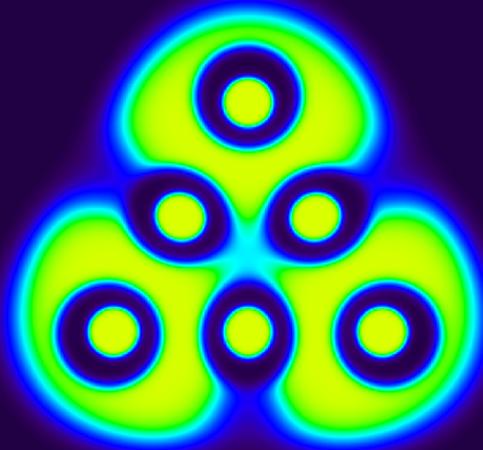


说明：本幻灯片首发于2024年12月举办的**第9届量子化学波函数分析与Multiwfn程序培训班**（回顾见<http://www.keinsci.com/workshop/9WFN/success.html>）。为了令更多理论计算化学研究者充分认识到Multiwfn和波函数分析的重要价值，本幻灯片由作者于2026年2月在<http://sobereva.com/764>中公开。随着Multiwfn功能的不断增加，本节内容在未来的培训中还会不断扩充和更新，欢迎参加！



# 充分运用波函数分析的理论计算文章的模板

卢天

北京科音自然科学研究中心

<http://www.keinsci.com>

Last update: 2024-Dec-23

## 文章模板的说明

此节目的是让Multiwfn用户认识到怎么综合运用所学知识研究实际体系，同时回忆所学知识、通过实际应用加深对知识的印象和理解。

**灌水可耻**，禁止照此模板疯狂灌水！

若未特意注明，本部分所有的计算和分析皆在“量子化学波函数分析与Multiwfn培训班”（<http://www.keinsci.com/WFN>）和“北京科音中级量子化学培训班”（<http://www.keinsci.com/KBQC>）的讲授范畴内，所有计算、分析使用Gaussian结合Multiwfn皆可完成。若参加过这两个培训还有不会的，一定要认真复习讲义！如果实在找不到在培训里哪里讲过，可以直接问卢老师（Sobereva）。

## 文章的典型框架

**XXX**代表某体系或某问题

- 标题: Theoretical investigation on (或insight into) **XXX**: A DFT (或ab initio) study
- Introduction: 回顾已有的类似体系的理论研究和相关实验进展 (用Google学术搜文献, 并可用Gemini、grok辅助写)。然后介绍本研究的**XXX**的特点、研究目的、创新性、理论和实际意义
- Computational Details: 简要介绍本文涉及的各种计算所用的程序、计算设置 (如理论方法、基组、溶剂模型等对结果有直接影响的)、关键计算流程。如果文章用到了一些不同寻常或独创的方法, 也在这里进行描述 (如果需要用很多文字、图片来说明, 投非理论计算类期刊的话, 建议正文仅简要说明, 细节放到SI里展开描述)

- **Results:** Gaussian或免费的ORCA做各种计算 + Multiwfn各种分析 + NBO/AICD/GIMIC等其它辅助工具分析。展示计算结果、对结果进行分析讨论
- **Conclusion或Summary或Concluding Remarks:** 对文章的关键发现进行总结，使得读者不看全文也能快速了解本文的主要成果。并在最后强调本文研究的价值、能给未来的研究带来的什么启发、展望等。和摘要部分可以相似但不要完全相同

## 选材

不知道研究什么的话，有以下题材可以考虑。研究之前必须先充分用Google学术充分搜索相关文献，避免算的东西已经被别人充分研究过，否则文章将被视为创新性差、很难发得出去

➤ 近期热门的体系。如2019年下旬18碳环在凝聚相中被观测到并发表在Science上后，就可以对18碳环展开各方面理论研究，见卢天等人的相关研究工作汇总：

[http://sobereva.com/carbon\\_ring.html](http://sobereva.com/carbon_ring.html)。

➤ 比较有特殊性且没被研究烂了的体系。优先考虑结构特殊、成键非同寻常、特征独特的。例如纳米土星复合物、星型分子等

多关注JACS、Angew、Nature Chemistry等IF高的实验为主的期刊容易发现新颖、可作为理论研究素材的新观测到、合成出的体系

- 自行理论设计新颖独特又有研究价值的体系。如18氮环 (<http://sobereva.com/725>)、 $B_6N_6C_6$  (<http://sobereva.com/696>)、18碳环与锂原子构成的电场可控的光学开关 (<http://sobereva.com/630>)
- 研究化学过程：对新颖或重要的体系可以研究一些有意义的反应。如和有毒小分子反应使之降解（或者体系本身是有害物质被其它分子降解）、化学吸附有害重金属离子、催化某些分子的反应、与特定物质的反应讨论其化学稳定性、质子转移、光化学过程（如光异构化、光反应）。还可以研究热分解等过程

