

# DFT-D 色散校正的使用

文/Sobereva @北京科音

First release: 2013-Nov-7 Last update: 2023-Jun-16

## 1 前言

很多传统的交换-相关泛函，诸如 B3LYP，由于相关势的长程行为不对，完全不能描述色散作用，而诸如常见的 PBE、PW91 对色散作用描述也极差。因此它们用于研究色散作用主导的问题结果差得一塌糊涂，比如物理吸附、长链烷烃之类的大分子构象、弱极性分子团簇等等。解决这些泛函对色散作用描述能力很差的最有效的方法就是引入经验的色散校正项。不同的人提出过不同的色散校正方法，如 TS、XDM、VV10 等，其中最成功、也是目前最为流行的是 Grimme 提出的 DFT-D，有以下版本

(1) JCC,25,1463(2004): DFT-D1。已过时

(2) JCC,27,1787(2006): DFT-D2。已过时

(3) JCP,132,154104(2010): DFT-D3。比 DFT-D2 更严谨，整体精度更好，支持元素更多（支持从 H 到 Pu），对几乎所有主流泛函都提供了参数，而且几乎不令计算耗时有任何增加，实现也很容易，如今几乎所有主流量化程序都支持 DFT-D3

(4) JCP,147,034112(2017): DFT-D4。比 DFT-D3 的改进在于可以考虑实际电子结构对色散校正能的影响，但计算方式复杂得多，目前只有较少程序支持

DFT-D 对原本描述色散作用很差的泛函在色散作用描述上的改进立竿见影，例如笔者在 *J. Mol. Model.*, 19, 5387 (2013) <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00894-013-2034-2> 一文中比较了 B3LYP 加和不加 DFT-D3 校正时对氢气、氮气二聚体的计算结果，数据表明 B3LYP 根本没法得到二聚体稳定构型，或者说实际存在的构型下算得的二聚体相互作用能都是正的。而加上 DFT-D3 校正后，即 B3LYP-D3，对这些二聚体的相互作用能计算结果则与金标准 CCSD(T) 起码定性一致。读者可以在自己的文章中引用这篇文章来说明色散校正的重要性。即便是静电主导的弱相互作用，诸如氢键、卤键，尽管传统泛函也能勉强凑合用，经过 DFT-D 校正后也能令计算精度显著提高。由于 DFT-D 同时也改进了中程的相关作用的描述，因此顺便对 DFT 泛函的热力学性质（尤其是牵扯过渡金属的）的计算精度也带来少许改进。可以说加上 DFT-D 校正有益无害。自从 DFT-D 流行起来后，曾经密度泛函对弱相互作用描述不好的老黄历彻底被颠覆，密度泛函摇身一变成了最为有效的计算弱相互作用的方法，特别针对是较大体系。同时大量相关的测试文章的涌现也让很多人清楚认识到了传统泛函对弱相互作用有多差。也应当了解的是，色散校正是一大类方法，除 DFT-D 之外还有很多其它的色散校正方法，诸如 TS、XDM、VV10、vdW-DF、MBD 等等，只不过 DFT-D 是最最流行、被支持最广泛而且也是最便宜的。其它的各种色散校正方法笔者在北京科音基础量子化学培训班（[http://www.keinsci.com/workshop/KBQC\\_content.html](http://www.keinsci.com/workshop/KBQC_content.html)）里会专门讲。

原则上说，DFT-D3 可以与任何交换相关泛函相结合。甚至对于弱相互作用描述已经很不错的双杂化泛函、M06-2X，加上 DFT-D3 后性能也能得到稍微的改进。但是也有一些出名的泛函本身就标配了特定形式的色散修正项，比如 B97D、 $\omega$ B97XD 和 B2PLYPD，在泛函定义的时候就专门给它们标配了 DFT-D2 形式的校正，显然就不能再给它们加上 DFT-D3 修正了。泛函结合 DFT-D3 校正后通常用“泛函名”+“-D3”来称呼，例如 BLYP 结合 DFT-D3 就叫 BLYP-D3。

