

• 研究论文 •

## 分子轨道成分的计算

卢天 陈飞武\*

(北京科技大学化学与生物工程学院 北京 100083)

**摘要** 量子化学文献中经常涉及到“分子轨道成分”概念,然而相应的计算方法却没有普遍得到重视,甚至存在严重误区.本工作专门对分子轨道中基函数的成分、原子轨道的成分以及原子的成分这些基本概念和计算方法进行了详细讨论,通过实例分析比较了不同方法间的差异,同时指出了计算和分析时需要注意的问题,给出了在方法选择上的建议.

**关键词** 轨道成分;基函数;原子轨道;分子环境中的原子轨道;自然原子轨道

## Calculation of Molecular Orbital Composition

Lu, Tian Chen, Feiwu\*

(School of Chemical and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

**Abstract** The concept of the molecular orbital composition is often involved in quantum chemistry literatures. However, no enough emphasis has been placed on the corresponding calculation methods, and even there exist some serious misunderstandings. In this article, the basic concepts and calculation methods of composition of basis functions, atomic orbitals and atoms in molecular orbitals are discussed in detail, the differences between various methods are analyzed and compared with examples, meanwhile, the problems in calculations and analyses that need to be noticed are pointed out, the suggestions for choosing appropriate calculation methods are also given.

**Keywords** orbital composition; basis function; atomic orbital; atomic orbitals in molecular environments; natural atomic orbital

量子化学工作者在分析计算结果时经常会用到“分子轨道成分”的概念<sup>[1~17]</sup>.将轨道波函数分解为各个组成部分的贡献有助于了解体系内在特点,同时具有实用意义,如研究反应位点<sup>[5,9]</sup>、指认电荷转移跃迁的模式<sup>[1,7,12,15]</sup>等.分子轨道成分的定义是人为的,计算方法并不唯一,但是众多理论化学文献在使用这个概念时一般都不注明其计算方法.这说明目前量子化学工作者对分子轨道成分计算方法的选择并没有普遍重视,容易误选不合适的计算方法得到不合理的结果.然而迄今鲜有文章对分子轨道成分问题进行过全面、系统的讨论.本文将首先对分子轨道中基函数、原子轨道和原子的成分的含义、不同计算方法的原理以及计算中需要注意的

问题进行介绍,之后通过实际计算分析比较不同方法间的差异,并给出方法选用的建议,帮助读者正确地理解和运用分子轨道成分这个重要概念.下文中的“轨道”特指正则分子轨道,但诸多讨论也同样适用于其它类型的轨道,如定域化轨道、自然轨道等.

### 1 分子轨道成分的概念与计算方法

#### 1.1 分子轨道中基函数的成分

##### 1.1.1 基本概念

基函数只是求解量子化学问题的数学工具,因此轨道中基函数的成分并不具有严格的物理意义,然而它的

\* E-mail: chenfeiwu@ustb.edu.cn

Received January 25, 2011; revised April 21, 2011; accepted June 23, 2011.

国家自然科学基金(No. 20773011)资助项目.

计算却是计算轨道中原子轨道的成分和原子的成分的重要环节, 所以首先对此进行讨论.

轨道波函数一般写为基函数的线性展开形式:

$$\Phi_i = \sum_a C_{a,i} \chi_a \quad (1)$$

其中  $a$  代表基函数序号. 轨道波函数中  $\chi$  的成分, 或称  $\chi$  对轨道波函数的贡献  $\eta$ , 如何定义并没有严格标准. 凡是同时满足下述两个条件的定义都是符合基本要求的

$$\eta_a \geq 0, \sum_a \eta_a = 100\% \quad (2)$$

满足(2)式最简单的贡献定义可写为

$$\eta_{a,i} = \frac{|C_{a,i}|}{\sum_a |C_{a,i}|} \times 100\%. \text{ 然而这种定义的意义并不明确.}$$

假设轨道波函数  $\Phi_i$  为正交归一的实函数, 即

$$\int \Phi_i^2(r) dr = 1$$

其中  $r$  代表三维空间坐标. 将(1)代入, 则

$$\sum_a \sum_b C_{a,i} C_{b,i} \int \chi_a(r) \chi_b(r) dr = 1$$

上式可简写为

$$\sum_a C_{a,i}^2 + 2 \times \sum_a \sum_{b>a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} = 1 \quad (3)$$

其中  $S_{ab} = \int \chi_a(r) \chi_b(r) dr$ . (3)式中第一项可视为各个基函数对轨道独立贡献之和, 称“定域项”; 第二项是“交叉项”, 体现了由于基函数之间的耦合对轨道产生的联合贡献.