➤ 对于弱相互作用复合物的研究，找一套新鲜的A类分子、一套新鲜的B类分子，然后就可以做各种A-B排列组合的二聚体的相互作用的研究，还可以做三聚体甚至更多聚体的考察（此时还可以考察协同效应）。如*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 15310 (2019)、*J. Chem. Phys.*, **148**, 194106 (2018)、*Mol. Phys.*, **118**, e1784478 (2020)、*Comput. Theor. Chem.*, **1195**, 113090 (2021)。还可以考虑主体分子结合客体分子，如18碳环与8字型大分子构成的双马达超分子体系（<http://sobereva.com/684>、<http://sobereva.com/674>）、笼状体系包夹原子或小分子还可以考察与沸石、MOF等多孔物质，以及与石墨烯、氮化硼、TiO<sub>2</sub>、NaCl、Cu(001)等表面的相互作用，可以用簇模型拿量子化学程序算也可以用CP2K当周期性算。

考察相互作用比较不同寻常的最好，但即便是常见分子间相互作用也可以试图提供新的视角，如《静电效应主导了氢气、氮气二聚体的构型》（<http://sobereva.com/209>）。

如果分子间有多种相互作用，还可以讨论竞争关系。

- 一批类似的体系，在各种研究中进行比较，分析共性和差异。比如
- 等电子体。如苯、无机苯、carborazine，研究见<http://sobereva.com/731>；18碳环的等电子体 $B_6N_6C_6$ 和 $B_9N_9$ ，研究见<http://sobereva.com/696>
  - 不同尺寸的同类型体系。如不同尺寸的碳环，其振动行为研究见<http://sobereva.com/578>、光学属性研究见<http://sobereva.com/608>、与富勒烯的相互作用研究见<http://sobereva.com/727>、环张力的研究见<http://sobereva.com/698>。再比如不同尺寸的氢封端碳链 $H-(C\equiv C)_n-H$ 的光学特征的研究见<http://sobereva.com/679>、由苯和萘单元以不同比例构建的不同长度的共轭寡聚物的研究见*RSC Adv.*, **3**, 25881 (2013)

- 带有同族的不同元素。如结合不同碱、碱土金属
- 以不同方式带有基团考察基团效应。如不同的吸电子/给电子基团、不带/带一个/带多个基团、基团处于不同位置，以及对原有体系进行各种掺杂和修饰。例如 *J. Comput. Chem.*, **38**, 1574 (2017) 考察了  $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$  结合不同超碱原子、*RSC Adv.*, **5**, 78192 (2015) 考察了  $\text{Si}_{18}\text{X}_{12}$  连有不同X基团以及笼中结合不同IV族原子
- 过渡金属配合物带有不同配体、不同的中心金属
- 同分异构体、同素异形体。如石墨烯、不同形式的石墨炔
- 同一个体系的不同状态。如金属团簇的不同构型、不同晶型、不同电子态（基态和各种激发态、不同自旋态）、分子的不同异构体或构象。如 *Struct. Chem.*, **25**, 1521 (2014) 考察了致癌性分子 benzo[a]pyrene diol epoxide 的四种不同构型的特征

## 可以考察的效应

除了体系自身极小点结构的基态特征外，可以考察外界因素带来的各方面影响（电子结构、属性、光谱等），如：

- ▶ 电子被光/热激发到的不同激发态、自旋态
- ▶ 电子电离、电子附着
- ▶ 不同大小、方向的外电场
- ▶ 结构改变（如被拉伸或挤压，属于力学化学范畴）
- ▶ 与其它分子、离子作用
- ▶ 处于受限环境（如囚禁在纳米球、管内）
- ▶ 溶剂效应
- ▶ 同位素效应
- ▶ 有限温度带来的热运动（做分子动力学）
- ▶ 外部压力（对凝聚相体系而言）