关于 DFT-D 在笔者另外的帖子里有更多讨论，见《乱谈 DFT-D》（<http://sobereva.com/83>）和《谈谈“计算时是否需要加 DFT-D3 色散校正？”》（<http://sobereva.com/413>）。本文的重点是介绍一下 DFT-D 校正能如何通过 Grimme 的 DFT-D3 程序来计算，以及 DFT-D 如何在 Gaussian、ORCA 和 GAMESS-US 中启用。但在此之前先把目前用得最多的 DFT-D3 的形式介绍一下。

## 2 DFT-D3 的两种形式

DFT-D3 实际上有两个版本，差异在于阻尼函数形式。阻尼函数用来调节色散校正在近程、中程距离时的行为，以避免 double-counting 问题（传统 DFT 泛函能够较好描述近距离的相关作用，如果近距离时校正能还较大的话就会导致重复了）。DFT-D3 原文当中用的是零阻尼(zero-damping)形式，这也是通常说的 DFT-D3。而后来在 JCC,32,1456(2011)中通过比较，发现使用物理意义更明确的 Becke-Johnson 阻尼(BJ-damping)可以让结果稍微更好点，

对分子内色散作用的描述优势更显著些，这种校正形式通常被称为 DFT-D3(BJ)。不过多数文章中在使用 DFT-D3 校正时并不做显著区分，表面写的是 DFT-D3 但实际上可能用的是 DFT-D3(BJ)。

## 2.1 零阻尼

DFT-D 校正能加到原先泛函计算的体系能量上就是校正后的能量。基于零阻尼的 DFT-D3 校正能写为

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D3}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{\text{damp},n}(R_{AB})$$

其中  $R_{AB}$  代表 AB 原子间的距离，上标  $n$  就代表了距离的  $n$  次方。 $C$  是原子间色散校正系数，依据一定规则进行计算。 $s_n$  是刻度因子。零阻尼函数  $f$  的表达式为

$$f_{\text{damp},n}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6[R_{AB} / (s_{r,n} R_0^{AB})]^{-\gamma}}$$

其中  $R_0$  是原子对的截断半径，定义为  $\sqrt{(C8\_AB / C6\_AB)}$ 。 $s_{r,n}$  是刻度因子， $\gamma$  是预设常数。之所以叫零阻尼，是因为随原子间距离  $R_{AB}$  减小阻尼函数逐渐衰减为 0，使得 DFT-D3 校正能在较近距离时精确为 0。

零阻尼形式对于每个泛函有 4 个可调参数，即  $s_6$ 、 $s_8$ 、 $sr_6$ 、 $sr_8$ 。实际上所有泛函的  $sr_8$  都是 1。对于普通泛函， $s_6$  也为 1。所以 DFT-D3 用于普通泛函时只需要拟合两个参数  $s_8$  和  $sr_6$  即可。对于双杂化泛函， $s_6$  是一个小于 1 的值，也需要进行拟合来确定。

## 2.2 BJ 阻尼

基于 BJ 阻尼的 DFT-D 校正能的形式为

$$E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D3(BJ)}} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n + f(R_{AB}^0)^n}$$

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2$$

对于每个泛函有四个参数，即  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $s_6$ 、 $s_8$ 。依然是对于普通泛函  $s_6$  为 1，故一般只需要拟合三个参数，而双杂化泛函还得拟合它。

BJ 阻尼使得中、近程距离的色散校正能虽很小，却并不接近于 0。对于 HF 也可以用 DFT-D3 校正（HF 对色散作用能完全无力），但只能用 BJ 而不能用零阻尼形式。对于 M05/06/08 系列明尼苏达系列泛函，如 M06-2X，只能用零阻尼而不能用 BJ 阻尼，因为这类泛函已经表现出了中程相关，所以要用零阻尼形式来避免因引入中程校正而导致的 double-counting。之后发展的某些明尼苏达系列泛函如 MN15 倒是也能结合 BJ 阻尼。