直接将轨道展开系数的平方乘以 100% 作为基函数在轨道中的成分, 这种做法仅适用于普遍基于零微分重叠(ZDO)近似的半经验方法, 或者其它一些以正交基描述的轨道, 如自然杂化轨道(NHO)线性组合描述的自然键轨道(NBO)<sup>[18]</sup>, 这些情况满足  $S_{a,b} = \delta_{a,b}$  条件, 所以不存在交叉项. 然而, 大多数情况下基函数非正交, 占据轨道主要体现成键特征, 总交叉项多为正, 而虚轨道主要体现反键特征, 总交叉项多为负. 因此, 对使用系数平方方法计算出的贡献求和后, 对占据轨道和虚轨道一般分别小于或大于 100%. 由此可见, 忽略交叉项所得到的基函数的贡献是缺乏基本意义的, 必须明确考虑如何划分交叉项. 下面将讨论常见的三种途径. 值得一提的是, 虽然通过对非正交基做正交化处理, 再计算轨道成分可以避免划分交叉项的问题, 但是本质上这只是将交叉项划分隐含在了正交化过程中, 或者视为原有基

函数发生了变形, 其物理意义并不明确, 很少被用于轨道成分计算, 本文将不做讨论.

### 1.1.2 分子轨道中基函数成分的计算方法

最简单的划分交叉项的方法是直接平分, 即任意两个基函数  $\chi_a$  和  $\chi_b$  都获得它们之间交叉项  $2 \times C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b}$  的一半, 实际上这正是 Mulliken 布居分析<sup>[19-21]</sup>中的做法. 这种平分交叉项的方法显得有些随意, 由此获得的基函数的贡献可能超过 100% 或小于 0%, 后者出现的条件是  $C_{a,i}^2 < -\sum_{b \neq a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b}$ . 当轨道  $i$  中  $\chi_a$  主要参与反键时, 尤其在分析高能态占据轨道和虚轨道成分时, 负值情况经常出现.

有一些人提出了不同的划分交叉项的方法以改进 Mulliken 布居的结果, 统称 Modified Mulliken Population Analysis (MMPA)<sup>[22-26]</sup>, 其中部分方法的思路同样可以用在计算轨道基函数成分上. 常见的是 Stout-Politzer 划分方法<sup>[22]</sup>, 它将每个交叉项  $2 \times C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b}$  按照  $C_{a,i}^2$  比  $C_{b,i}^2$  的比例划分给  $\chi_a$  和  $\chi_b$ , 相比平分方法从表面上显得更为合理, 体现了不同基函数间共享电子的不等价性, 然而 Stout-Politzer 方法仍不能保证基函数对轨道的贡献在合理的 0%~100% 区间内.

为了解决使用系数平方方法的结果加和不等于 100% 的问题, 常有人通过乘上归一化系数来解决<sup>[8,9]</sup>, 即

$$\eta_{a,i} = \frac{C_{a,i}^2}{\sum_b C_{b,i}^2} \times 100\%. \text{ 这样, 可以保证每个基函数贡献}$$

在 0%~100% 区间内. 实际上这种做法正对应 MMPA 当中 Ros-Schuit 方法<sup>[23]</sup>, 也常被称为 C-squared Population Analysis (SCPA) 方法. 从形式上看, 这种忽略掉交叉项所包含的信息而直接重新归一化的依据并不充分. 但是将其形式改写, 会发现这种方法本质上也是交叉项划分的方法. 将(3)式插入贡献表达式得

$$\eta_{a,i} = \frac{C_{a,i}^2}{\sum_b C_{b,i}^2} \times \left( \sum_a C_{a,i}^2 + 2 \times \sum_a \sum_{b>a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \right) \times 100\%$$

上式简化为

$$\eta_{a,i} = \left( C_{a,i}^2 + \frac{C_{a,i}^2}{\sum_b C_{b,i}^2} \times 2 \times \sum_a \sum_{b>a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \right) \times 100\% \quad (4)$$

由式可见, SCPA 方法是将轨道中总交叉项根据基函数系数平方占所有系数平方和的比例进行划分, 它认为全部基函数是耦合在一起的,  $\chi_a$  与  $\chi_b$  之间的交叉项不仅仅只划分给  $\chi_a$  和  $\chi_b$ , 而每个基函数又能获得一部分其它基

函数之间的交叉项. 当轨道中仅有两个基函数参与的时候, SCPA 与 Stout-Politzer 方法是等价的.

### 1.1.3 计算分子轨道中基函数成分应注意的问题

首先要注意的是分子朝向与基函数贡献之间的关系. 在一些文献中经常会给出各个基函数或原子轨道的贡献, 比如依次给出轨道中  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  的贡献, 需要注意的是, 只有标注了分子朝向的时候这样做才是有意义的, 否则只能讨论壳层的贡献(壳层内基函数贡献之和), 列出基函数独自贡献是没有意义的(如文献[6, 10]). 这是因为分子朝向是任意的, 并不影响能量等可观测量, 旋转分子可视为保持分子取向不变而旋转坐标轴, 这个过程等于对各壳层( $s$  壳层除外)内的基函数重新线性组合成新的基函数, 也使得系数矩阵、重叠矩阵随之改变, 故基函数对轨道的贡献也随之改变, 所以在分子朝向不确定的情况下无法从基函数的贡献中获得任何信息. 然而, 壳层对轨道的贡献也并非一定不随分子朝向改变而发生变化, 这取决于计算轨道成分的方法, 良好的计算方法应当具备旋转不变性, 至少旋转依赖性不应明显. 对于 Mulliken 划分, 旋转不变性是完全满足的<sup>[27,28]</sup>, 对于 Stout-Politzer 划分, 这一点不能满足<sup>[29]</sup>. 而 SCPA 方法计算的壳层贡献只具有酉变换不变性. 具体来讲, 当体系使用球谐型高斯函数描述时, 由于壳层内基函数的正交性保证了旋转分子所对应的变换矩阵是酉矩阵, SCPA 方法计算的壳层贡献将不会随分子朝向变化而变化; 而使用笛卡尔型高斯基函数时,  $D$  及更高角动量壳层内基函数不满足正交性(比如  $D$  壳层中  $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$  基函数间不正交), 故变换矩阵不为酉矩阵, 各壳层的贡献会发生一定变化. 证明 SCPA 方法具有酉变换不变性过程如下:

