



厦门原子计算套件研习会
XEDA II 练习

目录

1	XEDA II	3
1.1	输入文件语法	4
1.1.1	\$CTRL 部分	4
1.1.2	\$GEOM 部分	8
1.1.3	\$EDA 部分	8
1.1.4	\$BAS 部分	8
1.1.5	\$ECP 部分	10
1.2	计算示例	13
1.2.1	氢键 ($\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$)	13
1.2.2	共价键 (CH_3CH_3)	14
1.2.3	离子键 (Na^+Cl^-)	15
1.2.4	π - π 相互作用	16
1.2.5	含碘体系相互作用计算	17
1.2.6	自定义基组示例	18
1.2.7	考虑隐含溶剂效应的 EDA 计算	19
1.3	练习	21
1.3.1	阳离子- π 相互作用	21
1.3.2	水四聚体	22
1.3.3	碱基对 (鸟嘌呤 $\cdots$ 胞嘧啶)	23
1.3.4	C_2H_2	24
1.3.5	$\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2$ 范德华相互作用	24
1.3.6	分子内氢键相互作用	25
1.3.7	$\text{Cu}^{2+} \cdots$ 咪唑配位相互作用的赝势计算	26
1.3.8	自由练习	26
2	XEDA II(QM/MM-EDA)	29
2.1	输入文件语法	30
2.1.1	\$CTRL 部分	30
2.1.2	\$QMMM 部分	30
2.1.3	\$EDA 部分	30
2.2	计算示例	31
2.2.1	水团簇的 QM/MM 分析	31
2.2.2	蛋白与小分子配体作用	32
2.2.3	两条多肽链作用	33
2.2.4	金属离子与蛋白作用	34

3 附录	36
3.1 练习答案	37
3.1.1 1.3.1 阳离子- π 相互作用	37
3.1.2 1.3.2 水四聚体相互作用	37
3.1.3 1.3.3 碱基对（鸟嘌呤 ··· 胞嘧啶）相互作用	37
3.1.4 1.3.4 C_2H_2 片段相互作用	38
3.1.5 1.3.5 $CO_2 \cdots CO_2$ 范德华相互作用	38
3.1.6 1.3.6 分子内氢键相互作用	39
3.1.7 1.3.7 $Cu^{2+} \cdots$ 咪唑配位相互作用的赝势计算	39
3.2 部分关键词明细	40
3.2.1 支持的 SDD 系列赝势基组	40
3.2.2 支持的溶剂种类	42

第一章 XEDA II

1.1 输入文件语法

对于如下图所示的由 4 个水分子组成的体系：

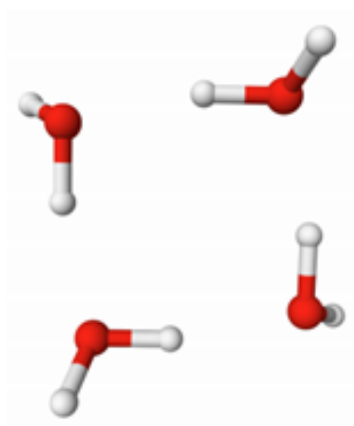


图 1: 四聚水簇相互作用体系

我们将使用 XEDA 计算其分子间相互作用能。输入文件如下：

```
1 $ctrl
2 method=rhf basis=6-31g DFT=b3lyp
3 type=GKS int=LR
4 nmul=1 charge=0
5 $end
6 $geom
7 O 1.2245363506 1.9369107829 -1.5249005020
8 H 0.6059851978 2.5732298867 -1.8865861643
9 H 1.1674934363 2.0403343903 -0.5520881596
10 O 1.4426170965 2.2936999659 1.1607557179
11 H 2.4102571835 2.4430589600 1.2006505497
12 H 1.2658427477 1.5917744265 1.7885628634
13 O 4.1276499342 2.6315069165 0.8942820200
14 H 4.5631857354 3.4690433373 1.0588206123
15 H 4.1895885441 2.4896149845 -0.0733228603
16 O 3.9157890062 2.2134800316 -1.7828881536
17 H 2.9430129055 2.1035712740 -1.8276494239
18 H 4.2809601224 1.4397383938 -2.2142395894
19 $end
20 $eda
21 nmol= 4
22 matom= 3 3 3 3
23 mcharge= 0 0 0 0
24 mmult= 1 1 1 1
25 $end
```

注：XEDA II 输入文件的大部分关键词都不区分大小写，部分大小写敏感的信息已经特别注明，除此以外的所有关键词均不区分大小写。

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、泛函、电荷、多重度等信息。

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 II 会使用 UHF 方法计算超分子和所有单体。

- ROHF

XEDA II 会使用 ROHF 方法计算超分子和所有单体。(注：目前 ROHF 只支持 EXACT 算法)

BASIS

指定基组。目前 XEDA II 支持：

- STO-3G 基组

- 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，使用-pp 后缀作为赝势基组）：

- 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

- Lanl2dz 基组

- SDD 系列赝势基组，输入格式与 Gaussian 相同，但不支持简写为 “sdd”，需要指明所用的基组，下面给出几个例子，具体支持的基组名见附录：

- MDF10
 - MHF46
 - MWB28
 - SDF10
 - SHF28
- 自定义基组，使用 BASIS=def 指定，并需要额外指定 \$BAS 部分来提供基组信息，具体格式见后所述。

注：目前 def2-PP 系列基组、赝势基组和自定义基组只支持 LR 算法。

ECP

指定赝势基组。如要进行赝势计算，需要手动指定指定赝势，即使在 BASIS 中指定了附带赝势的基组（如 Lanl2dz）也需要在此处再次指定赝势（如 ECP=lanl2dz）。目前 XEDA II 支持：

- Lanl2dz 赝势
- def2 系列赝势（def2ecp）
- Dunning 系列赝势（cc-pvnz-pp, aug-cc-pvnz-pp）
- SDD 系列赝势，格式同前所述，下面给出几个例子，具体支持的基组名见附录：
 - MDF10
 - MHF46
 - MWB28
 - SDF10
 - SHF28
- 自定义赝势基组，用 ECP=def 指定，并需要额外指定 \$ECP 部分来提供基组信息，具体格式见后所述。

注：目前赝势计算只支持 LR 算法。

DFT

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

泛函	对应关键词
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

TYPE

指定计算所用的方法。目前 XEDA II 支持：

- GKS
使用 GKS-EDA 进行能量分解分析，不指定 TYPE 关键词时默认设为 GKS。
- QMMM
使用 QMMM 方法进行计算，见下一章。
- BLW
计算 BLW-ED 能量分解。

INT

指定积分算法。目前 XEDA II 支持：

- EXACT
使用精确电子积分。
- LR
使用 RI-JK、RIJ-COSX 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。

注：当指定 TYPE=GKS 时，不指定 INT 关键词时默认使用 EXACT 精确积分算法，而当指定 TYPE=QMMM 或 BLW 时，只支持使用 LR 低秩积分算法，此时不指定 INT 关键词默认设为 LR。

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。

SOLVENT

基于结合隐含溶剂化模型方法的 KS-DFT 计算, 指定溶剂的种类 (附录包括了已经现有的溶剂种类)。

注: 此关键词指定的溶剂名称区分大小写, 且只支持 LR 算法。

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。这一部分中的元素符号是区分大小写的

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 II 会进行单点能计算。

NMOL

指定单体的个数。

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。

注: 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。

1.1.4 \$BAS 部分

如果在 \$CTRL 部分中通过 BAS=def 指定了自定义基组, 则需要通过这一部分来提供自定义的基组信息。

如下几种形式的写法都是合法的:

```
1 $BAS
2 6-31G
3 $END
```

```
1 $bas
2 O: 6-311G*, H: 6-31G
3 $end
```

```
1 $bas
2 6-31G, Cu: lanl2dz
3 $END
```

```

1 $BAS
2 Cu:
3 Cu      0
4 S      3      1.00
5          8.1760000          -0.4210260
6          2.5680000          0.7385924
7          0.9587000          0.5525692
8 S      4      1.00
9          8.1760000          0.1787665
10         2.5680000         -0.3592273
11         0.9587000         -0.4704825
12         0.1153000          1.0807407
13 S      1      1.00
14         0.0396000          1.0000000
15 P      3      1.00
16        25.6300000         -0.0489173
17         3.1660000          0.6272854
18         1.0230000          0.4716188
19 P      1      1.00
20         0.0860000          1.0000000
21 P      1      1.00
22         0.0240000          1.0000000
23 D      4      1.00
24        41.3400000          0.0465424
25        11.4200000          0.2227824
26         3.8390000          0.4539059
27         1.2300000          0.5314769
28 D      1      1.00
29         0.3102000          1.0000000
30 , O: 6-31G, H: 6-31G
31 $end