上面的式子表明 DFT-D3 校正是基于原子对的，每一对原子对校正能有各自的贡献，但实际上的色散作用不是精确的对可加和的，还有多体项。于是 DFT-D3 还包含了三体项对校正能贡献。但由于对结果影响很小，所以考虑 DFT-D3 校正时一般不计算三体项，不过一些研究表明对于很大体系，考虑三体项还是会有不可忽略的改进的。

由于 DFT-D 的形式简单，一阶和二阶解析导数很容易得到，所以原先 DFT 能做到几阶解析导数在校正后依然能做到几阶。而三体项，目前只有一阶解析导数。

## 3 DFT-D3 程序的使用

Grimme 的 DFT-D3 程序是用来计算 DFT-D 色散校正能的，程序一直在更新，下载地址见 [https://www.chemie.uni-bonn.de/grimme/de/software/dft-d3/get\\_dft-d3](https://www.chemie.uni-bonn.de/grimme/de/software/dft-d3/get_dft-d3)。用户只需要提供原子坐标，程序就能立刻算出校正能以及校正能的导数。对于常用的泛函，DFT-D3 的参数基本上都已经齐全。不过由于目前主流量子化学程序都已经直接支持了 DFT-D3，所以 Grimme 这个程序一般没必要单独去用。

编译过程很简单。对于 Linux 系统，下载后解压，进入目录输入 make 命令即得到了 dftd3 可执行程序，默认调用的是 ifort 来编译。对于 Windows 系统，假设使用的是 Intel visual fortran，编译方式是新建项目，然后把压缩包内的 .f 文件以及 param 文件都加入项目然后编译即可。笔者编译好的 Linux 64bit 版和 Windows 版的 DFT-D3 程序都可以在这里下载：[/usr/uploads/file/20150609/20150609203011\\_54761.rar](https://www.chemie.uni-bonn.de/grimme/de/software/dft-d3/get_dft-d3)。压缩包内带有 .exe 后缀的是 windows 版，不带

后缀的是 Linux 版。

程序压缩包包含手册，对运行参数介绍得很清楚。在 Linux 下，下面命令计算的是 DFT-D3(BJ)对 test.xyz 里的体系的针对 BLYP 泛函的色散校正能

```
./dftd3 test.xyz -func b-lyp -bj
```

如果你用的是 Windows，需要进入命令行模式（cmd 或 powershell）然后同样以如上方式通过命令行指令来使用 DFT-D3。因为 DFT-D3 程序没有交互式的界面，因此无法靠双击 dftd3.exe 图标来运行，必须通过命令行方式来运行！

程序会输出一堆参数，最后给出校正能

```
Edisp /kcal,au: -3.3486 -0.00533628
```

以 a.u. 为单位的色散校正能会同时写入到当前目录下的.EDISP 文件中。

例子中的 test.xyz 是体系的 xyz 格式的坐标：

```
6
ltwd
C          0.00000000    0.42021400    0.00000000
H         -0.45599500    1.43114200    0.00000000
O          1.20173900    0.23372100    0.00000000
N         -0.94137600   -0.56316900    0.00000000
H         -0.64194700   -1.52713700    0.00000000
H         -1.92633700   -0.35287300    0.00000000
```

第一行是原子数，第二行是标题，之后就是原子名和以埃为单位的坐标。

-func 后面接的是所用的泛函，必须按照 turbomole 的泛函写法来写，诸如 b3-lyp、pbe0、pbe、b2-lyp、cam-b3lyp、b2gp-lyp、m062x。如果不知道怎么写，可以到 dftd3.f 源文件里去搜 b3-lyp，然后就能看到各种泛函的写法以及相应的参数，比如会看到

```
...
case ("tpss0")
    rs6 =0.3768
    s18 =1.2576
    rs18=4.5865
case ("pbe0")
    rs6 =0.4145
    s18 =1.2177
    rs18=4.8593
```