设  $P$  为原始密度矩阵, 分子旋转对应的变换矩阵为  $X$ , 旋转后的密度矩阵为  $P' = X^{-1}P(X^{-1})^H$ , 为酉变换时可写为  $X^{-1}PX$ . 由于密度矩阵对角元等于基函数系数平方, 等价于证明

$$\frac{\sum_{i \in s} P_{i,i}}{\sum_l P_{l,l}} = \frac{\sum_{a \in s} P'_{a,a}}{\sum_d P'_{d,d}} \quad (5)$$

其中加和标号中  $s$  代表任意一壳层. 首先证明右式分母等于左式分母

$$\begin{aligned} \sum_i P'_{i,i} &= \sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j}^{-1} P_{j,k} X_{k,i} \\ &= \sum_j \sum_k \sum_i P_{j,k} X_{k,i} X_{i,j}^{-1} = \sum_j \sum_k P_{j,k} I_{k,j} = \sum_j P_{j,j} \end{aligned}$$

上式中  $I$  为单位矩阵. 下面证明右式分子也与左式分子相等, 同样先写成矩阵元形式

$$\sum_{i \in s} P'_{i,i} = \sum_{i \in s} \sum_j \sum_k X_{i,j}^{-1} P_{j,k} X_{k,i}$$

由于  $X$  是块对角矩阵(每个对角块对应壳层内基函数的混合), 对角块以外数值为零, 故改写上式加和标号后写为

$$\sum_{i \in s} \sum_{j \in s} \sum_{k \in s} X_{i,j}^{-1} P_{j,k} X_{k,i} = \sum_{i \in s} \sum_{j \in s} \sum_{k \in s} P_{j,k} X_{k,i} X_{i,j}^{-1}$$

由于  $X^{-1}$  的对角块等于  $X$  相应的对角块的逆矩阵, 两个子矩阵相乘后成为单位矩阵而被消掉, 所以上式最终写为  $\sum_{i \in s} P_{i,i}$ , 与分子旋转前一致, 证明完毕. 而当  $X$  不为酉矩阵时则无法证明等式(5).

另外要注意高斯函数类型对基函数贡献的影响. 例如对于  $D$  壳层的描述, 笛卡尔型包含 6 个基函数, 称为  $6D$  轨道; 球谐型包含 5 个基函数, 称为  $5D$  轨道, 可由笛卡尔型组合而得, 即  $XY$ ,  $YZ$ ,  $XZ$  这三种基函数不变,  $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$  基函数组成  $XX - YY$  和  $3 \times ZZ - R^2$  基函数(其中  $R^2 = XX + YY + ZZ$ ), 同时还会附加产生一个  $R^2$  基函数.  $R^2$  基函数是一个壳状球型基函数, 在特定径向距离上数值最大, 偏离越远则数值越小. 在量子化学程序中这两类高斯函数都被广泛使用, 在计算体系性质时一般不需要特别区分, 但是在计算  $D$  及以上角动量壳层贡献时则不宜使用笛卡尔型而应当使用球谐型高斯函数, 一方面由于后者与实型原子轨道角度行为有对应关系而易于解释结果, 另一方面是使用前者时附加产生的基函数会影响壳层的实际贡献.

## 1.2 分子轨道中原子轨道的成分

### 1.2.1 基本概念

原子轨道是类氢原子体系的薛定谔算符的本征波函数. 虽然在分子体系中没有严格的原子轨道的概念, 但是化学工作者仍然倾向于使用原子轨道线性组合(LCAO)观点去看待和分析问题, 即认为在分子中由于原子受到外界环境的扰动, 使原子轨道发生了一定程度的变形, 进而以线性组合方式构成分子轨道. 分析分子轨道中原子轨道的成分比分析其中基函数的成分更有物理意义. 问题的关键是如何在分子体系中还原出原子轨道. 将原始基函数描述的分子轨道转变为以原子轨道为基描述后, 再依照 1.1 节的讨论就可以计算原子轨道对分子轨道的贡献.

