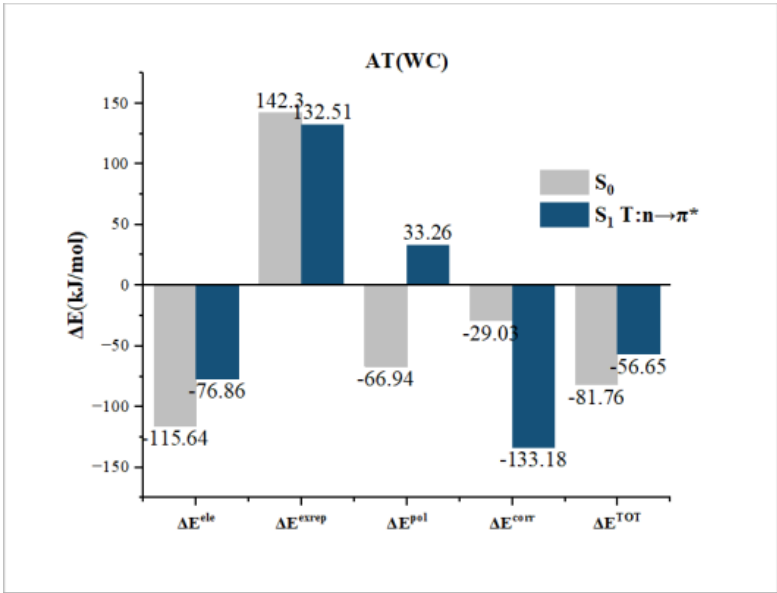
可以发现 AT(WC) 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 主要是碱基 T 上的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, $S_0 \rightarrow S_2$ 是局域在碱基 T 上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

计算激发态下 AT 碱基对的相互作用时, 需要添加 TDDFT=excite 以及 \$TDDFT 部分进行激发态计算, 并修改 eda 类型, 在 \$lmoeda 部分中添加 irtfrag=xx irtsup=xx 等相关关键词。

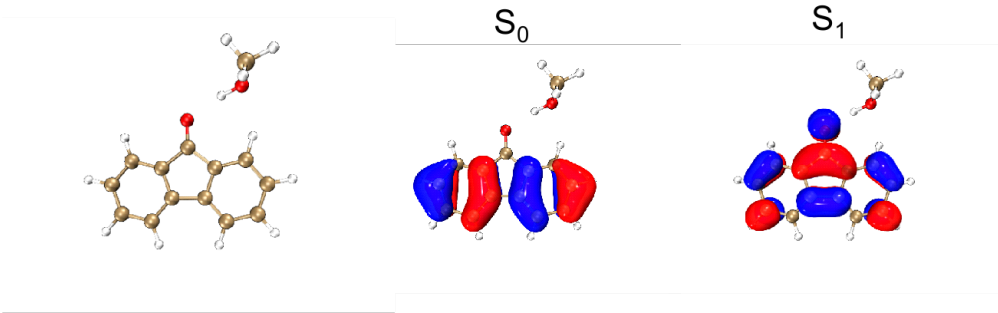
```
$contrl runtyp=eda TDDFT=excite DFTTYP=pbe $end
$contrl icharg=0 mult=1 maxit=200 ISPHER=1 $end
$TDDFT TAMMD=.F. nstate=20 $end
$lmoeda edatyp=tdeda irtsup=1 irtfrag=1 tdtol=0.01
      MATOM(1)=15 15 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 $end
$basis gbas=n31 ngauss=6 ndfunc=1 diffsp=.t. npfunc=1 diff=.t. $end
$scf diis=.t. soscf=.f. dirscf=.t. fdiff=.f. $end
$dft nrad=99 nthe=36 nphi=72 lc=.t. $end
$system mwords=1000 $end
$data
AT
c1
C 6.0 2.48806810 -0.82872897 0.00010200
C 6.0 3.94698000 -0.80676401 -0.00004200
N 7.0 1.85999000 0.40153500 0.00018400
O 8.0 1.82807899 -1.87023199 0.00014700
C 6.0 4.67908096 -2.10824394 -0.00013100
C 6.0 4.55179882 0.40222600 -0.00013700
C 6.0 2.46153092 1.63559997 0.00018100
H 1.0 0.80990797 0.40439400 0.00022700
H 1.0 4.41258621 -2.70590091 0.87867999
H 1.0 4.41239977 -2.70588493 -0.87889600
H 1.0 5.76232576 -1.95136797 -0.00024600
N 7.0 3.84490800 1.57574499 -0.00006000
H 1.0 5.63251781 0.51046699 -0.00029300
O 8.0 1.85439503 2.69294190 0.00006100
H 1.0 4.31586409 2.46916294 -0.00016600
C 6.0 -3.09782195 -0.60598898 -0.00003600
C 6.0 -3.59627700 0.69642299 -0.00010400
C 6.0 -1.69310296 -0.73755199 0.00010200
N 7.0 -4.95784807 0.53968900 -0.00017600
N 7.0 -2.89110303 1.83337796 -0.00004500
N 7.0 -4.11530018 -1.53513706 -0.00015000
```