...略

-bj 代表用 BJ 阻尼，-zero 代表用零阻尼。若写-old 代表用 DFT-D2 形式。

DFT-D3 程序默认不计算三体项，如果要计算的话就加上-abc。

加上-grad 的话程序还会计算各个原子的色散校正能的梯度并写入到当前目录下的 dftd3\_gradient 文件中。

加上-anal 的话程序还会输出每个原子对对色散校正能的贡献。例如

```
analysis of pair-wise terms (in kcal/mol)
pair  atoms          C6          C8          E6          E8          Edisp
  1   2   6   1   0.889542D+01   0.166327D+03  -0.1088  -0.1480  -0.25679
  1   3   6   8   0.177185D+02   0.428060D+03  -0.1695  -0.2748  -0.44422
  1   4   6   7   0.198682D+02   0.501857D+03  -0.1813  -0.3033  -0.48467
```

...略

就说明比如 1 号和 3 号原子之间的作用对色散校正能的贡献是-0.44422 kcal/mol。

用-anal 的时候可以定义片段。方法是在当前目录下写一个名为 fragment 的文件，每行代表每个片段包含的原子，例如内容为

```
2-4
1,6
```

这代表第一个片段包含 2、3、4 号原子，第二个片段包含 1、6 号原子。剩下的第 5 号原子就自动作为第三个片段。程序会输出

group #		atoms
1	2-	4
2	1	6
3	5	
group i	j	Edisp
1 --	1	-0.74
2 --	1	-1.58
2 --	2	-0.25
3 --	1	-0.43
3 --	2	-0.35
3 --	3	0.00

由此可见片段 1 内的 3 个原子彼此间色散校正能是-0.74 kcal/mol, 1、2 号片段之间色散校正能是-1.58 kcal/mol。片段 3 就一个原子, 所以片段内的没有色散校正能。以上数值加和就是总的校正能。

对于诸如 B3LYP 这样的泛函, 由于完全表现不了色散作用, 因此对于诸如 B3LYP 这样的泛函的 DFT-D3 校正能, 特别是零阻尼下的, 就可以近似视为是色散作用能。因此, 利用 DFT-D3 程序我们可以直接计算出分子间色散作用能的大小。例如我们计算水二聚体, 将两个水分别定义成两个片段, 那么 DFT-D3 程序在 `-func b3-lyp -zero` 时给出的这两个片段间的校正能就可以当成是这两个水之间的色散作用能。尽管这种做法不怎么严格, Grimme 也并不鼓励这么做, 但从实际结果上看这么做基本还算合理。可以算是个计算分子间, 或者两个分子当中的任意指定的片段之间色散作用能的便利的方法, 但精度只能算得上是定性级别的。想准确计算分子间色散作用能, 最可靠的方法是做 SAPT (对称匹配微扰理论) 得到相互作用能的色散成份, 但这一方面比较耗时、麻烦, 另一方面也没法简单分离出指定局部片段间的色散作用能。还一种做法是使用 Multiwfn (<http://sobereva.com/multiwfn>) 做基于力场的能量分解, 既可以给出色散作用能, 还可以分解成原子对的贡献, 物理意义比利用 DFT-D3 校正能得到相对来说更强一些, 见《使用 Multiwfn 做基于分子力场的能量分解分析》(<http://sobereva.com/442>)。

下面介绍下怎么在几个常见的量子化学程序中直接用 DFT-D 校正。

## 4 在 Gaussian 中使用 DFT-D 校正

### 4.1 Gaussian03

在 G03 中完全不支持 DFT-D。G03 里计算弱相互作用体系比较令人为难, 支持的泛函对弱相互作用都不好。相对而言最好的就是 M05-2X, 但只有 G03 后期版本才支持。