## 理论计算方法的选择

如果研究的体系很特殊，即便有足够的理论基础的人也拿不准哪种方法一定能算准（如18碳环研究的早期阶段。而后卢天等人从2019年起的一系列研究工作充分证实了 $\omega$ B97XD泛函可以算得很可靠），则应当对比不同的理应适用的方法的计算结果。如果不同方法得到的结果差异大（如B3LYP、 $\omega$ B97XD、MN15泛函的结果存在定性差异），那么应当用更可靠但也更贵的方法，如双杂化、CCSD(T)、NEVPT2（适合多参考特征强的情况）。如果对理论知识掌握不充分，应通过北京科音中级量子化学培训班（<http://www.keinsci.com/KBQC>）系统学习。

如果有可靠的实验数据，要把计算结果和实验对比。但注意理论计算与实验的可比性，不能盲目以与实验结果一致作为方法的选择依据，见《谈谈量子化学研究中什么样的benchmark才有意义》（<http://sobereva.com/554>）。

## 波函数分析之前的计算

首先优化几何结构，给出优化后体系的截图（复杂的有机分子最好也给出Lewis结构图），报道一些关键性的几何结构特征，有对称性的体系还要判断点群。笛卡尔坐标建议放到补充材料（SI）里，便于读者复现数据。

对优化后的结构应当做振动分析，确保无虚频，这点要在文中明确提及。

如果拿不准基态自旋多重度是什么，应当对不同自旋态分别优化对比能量，以免计算的不是体系真正的基态。这对于成键非典型（如卡宾）和过渡金属/镧系钪系配合物而言非常重要。

对于电子结构特殊的体系，特别是不同寻常的过渡金属配合物，强烈建议做波函数稳定性测试确保被考察的波函数有意义。例如<http://sobereva.com/696>介绍的文章指出 $B_6C_6N_6$ 的基态波函数是开壳层的，因此以前有文章误当闭壳层计算的结果是没意义的。

对电子结构特殊的体系建议做 $T_1$ 诊断（昂贵），或者ORCA+Multiwfn做FOD分析（便宜），从而判断有没有必要用用起来相对复杂的NEVPT2等多参考方法。

## 构型/构象的考虑

对于可能存在不同构型/构象的体系，必须做构型/构象搜索，强烈建议使用免费、灵活、易用、十分流行的Molclus程序完成，见主页

<http://www.keinsci.com/research/molclus.html>和Molclus FAQ (<http://sobereva.com/730>)。并且用Shermo程序 (<http://sobereva.com/552>) 计算不同构型/构象之间的相对自由能，给出感兴趣的温度下它们的Boltzmann分布百分比（相关知识见<http://sobereva.com/165>），以确定哪些构型/构象有在研究中考虑的必要（即出现比率不可忽视的），或者只研究一个构型/构象的话取哪个（自由能最低的）。

有时还可以讨论不同构象/构型之间的转化势垒。

不要盲目相信自己的直觉。哪怕水分子二聚体都有不同的势能面极小点构型，GaussView里随便摆一个二聚体结构当初猜极有可能优化到亚稳结构。

## 分子轨道的相关分析

对某些体系讨论前线轨道有一定价值，可以用Multiwfn结合VMD作图展现前线轨道特征，并且绘制轨道能级图，例如<http://sobereva.com/731>、*Carbon*, **165**, 461 (2020)。

注意只给出分子轨道图而不做讨论、不和具体问题相联系，则分子轨道图没意义。有时可以和电子共轭、成键、反应位点、电子激发、芳香性、电子转移等方面相结合讨论。

HOMO-LUMO gap与导电性、稳定性、激发能、（超）极化率等有紧密联系，有时可以讨论，详见《正确地认识分子的能隙(gap)、HOMO和LUMO》（<http://sobereva.com/543>）。对于非限制性开壳层计算应当 $\alpha$ 和 $\beta$ 的gap分别讨论。

- 对于需要定量分析讨论轨道特征时，应当计算轨道成份
- 绘制DOS图能够直观展现不同能量范围内分子轨道分布密度（用MO-PDOS还可以对轨道分类展现），对于展现gap也很直观。用PDOS可以直观展现不同片段对轨道的贡献。对于过渡金属吸附问题可以计算d带中心讨论
  - 对于非限制性开壳层的计算，为了避免讨论两套轨道的麻烦，可以做双正交化。
  - 做NBO的CMO分析辅助判断分子轨道的化学意义
  - 考察轨道的 $\pi$ 、孤对电子成份
  - 计算ODI指数定量分析轨道的离域程度
  - 对于晶胞不大的周期性体系还应考察能带结构特征