N	7.0	-1.06866205	-1.91934097	0.00017600
N	7.0	-0.96649998	0.39787400	0.00015300
C	6.0	-5.20512581	-0.81166703	-0.00025900
H	1.0	-5.63619518	1.28717196	-0.00020100
C	6.0	-1.58625495	1.58854496	0.00008300
H	1.0	-0.04652500	-1.97087204	0.00022400
H	1.0	-1.61883795	-2.76393890	0.00009800
H	1.0	-6.21389914	-1.20432401	-0.00035100
H	1.0	-0.92159200	2.45012593	0.00013400
\$end				

我们可以得到以下输出结果并与基态进行对比：



2.4.2 练习 2



这是 fluorenone 和甲醇之间的相互作用。复合物第一激发态由 fluorenone 提供 (HOMO 和 LUMO 都属于 fluorenone)，根据设置提示 `irtsup=1 irtfrg=3 tdtol=0.1`，基组 6-31G*，泛函 M05-2X，完成 fluorenone⋯CH₃OH 激发态分子相互作用。

几何构型：

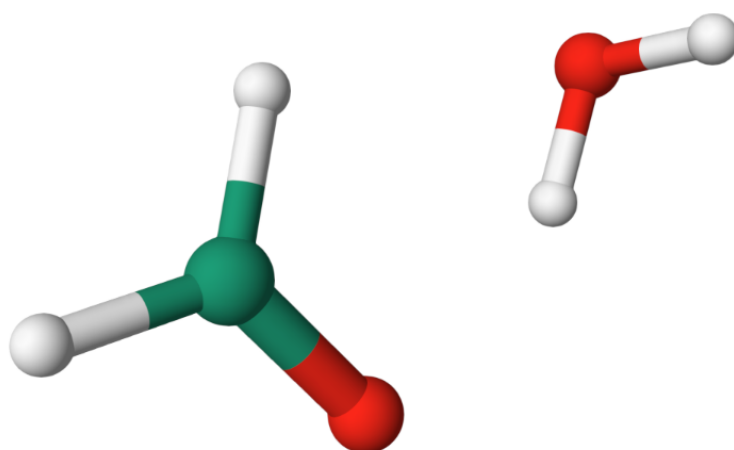
C	6.0	2.72997761	-0.44953626	-0.00000000
C	6.0	1.81749105	-1.46776080	-0.00000000
C	6.0	0.43090606	-1.18078279	-0.00000000
C	6.0	0.00008757	0.16955577	0.00000000
C	6.0	0.96461016	1.20711946	-0.00000000

C	6.0	2.29716325	0.89715302	0.00000000
H	1.0	-0.25980681	-3.22886801	0.00000000
H	1.0	3.78856158	-0.66956764	-0.00000000
H	1.0	2.13790512	-2.50164366	0.00000000
C	6.0	-0.56020939	-2.18864560	0.00000000
H	1.0	0.61761379	2.23158622	0.00000000
H	1.0	3.03205752	1.69030976	-0.00000000
C	6.0	-2.20666504	-0.45756441	-0.00000000
C	6.0	-1.87867677	-1.83225107	0.00000000
H	1.0	-3.24836111	-0.15737760	0.00000000
H	1.0	-2.66659403	-2.57119203	-0.00000000
N	7.0	-1.32136607	0.50538367	-0.00000000
O	8.0	-1.47195446	3.40518689	0.00000000
H	1.0	-1.60389197	2.44263935	-0.00000000
H	1.0	-2.34281540	3.79986906	-0.00000000