```

```

1 $BAS
2 H      0
3 S      3      1.00
4        18.7311370          0.03349460
5         2.8253937          0.23472695
6         0.6401217          0.81375733
7 S      1      1.00
8         0.1612778          1.0000000
9 ****
10 O      0
11 S      6      1.00
12       5484.6717000          0.0018311
13       825.2349500          0.0139501
14       188.0469600          0.0684451
15       52.9645000          0.2327143
16       16.8975700          0.4701930
17        5.7996353          0.3585209
18 SP     3      1.00
19       15.5396160         -0.1107775          0.0708743
20        3.5999336         -0.1480263          0.3397528
21        1.0137618          1.1307670          0.7271586
22 SP     1      1.00
23        0.2700058          1.0000000          1.0000000
24 ****
25 Cu      0
26 S      3      1.00
27          8.1760000         -0.4210260
28          2.5680000          0.7385924
29          0.9587000          0.5525692
30 S      4      1.00

```

```

31      8.1760000      0.1787665
32      2.5680000     -0.3592273
33      0.9587000     -0.4704825
34      0.1153000      1.0807407
35 S    1      1.00
36      0.0396000      1.0000000
37 P    3      1.00
38      25.6300000     -0.0489173
39      3.1660000      0.6272854
40      1.0230000      0.4716188
41 P    1      1.00
42      0.0860000      1.0000000
43 P    1      1.00
44      0.0240000      1.0000000
45 D    4      1.00
46      41.3400000      0.0465424
47      11.4200000      0.2227824
48      3.8390000      0.4539059
49      1.2300000      0.5314769
50 D    1      1.00
51      0.3102000      1.0000000
52 $END

```

给出的第四个和第五个例子中的基组数据遵循 Gaussian 基组格式，在第五个例子中，如果要给出多个元素的基组数据，需要用四个星号 (****) 隔开不同元素的基组数据。

注：\$BAS 部分内的内容是区分大小写的。

1.1.5 \$ECP 部分

如果在 \$CTRL 部分中通过 ECP=def 指定了自定义赝势，则需要通过这一部分来提供自定义的赝势信息。

如下几种形式的写法都是合法的：

```

1 $ECP
2 lanl2dz
3 $END

1 $ecp
2 Cu: lanl2dz, Zn: MDF10
3 $end

1 $ECP
2 lanl2dz, Zn: MDF10
3 $end

1 $ECP
2 CU      0
3 CU-ECP   2      10
4 d potential
5      3
6 1      511.9951763      -10.0000000
7 2      93.2801074      -72.5548282
8 2      23.2206669      -12.7450231
9 s-d potential
10      4
11 0      173.1180854      3.0000000

```

```

12 1      185.2419886      23.8351825
13 2      73.1517847      473.8930488
14 2      14.6884157      157.6345823
15 p-d potential
16 4
17 0      100.7191369      5.0000000
18 1      130.8345665      6.4990936
19 2      53.8683720      351.4605395
20 2      14.0989469      85.5016036
21 $END

```

```

1 $ECP
2 CU      0
3 CU-ECP      2      10
4 d potential
5 3
6 1      511.9951763      -10.0000000
7 2      93.2801074      -72.5548282
8 2      23.2206669      -12.7450231
9 s-d potential
10 4
11 0      173.1180854      3.0000000
12 1      185.2419886      23.8351825
13 2      73.1517847      473.8930488
14 2      14.6884157      157.6345823
15 p-d potential
16 4
17 0      100.7191369      5.0000000
18 1      130.8345665      6.4990936
19 2      53.8683720      351.4605395
20 2      14.0989469      85.5016036
21 ZN      0
22 ZN-ECP      3      18
23 f potential
24 5
25 1      386.7379660      -18.0000000
26 2      72.8587359      -124.3527403
27 2      15.9066170      -30.6601822
28 2      4.3502340      -10.6358989
29 2      1.2842199      -0.7683623
30 s-f potential
31 5
32 0      19.0867858      3.0000000
33 1      5.0231080      22.5234225
34 2      1.2701744      48.4465942
35 2      1.0671287      -44.5560119
36 2      0.9264190      12.9983958
37 p-f potential
38 5
39 0      43.4927750      5.0000000
40 1      20.8692669      20.7435589
41 2      21.7118378      90.3027158
42 2      6.3616915      74.6610316
43 2      1.2291195      9.8894424
44 d-f potential
45 3
46 2      13.5851800      -4.8490359
47 2      9.8373050      3.6913379
48 2      0.8373113      -0.5037319
49 $END

```

给出的第四个和第五个例子中的赝势数据遵循 Gaussian 赝势格式，在第五个例子中，如果要给出多个元素的赝势数据，**不需要**如 \$BAS 部分中用四个星号隔开。

注：\$ECP 部分内的内容是区分大小写的。

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 II 计算水分子和氨分子间的氢键相互作用。

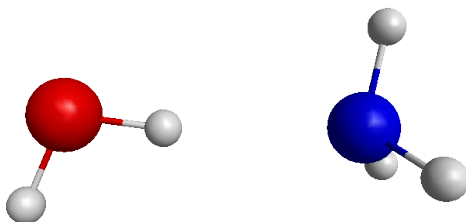


图 2: 水分子和氨分子间的氢键相互作用

```
1 $CTRL
2 METHOD = RHF BASIS = aug-cc-pvdz
3 NMUL = 1 CHARGE = 0
4 TYPE = GKS INT = EXACT
5 DFT = wB97XD
6 $END
7 $GEOM
8 N 1.37515100 -0.01976400 -0.00003700
9 H 1.80210900 -0.41927400 0.82476800
10 H 1.60816800 0.96438600 -0.01647200
11 H 1.80722600 -0.44771800 -0.80772500
12 O -1.54314600 0.10499800 -0.00000100
13 H -0.57947200 -0.02462600 -0.00024700
14 H -1.91891900 -0.77439900 -0.00006000
15 $END
16 $EDA
17 NMOL = 2
18 MATOM = 4 3
19 MMULT = 1 1
20 MCHARGE = 0 0
21 $END
```

输出的计算结果如下：

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

```

8 ELECTRON CORRELATION CORR= -0.003684 -2.31
9 GRIMME DISP CORRECTION DC= -0.000988 -0.62
10 TOTAL INTERACTION ENERGY E= -0.010812 -6.78
11 -----
12 ENERGY DECOMPOSITON ANALYSIS TIME is 0.067204s
13 TOTAL TIME is 2.226455s
14 XSCF TIME: 3.26s

```

1.2.2 共价键 (CH_3CH_3)

将一个乙烷拆分为两个电中性的 CH_3 进行 EDA 计算，则 $\text{MMULT}=2 \ -2$ 。2 表示单体的自旋为 α ，-2 表明单体的自旋为 β 。

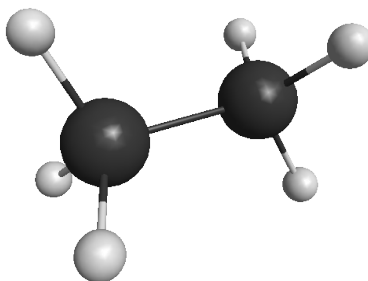


图 3: 共价键 (CH_3CH_3)

```

1 $CTRL
2 METHOD=UHF BASIS=6-31G*
3 NMUL=1 CHARGE=0
4 DFT=B3LYP
5 TYPE=GKS INT=LR
6 $END
7 $GEOM
8 C 0.00000000 0.00000000 0.76766098
9 H -0.51063001 0.88506198 1.16583204
10 H -0.51117098 -0.88475001 1.16583204
11 H 1.02180099 -0.00031300 1.16583204
12 C 0.00000000 0.00000000 -0.76766098
13 H 0.51117098 -0.88475001 -1.16583204
14 H -1.02180099 -0.00031300 -1.16583204
15 H 0.51063001 0.88506198 -1.16583204
16 $END
17 $EDA
18 NMOL = 2
19 MATOM = 4 4
20 MMULT = 2 -2
21 MCHARGE = 0 0
22 $END

```

输出结果:

```

1 -----

```

```

2  ALL BASIS SET                                HARTREE          KCAL/MOL
3  -----
4  ELECTROSTATIC ENERGY          ES=          -0.216522      -135.870
5  EXCHANGE ENERGY              EX=          -0.302654      -189.918
6  REPULSION ENERGY             REP=           0.625411       392.451
7  POLARIZATION ENERGY          POL=          -0.241558      -151.580
8  ELECTRON CORRELATION          CORR=         -0.044418       -27.872
9  TOTAL INTERACTION ENERGY     E=           -0.179740      -112.789
10 -----
11 ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS TIME is      0.081593s

```

1.2.3 离子键 (Na^+Cl^-)