## 电荷分布的常用分析

- ▶ 计算ADCH、NPA等原子电荷考察电子分布（还可以用于给体系结构图着色）。可以多种靠谱的原子电荷计算方法同时使用、通过互相印证以求结果绝对可靠，例如  
<http://sobereva.com/731>
- ▶ 做Mulliken或NPA布居分析考察一些重要原子上的电子组态（讨论不同原子轨道及原子轨道壳层上的电子数）
- ▶ 对于 $\pi$ 共轭体系，可以计算原子的 $\pi$ 布居数讨论 $\pi$ 电子分布。还可以参考《使用Multiwfn基于Hirshfeld-I划分计算特定类型电子在各个原子上的分布量》（<http://sobereva.com/697>）
- ▶ 对开壳层体系绘制自旋密度、计算原子和原子轨道的自旋布居考察单电子分布

- 绘制分子表面静电势图，显示和标注分子表面静电势极值点位置和数值
- 绘制静电势极小点+等值面图 (<http://sobereva.com/493>)
- 给出不同静电势区间的面积分布，以及用整体/片段/原子的静电势平均值和方差等指数定量衡量分布特征
- 计算偶极矩、多极矩。除了整体外，也可以对原子计算以考察原子空间内电荷的各向异性分布，并可以用箭头图直观展现片段的偶极矩、椭球图展现原子的四极矩
- mLOBA方法计算某些原子或片段的氧化态
- 对ELF做盆分析考察成键、孤对电子区域的电子量和局部极性。价层电子密度、变形密度的盆分析有时能提供更多关于成键电子量的信息
- 电子分布的空间范围 $\langle r^2 \rangle$  (<http://sobereva.com/616>)
- 做NRT分析解释当前电荷分布特征的内在原因
- 计算HELP考察孤对电子数目

## 电子转移的常用分析

- ▶ 计算片段（特定分子或分子内的某个部分）的净电荷，以考察片段间电子转移量
- ▶ 对复合物和孤立片段做布居分析，通过对比以考察片段间电子转移具体怎么影响到不同原子和原子轨道上的电子分布量
- ▶ 对于 $\pi$ 共轭体系，可以计算片段的 $\pi$ 电子数考察 $\pi$ 电子的转移
- ▶ 绘制片段间密度差图，从图像上直观展现电子转移、不同区域电子的增减
- ▶ 基于密度差绘制电荷位移曲线、局部积分曲线以便于准确对比和定量讨论
- ▶ **CDA**分析从轨道角度考察片段间电子转移的本质

## 成键的常用分析

- ▶ 计算键能，可以和其它体系相关的键进行对比
- ▶ Mayer键级、模糊键级、拉普拉斯键级，以考察原子间共享电子对数、键的强度
- ▶ NAdO方法对模糊键级进行分解，图形化展现原子或片段间轨道相互作用本质
- ▶ 做轨道定域化分析从轨道角度讨论成键，并且可以结合轨道成分分析讨论成键的本质（包括极性、参与的原子轨道），还可以结合定域化轨道的能量讨论不同形式轨道相互作用的强度
- ▶ 做Mayer键级分解讨论不同分子轨道或定域化轨道起到的贡献

- ▶ **Wiberg**键级分解成NAO之间的相互作用准确考察成键来自于什么原子轨道间的相互作用
- ▶ **AIM**拓扑分析考察临界点性质（电子密度及其拉普拉斯函数、能量密度、**eta**指数等），可用于键强度的对比或分类
- ▶ **IRI**图展现所有形式的成键+弱相互作用区域。电子密度着色的**IRI- $\pi$** 等值面图展现 $\pi$ 作用区域和 $\pi$ 作用强度
- ▶ **ELF**或**LOL**的平面图或等值面图展现共价作用区域以及作用特征（看等值面形状），同时展现孤对电子出现区域。可以做盆分析将所有**ELF**极大点在图上展现

- 价层电子密度的平面图或等值面图展现价电子分布
- 电子密度拉普拉斯函数平面图展现电子凝聚区域，往往还能展现键的极性
- 用变形密度图展现原子间成键导致的电子密度变化
- 用ETS-NOCV方法直观+定量展现片段间不同形式的轨道相互作用的特征以及对能量的贡献
- 用CDA模块给出轨道相互作用图，例如 <http://sobereva.com/640>、*RSC Adv.*, **5**, 78192 (2015)