### 4.2 Gaussian09 A、B、C 版

在 G09 D.01 版之前不支持 DFT-D3, 但是支持了一些标配 DFT-D2 校正的泛函, 即 B97D、 $\omega$ B97XD、B2PLYPD, 另外还支持了 2008 年提出的对弱相互作用很好的 M06-2X。靠  $\omega$ B97XD 和 M06-2X, 基本上就足矣对付各种弱相互作用体系了, 二者的性能在伯仲之间, 后者略微占优。这两个泛函在 G09 里分别写为 wB97XD 和 M062X。不过这两个泛函计算速度比起 B3LYP 这样传统的泛函要慢很多。若想精度更高可以用双杂化结合色散校正的泛函 B2PLYPD。

在使用 B97D、 $\omega$ B97XD 和 B2PLYPD 计算很重的原子时可能会出现诸如这样的提示 R6DR0: No vdW radius available for IA=xx, 这就代表由于 DFT-D2 不含序号为 xx 的元素的参数而无法计算。解决办法只有升级到 D.01 及以后的版本改用参数更全的 DFT-D3 校正, 或者用其它合适的泛函或后 HF 方法。

虽然前面介绍了免费的 DFT-D3 程序, 但是 DFT-D3 程序只能在给定结构上计算色散校正能和梯度, 没法直接让 DFT-D3 校正在 Gaussian 进行优化的时候就体现出来, 然而色散作用对弱相互作用体系构型影响却往往很大, 所以不在优化时就表现色散校正的话没有意义。但实际上, 如果不怕麻烦倒也是有办法让 G09 与 DFT-D3 程序直接相结合来进行优化的。在 G09 当中有个 external 关键词, 可以在 Route section 中添加诸如 external='./dftdopt.sh', 这样在优化过程中 Gaussian 就会试图通过调用外部脚本 ./dftdopt.sh 来得到它传回来的当前坐标下的能量、受力 (甚至 Hessian 矩阵)。而外部脚本自身也可以调用 g09。因此, 如果我们自行编写这个脚本, 让这个脚本读取优化过程中传递出来的当前步的坐标, 并调用另一个 g09 计算出此坐标下的能量和受力 (用 force 关键词), 然后再让脚本调用 DFT-D3 程序算出色散校正的梯度并加到刚才的受力上, 就得到了包含 DFT-D3 色散校正的当前坐标下的受力, 再将受力传回给 G09 的优化进程。这样就等于 G09 在优化时就带着 DFT-D3 校正的效果了。但是据我所知没有这样

的现成的脚本，自己写的话需要一定水平（难者不会，会者不难），大家有兴趣的话可以参考 post-G 程序 (<http://faculty1.ucmerced.edu/ejohnson29/2.cfm?pm=432&lvl=2&menuid=618>) 里提供的一个脚本，此脚本的目的是让优化时能带着 XDM 校正的效果（XDM 算是另一种色散校正形式，依赖于波函数，目前远不如 DFT-D3 普及）。还可以参考《将 Gaussian 与 Grimme 的 xtb 程序联用搜索过渡态、产生 IRC、做振动分析》(<http://sobereva.com/421>) 和《将 Gaussian 与 ORCA 联用搜索过渡态、产生 IRC、做振动分析》(<http://sobereva.com/422>) 文章当中的脚本对 external 关键词的利用。

### 4.3 Gaussian09 D.01 版及之后

从 G09 D.01 开始直接支持 DFT-D3。使用方法很简单，原先的泛函名字不用动，只要额外写上 EmpiricalDispersion=GD2 就做 DFT-D2 校正；写上 EmpiricalDispersion=GD3 就做零阻尼的 DFT-D3 校正；写上 EmpiricalDispersion=GD3BJ 就做 DFT-D3(BJ)校正。例如 # B3LYP/aug-cc-pVDZ EmpiricalDispersion=GD3BJ opt 就代表让 B3LYP 结合 DFT-D3(BJ)校正来进行几何优化，也即使用 B3LYP-D3(BJ)方法进行优化。如果嫌写 EmpiricalDispersion=GD3 或 GD3BJ 太罗嗦，也可以简写为 em=GD3 或 GD3BJ。

启用了 DFT-D 校正后，若用了 #P，在 Gaussian 计算时会看到这样的信息

R6Disp: Grimme-D3(BJ) Dispersion energy= -0.0018363766 Hartrees.