计算 Na^+Cl^- 中的离子键，此时 MCHARGE=1 -1。

```

1  $CTRL
2  METHOD=RHF BASIS=6-31+G*
3  NMUL=1 CHARGE=0
4  DFT=B3LYP
5  INT=LR
6  $END
7  $GEOM
8  Na -1.2465865600 0.4204757279 -6.0207462300
9  Cl -1.2465865600 2.9489348721 -6.0207462300
10 $END
11 $EDA
12 NMOL = 2
13 MATOM = 1 1
14 MMULT = 1 1
15 MCHARGE = 1 -1
16 $END

```

输出结果：

```

1  -----
2  ALL BASIS SET                                HARTREE          KCAL/MOL
3  -----
4  ELECTROSTATIC ENERGY          ES=          -0.213384      -133.900
5  EXCHANGE ENERGY              EX=          -0.020552      -12.897
6  REPULSION ENERGY             REP=           0.050142       31.464
7  POLARIZATION ENERGY          POL=          -0.016494      -10.350
8  ELECTRON CORRELATION          CORR=         -0.006124       -3.843
9  TOTAL INTERACTION ENERGY     E=           -0.206412      -129.526
10 -----
11 ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS TIME is      0.049733s

```

1.2.4 π - π 相互作用

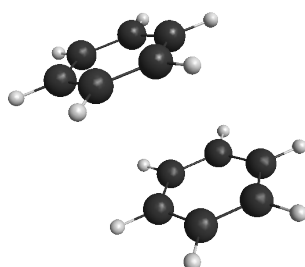


图 4: π - π 相互作用

```
1 $CTRL
2 METHOD=RHF BASIS=6-31+G*
3 NMUL=1 CHARGE=0
4 DFT=B3LYP-D3BJ
5 $END
6 $GEOM
7 C 0.193512806115 1.121173353129 -1.744203648026
8 H 0.838709129903 1.986576819171 -1.677007262072
9 C 0.739103211928 -0.159074248447 -1.680510912884
10 H 1.805821758000 -0.286922225467 -1.558001396070
11 C -0.092247555773 -1.274349009792 -1.762094003120
12 H 0.331312130100 -2.268255027648 -1.709994478904
13 C -1.468710364220 -1.109896405779 -1.905058026140
14 H -2.113588214852 -1.976096050742 -1.968457910889
15 C -2.014658158883 0.171228213422 -1.966290449034
16 H -3.082915310030 0.299398801234 -2.078447545921
17 C -1.182960120147 1.286820539326 -1.888145864186
18 H -1.606033215952 2.281177856473 -1.937630565922
19 C 1.468627936132 1.109934852358 1.905575149948
20 H 2.113473059797 1.976118595545 1.969325868100
21 C 2.014581061727 -0.171216246872 1.967094882750
22 H 3.082787945798 -0.299363296881 2.079839101794
23 C 1.182931581883 -1.286816346390 1.888444454195
24 H 1.606013288989 -2.281168781877 1.938098116934
25 C -0.193469979007 -1.121181317511 1.743727706167
26 H -0.838572574920 -1.986591561785 1.676095073899
27 C -0.739029850234 0.159051429530 1.679761877993
28 H -1.805657884242 0.286880642454 1.556583117063
29 C 0.092247099887 1.274332191216 1.761832822027
30 H -0.331277781999 2.268237225332 1.709463892086
31 $END
32 $EDA
33 NMOL = 2
34 MATOM = 12 12
35 MMULT = 1 1
36 MCHARGE = 0 0
37 $END
```

输出结果:

```
1 -----
2 ALL BASIS SET HARTREE KCAL/MOL
3 -----
```

4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.002518	-1.58
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.016675	-10.46
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.027025	16.96
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.001044	-0.66
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.001868	-1.17
9	GRIMME DISP CORRECTION	DC=	-0.009312	-5.84
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.004393	-2.76
11	-----			

1.2.5 含碘体系相互作用计算

下面的例子给出了碘甲烷与氧负离子 (O^-) 的相互作用能计算示例。

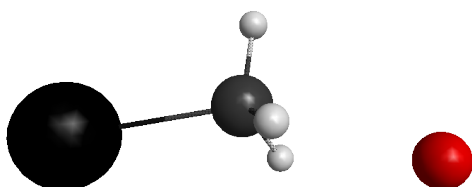


图 5: 含碘体系相互作用计算

```

1 $ctrl
2 method=uhf basis=def ecp=cc-pvnz-pp DFT=b3lyp
3 nmul=2 charge=-1
4 int=lr
5 $end
6 $geom
7 C          1.32385600    0.39843900    0.00233500
8 H          1.85224400   -0.39327700   -0.54005500
9 H          1.43112500    1.36840900   -0.49016100
10 H          1.63924800    0.42885400    1.04753200
11 I         -0.82274400   -0.03835300   -0.00035000
12 O          3.84245800   -0.22024100   -0.00159900
13 $end
14 $eda
15 nmol=2
16 matom=5 1
17 mcharge=0 -1
18 mmult=1 2
19 $end
20 $bas
21 cc-pvdz, I:cc-pvdz-pp
22 $end

```

输出结果:

```

1 -----
2 ALL BASIS SET                                HARTREE          KCAL/MOL
3 -----

```

4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.069800	-43.80
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.127546	-80.04
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.220743	138.52
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.028323	-17.77
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.022592	-14.18
9	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.027519	-17.27
10	-----			

1.2.6 自定义基组示例

下面的例子给出了 $\text{Cu}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ 相互作用能的 EDA 计算，并使用自定义基组和自定义赝势的形式给出了 Cu 元素的 lanl2dz 赝势计算。

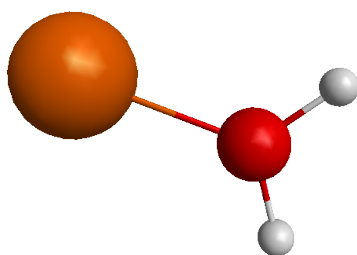


图 6: $\text{Cu}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ 相互作用

```

1 $CTRL
2 method=rhf BASIS=def ecp=def DFT=wB97XD
3 nmul=1 CHARGE=1
4 INT=LR
5 $end
6 $GEOM
7 Cu 0.000000 0.000000 0.519295
8 O 0.000000 -0.000000 -1.397098
9 H 0.000000 0.807390 -1.941380
10 H -0.000000 -0.807390 -1.941380
11 $end
12 $eda
13 nmoL=2
14 matom=1 3
15 Mcharge=1 0
16 mmult=1 1
17 $end
18 $bas
19 Cu:
20 Cu 0
21 S 3 1.00
22 8.1760000 -0.4210260
23 2.5680000 0.7385924
24 0.9587000 0.5525692
25 S 4 1.00
26 8.1760000 0.1787665
27 2.5680000 -0.3592273
28 0.9587000 -0.4704825

```

```

29      0.1153000      1.0807407
30 S    1    1.00
31      0.0396000      1.0000000
32 P    3    1.00
33      25.6300000     -0.0489173
34      3.1660000      0.6272854
35      1.0230000      0.4716188
36 P    1    1.00
37      0.0860000      1.0000000
38 P    1    1.00
39      0.0240000      1.0000000
40 D    4    1.00
41      41.3400000      0.0465424
42      11.4200000      0.2227824
43      3.8390000      0.4539059
44      1.2300000      0.5314769
45 D    1    1.00
46      0.3102000      1.0000000
47 , O: 6-31G, H: 6-31G
48 $end
49 $ecp
50 CU      0
51 CU-ECP      2      10
52 d potential
53      3
54 1      511.9951763     -10.0000000
55 2      93.2801074     -72.5548282
56 2      23.2206669     -12.7450231
57 s-d potential
58      4
59 0      173.1180854      3.0000000
60 1      185.2419886      23.8351825
61 2      73.1517847     473.8930488
62 2      14.6884157     157.6345823
63 p-d potential
64      4
65 0      100.7191369      5.0000000
66 1      130.8345665      6.4990936
67 2      53.8683720     351.4605395
68 2      14.0989469      85.5016036
69 $end

```

输出结果:

```

1 -----
2 ALL BASIS SET                                HARTREE      KCAL/MOL
3 -----
4 ELECTROSTATIC ENERGY      ES=      -0.108810      -68.28
5 EXCHANGE ENERGY           EX=      -0.083442      -52.36
6 REPULSION ENERGY         REP=       0.159477      100.07
7 POLARIZATION ENERGY      POL=      -0.021002      -13.18
8 ELECTRON CORRELATION       CORR=     -0.022052      -13.84
9 TOTAL INTERACTION ENERGY   E=      -0.075829      -47.58
10 -----
11 ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS TIME is      0.389934s