- 用sobEDA能量分解从能量角度讨论片段间作用本质
- OPDOS或COHP讨论处于不同能量的轨道对片段间作用的成键/反键贡献
- NBO的E(2)分析考察超共轭效应对结构的稳定化作用以及伴随的电子转移，可以绘制关键NBO轨道的叠加图直观展示。还可以用NBO deletion分析更严格地考察特定超共轭作用对能量和结构的影响
- NRT分析讨论导致实际成键特征的内在原因，以及给出键的共价性和离子性百分比
- NBO steric分析考察体系内存在的位阻效应
- 用柔性键力常数考察键的绝对强度

## 弱相互作用的常用分析

量子化学计算部分：

- 用整体能量减各片段能量的方式计算相互作用能或结合能（后者还体现了单体的变形能，故也需要对单体结构进行优化）
- 考察溶剂效应对结合的影响
- 计算结合自由能，并考察焓变和熵变起到的效应。用Shermo (<http://sobereva.com/552>) 还能将焓的热校正量和熵充分分解成不同部分的贡献，以细致地考察各方面因素对复合物形成造成的影响
- 用Shermo对温度扫描，得到结合自由能随温度的变化，从而得到复合物能够形成的临界温度。参考<http://sobereva.com/727>、<http://sobereva.com/674>的讨论例子

## 基于单分子的分析部分:

- 基于分子的静电势着色的范德华表面图预测和解释静电主导的相互作用出现的位置和强度
- 表面静电势极值点数值、全局静电势极小点数值作为分子描述符，建立静电势与分子间相互作用强度的关系
- 用范德华势预测范德华作用主导的相互作用出现的区域和强度
- 用（轨道权重）福井函数、ALIE、LEAE展现体系亲核或亲电位点，既可以图形化展现也可以做分子表面极值点分析定量分析
- LOLIPOP指数预测分子的 $\pi$ - $\pi$ 堆积能力

## 基于复合物的分析部分：

- ▶ 绘制静电势着色的两个或多个分子的表面穿透图，展现静电势互补性、分子表面穿透距离。也可以绘制静电势等值线叠加图，见 <http://sobereva.com/209>
- ▶ 用IGMH方法直观展现片段间相互作用区域和特征。可以计算 $\delta G^{\text{atom}}$ 和 $\delta G^{\text{pair}}$ 以及用前者对体系着色体现原子和原子对对相互作用的重要性。还可以根据特定IGMH等值面面积讨论 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用强度
- ▶ 分子动力学结合amIGM分析展现动态环境中的平均相互作用和相互作用的稳定性
- ▶ 用IRI图展现所有类型的相互作用
- ▶ 用AIM拓扑分析预测特定氢键的相互作用能

- **sobEDA**w能量分解获得分子间相互作用的物理本质
- **EDA-FF**能量分解展现特定原子或片段之间的作用强度和本质
- 原子对色散能的贡献和色散密度的分析
- 基于原子电荷和几何结构分析原子间静电相互作用（有利还是不利、强度如何）
- **Hirshfeld surface**或**Becke surface**分析直观展现晶体或液体中分子间相互作用的位置和强度
- 用**CDA**、**ETS-NOCV**、**NAdO**分析考察分子间相互作用中的轨道相互作用部分特征
- **CVB**指数分析氢键
- 基于复合物和单体分子间原子核位置静电势的变化考察原子间的相互作用

## 电子激发的常用分析

波函数分析以外的部分:

➤ 量子化学程序计算垂直吸收、垂直发射、绝热吸收/发射能

➤ 计算振子强度，讨论激发态寿命，绘制UV-Vis，预测物质颜色 (<http://sobereva.com/662>)

➤ 利用转子强度绘制电子圆二色谱 (ECD)

➤ 绘制振动分辨电子光谱。北京科音高级量子化学培训班 (<http://www.keinsci.com/KAQC>) 里详细讲了

➤ 考察激发态相对于基态的结构变化，还可以计算重组能、分解为振动模式的贡献

➤ 考察旋轨耦合对前述信息的影响

} 注意考  
虑构型/  
构象权  
重平均

## 波函数分析的部分：

- ▶ 考察各种分子轨道跃迁对电子激发的贡献
- ▶ 观看主导激发的分子轨道或NTO轨道的特征指认电子激发类型（如 $\pi$ - $\pi$ 、 $n$ - $\pi^*$ ），以及对它们做轨道成份分析获得更深入的信息
- ▶ 做空穴-电子分析，直观考察空穴、电子分布（绘制原始图以及转化成Gaussian函数后的，图中把空穴和电子的质心位置也体现出来）。根据 $D$ 、 $S_r$ 、 $H$ 等各种定量指标讨论电子激发特征以及进行比较。并且讨论原子轨道、原子、片段产生的定量贡献
- ▶ IFCT方法准确、定量讨论片段间电子转移情况、计算电荷转移百分比
- ▶ 绘制CTS图对电子光谱的特征进行分解