Nuclear repulsion after empirical dispersion term = 41.9082499513 Hartrees.

显然，Gaussian 在计算时实际上是将 DFT-D 校正能先加到核互斥能里面了。最后输出的总能量就是 DFT-D 校正后的能量。

对于 G09 D.01 及之后，以下含有 DFT-D 校正的泛函直接用写关键词就行了，可以不必用“原始泛函名”+“EmpiricalDispersion”的方式来调用

B2PLYPD3、B97D3、mPW2PLYPD、B97D、wB97XD、B2PLYPD

其中末尾是 D3 的结合的都是 DFT-D3(BJ)，其余的结合的都是 DFT-D2。

从 G09 D.01 开始还支持了在 JCTC,8,4989 中提出的一种包含色散校正的泛函 APF-D(Austin-Petersson-Frisch)，并且这种泛函里的色散校正形式也可以像 DFT-D 一样通过 EmpiricalDispersion=PFD 加在其它泛函上。不过可靠性很难讲，不建议用。

B3LYP-D3(BJ)是当前笔者很推荐的计算弱相互作用的泛函，精度好，可靠性高，速度也比 M06-2X 和 wB97XD 都快很多。不过论相互作用能计算的绝对精度，比 M06-2X-D3(0)稍差一点。总的来说，在杂化泛函里，B3LYP-D3(BJ)的精度是名列前茅的，这点从 Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 32184 (2017)文章补充材料的表 20 可以体现。

注意 G09 D.01 版 D3(BJ)计算频率时色散校正的贡献是不完全准确的，因为忽略掉了依赖于  $r^{-8}$  的那项。对于力常数较大（较硬）的振动模式这个问题的影响可忽略，但对于力常数较小（较软）的振动模式就会造成一定误差，往往会导致虚频的出现（即便优化后已经准确处在极小点位置了）。但是零阻尼没有这个问题，所以 G09 D.01 的用户如果要算频率的话，还是在零阻尼下优化为宜。不过 D3(BJ)的这个问题在 G09 E.01 版已经得到了修正。

从 D.01 版开始还支持了对 PM6 半经验方法加 DFT-D3 校正，直接写 PM6D3 即可。

### 4.4 关于在 Gaussian09/16 中自定义 DFT-D3 参数

-----

2020-Jul-1 补充：下文说的通过环境变量自定义 DFT-D3 参数的做法只适合 Gaussian 16 B.01 及之前，从 G16 C.01 开始需要通过 IOp 直接定义，具体来说，把以下 IOp 设为 NNNNNNNN 代表把相应参数设为 NNNNNNNN/1000000

IOp(3/174): S6

IOp(3/175): S8

IOp(3/176): SR6

IOp(3/177): A1

IOp(3/178): A2

例如

用 TPSSh-D3(BJ): TPSSh em=GD3BJ IOp(3/174=1000000,3/175=2238200,3/177=452900,3/178=4655000)

用 MN15L-D3(0): MN15L em=GD3 IOp(3/174=1000000,3/175=0,3/176=3338800)

用 MN15-D3(BJ): MN15 em=GD3BJ IOp(3/174=1000000,3/175=786200,3/177=2097100,3/178=7592300)

用 BHandHLYP-D3(BJ) : BHandHLYP em=GD3BJ

IOp(3/174=1000000,3/175=1035400,3/177=279300,3/178=4961500)

用 BHandHLYP-D3(0): BHandHLYP em=GD3 IOp(3/174=1000000,3/175=1442000,3/176=1370000)

注意 Gaussian 做多步任务时, IOp 设置仅对第一个任务生效。因此以这种方式定义 D3 参数做 opt freq 任务时, freq 任务是接收不到 IOp 的, 会导致 freq 和 opt 用的不是同一个方法而造成严重问题。因此此时 opt 和 freq 必须分别做。