```

1.2.7 考虑隐含溶剂效应的 EDA 计算

基于结合隐含溶剂化模型方法 (CPCM) 的 KS-DFT 计算, 总相互作用能分为:

$$\Delta G^{\text{TOT}} = \Delta G^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{exrep}} + \Delta G^{\text{pol}} + \Delta G^{\text{desol}} + \Delta G^{\text{corr/disp}} \quad (1)$$

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。

下面给出了简单的 EDA(sol) 计算示例，需要额外在 \$CTRL 部分里用 SOLVENT= 明确溶剂。目前程序不支持自定义溶剂介电常数，如果使用者在列表中找到对应的溶剂，可以选择介电常数相近的溶剂代替。

```

1 $CTRL
2 METHOD=RHF BASIS=6-31G
3 NMUL=1 CHARGE=0
4 DFT=PBEO INT=LR SOLVENT=Water
5 $END
6 $GEOM
7 B -1.4930097404 -0.5082255173 0.1193861744
8 H -0.2909569897 -0.6053374650 0.0759344076
9 H -1.9156069781 0.5145748522 -0.3618103786
10 H -2.0743035096 -1.4976304007 -0.2543430610
11 N -1.8483952471 -0.3946836719 1.7286231427
12 H -2.8481727853 -0.3078087733 1.8739751783
13 H -1.4009475344 0.4155452940 2.1428980703
14 H -1.5302644453 -1.2172120485 2.2291780163
15 $END
16 $EDA
17 NMOL = 2
18 MATOM = 4 4
19 MMULT = 1 1
20 MCHARGE = 0 0
21 $END

```

输出结果：

```

1 -----
2 ALL BASIS SET HARTREE KCAL/MOL
3 -----
4 ELECTROSTATIC ENERGY ES= -0.150094 -94.19
5 EXCHANGE ENERGY EX= -0.219722 -137.88
6 REPULSION ENERGY REP= 0.411078 257.96
7 POLARIZATION ENERGY POL= -0.098140 -61.58
8 ELECTRON CORRELATION CORR= -0.023779 -14.92
9 DESOLVATION ENERGY SOL= -0.004019 -2.52
10 TOTAL INTERACTION ENERGY E= -0.084675 -53.13
11 -----
12 ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS TIME is 0.076313s