虽然直接使用类氢原子轨道波函数作为基函数就可以令基函数与原子轨道有明确对应关系, 但是这样就明显忽略了原子轨道在分子环境中的变形, 作为展开分

子轨道的基函数完备性差, 而且其函数形式导致积分计算复杂. 原子轨道常常用简单函数形式 Slater Type Orbital (STO)<sup>[30]</sup>近似表达. 通过调节轨道指数可以使原子轨道在分子环境中的膨胀、收缩效应表现出来. 而在从头算中, 为了便于计算双电子积分, 更多的是使用收缩型高斯函数(CGTF)来描述原子轨道, 典型的如 Pople 等<sup>[31]</sup>提出的 STO-*n*G 系列基组. 上述形式的基函数与原子轨道存在一一对应关系, 称为极小基. 而为了更精确展开分子波函数以获得更准确的计算结果, 必须使用扩展基. 凭借极化和弥散函数体现原子轨道在分子环境下的极化与膨胀, 但这给计算分子轨道中原子轨道的成分造成了很大困难. 基函数与原子轨道难以找到对应关系. 下面将讨论几种解决方法, 原子轨道将特指有电子占据的亚层的轨道.

### 1.2.2 轨道中原子轨道成分的计算方法

最简单的方法是根据基组的定义找到基函数与原子轨道的对应关系. 比如 6-31G 基组<sup>[32]</sup>, 从 Pople 系列基组命名规则可知此基组对每个内层原子轨道用一个收缩度为 6 的基函数描述, 故内层原子轨道的贡献就是相应基函数的贡献; 价层原子轨道用一个靠内侧的收缩度为 3 的基函数和一个靠外侧的未收缩的基函数描述. 在计算价层原子轨道贡献时将相应的两个基函数的贡献加和即可. 虽然计算容易, 但这种处理方法有明显不足之处:

(1) 其它基函数混入的问题. 例如对 6-31G 基组下的 Si 原子来说, 3s 原子轨道并非完全由对应价层轨道的两个 S 基函数所描述, 因为 3s 原子轨道在内层是有波节特征的, 故主要描述内层轨道的 S 基函数会以相位相反的方式掺入. 另外, 如果这个原子上含有 S 型弥散函数, 或者相邻原子有对称匹配且较为弥散的基函数延伸到此原子上, 它们也都会混入这个 3s 原子轨道中. 因此, 这种方法建立的基函数与原子轨道的对应关系存在不小误差.

(2) 未考虑描述原子轨道的基函数的权重. 这种方法假设用于描述原子轨道的基函数的权重都是相等的, 但是在一些基组中使用这个近似并不合理. 比如用于描述某 3s 原子轨道的两个基函数对分子轨道贡献分别为 10%和 20%, 但第一个基函数对 3s 原子轨道起更主要的描述作用, 那么它所占轨道成分就不应当为 10%+20%=30%, 而应当在加和前乘以一定权重系数.

(3) 分子轨道中极化、弥散基函数的成分难以确定所应归属的原子轨道.

(4) 当基组较大, 基函数与原子轨道没有明确对应关系时无法使用这种方法, 这个问题很大程度限制了这种方法适用的基组范围.

另一种可行的方法是使用与计算分子体系时相同的基组, 对孤立状态下的组成分子各元素原子进行自洽场计算以获得基函数与原子轨道间的变换矩阵, 然后将分子体系的系数矩阵由这个变换矩阵转换到以原子轨道为基的情况, 之后分析各原子轨道对分子轨道的贡献. 这种方法也存在一些问题:

(1) 原子轨道的等价性问题. 比如基态硼原子, 两个 2p 空原子轨道明显比另一个占据的 2p 原子轨道弥散, 故所得三个 2p 原子轨道不等价.

(2) 原子状态差异的问题. 不同化学环境下同种元素的原子状态会明显不同, 应当以何种状态用于原子的孤立状态下的计算并没有唯一答案. 另外, 原子组态的选取也有任意性.

(3) 未考虑原子轨道的极化. 在无外场时极化函数在自洽场计算中由于对称不匹配而不会参与到原子轨道当中, 然而在分子环境下原子轨道的变形却需要由它们来描述, 直接将其忽略会导致分子轨道中原子轨道的成分不完整.

由于此方法的上述弊端, 以及实际应用时步骤相对繁琐, 本文将不再做讨论.

还有一类方法是从占据轨道波函数信息中寻找基函数与原子轨道的准确对应关系, 然后分析以原子轨道为基的分子轨道的成分, 这样的原子轨道是响应了分子环境而变形后的原子轨道. 下面将讨论其中两种值得推荐的方法, 它们不存在上述两种方法具有的问题. 另外也有一些其它方法可以实现同样目的, 如 Mayer 的有效原子轨道方法<sup>[33]</sup>等.

其中第一种方法是利用 NBO 分析<sup>[18]</sup>中的自然原子轨道(NAO)概念. 计算分子体系得到的密度矩阵中对应于各个原子的对角块的本征矢称 pre-NAO (PNAO), 相应本征值就是 PNAO 的占据数. 拥有较高占据数的一批 PNAO 称为极小集轨道, 它们是对分子中相应原子的电子分布最主要、最紧凑的描述, 与原子轨道一一对应; 当使用扩展基时, 将出现占据数很小的 PNAO, 称为里德堡集轨道, 弥散、极化函数在其中成分较大, 它们对电子分布不起主要描述作用. 将波函数变换到以 PNAO 为基描述后, 按照 1.1 节讨论的方法计算的极小集轨道的贡献就可视为相应原子轨道的贡献, 但由于忽略了里德堡集的贡献, 所以总和会稍微偏离 100%. 虽然属于相同原子的 PNAO 之间正交, 但在原子间 PNAO 不一定正交, 所以计算贡献时仍涉及交叉项的划分. 利用以占据数作为权重的对称正交化方法(OWSO)正交化 PNAO 就得到了 NAO, 它同时满足原子内和原子间的正交性, 计算 NAO 中极小集部分对分子轨道的贡献时就可以避免交叉项划分的问题, 故直接通过系数平方计算即可,

在下文将称为 NAO 方法. 尽管在 OWSO 正交化后 PNAO 极小集轨道会发生变形, 但变形程度相对于里德堡集轨道是很小的, 故 NAO 极小集仍然能够与原子轨道相互对应.