-----

在 G09/16 中开着 DFT-D3 做计算前, 如果已经通过环境变量定义了 DFT-D3 参数, 那么计算时就会直接用自定义的 DFT-D3 参数。利用这点, 一方面可以替换内置 D3 参数, 另一方面, 对于没有内置 D3 参数的泛函, 我们可以通过这种方式使其也能支持 D3 校正。Gaussian 里内置了哪些泛函的 D3 参数, 数值是多少, 在手册的 DFT 部分都可以看到。

对于 DFT-D3(0), 如前所述有 s6、s8、sr,6、sr,8 四个参数, 在 Gaussian 里只允许你自定义前三个, 可通过 GAUSS\_DFTD3\_S6、GAUSS\_DFTD3\_S8、GAUSS\_DFTD3\_SR6 环境变量设置, 而 sr,8 固定为 1.0 (要改只能改源码)。对于 DFT-D3(BJ), 如前所述有 s6、s8、a1、a2 四个参数, 可通过 GAUSS\_DFTD3\_S6、GAUSS\_DFTD3\_S8、GAUSS\_DFTD3\_ABJ1、GAUSS\_DFTD3\_ABJ2 环境变量设置。环境变量定义的数值除以 1000000 就是对应的 D3 参数数值。

例如, G16 里支持 MN15, 但是至少对于 G16 (起码对于 B.01 来说), 还没有内置 DFT-D3 参数, 因此没法直接用 MN15-D3。不过, 好在在 Grimme 的 GMTKN55 数据库文章 Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 32184 (2017) 的补充材料的 Table S3 里可以看到 MN15-D3(BJ) 的参数, 为

S6=1.0

S8=0.7862

a1=2.0971

a2=7.5923

因此, 在计算之前, Linux 系统的终端里输入以下内容 (假设是 Bash shell)

```
export GAUSS_DFTD3_S6=1000000
```

```
export GAUSS_DFTD3_S8=786200
```

```
export GAUSS_DFTD3_ABJ1=2097100
```

```
export GAUSS_DFTD3_ABJ2=7592300
```

之后再用比如 MN15/6-311+G(d,p) em=GD3BJ 关键词, 计算的结果就将对应于 MN15-D3(BJ)/6-311+G(d,p) 级别。在《Gaussian 中非内置的理论方法和泛函的用法》(<http://sobereva.com/344>) 一文中也提到过使用这种方式实现 G09 不支持的 DSD-PBEP86-D3(BJ) 的计算。

再比如, MN15L 的 D3 参数在 G16 里 (起码对于 B.01 而言) 是没有内置的, 好在 GMTKN55 文章的 Table S4 当中给了 MN15L-D3(0) 参数:

S6=1.0

sr,6=3.3388

S8=0.0

因此在使用诸如 MN15L/def2TZVP em=GD3 关键词计算之前应当用以下命令设置环境变量

```
export GAUSS_DFTD3_S6=1000000
```

```
export GAUSS_DFTD3_SR6=3338800
```

```
export GAUSS_DFTD3_S8=0
```

常有人问怎么常用的 TPSSh 在 Gaussian 里加不了 D3。实际上这个泛函的 D3 参数早就有了, 只不过 Gaussian 一直没纳入进去而已 (起码直到 G16 C.01 还不直接支持)。也是从 GMTKN55 文章 Table S3 里可以直接得到参数, 使用诸如 TPSSh/def2TZVP em=GD3BJ 计算之前先运行以下命令即可

```
export GAUSS_DFTD3_S6=1000000
```

```
export GAUSS_DFTD3_S8=2238200
```

```
export GAUSS_DFTD3_ABJ1=452900
```

```
export GAUSS_DFTD3_ABJ2=4655000
```

wB97XD 的作者后来提出个 wB97X-D3, 把原先用的 DFT-D2 校正改成了 DFT-D3, 算弱相互作用精度得到了一定提升, 这在 ORCA 中支持。但可惜没法通过自定义 D3 参数的方式在 Gaussian 里面用, 因为这个泛函很特殊, sr,8 参数是 1.094, 而 Gaussian 中没法通过环境变量设这个参数 (只允许为 1.0)。