答案见3.2.2节。

2.4.3 练习 3

计算甲醛和水分子激发态下的分子间相互作用。很明显我们可以得出超分子的低激发态来自于甲醛的第一激发态， $n-\pi^*$ 跃迁，根据下面几何构型在 PBE0/6-31G* 级别上计算激发态相互作用。



C	6.0	-1.21105	0.49988	0.00551
H	1.0	-2.26494	0.85931	0.04705
H	1.0	-0.40515	1.26506	-0.03655
O	8.0	-0.94965	-0.67838	0.00567
O	8.0	1.80179	0.09907	-0.09556
H	1.0	1.04968	-0.51142	-0.15117
H	1.0	2.06956	0.0223	0.82676

答案见3.2.2节。

第三章 练习答案

3.1 XEDA (standalone) 部分答案

1.3.4节的C₂H₂ 输入答案

```
$ctrl
method=UHF basis=cc-PVDZ
nmul=1 charge=0 dft=pbe0
$end
$geom
C 0.0 -0.0 0.603523
H 0.0 -0.0 1.673637
C 0.0 -0.0 -0.603523
H 0.0 -0.0 -1.673637
$end
$eda
nmol = 2
matom = 2 2
mmult = 4 -4
mcharge = 0 0
$end
```

3.2 XEDA (GAMESS) 部分答案

3.2.1 GKS-EDA(sol) 部分答案

第1问的答案

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=EDA ICHARG=0 DFTTYP=WB97X-D $END
$LMOEDA MATOM(1)=10 3 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 edatyp=gks $END
$BASIS NGAUSS=6 GBASIS=N31 $END
$PCM SOLVNT= ACETONE $END
$PCMAV EPSHET(11)=78.4 EPSHET(12)=78.4 EPSHET(13)=78.4 $END
$SCF DIIS=.T. SOSCF=.F. DIRSCF=.T. FDIFF=.F. NPUNCH=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=99999999 MWORDS=100 MEMDDI=200 $END
$DATA
H2O-H2O
C1
C      6.0      -0.74073200   -0.08473400   -0.00850400
C      6.0      -2.22183700   -0.40054900    0.02403600
C      6.0      -0.34287100    1.37622600   -0.00738000
O      8.0       0.09109900   -0.98338600   -0.03695000
H      1.0      -2.63526800   -0.11456500    1.00056900
H      1.0      -2.38601200   -1.46833400   -0.13618500
H      1.0      -2.76228200    0.18143900   -0.73253700
H      1.0       0.73280600    1.49061500    0.14238900
H      1.0      -0.89356900    1.92652800    0.76536000
H      1.0      -0.61877800    1.82369700   -0.97215900
O      8.0       2.78169700   -0.01592000    0.01549900
```

```

H      1.0      1.93437100   -0.50586800   -0.01527700
H      1.0      3.47900400   -0.68473200    0.07053300
$END

```

第2问的答案

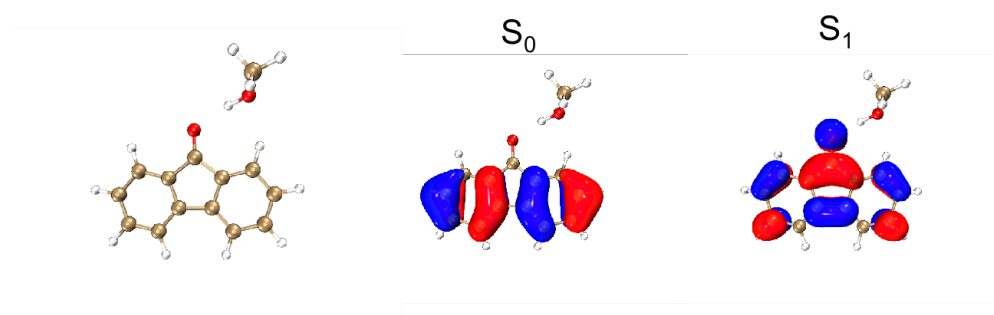
```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=EDA ICHARG=0 MULT=1
DFTTYP=B3LYP MAXIT=200 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$LMOEDA MATOM(1)=1 1 MCHARG(1)=1 -1 MMULT(1)=1 1 EDATYP=GKS $END
$PCM SOLVNT=WATER $END
$SCF DIIS=.F. SOSCF=.T. DIRSCF=.T. FDIFF=.F. NPUNCH=1 $END
$SYSTEM MWORDS=100 MEMDDI=100 $END
$DATA
NaCl
C1
NA      11.0    -1.2465865600    0.4204757279   -6.0207462300
CL      17.0    -1.2465865600    2.9489348721   -6.0207462300
$END

```

3.2.2 GKS-EDA(TD) 部分答案

2.4.2节的答案



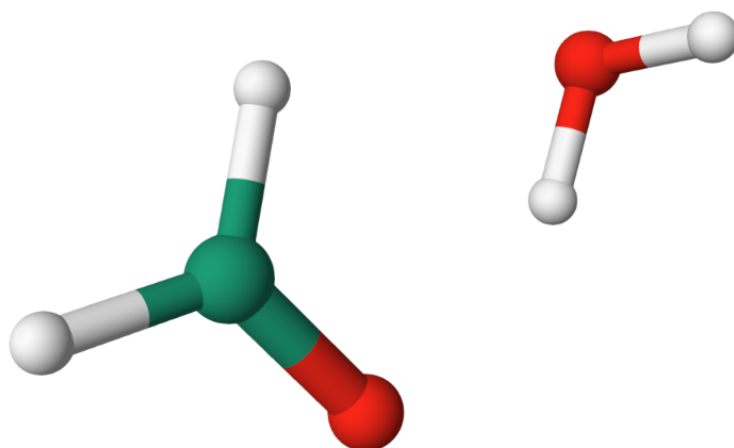
```