第二种方法是黎乐民等<sup>[34,35]</sup>提出的“分子环境中的原子轨道”(AOIM), 在文献[34]与文献[35]中分别给出了两种不同的计算方法. 在文献[34]中, 分子环境对原子轨道的影响以平均化的球对称有效外势来表达, 在考虑这个有效势的情况下求解原子的径向薛定谔方程, 所得波函数结合角度部分波函数就是在分子环境下膨胀、收缩后的较为真实的原子轨道. 实际求解时可使用变分法, 将计算分子时用的扩展基的径向部分作为变分所用基函数, 就能得到扩展基与原子轨道之间的变换关系.

本文主要讨论的, 以及在后文计算中使用的 AOIM 方法来自于文献[35]中的定义, 它是将扩展基波函数投影到 STO 极小基的方法. 设 Löwdin 正交化后的扩展基为  $\varphi^{\text{ortho}}$ , 系数矩阵为  $C'$ ; 所期望的极小基在 Löwdin 正交化后为  $\chi^{\text{ortho}}$ , 系数矩阵为  $C^m$ , 则变换关系为

$$C_{b,i}^m = \sum_a \langle \chi_b^{\text{ortho}} | \varphi_a^{\text{ortho}} \rangle C'_{a,i}$$

基函数的约化会导致

$$\Delta = \sum_i^{\text{occ}} \left[ 1 - \sum_b (C_{b,i}^m)^2 \right]$$

基组完备性下降而使波函数信息丢失, 衡量丢失量的参数为  $\Delta$ . 它是 STO 的指数与方向的函数, 为了最大程度避免因约化带来的基组不完备性增加, 通过 L-BFGS-B 方法最小化  $\Delta$  得到的 STO 表现的就是在分子环境下膨胀、收缩和旋转后的原子轨道. 但是必须由多个基函数表达的径向特征以及极化效应不可能通过 STO 极小基表达, 所以  $\Delta$  在最小化后仍留有不大的余量, AOIM 直接通过重新归一化解决. 最后 AOIM 对 STO 描述的波函数使用 Mulliken 方法计算每个原子轨道的贡献. 相比 NAO 方法, AOIM 方法从理论上不依赖于原子中心基函数, 也可以分析用浮动球、平面波等非原子中心基函数描述的体系.

### 1.3 分子轨道中原子的成分

分析分子轨道中原子的成分的主要用途是根据前线轨道理论预测反应位点和活性<sup>[5,9]</sup>. 最简单的计算方法是直接通过 1.1.2 节介绍的方法计算原子中每个基函数对轨道的贡献, 然后将之加和作为原子的贡献. 而更好的方法是将 NAO, AOIM 等方法得到的原子轨道的贡献加和作为原子的贡献, 一方面意义更清晰, 另一方面避免了因为基组的不平衡性使结果可能出现错误倾向. 例如有一 AB 双原子分子, 若 A 原子的基函数较完备, 且分布区域明显侵入 B 原子; 而 B 原子基函数完备性低, 且侵入 A 原子程度很小, 那么轨道中本应归属 B 原

子的成分将很大程度被 A 原子的基函数占有, 直接加和原子基函数贡献的方法就会高估 A 原子而低估了 B 原子在轨道中的成分. 由于不同基组的平衡性不同, 结果将出现显著基组依赖性, 无法随基组质量提高而收敛, 这是方法不可靠性的体现, 然而基组的平衡性却无法定量估计以进行校正. 而利用 NAO 或 AOIM 等方法还原出的原子轨道是对原子状态相对客观的描述, 是比较稳定的, 对基组的依赖也只是间接的, 故加和原子轨道贡献方法的可靠程度要明显高于加和基函数贡献方法.

另一类计算轨道中原子成分的方法是将轨道在实空间下进行划分, 优点是划分形式很直观且基组依赖性很小. 可以将贡献定义为

$$\eta_{a,i} = \int \Phi_i^2(r) w_a(r) dr \times 100\%$$

其中  $\{w(r)\}$  是原子的权重函数, 基本要求是空间各处满足  $w(r) \geq 0$  且  $\sum_a w_a(r) = 1$ , 目前它有多种不同的定义.