- ▶ 对不小的体系，绘制跃迁密度矩阵或者电荷转移矩阵的热图，直观考察和对比不同电子激发伴随的电子转移以及电子的相干性
- ▶ 分析影响振子强度大或小的原因：将振子强度分解为轨道跃迁的贡献；可视化跃迁偶极矩密度；对跃迁偶极矩密度积分得到原子/片段对跃迁偶极矩的贡献；观看跃迁偶极矩矩阵的热图
- ▶ 对主导电子激发的分子轨道或NTO绘制等值面叠加图，计算它们的模的重叠布居。重叠程度大是跃迁偶极矩大的前提
- ▶ 绘制激发态与基态间的密度差图，以及计算激发态与基态的原子电荷或原子轨道布居数之差，考察电子激发导致电子分布的改变
- ▶ 对不同激发态（包括自旋态）做成键、芳香性等分析，并与基态进行对比

## 电子离域和芳香性的常用分析

- ELF- $\pi$ 或LOL- $\pi$ 图直观展现电子离域路径
- ELF- $\alpha$ 、ELF- $\pi$ 二分点考察芳香性
- 根据分子轨道或AdNDP轨道图像结合Hückel规则考察芳香性和反芳香性。对激发态往往可用Baird规则讨论
- 用多中心键级、NICS（及其变体，如FiPC-NICS、一维积分）、PDI、FLU、FLU- $\pi$ 、HOMA、AV1245、Shannon芳香性、环临界点属性、NBO-RE方法计算离域化能等方法考察芳香性。其中多中心键级、NICS等方法可分解成 $\pi$ 和其它电子的贡献分别讨论

- ▶ 考察原子 $\pi$ 布居数的分布情况，严重不均衡会有碍芳香性
- ▶ 绘制NICS一维扫描曲线、二维平面图、ICSS等值面图进行考察，以及对类似体系和有代表性的分子（如苯）进行横向对比
- ▶ 绘制AICD或GIMIC图直观考察感生电流，对平面体系还可以将AICD分解成 $\pi$ 和非 $\pi$ 分别讨论
- ▶ 用SYSMOIC绘制感生电流平面图，并且计算键电流强度
- ▶ 对多环芳烃体系用Clar规则讨论

## 反应相关的常用分析

波函数分析以外的部分：

- ▶ 计算反应的焓变（体现吸热/放热量）、自由能变（体现反应的热力学自发性）
- ▶ 搜索过渡态
- ▶ 计算反应的自由能垒，并计算反应速率常数，见《基于过渡态理论计算反应速率常数的Excel表格》（<http://sobereva.com/310>），讨论反应的可行性、半衰期、决速步，见《谈谈如何通过势垒判断反应是否容易发生》（<http://sobereva.com/506>）
- ▶ 产生IRC，考察反应过程中结构和能量的变化
- ▶ 考察溶剂效应、电场效应、催化效应等方面的影响和动力学同位素效应（KIE）
- ▶ 考察不同构型/构象/异构体发生反应的难易

- 用concvvar程序计算复杂反应过程中不同物种的浓度随时间的变化、分支比，见《使用concvvar程序求解复杂化学反应中物质的浓度随时间的变化》（<http://sobereva.com/642>）
- 结合Bell–Evans–Polanyi (BEP)原理、Hammond假设等概念进行分析讨论
- 用考察弱相互作用的方法考察弱相互作用如何影响反应的难易和选择性，如《直观解释分子间相互作用如何影响不对称催化：Nature Chemistry上一个很好的IGMH分析范例》（<http://sobereva.com/700>）
- 对含过渡金属的体系，计算不同自旋态势能面的反应情况，以及搜索MECP，参考《使用sobMECP程序结合Gaussian程序搜索极小能量交叉点》（<http://sobereva.com/286>）