```

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：

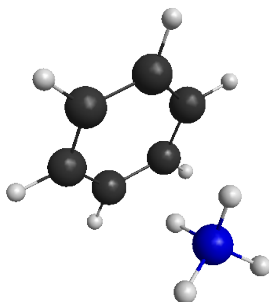


图 7: 阳离子- π 相互作用

```
1 $CTRL
2 METHOD=RHF BASIS=6-31G
3 NMUL=1 CHARGE=1
4 DFT=PBE
5 $END
6 $GEOM
7 C 0.21878885 -1.05605662 0.98621428
8 C -0.71192259 1.08998501 2.54244971
9 C 1.13066745 -0.15188175 1.55317605
10 C -1.16105485 -0.88495368 1.19366765
11 C -1.62583232 0.18710911 1.97563076
12 C 0.66559380 0.91605544 2.33674526
13 H 2.19866991 -0.30624300 1.42366076
14 H -1.86558342 -1.60525036 0.78568548
15 H -2.69005466 0.29701740 2.16732907
16 H 1.37428355 1.59029782 2.81085777
17 H -1.06942880 1.89622796 3.17752671
18 H 0.57966918 -1.90618217 0.41317517
19 H -0.12747069 1.28426826 -1.57669163
20 N -0.48181823 1.64109278 -0.68697900
21 H -1.29492235 2.23728108 -0.85431081
22 H 0.24909009 2.17709398 -0.21351482
23 H -0.74412972 0.84957516 -0.06764305
24 $END
25 $EDA
26 NMOL = 2
27 MATOM = 12 5
28 MMULT = 1 1
29 MCHARGE = 0 1
30 $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}	ΔE^{TOT}
PBE						
BLYP						

表 1: 不同泛函计算的阳离子- π 相互作用 EDA 分项

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

TYPE=GKS

INT=EXACT

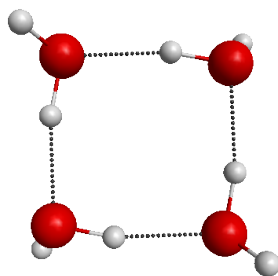


图 8: 水四聚体的相互作用

1	O	1.2245363506	1.9369107829	-1.5249005020
2	H	0.6059851978	2.5732298867	-1.8865861643
3	H	1.1674934363	2.0403343903	-0.5520881596
4	O	1.4426170965	2.2936999659	1.1607557179
5	H	2.4102571835	2.4430589600	1.2006505497
6	H	1.2658427477	1.5917744265	1.7885628634
7	O	4.1276499342	2.6315069165	0.8942820200
8	H	4.5631857354	3.4690433373	1.0588206123
9	H	4.1895885441	2.4896149845	-0.0733228603
10	O	3.9157890062	2.2134800316	-1.7828881536
11	H	2.9430129055	2.1035712740	-1.8276494239
12	H	4.2809601224	1.4397383938	-2.2142395890

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?

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

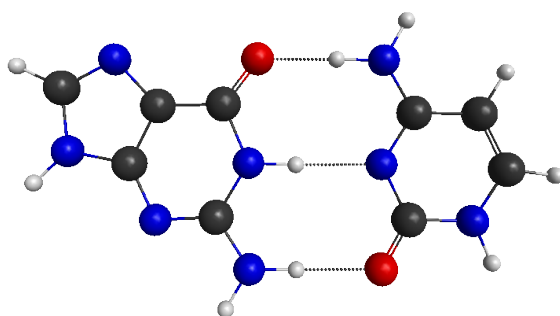


图 9: 鸟嘌呤... 胞嘧啶相互作用

1	C	-1.60545400	-4.76004200	0.00000000
2	N	-0.43338800	-4.19010400	0.00000000
3	C	-0.70709500	-2.83875700	0.00000000
4	C	0.15615900	-1.70395500	0.00000000
5	O	1.39343300	-1.67109900	0.00000000
6	N	-0.57071300	-0.50869100	0.00000000
7	C	-1.93515300	-0.39634200	0.00000000
8	N	-2.43756800	0.85011000	0.00000000
9	N	-2.74962500	-1.43773200	0.00000000
10	C	-2.08429500	-2.60528300	0.00000000
11	H	-1.78573000	-5.82722700	0.00000000
12	H	0.00000000	0.35440600	0.00000000
13	H	-3.44059800	0.93906600	0.00000000
14	H	-1.85217900	1.69009000	0.00000000
15	N	-2.64385900	-3.85092400	0.00000000
16	H	-3.63383600	-4.04644300	0.00000000
17	N	1.25536600	4.22216600	0.00000000
18	C	0.46379200	3.06706400	0.00000000
19	O	-0.76263000	3.19975400	0.00000000
20	N	1.09991300	1.87493400	0.00000000
21	C	2.43342300	1.80377400	0.00000000

22	N	2.98731800	0.59422900	0.00000000
23	C	3.25406300	2.98666000	0.00000000
24	C	2.60993100	4.17793500	0.00000000
25	H	3.12707000	5.13194300	0.00000000
26	H	4.33581900	2.93065600	0.00000000
27	H	2.39505600	-0.25873800	0.00000000
28	H	3.98980100	0.49292400	0.00000000
29	H	0.75384100	5.09983900	0.00000000

尝试在 \$CTRL 部分使用 INT=LR 关键字, 提交计算任务并记录计算时间。将其与 EXACT 关键词下的计算时间和计算结果进行比较。

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

1	C	0.0	-0.0	0.603523
2	H	0.0	-0.0	1.673637
3	C	0.0	-0.0	-0.603523
4	H	0.0	-0.0	-1.673637

1.3.5 CO₂ ... CO₂ 范德华相互作用

使用所给几何构型, 编写输入文件, 计算两个 CO₂ 分子间的范德华相互作用。

基组: 6-31G*

泛函: B3LYP-D3

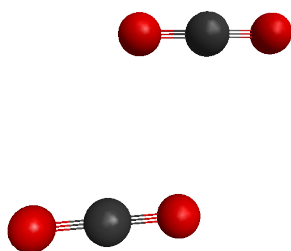


图 10: CO₂-CO₂ 范德华相互作用

1	C	1.0147167438	0.7851763432	-0.2899094357
2	O	1.9274594108	1.4852430742	-0.1030181813
3	O	0.0985398418	0.0867161349	-0.4812122653
4	C	0.3771707399	-2.0168042609	1.8008474122
5	O	1.3004827844	-1.3249664483	1.9816188836
6	O	-0.5429272692	-2.7100125473	1.6246407061

利用 B3LYP 泛函再次进行计算, 结果与 B3LYP-D3 有什么不同, 为什么?

1.3.6 分子内氢键相互作用

分子内相互作用并不能严格计算得到，但可以近似求解，具体理论基础可参阅参考文献。一般的，如果分子内相互作用体系可以分为两个相互作用块 A 和 B（基团）和一个环境块 C，A 和 C 之间，B 和 C 之间由共价单键连接，则分子内相互作用可以表达为

$$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{TOT}} \approx \Delta E_{\text{ABC}}^{\text{TOT}} - \Delta E_{\text{AC}}^{\text{TOT}} - \Delta E_{\text{BC}}^{\text{TOT}} \quad (2)$$

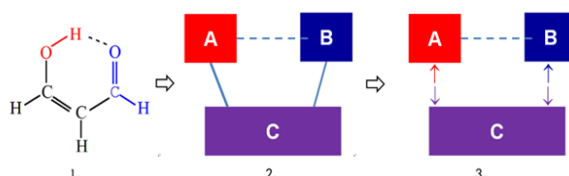


图 11: 分子内氢键相互作用

其中 $\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{TOT}}$ 为三体相互作用， $\Delta E_{\text{AC}}^{\text{TOT}}$ 和 $\Delta E_{\text{BC}}^{\text{TOT}}$ 为二体相互作用（一般情况下，这就是两个共价单键的结合能）。上图中，上下两个箭头代表各个块的自旋。

分子内相互作用的计算步骤为：

1. 计算三体相互作用 $\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{TOT}}$
2. 计算二体相互作用 $\Delta E_{\text{AC}}^{\text{TOT}}$ 和 $\Delta E_{\text{BC}}^{\text{TOT}}$
3. 根据上述公式列表得到 $\Delta E_{\text{intra}}^{\text{TOT}}$ 的结果

根据所给几何构型，计算上图分子内氢键相互作用。基组：6-31G 泛函： ω B97X-D，INT=LR

1	H	0.97068769	1.50898719	-0.17732553
2	O	1.91878688	1.21815002	-0.14551747
3	C	1.87280333	-0.09829685	-0.01078807
4	H	2.85514450	-0.56140238	0.03865587
5	C	0.71592110	-0.82327342	0.06110661
6	H	0.75899601	-1.89909780	0.17147529
7	C	-0.55596924	-0.14116557	-0.01149695
8	H	-1.46977472	-0.75518954	0.04966453
9	O	-0.66240388	1.08966053	-0.13794795

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{corr}	ΔE^{tot}
$\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{TOT}}$						
$\Delta E_{\text{AC}}^{\text{TOT}}$						
$\Delta E_{\text{BC}}^{\text{TOT}}$						
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{TOT}}$						

表 2: 分子内氢键计算表

参考文献：Su, P.*; et al. Chem. Phys. Lett. 2015, 635, 250.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.06.078>

1.3.7 Cu^{2+} ... 咪唑配位相互作用的赓势计算

利用下面给出的几何结构，计算 Cu^{2+} ... 咪唑配位相互作用。

基组：Cu: lanl2dz, 其余元素：6-31G

赓势：lanl2dz

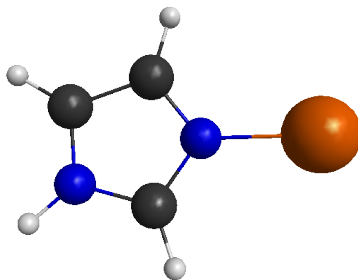


图 12: Cu^{2+} ... 咪唑配合物

1	C	9.7086844169	4.6857796025	2.9483153631
2	N	10.3377423935	3.5427750874	2.7210071309
3	C	8.9465432793	4.5700957516	4.1849458407
4	C	10.0148127351	2.7128791397	3.7450628033
5	N	9.1743650413	3.3513328454	4.6180573592
6	H	8.3178343141	5.2898397409	4.6830686904
7	H	10.3517458899	1.7001024251	3.8798736242
8	H	8.7928432938	2.9347502915	5.4666937376
9	H	9.7626269483	5.5512179684	2.3115357519
10	Cu	11.5064998878	3.1225537474	1.2067957685

将 Cu 原子从 Cu^{2+} 改为 Cu^+ ，输入文件和计算结果有何变化？

1.3.8 自由练习

铁卟啉-CO 配位相互作用

利用所给几何构型，使用较小的基组、泛函和恰当的赓势，进行铁卟啉-CO 配位相互作用的能量分解计算。

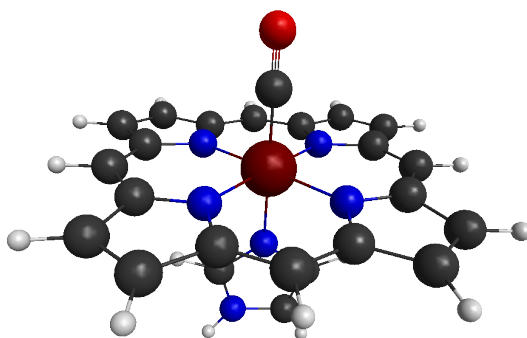


图 13: 铁卟啉-CO 配位相互作用

1	C	1.07457602	0.00153900	2.40767694
2	C	-0.66392797	0.00256300	3.78807998
3	C	-1.09427595	0.00149300	2.48807406
4	N	-0.00319800	0.00099700	1.64574504
5	H	2.09176707	0.00124800	2.05338597
6	H	1.35262406	0.00321700	4.49815512
7	H	-1.19965100	0.00328000	4.72057199
8	H	-2.09844494	0.00111500	2.10035896
9	N	0.71595198	0.00256600	3.71708488
10	Fe	-0.00616600	-0.00021800	-0.38498500
11	N	1.43000102	-1.42712605	-0.35285401
12	N	-1.43864202	1.42668402	-0.34428799
13	N	1.43192005	1.42478204	-0.35435599
14	N	-1.44055295	-1.42516601	-0.34291199
15	C	2.78569889	-1.23672700	-0.41030401
16	C	1.22900796	-2.77945495	-0.27782300
17	C	3.46738291	-2.51534605	-0.36971399
18	C	2.50352311	-3.47004199	-0.28176200
19	C	-2.79405999	1.23583996	-0.39023399
20	C	-1.23750401	2.77859998	-0.27052900
21	C	-3.47619009	2.51433802	-0.34478301
22	C	-2.51241112	3.46919608	-0.26439601
23	C	2.78737211	1.23255599	-0.41143200
24	C	1.23270595	2.77740788	-0.27991599
25	C	3.47074294	2.51029205	-0.37144399
26	C	2.50812793	3.46630192	-0.28408599
27	C	-2.79572010	-1.23257005	-0.38945401
28	C	-1.24120200	-2.77731895	-0.26875299
29	C	-3.47952199	-2.51016688	-0.34379801
30	C	-2.51700592	-3.46624994	-0.26279601
31	H	4.53924799	-2.64450908	-0.40443799
32	H	2.62395000	-4.54214191	-0.22964200
33	H	-4.54839087	2.64255905	-0.36885199
34	H	-2.63264203	4.54115200	-0.20980801
35	H	4.54277992	2.63803911	-0.40610200
36	H	2.62994504	4.53827477	-0.23250900
37	H	-4.55187702	-2.63702989	-0.36818099
38	H	-2.63863111	-4.53803205	-0.20789100
39	C	-0.00199200	3.40970492	-0.23017700
40	C	-3.43098211	0.00204400	-0.42948401
41	C	-0.00653800	-3.41006994	-0.22790299
42	C	3.42266393	-0.00253800	-0.45396999
43	H	-0.00126400	4.49340010	-0.17418800
44	H	-4.51543808	0.00276800	-0.46512699
45	H	-0.00729400	-4.49374199	-0.17149800

46	H	4.50681496	-0.00330600	-0.49963501
47	C	-0.01110700	-0.00146200	-2.20467496
48	O	-0.01471400	-0.00242100	-3.36278892

S66 测试集

大家可以点击[链接](#)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 II(QM/MM-EDA)

2.1 输入文件语法

DM-EDA(QM/MM) 的输入文件与 DM-EDA 计算输入格式大体一致，但在以下部分存在区别。

2.1.1 \$CTRL 部分

\$CTRL 部分中，可以使用几乎完全一致的关键词来指定 QM 区域的电荷、基组、泛函、多重度等信息，另需要特别指定关键词 TYPE=QMMM。

2.1.2 \$QMMM 部分

在 DM-EDA(QM/MM) 的输入文件中，不再使用 \$GEOM 部分来指定分子的坐标，而是使用 \$QMMM 部分来指定分子结构、力场参数以及与 QM/MM 计算有关的其他信息，所需关键词如下。

PDBFILE

指定一个描述分子结构的 pdb 文件，可通过 Additional auxiliary file 功能上传。

注：此关键词指定的文件名区分大小写。

XMLFILES

指定 OpenMM 格式的力场参数 xml 文件，可通过 Additional auxiliary file 功能上传。若需要的力场文件为 OpenMM 的内置参数文件，不需额外上传也可以直接指定，如 amber14-all.xml, amber14/tip3p.xml 等。

注：此关键词指定的文件名区分大小写。

QMATOMS

指定 QM 区域的原子序号，索引从 0 开始。应当遵循一般的 QM/MM 方法中指定 QM 区域的原则，即尽可能不让 QM/MM 边界切断化学键，若在蛋白或核酸体系中需要断键，应尽量将切断的键选为碳碳键。

2.1.3 \$EDA 部分

\$EDA 部分中，可以使用完全一致的关键词来指定两个相互作用片段的原子数，各自 QM 区域的电荷、多重度等信息。目前，DM-EDA (QM/MM) 只支持两个片段的相互作用的能量分解分析计算。如果输入文件中没有提供 \$EDA 部分，程序会进行单点 QM/MM 计算。

2.2 计算示例

2.2.1 水团簇的 QM/MM 分析

该案例中,我们使用了 1436 个水分子组成的团簇文件 (water_cluster.pdb) 进行 DM-EDA(QM/MM) 分析。

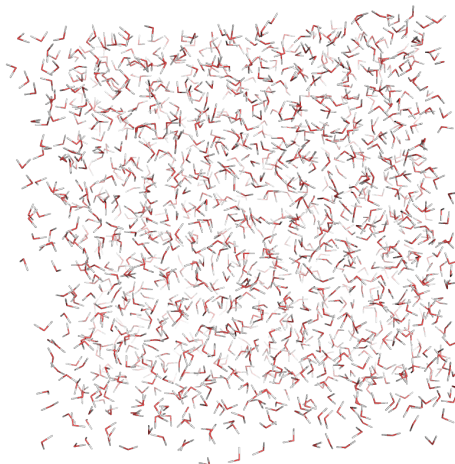


图 14: 水团簇示意图

输入文件的内容如下:

```
1 $ctrl
2 method=rhf basis=def2-svp DFT=b3lyp-d3
3 nmul=1 charge=0
4 type=qmmm
5 $end
6 $qmmm
7 pdbfile=water_cluster.pdb
8 xmlfiles=amber14-all.xml amber14/tip3p.xml
9 qmatoms=1518 1519 1520 1620 1621 1622 2898 2899 2900 2913 2914 2915 3378 3379
   3380 3591 3592 3593 4305 4306 4307
10 $end
11 $eda
12 nmol=2
13 matom=4305 3
14 mcharge=0 0
15 mmult=1 1
16 $end
```

输出结果如下

```
1 -----
2 QM/MM EDA RESULTS
3 -----
4 ALL BASIS SET                                HARTREE                KCAL/MOL
5 -----
6 ELECTROSTATIC ENERGY                        ES=                    -0.026951                -16.91
7 EXCHANGE ENERGY                            EX=                    -0.055236                -34.66
```

8	REPULSION ENERGY	REP=	0.094081	59.04
9	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.002174	-1.36
10	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.014039	-8.81
11	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.004318	-2.71
12	-----			
13				
14	-----ENDING QM/MM EDA-----			

2.2.2 蛋白与小分子配体作用

该案例中,我们使用了一个蛋白与小分子复合物的结构文件 (complex.pdb) 进行 DM-EDA(QM/MM) 分析。

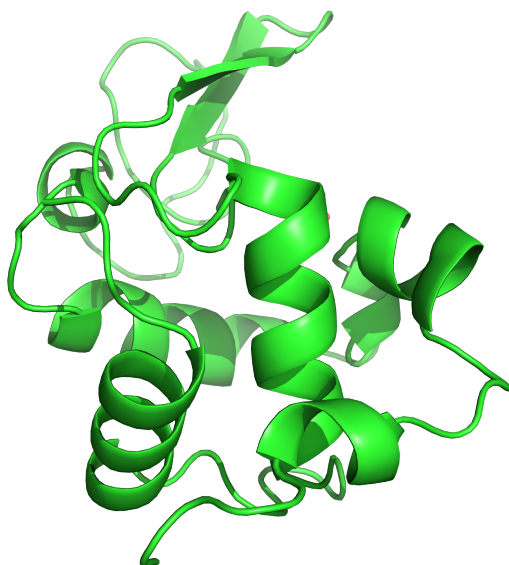


图 15: 蛋白和小分子复合物示意图

输入文件的内容如下:

```

1 $ctrl
2 method=rhf basis=def2-svp DFT=b3lyp-d3
3 nmul=1 charge=1
4 type=qmmm
5 $end
6 $qmmm
7 pdbfile=complex.pdb
8 xmlfiles=amber14-all.xml amber14/tip3p.xml openff_LIG.xml
9 qmatoms=890 891 892 893 896 897 898 899 913 914 915 916 917 918 919 920 921 924
   925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943
   944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 963 964
   965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 1465
   1466 1467 1468 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1580 1581 1582
   1585 1586 1587 1588 1589 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601
   1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1960 1961 1962 1963 1964
   1965
10 $end
11 $eda
12 nmol=2

```

```

13 matom=1960 6
14 mcharge=1 0
15 mmult=1 1
16 $end

```

输出结果如下

```

1 -----
2 QM/MM EDA RESULTS
3 -----
4 ALL BASIS SET                                HARTREE            KCAL/MOL
5 -----
6 ELECTROSTATIC ENERGY          ES=              0.001485            0.93
7 EXCHANGE ENERGY              EX=             -0.052266           -32.80
8 REPULSION ENERGY             REP=              0.090053            56.51
9 POLARIZATION ENERGY          POL=              0.004694             2.95
10 ELECTRON CORRELATION          CORR=            -0.039860           -25.01
11 TOTAL INTERACTION ENERGY      E=              0.004106             2.58
12 -----
13 -----ENDING QM/MM EDA-----
14 -----

```

2.2.3 两条多肽链作用

该案例中，我们使用了一个双链多肽结构文件 (di_asp_opt.pdb) 进行 DM-EDA(QM/MM) 分析。

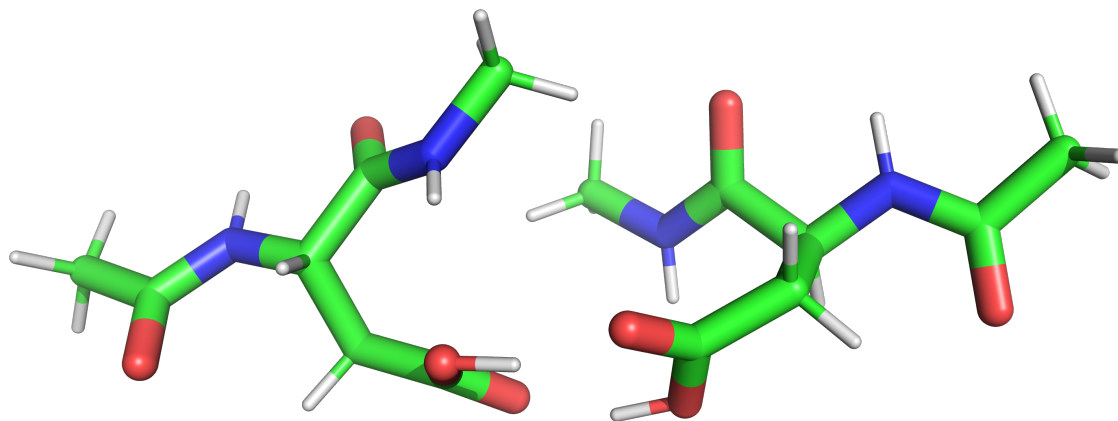


图 16: 两条多肽链示意图

输入文件的内容如下:

```

1 $ctrl
2 method=rhf basis=def2-svp DFT=b3lyp-d3
3 nmul=1 charge=0
4 type=qmmm
5 $end

```

```

6 $qmmm
7 pdbfile=di_asp_opt.pdb
8 xmlfiles=amber14-all.xml amber14/tip3p.xml
9 qmatoms=10 11 12 13 16 17 18 35 36 37 38 41 42 43
10 $end
11 $eda
12 nmol=2
13 matom=25 25
14 mcharge=0 0
15 mmult=1 1
16 $end

```

输出结果如下