Bader 的 Atom In Molecules (AIM) 理论的电子密度零通量面划分<sup>[36]</sup>以及 Voronoi 方式的划分<sup>[37]</sup>属于离散式的划分, 在原子空间内权重函数为 1, 在空间外为 0. 还有一类模糊式划分, 包括 Becke 原子<sup>[38]</sup>、Becke-p 原子<sup>[39]</sup>、Hirshfeld 原子<sup>[40]</sup>, 以及近年提出的 Hirshfeld-I 原子<sup>[41]</sup>、Iterative stockholder atoms (ISA)<sup>[42,43]</sup>等, 它们的共同特征是原子权重函数离其它原子核越近权重函数越小, 且原子空间相互存在交叠. 其中最为常用的 Hirshfeld 原子定义为

$$w_a(r) = \frac{\rho_a^0(r)}{\sum_b \rho_b^0(r)} \quad (6)$$

其中  $\rho^0(r)$  为原子在孤立、中性状态下的电子密度函数. 此式表明在形成分子后但电子没有弛豫的情况下(称 Promolecule 状态), 在空间任意一处, 原子的电子密度占总电子密度比例越大则原子的权重越大. 这类划分实空间方法的缺点是在权重函数选择上任意性较大, 会直接影响结果. 简单的定义如 Becke 原子、Hirshfeld 原子没有考虑到实际分子环境中原子空间应有的膨胀和收缩, 而比较合理的权重函数如 Hirshfeld-I 则需要反复迭代才能获得, 计算过程较为复杂、耗时.

此外, 还可以定义分子轨道中某个分子片段的贡献, 可直接通过片段内原子对分子轨道的贡献加和得到. 这对一些问题的研究很有帮助, 如根据配合物、共轭大分子体系电子跃迁涉及的轨道中各片段成分指认电荷转移的模式并分析取代基的影响<sup>[1,2,6,12,15]</sup>.

下面本文将通过实例分析不同分子轨道成分计算

方法的差异. 波函数使用 Gaussian03<sup>[44]</sup>程序获得, 若未注明, 分子结构在计算波函数的相同理论级别下优化. 使用 NAO 方法所需的系数矩阵由 Gaussian03 中 NBO 3.1 模块<sup>[45]</sup>以 NAOMO 关键词输出, AOIM 分析使用 Lu 开发的 AOIM 程序<sup>[46]</sup>, 其余计算使用我们开发的 Multiwfn 程序<sup>[47]</sup>. 分子轨道图形通过 VMD<sup>[48]</sup>程序绘制.

## 2 不同计算方法的结果比较

### 2.1 分子轨道中基函数的成分

#### 2.1.1 Mulliken, Stout-Politzer 和 SCPA 方法的结果比较

为比较 Mulliken, Stout-Politzer 和 SCPA 方法计算结果的差异性, 我们用不同理论方法(Hartree-Fock<sup>[49]</sup>, B3LYP<sup>[50]</sup>)结合不同基组(STO-3G<sup>[31]</sup>, 3-21G<sup>[51]</sup>, 6-31G\*<sup>[32,52]</sup>)计算了 4 种差异较大的分子中部分壳层或基函数对前线轨道的贡献, 结果如表 1 所示. 数据显示对于占据轨道, 这 3 种计算轨道成分的方法结果较为接近, 差异一般不超过 5%, 仅在个别数据上稍大, 例如由 Stout-Politzer 方法和 SCPA 方法计算的偏二甲胂中描述

边缘氮原子 2s 轨道的靠外侧的壳层对 HOMO-1 的贡献差异为 15%.

值得注意的是这 3 种方法在偏二甲胂的低阶虚轨道上体现的差异比较大, 虽然 Mulliken 和 Stout-Politzer 方法都不能保证结果不为负, 但后者的负值却更明显. 对于高阶虚轨道, 我们发现这三种方法的结果差异一般会更为显著, 这主要是由于虚轨道主要体现的是强反键特征, 交叉项为很大的负值, 因此结果对划分交叉项的方法十分敏感. Stout-Politzer 划分虽然比 Mulliken 划分表面上更合理, 但更容易出现分配过多或分配过少的问题, 也更容易出现没有意义的负值. SCPA 用于虚轨道成分分析在数值上是比较稳定的, 结果保证不为负, 合理性相对于 Mulliken 和 Stout-Politzer 方法更好.

#### 2.1.2 Stout-Politzer 和 SCPA 方法的旋转依赖性

由前所述, 旋转不变性是不容忽视的问题, 旋转依赖性过大的方法不具备使用价值. 图 1 显示了乙酰胺氮原子的使用 Stout-Politzer 计算的外侧 P 壳层和 SCPA 方法计算的外侧 P, D 壳层对各分子轨道的贡献在分子旋转约 45°后发生的变化. 高斯函数使用笛卡尔型. 由于

**表 1** 分别由 Mulliken, Stout-Politzer 和 SCPA 方法计算的 4 个分子中的部分壳层或基函数对前线轨道的贡献(%), 三种方法的结果依次以斜杠分隔. int 和 ext 下标分别代表双分裂基组中分布区域靠内侧和靠外侧的壳层

**Table 1** Contribution (%) of some shells or basis functions to frontier MOs were calculated for four molecules, CoF<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O and LiBH<sub>4</sub>. The results from Mulliken, Stout-Politzer and SCPA were separated by slashes. The subscripts, int and ext, denoted the inner and outer shell of double-split basis-set, respectively