## 波函数分析的部分：

- 福井函数/双描述符（势）、ALIE、LEAE、静电势、ELF、价层电子密度、电子密度拉普拉斯函数等函数的图像、极值点预测和解释优先反应位点、反应物倾向的进攻方向
- 定量对比各个原子的反应优先级：  
Hirshfeld原子电荷、简缩（轨道权重）福井函数/双描述符、原子局部范德华表面的ALIE/LEAE/静电势平均值、原子 $\pi$ 布居数、HOMO/LUMO轨道成份
- 根据两个分子的HOMO、LUMO的相位和重叠，或者根据两个分子的双描述符等值面图的正负互补性，或者根据键反应性描述符的思想，讨论如何反应是可能的、有利的

- ▶ 用局部软度/亲核指数/亲电指数、**ALIE**、**LEAE**、**Hirshfeld**电荷、静电势对比类似分子间的局部反应活性的相对大小
- ▶ 用亲核指数、亲电指数考察不同分子间发生亲核、亲电反应的优先级
- ▶ 用**Mulliken**电负性考察反应过程中电子的转移方向
- ▶ 用电子的软度考察、对比类似分子的稳定性、反应活性
- ▶ 用**NBO E(2)**分析超共轭的形成/消失对反应的影响

## 整个反应路径的分析

- 反应路径（IRC各个点）的键级、原子电荷、自旋布居、偶极矩、多中心键级等量的变化曲线分析，从而考察反应过程中成键/芳香性的改变、阻碍和促进反应的因素、反应伴随的电子转移。尤其是IRC能量曲线上若发现有类似肩峰的突起，更是值得对相应部分进行分析对能量的特殊变化予以解释
- 有的文章还对IRC路径做了受力、电子软度、HOMO-LUMO gap等量的变化分析
- 做distortion/Interaction分析考察反应过程中结构扭曲造成的能量升高（有时也能体现位阻效应）和片段间相互作用造成的能量降低从而分析影响势垒的本质因素，后者可以再进一步用sobEDA考察相互作用能中各种物理成份的贡献变化

- ▶ 制作反应过程中**ELF**、**LOL**、变形密度等函数的变化动画（或在**IRC**图的一些重要的点上给出截图），以直观展现成键特征、孤对电子的变化
- ▶ 绘制反应过程中的**IRI**图能展现各种类型相互作用出现的位置，还能展现成键和弱相互作用之间的平滑过度
- ▶ 考察反应过程中**ELF**极大点的位置、数值的变化，可用于划分反应阶段和讨论反应内在机理，例如*RSC Adv.*, **5**, 62248 (2015)图8
- ▶ 对反应过程做**NRT**分析考察关键的**Lewis**结构的权重的变化，从而了解电子结构是怎么过渡的

**注：**整个反应路径的分析手段还可以用于分析势能面扫描过程和分子动力学过程中的特征变化

## 非线性光学的常用分析

- 量子化学程序计算分子的极化率、第一超极化率、第二超极化率，用Multiwfn可以直接解析Gaussian的输出并得到许多重要的量，见《使用Multiwfn分析Gaussian的极化率、超极化率的输出》（<http://sobereva.com/231>）和《使用Multiwfn计算与超瑞利散射(HRS)实验相关的量》（<http://sobereva.com/499>）
- 使用Multiwfn基于完全态求和（SOS）方法计算极化率和超极化率（<http://sobereva.com/232>），还可以对频率进行扫描来作图：<http://bbs.keinsci.com/thread-15455-1-1.html>
- 用Gaussian计算振动对极化率的贡献

- 绘制（超）极化率密度图直观考察各区域对（超）极化率产生的贡献，以及积分之得到原子或片段对（超）极化率产生的定量贡献
- 做第一超极化率的双能级和三能级分析：  
<http://sobereva.com/512>
- 考察分子中的原子、片段对极化率的贡献：  
<http://sobereva.com/600>
- 通过单位球面表示法图形化考察（超）极化率张量：<http://sobereva.com/547>
- 分析第一超极化率的符号本质：《谈谈第一超极化率(beta)的符号的物理意义》（  
<http://sobereva.com/622>）

Gaussian结合Multiwfn研究非线性光学的经典例子:

深入揭示18碳环的重要衍生物C<sub>18</sub>-(CO)<sub>n</sub>的电子结构和光学特性

<http://sobereva.com/640>

全面揭示各种尺寸的碳单环体系的独特的光学性质

<http://sobereva.com/608>

*J. Phys. Chem. A*, **124**, 5563 (2020)