$contrl runtyp=eda TDDFT=excite DFTTYP=m05-2x $end
$contrl icharg=0 mult=1 maxit=200 ISPHER=1 $end
$TDDFT TAMMD=.F. nstate=10 $end
$lmoeda edatyp=tdeda irtsup=1 irtfrg=3 tdtol=0.1
      MATOM(1)=17 3 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 $end
$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1
diffsp=.t. $end
$dft nrad=99 nthe=36 nphi=72 $end
$system mwords=1000 $end
$scf diis=.t. soscf=.f. dirscf=.t. fdiff=.t. npunch=1 $end
$data
planar
c1
C      6.0      2.72997761   -0.44953626   -0.00000000
C      6.0      1.81749105   -1.46776080   -0.00000000
C      6.0      0.43090606   -1.18078279   -0.00000000
C      6.0      0.00008757    0.16955577    0.00000000
C      6.0      0.96461016    1.20711946   -0.00000000
C      6.0      2.29716325    0.89715302    0.00000000
H      1.0     -0.25980681   -3.22886801    0.00000000
H      1.0      3.78856158   -0.66956764   -0.00000000
H      1.0      2.13790512   -2.50164366    0.00000000
C      6.0     -0.56020939   -2.18864560    0.00000000
H      1.0      0.61761379    2.23158622    0.00000000

```

H	1.0	3.03205752	1.69030976	-0.00000000
C	6.0	-2.20666504	-0.45756441	-0.00000000
C	6.0	-1.87867677	-1.83225107	0.00000000
H	1.0	-3.24836111	-0.15737760	0.00000000
H	1.0	-2.66659403	-2.57119203	-0.00000000
N	7.0	-1.32136607	0.50538367	-0.00000000
O	8.0	-1.47195446	3.40518689	0.00000000
H	1.0	-1.60389197	2.44263935	-0.00000000
H	1.0	-2.34281540	3.79986906	-0.00000000
\$end				

2.4.3节的答案



```

$contrl runtyp=eda TDDFT=excite DFTYP=pbe0 $end
$contrl icharg=0 mult=1 maxit=200 ISPHER=1 $end
$TDDFT TAMMD=.F. nstate=10 $end
$lmoeda edatyp=teda irtsup=1 irtfgr=1 tdtol=0.01
      MATOM(1)=4 3 MCHARG(1)=0 0 MMULT(1)=1 1 $end
$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1
diffsp=.t. $end
$dft nrad=99 nthe=36 nphi=72 $end
$system mwords=1000 $end
$scf diis=.t. soscf=.f. dirscf=.t. fdiff=.t. npunch=1 $end
$data
planar
c1
C      6.0      -1.21105   0.49988   0.00551
H      1.0      -2.26494   0.85931   0.04705
H      1.0      -0.40515   1.26506  -0.03655
O      8.0      -0.94965  -0.67838   0.00567
O      8.0      1.80179   0.09907  -0.09556
H      1.0      1.04968  -0.51142  -0.15117
H      1.0      2.06956   0.0223   0.82676
$end

```