Orbital	CoF <sub>3</sub> at B3LYP/6-31G*		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> at B3LYP/3-21G		
	Co D <sub>ext</sub>	F P <sub>ext</sub>	N(中心) P <sub>ext</sub>	N(边缘) P <sub>ext</sub>	N(边缘) 2S <sub>ext</sub>
HOMO-4	0.0/0.0/0.0	12.2/11.1/10.1	0.2/0.3/0.2	2.6/2.8/2.8	0.0/0.0/0.0
HOMO-3	0.0/0.0/0.0	13.0/11.3/11.3	7.9/6.8/9.5	11.4/11.1/11.9	0.0/-1.4/2.9
HOMO-2	22.8/15.8/19.7	0.0/0.0/0.0	6.6/5.3/7.7	0.5/0.6/0.4	0.0/0.0/0.0
HOMO-1	23.0/16.0/19.8	4.1/4.2/4.2	12.3/10.4/10.3	25.5/28.3/19.5	8.1/4.9/18.9
HOMO	25.8/20.4/19.5	0.6/0.3/0.3	21.8/23.4/21.1	16.8/19.4/15.3	4.1/2.2/7.7
LUMO	16.2/7.4/15.8	2.1/2.7/2.6	1.2/0.8/0.5	1.4/17.3/3.1	-1.2/-46.3/19.4
LUMO+1	16.2/8.8/15.7	4.1/4.5/4.1	8.0/23.1/4.7	12.6/25.2/7.3	1.7/-18.5/13.6
LUMO+2	0.7/0.7/0.5	0.0/0.3/0.1	0.0/0.0/0.0	4.1/25.0/9.6	0.0/0.0/0.0

Orbital	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O(呋喃) at HF/STO-3G <sup>a</sup>		LiBH <sub>4</sub> at HF/6-31G*		
	C(氧邻位) P <sub>x</sub>	C(氧间位) P <sub>x</sub>	Li P <sub>int</sub>	H(末端) S <sub>ext</sub>	B P <sub>int</sub>
HOMO-4	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0
HOMO-3	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	7.5/6.4/5.3	5.6/3.8/3.6	0.5/0.4/0.7
HOMO-2	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	1.8/2.6/4.5	22.8/24.2/24.6	29.2/36.6/32.0
HOMO-1	2.0/1.5/1.5	30.7/32.2/27.4	6.5/4.0/4.0	0.0/0.0/0.0	23.6/28.6/24.8
HOMO	34.8/36.5/35.0	15.2/13.5/15.0	6.5/3.7/4.0	0.0/0.0/0.0	23.6/28.0/24.9
LUMO	30.9/26.5/30.1	11.8/14.9/11.4	4.9/1.0/0.5	0.0/0.0/0.0	0.3/0.1/0.1
LUMO+1	15.2/17.8/15.4	34.8/32.2/34.6	-2.7/0.4/0.1	0.0/0.0/0.0	1.2/1.6/0.4
LUMO+2	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	-2.7/0.3/0.1	0.0/0.0/0.0	1.2/1.6/0.4

<sup>a</sup> X 方向为垂直于分子平面方向.

6D壳层破坏了分子旋转时酉变换特征, 所以 SCPA 方法此时存在旋转依赖性, 但是在第 46 条分子轨道之前 SCPA 方法计算的 P, D 壳层贡献的旋转依赖性很不明显, 可以忽略不计, 这是因为在低阶轨道 D 壳层起到的只是极化函数的作用, 所占轨道成分很小. 从第 46 条轨道开始, 外侧 D 壳层开始较多地参与轨道, 此时 SCPA 方法计算的 P, D 壳层成分变化都变得相对明显, P 壳层最大变化为 0.56%, D 壳层最大变化 -3.10%. 虽然此例中 SCPA 的旋转依赖性显现得并不大, 而且也只在化学上不感兴趣的高能态虚轨道才明显显现出, 但在涉及到金属体系、超价分子等 D 壳层明显参与低能态轨道的情况下旋转依赖性则不能忽视, 所以使用 SCPA 方法时应尽量使用球谐型高斯函数来避免这个问题. 对于 Stout-Politzer 方法, 氮原子外侧 P 壳层在占据轨道区间内最大变化为 -0.72%, 明显大于 SCPA 方法. 对于虚轨道, 无论是对能量低阶区域还是高阶区域来说其旋转依赖性都十分显著, 最大达到了 55%, 这表明 Stout-Politzer 方法可靠性很差, 取向的不同可能会导致定性结论的不同. 导致其旋转依赖性的原因与 SCPA 方法不同, P 壳层贡献因旋转分子产生的变化量与破坏酉变换性的 D 壳层贡献没有显现出直接关系, 我们发现它是与 P 壳层涉及的交叉项的量存在较大相关性的, 所以