```

1 -----
2 QM/MM EDA RESULTS
3 -----
4 ALL BASIS SET                                HARTREE          KCAL/MOL
5 -----
6 ELECTROSTATIC ENERGY          ES=             -0.071439         -44.83
7 EXCHANGE ENERGY              EX=             -0.100799         -63.25
8 REPULSION ENERGY             REP=             0.187046          117.37
9 POLARIZATION ENERGY          POL=            -0.038775         -24.33
10 ELECTRON CORRELATION          CORR=           -0.018377         -11.53
11 TOTAL INTERACTION ENERGY      E=             -0.042345         -26.57
12 -----
13 -----ENDING QM/MM EDA-----
14 -----

```

2.2.4 金属离子与蛋白作用

该案例中，我们使用了一个铜蛋白结构文件 (2cak.pdb) 进行 DM-EDA(QM/MM) 分析。

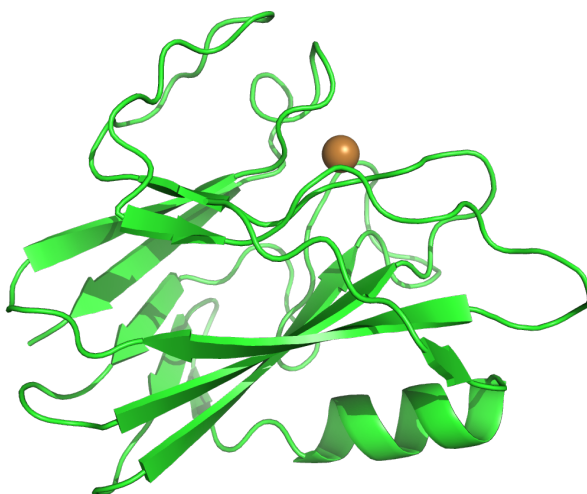


图 17: 铜蛋白结构示意图 (PDBID:2CAK)

输入文件的内容如下:

```

1 $ctrl
2 method=rhf basis=def2-svp DFT=b3lyp-d3
3 nmul=1 charge=1
4 type=qmmm
5 $end
6 $qmmm
7 pdbfile=2cak-fix.pdb
8 xmlfiles=amber14-all.xml amber14/tip3p.xml ./cu-ion.xml
9 qmatoms=759 760 761 762 763 764 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225
      1226 1227 1228 1229 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251
      1252 1253 1254 1255 1256 1257 1260 1261 1262 1263 1264 2056 2057 2058 2059
      2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074
      2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2086 2087 2088 2089 2090 2091
      2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133
      2134 2135 2136 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2321
10 $end
11 $eda
12 nmol=2
13 matom=2321 1
14 mcharge=0 1
15 mmult=1 1
16 $end

```

输出结果如下