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 29165 (2023)

*J. Phys. Chem. C*, **124**, 7353 (2020)

*J. Phys. Chem. C*, **124**, 845 (2020)

*Spectrochim. Acta. A*, **289**, 122227 (2023)

## 振动相关的常用分析

- ▶ 用Multiwfn绘制红外、拉曼、（预）共振拉曼、拉曼光学活性（ROA）、振动圆二色谱（VCD）。可以把所有振动频率在图像底端用竖线标注。对一些关键的振动模式应给出具体图像体现原子运动方式

若体系不大，建议做非谐振计算，不仅提升文章水准、结果更准，还能展现谐振近似无法展现的合频、倍频

- ▶ 用Multiwfn绘制VDOS、PVDOS直观展现振动跃迁的频率分布以及不同频率范围内的振动模式的特征

- 指认各个振动模式的主要特征，可以结合PED分析，如《Potential energy distribution(PED) 计算软件GAR2PED使用简介》（<http://sobereva.com/75>）、《PED分析软件VEDA4简介》（<http://sobereva.com/183>）。也可以用《Gaussian中分析振动模式成份的关键词freq=intmodes》（<http://sobereva.com/106>）的做法
- 考察偶极矩（极化率）对正则坐标的导数讨论红外（拉曼）强度的强、弱的原因
- 如果体系有对称性，利用群论知识讨论某些跃迁禁阻的原因

经典例子：  
《揭示各种新奇的碳环体系的振动特征》  
<http://sobereva.com/578>

## 结构特征的常见分析

- 分子的长/宽/高
- 分子的范德华直径、动力学直径
- **MPP**、**SDP**指数和原子着色展现整个分子或其局部的平面性
- 分子的范德华体积
- 整体和片段的范德华表面积
- 分子孔洞的图形展现，计算其体积、直径
- 盒子/晶胞中自由区域的图形展现和体积计算
- 关键原子的配位数
- 共轭区域的**BLA**或**BOA**
- 距离投影图展现体系形貌、可能的位阻
- 分子的球形度、回转半径

## 其它分析

- 基于Multiwfn算的描述符做分子性质预测：《使用Multiwfn预测晶体密度、蒸发焓、沸点、溶解自由能等性质》（<http://sobereva.com/337>）
- 基于MPI指数考察分子极性：《谈谈如何衡量分子的极性》（<http://sobereva.com/518>）
- 计算NMR数据并用Multiwfn绘制：《使用Multiwfn绘制NMR谱》（<http://sobereva.com/565>）
- 量子化学计算生成焓/生成自由能、原子化能、 $pK_a$ 、LogP、氧化还原势、溶解自由能、磁化率、重组能、质子化能、环张力等。计算方法在北京科音中级量子化学培训班里都详细讲了并给了实例
- 用Multiwfn绘制光电子谱、STM图

- ▶ 通过其它工具或各种在线服务器预测分子各种性质，如 $pK_a$ 、LogP、溶解性、毒性等，见《计算化学相关的免费的在线数据库及工具》（<http://sobereva.com/43>）
- ▶ 使用分子动力学计算分子的凝聚相性质（密度、蒸发焓、介电常数、粘度、热容、等温可压缩系数等），以及通过分子动力学研究自组装、和不同分子（包括蛋白质等生物大分子）的亲合性、动力学角度研究弱相互作用出现的位置和寿命、体系的结构波动程度等。这些问题的计算在北京科音分子动力学与GROMACS培训班（<http://www.keinsci.com/KGMX>）里有全面讲授
- ▶ 如果研究涉及一批体系，可以计算一些分子或原子描述符，用机器学习将它们与前述研究数据进行关联，讨论相关性、给出预测模型

## 必读的研究范例

强烈建议将2019年起卢天等人陆续发表的一系列18碳环及相关体系的研究论文和介绍博文全部仔细阅读，都是量子化学计算结合Multiwfn等程序做波函数分析发表高质量文章的极好的范例！并且相关博文将计算细节和研究思想进行了详细说明。

文章汇总：

[http://sobereva.com/carbon\\_ring.html](http://sobereva.com/carbon_ring.html)

已知有一些文章以上述的论文当做模板，使用几乎完全相同的分析手段和讨论，仅仅换了个类似的体系就发表了文章（发到了*Phys. Chem. Chem. Phys.*、*J. Org. Chem.*、*J. Mol. Struct.*等）。