## 5 在 ORCA 中使用 DFT-D 校正

写上 D3ZERO 代表启用零阻尼 DFT-D3 校正，写上 D3 或者 D3BJ 启用 DFT-D3(BJ)校正，例如!B3LYP TZVP d3 代表 B3LYP-D3(BJ)/TZVP 水平。如果要计算三体校正项，同时再写上 ABC 即可。

对于 B2PLYP 和 mPW2PLYP，ORCA 也提供了相应关键词用来直接调用其包含色散校正版本，即 B2PLYP-D、B2PLYP-D3、mPW2PLYP-D、mPW2PLYP-D3。-D 的对应结合 DFT-D2，-D3 的对应结合 DFT-D3(BJ)。

值得一提的是 ORCA 中的 DFT-D 模块实际上就是直接内嵌的 Grimme 的 DFT-D3 程序，所以输出信息和 DFT-D3 程序一模一样。而 Gaussian 在计算 DFT-D 校正的时候则是用的 Gaussian 自己的人写的代码。

对于纯泛函，ORCA 可以用 RI-J 密度拟合技术使得计算速度有巨大提升，见《大体系弱相互作用计算的解决之道》(<http://sobereva.com/214>)。因此在 ORCA 里，通过 GGA 泛函结合 DFT-D3 是计算柔性大体系构象、大体系之间弱相互作用的极为理想的选择，本人推荐 BLYP-D3(BJ)，尽管精度比 B3LYP-D3(BJ)稍逊色一点，但开 RI 后速度有显著优势。Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 32184 (2017)文章的表 6 体现出，在计算弱相互作用方面，BLYP-D3(BJ)在纯泛函里几乎是最优秀的。

ORCA 从 4.1 版开始支持了 DFT-D4，写上 D4 关键词即可使用，实际上在内部也是调用的 Grimme 提供的 DFT-D4 子程序。

另外，ORCA 也支持 vdW-DF (van der Waals Density Functional) 方式来考虑色散作用，通过 VV10 非局域形式的泛函得到色散校正能，可以结合一些 GGA、杂化泛函。由于计算要涉及到双空间坐标积分所以计算速度慢，而且不支持解析梯度。一般来说比 DFT-D3 没什么好处，不必使用，但对于金属或其它电子密度变化较大的体系（氧化态、离子化态）可能比 DFT-D3 更合用，因为 DFT-D3 不能体现实际电子结构，而只依赖于坐标。不过由于已经有了能够体现实际电子结构的 DFT-D4，vdW-DF 的意存在义就大为降低了。

## 6 在 GAMESS-US 中使用 DFT-D 校正

在\$DFT 部分写上 DC=.T.就可以对 DFTTYP 所定义的泛函加上 DFT-D3 校正。IDCVER=1/2/3/4 分别对应使用 DFT-D1、DFT-D2、DFT-D3(0)和 DFT-D3(BJ)，默认是 3。实际上，只要定义了 IDCVER，就会自动打开 DC=.T.，所以只写 IDCVER=4 就够了，没必要再写 DC=.T.。

默认不计算三体校正项，想计算的话就写 DCABC=.T.。

对于 B97D 和  $\omega$ B97XD，直接写 DFTTYP=B97-D 和 DFTTYP= $\omega$ B97X-D 即可，不要设定 DC、IDCVER。

和 ORCA 一样，GAMESS-US 的 DFT-D 模块也是直接把 Grimme 的 DFT-D3 程序内嵌进去，输出信息和独立运行 DFT-D3 时一致。目前 GAMESS-US 在调用 DFT-D 的时候有一些明显 bug，比如用了 Bq 原子，就会说找不到 DFT-D 参数而报错。