```

1 -----
2 QM/MM EDA RESULTS
3 -----
4 ALL BASIS SET                                HARTREE          KCAL/MOL
5 -----
6 ELECTROSTATIC ENERGY          ES=             -0.225173         -141.30
7 EXCHANGE ENERGY              EX=             -0.212264         -133.20
8 REPULSION ENERGY             REP=             0.443943          278.58
9 POLARIZATION ENERGY          POL=            -0.089397          -56.10
10 ELECTRON CORRELATION          CORR=           -0.112135          -70.37
11 TOTAL INTERACTION ENERGY     E=             -0.195027         -122.38
12 -----
13 -----ENDING QM/MM EDA-----
14 -----

```

第三章 附录

3.1 练习答案

3.1.1 1.3.1 阳离子- π 相互作用

PBE

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.023751	-14.90
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.022623	-14.20
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.043651	27.39
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.017251	-10.83
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.007429	-4.66
9	GRIMME DISP CORRECTION	DC=	0.000000	0.00
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.027402	-17.20
11	-----			

BLYP

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.022786	-14.30
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.023682	-14.86
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.045426	28.51
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.018468	-11.59
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.003469	-2.18
9	GRIMME DISP CORRECTION	DC=	0.000000	0.00
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.022981	-14.42
11	-----			

3.1.2 1.3.2 水四聚体相互作用

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.092813	-58.24
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.138797	-87.10
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.245976	154.35
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.042420	-26.62
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.016778	-10.53
9	GRIMME DISP CORRECTION	DC=	-0.005389	-3.38
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.050221	-31.51
11	-----			

3.1.3 1.3.3 碱基对（鸟嘌呤...胞嘧啶）相互作用

EXACT

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.079119	-49.65

5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.102636	-64.41
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.184022	115.48
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.042223	-26.50
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.006792	-4.26
9	GRIMME DISP CORRECTION	DC=	-0.008304	-5.21
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.055053	-34.55
11	-----			

LR

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.079097	-49.63
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.102619	-64.39
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.184025	115.48
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.042217	-26.49
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.015421	-9.68
9	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.055330	-34.72
10	-----			

3.1.4 1.3.4 C₂H₂ 片段相互作用

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.713833	-447.94
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-1.068786	-670.67
6	REPULSION ENERGY	REP=	3.139032	1969.77
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-1.642393	-1030.62
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.094074	-59.03
9	GRIMME DISP CORRECTION	DC=	0.000000	0.00
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.380054	-238.49
11	-----			

3.1.5 1.3.5 CO₂ ... CO₂ 范德华相互作用

B3LYP-D3

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.002828	-1.77
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.004709	-2.95
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.008185	5.14
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.000986	-0.62
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.002099	-1.32
9	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.002437	-1.53
10	-----			

B3LYP

1	-----			
2	-----			
3	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
4	-----			

5	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.002828	-1.77
6	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.004709	-2.95
7	REPULSION ENERGY	REP=	0.008183	5.13
8	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.000984	-0.62
9	ELECTRON CORRELATION	CORR=	0.000054	0.03
10	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.000284	-0.18
11	-----			

3.1.6 1.3.6 分子内氢键相互作用

	ΔE^{ele}	ΔE^{ex}	ΔE^{rep}	ΔE^{pol}	ΔE^{corr}	ΔE^{tot}
$\Delta E_{\text{ABC}}^{\text{TOT}}$	-464.71	-693.62	1649.56	-657.21	-70.60	-236.58
$\Delta E_{\text{AC}}^{\text{TOT}}$	-262.06	-401.08	1024.13	-427.74	-44.61	-111.36
$\Delta E_{\text{BC}}^{\text{TOT}}$	-190.68	-265.76	577.83	-217.09	-19.41	-115.11
$\Delta E_{\text{intra}}^{\text{TOT}}$	-11.97	-26.78	47.6	-12.38	-6.58	-10.11

表 3: 分子内氢键计算表 (kcal/mol)

3.1.7 1.3.7 Cu^{2+} ... 咪唑配位相互作用的赝势计算

Cu^{2+}

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.208217	-130.66
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.068879	-43.22
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.166293	104.35
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.196318	-123.19
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.078025	-48.96
9	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.385146	-241.68
10	-----			

Cu^{+}

1	-----			
2	ALL BASIS SET		HARTREE	KCAL/MOL
3	-----			
4	ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.146877	-92.17
5	EXCHANGE ENERGY	EX=	-0.092640	-58.13
6	REPULSION ENERGY	REP=	0.192480	120.78
7	POLARIZATION ENERGY	POL=	-0.040175	-25.21
8	ELECTRON CORRELATION	CORR=	-0.032814	-20.59
9	TOTAL INTERACTION ENERGY	E=	-0.120026	-75.32
10	-----			

3.2 部分关键词明细

3.2.1 支持的 SDD 系列赝势基组

表 4: SDD 系列赝势基组名及各基组支持的元素

赝势	支持元素
MDF10	As, Br, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Kr, Mn, Ni, Sc, Se, Ti, V, Zn
MDF28	Ag, As, Br, Cd, Ge, I, In, Mo, Nb, Pd, Rb, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Tc, Te, Xe, Y, Zr
MDF46	Ba, Cs, I, Sb, Sn, Te
MDF60	Ac, At, Au, Bi, Hf, Hg, Ir, Os, Pa, Pb, Po, Pt, Re, Rn, Ta, Th, Tl, U, W, Yb
MDF68	Yb
MDF78	At, Bi, Fr, Pb, Po, Ra
MDFB92	Cn, Fl, Lv
MDFQ92	Cn, Fl, Lv, Rg
MHF10	Ar, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Sc, Ti, V, Zn
MHF18	Ti
MHF2	Ne
MHF28	Ag, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, In, Kr, Mo, Nb, Nd, Pd, Pm, Pr, Rh, Ru, Sm, Sr, Tb, Tc, Tm, Y, Yb, Zr
MHF46	Ba, La, Xe
MHF47	Ce, La
MHF48	Ce, Pr
MHF49	Nd, Pr
MHF50	Nd, Pm
MHF51	Pm, Sm
MHF52	Eu, Sm
MHF53	Eu, Gd
MHF54	Gd, Tb
MHF55	Dy, Tb
MHF56	Dy, Ho
MHF57	Er, Ho
MHF58	Er, Tm
MHF59	Tm, Yb

賡勢	支持元素
MHF60	Ac, Am, Au, Bk, Cf, Cm, Es, Fm, Hf, Hg, Ir, Lr, Lu, Md, No, Np, Os, Pa, Pt, Pu, Re, Ta, Th, Tl, U, W, Yb
MHF78	At, Bi, Hg, Pb, Po, Rn, Tl
MWB10	Al, Ar, Ca, Cl, Cu, Ga, K, P, S, Si, Zn
MWB18	Ga
MWB2	C, F, N, Ne, O
MWB28	Ag, As, Br, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Kr, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Pd, Pm, Pr, Rb, Rh, Ru, Se, Sm, Sr, Tb, Tc, Tm, Y, Yb, Zn, Zr
MWB36	In
MWB46	Ba, Cd, Ce, Cs, I, In, La, Sb, Sn, Te, Xe
MWB47	Ce, La, Pr
MWB48	Ce, Nd, Pr
MWB49	Nd, Pr
MWB50	Nd, Pm
MWB51	Pm, Sm
MWB52	Eu, Sm
MWB53	Eu, Gd, Tb
MWB54	Dy, Gd, Tb
MWB55	Dy, Tb
MWB56	Dy, Ho
MWB57	Er, Ho
MWB58	Er, Tm
MWB59	Tm, Yb
MWB60	Ac, Am, Au, Bk, Cf, Cm, Es, Fm, Hf, Hg, Ir, Lr, Lu, Md, No, Np, Os, Pa, Pt, Pu, Re, Ta, Th, Tl, U, W, Yb
MWB68	Tl
MWB78	Ac, At, Bi, Hg, Pa, Pb, Po, Rn, Th, Tl, U
MWB79	Pa, Th, U
MWB80	Np, Pa, U
MWB81	Np, Pu, U
MWB82	Am, Np, Pu
MWB83	Am, Pu
MWB84	Am, Cm, Pu
MWB85	Am, Bk, Cm
MWB86	Bk, Cf, Cm
MWB87	Bk, Cf

赧势	支持元素
MWB88	Cf, Es
MWB89	Es, Fm
MWB90	Fm, Md
MWB91	Md, No
MWB92	Lr, No
SDF10	Al, Cl, Mg, Na, P, S, Si
SDF18	Ca, K
SDF2	C, F, N, O
SDF28	As, Br, Cu, Ga, Ge, Se, Zn
SDF36	Rb, Sr
SDF46	Ag, Cd, I, In, Sb, Sn, Te
SDF54	Ba, Cs
SDF78	Au
SHF18	Ca, K
SHF28	Cu, Ge
SHF36	Rb, Sr
SHF46	Ag
SHF54	Cs
SHF78	Au

3.2.2 支持的溶剂种类

表 5: 溶剂名称及其介电常数

溶剂	介电常数	溶剂	介电常数
Water	78.3553	Butanone	18.246
Acetonitrile	35.688	ButanoNitrile	24.291
Methanol	32.613	ButylAmine	4.6178
Ethanol	24.852	ButylEthanoate	4.9941
IsoQuinoline	11.0	CarbonDiSulfide	2.6105
Quinoline	9.16	Cis-1,2-DiMethylCycloHexane	2.06
Chloroform	4.7113	Cis-Decalin	2.2139
DiethylEther	4.24	CycloHexanone	15.619
Dichloromethane	8.93	CycloPentane	1.9608
DiChloroEthane	10.125	CycloPentanol	16.989
CarbonTetraChloride	2.228	CycloPentanone	13.58

溶剂	介电常数	溶剂	介电常数
Benzene	2.2706	Decalin-mixture	2.196
Toluene	2.3741	DiBromomEthane	7.2273
ChloroBenzene	5.6968	DiButylEther	3.0473
NitroMethane	36.562	DiEthylAmine	3.5766
Heptane	1.9113	DiEthylSulfide	5.723
CycloHexane	2.0165	DiIodoMethane	5.32
Aniline	6.8882	DiIsoPropylEther	3.38
Acetone	20.493	DiMethylDiSulfide	9.6
TetraHydroFuran	7.4257	DiPhenylEther	3.73
DiMethylSulfoxide	46.826	DiPropylAmine	2.9112
Argon	1.43	e-1,2-DiChloroEthene	2.14
Krypton	1.519	e-2-Pentene	2.051
Xenon	1.706	EthaneThiol	6.667
n-Octanol	9.8629	EthylBenzene	2.4339
1,1,1-TriChloroEthane	7.0826	EthylEthanoate	5.9867
1,1,2-TriChloroEthane	7.1937	EthylMethanoate	8.331
1,2,4-TriMethylBenzene	2.3653	EthylPhenylEther	4.1797
1,2-DiBromoEthane	4.9313	FluoroBenzene	5.42
1,2-EthaneDiol	40.245	Formamide	108.94
1,4-Dioxane	2.2099	FormicAcid	51.1
1-Bromo-2-MethylPropane	7.7792	HexanoicAcid	2.6
1-BromoOctane	5.0244	IodoBenzene	4.547
1-BromoPentane	6.269	IodoEthane	7.6177
1-BromoPropane	8.0496	IodoMethane	6.865
1-Butanol	17.332	IsoPropylBenzene	2.3712
1-ChloroHexane	5.9491	m-Cresol	12.44
1-ChloroPentane	6.5022	Mesitylene	2.265
1-ChloroPropane	8.3548	MethylBenzoate	6.7367
1-Decanol	7.5305	MethylButanoate	5.5607
1-FluoroOctane	3.89	MethylCycloHexane	2.024
1-Heptanol	11.321	MethylEthanoate	6.8615
1-Hexanol	12.51	MethylMethanoate	8.8377
1-Hexene	2.0717	MethylPropanoate	6.0777
1-Hexyne	2.615	m-Xylene	2.3478
1-IodoButane	6.173	n-ButylBenzene	2.36
1-IodoHexaDecane	3.5338	n-Decane	1.9846

溶剂	介电常数	溶剂	介电常数
1-IodoPentane	5.6973	n-Dodecane	2.006
1-IodoPropane	6.9626	n-Hexadecane	2.0402
1-NitroPropane	23.73	n-Hexane	1.8819
1-Nonanol	8.5991	NitroBenzene	34.809
1-Pentanol	15.13	NitroEthane	28.29
1-Pentene	1.9905	n-MethylAniline	5.96
1-Propanol	20.524	n-MethylFormamide-mixture	181.56
2,2,2-TriFluoroEthanol	26.726	n,n-DiMethylAcetamide	37.781
2,2,4-TriMethylPentane	1.9358	n,n-DiMethylFormamide	37.219
2,4-DiMethylPentane	1.8939	n-Nonane	1.9605
2,4-DiMethylPyridine	9.4176	n-Octane	1.9406
2,6-DiMethylPyridine	7.1735	n-Pentadecane	2.0333
2-BromoPropane	9.361	n-Pentane	1.8371
2-Butanol	15.944	n-Undecane	1.991
2-ChloroButane	8.393	o-ChloroToluene	4.6331
2-Heptanone	11.658	o-Cresol	6.76
2-Hexanone	14.136	o-DiChloroBenzene	9.9949
2-MethoxyEthanol	17.2	o-NitroToluene	25.669
2-Methyl-1-Propanol	16.777	o-Xylene	2.5454
2-Methyl-2-Propanol	12.47	Pentanal	10.0
2-MethylPentane	1.89	PentanoicAcid	2.6924
2-MethylPyridine	9.9533	PentylAmine	4.201
2-NitroPropane	25.654	PentylEthanoate	4.7297
2-Octanone	9.4678	PerFluoroBenzene	2.029
2-Pentanone	15.2	p-IsoPropylToluene	2.2322
2-Propanol	19.264	Propanal	18.5
2-Propen-1-ol	19.011	PropanoicAcid	3.44
3-MethylPyridine	11.645	PropanoNitrile	29.324
3-Pentanone	16.78	PropylAmine	4.9912
4-Heptanone	12.257	PropylEthanoate	5.5205
4-Methyl-2-Pentanone	12.887	p-Xylene	2.2705
4-MethylPyridine	11.957	Pyridine	12.978
5-Nonanone	10.6	sec-ButylBenzene	2.3446
AceticAcid	6.2528	tert-ButylBenzene	2.3447
AcetoPhenone	17.44	TetraChloroEthene	2.268
a-ChloroToluene	6.7175	TetraHydroThiophene-s,s-dioxide	43.962

溶剂	介电常数	溶剂	介电常数
Anisole	4.2247	Tetralin	2.771
Benzaldehyde	18.22	Thiophene	2.727
BenzoNitrile	25.592	Thiophenol	4.2728
BenzylAlcohol	12.457	trans-Decalin	2.1781
BromoBenzene	5.3954	TriButylPhosphate	8.1781
BromoEthane	9.01	TriChloroEthene	3.422
Bromoform	4.2488	TriEthylAmine	2.3832
Butanal	13.45	Xylene-mixture	2.3879
ButanoicAcid	2.9931	z-1,2-DiChloroEthene	9.2