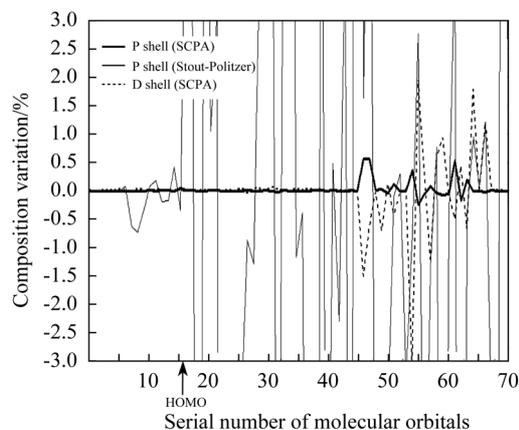


图 1 使用笛卡尔型高斯基函数时, 对 HF/6-31G\* 下的乙酰胺分子波函数使用 SCPA 方法计算的氮原子靠外侧 P 壳层(粗实线)、D 壳层(短虚线)和 Stout-Politzer 方法计算的靠外侧 P 壳层(细实线)对各分子轨道的贡献在分子整体转动约 45° 后发生的变化

**Figure 1** Cartesian Gauss-functions were used for acetamide at HF/6-31G\* level. The thick solid line and short dashed line showed the variation of the contribution to each MO from nitrogen outer P-shell and D-shell calculated by SCPA method, respectively. The thin solid line showed the variation of the contribution to each MO from nitrogen outer P-shell calculated by Stout-Politzer method after the whole molecule was rotated about 45°

Stout-Politzer 方法的旋转依赖性问题是无法像 SCPA 方法那样避免的.

### 2.1.3 笛卡尔型高斯函数对轨道中基函数成分的影响

前文提到使用笛卡尔型高斯函数会导致 D 及以上角动量壳层对分子轨道的贡献发生一定偏差, 这里以三氟化钴在 B3LYP/6-31G\* 下的靠外侧 D 壳层为例从定量上考察其影响程度, 如图 2 所示. 对于占据轨道, 由于交叉项多为正, 且由于 6D 壳层相当于比 5D 壳层多增加一个基函数, 所以 6D 壳层对轨道的贡献一般会大于或等于 5D 壳层的贡献, 此例中最大增加了 2.57% (第 16 条轨道). 尽管从此例看在化学兴趣的低能态轨道范围内 5D 和 6D 壳层的贡献差异从绝对值上看比较小, 但是相对值不一定小, 在第 18 条轨道中它们的差异 1.57% 达到了 5D 壳层对轨道贡献值的 70.2%. 另外对于内侧 D 壳层(未在图中显示), 由于在低能态轨道中它的贡献比外侧的更大, 因而在 5D, 6D 下的差异也更大, 在第 16 条轨道中差异可达 5.94%. 所以分析轨道中基函数成分时应当使用球谐型高斯函数, 避免额外引入的不属于壳层本身的基函数影响它对轨道的贡献.

## 2.2 分子轨道中原子轨道的成分

### 2.2.1 加和基函数贡献方法、NAO 方法和 AOIM 方法的结果比较

表 2 列出了四种分子的前线轨道中部分原子轨道的

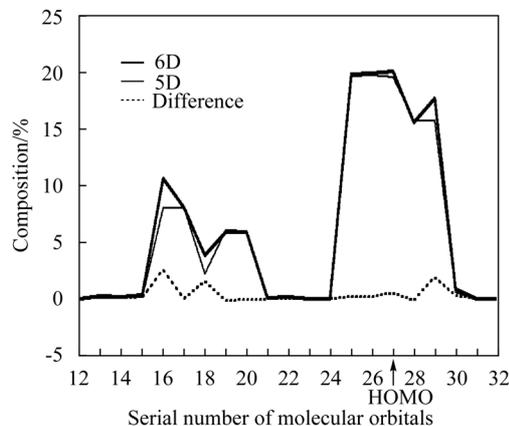


图 2 三氟化钴分子在 B3LYP/6-31G\* 下使用 6D(粗实线)和 5D(细实线)类型高斯函数时钴原子的靠外侧 D 壳层对各个分子轨道的贡献以及贡献之差(短虚线). 贡献值通过 SCPA 方法获得

**Figure 2** The contribution from cobalt outer D-shell of cobalt trifluoride to each MO under B3LYP/6-31G\* was calculated with the SCPA method. The thick and thin solid lines showed the corresponding 6D and 5D types of Gauss-functions used, respectively. The contribution difference between them was represented by short dashed line. The contribution value was calculated by SCPA method

成分, 分别由加和原子轨道对应的基函数贡献(基函数贡献由 Mulliken 方法获得, 后同)、NAO 和 AOIM 方法获得. 尽管 3 种方法原理差异明显, 但在多数数据中, 尤其是占据轨道中差异并不很明显, 部分数据甚至几乎完全吻合, 在一定程度上相互印证了计算方法的合理性. 由于 Mulliken 方法不保证基函数贡献为正, 如预期地用于计算原子轨道贡献时在个别数据中出现了负值, 而 AOIM 方法也同样在个别数据上出现了负值, 但绝对值都很小, 且都是在其它方法结果接近 0% 时才出现. 由于 AOIM 方法是波函数投影到 STO 极小基上进行 Mulliken 分析的方法, 表中呋喃分子波函数正是使用 STO-3G 极小基进行计算的, 所以其结果和基函数加和方法是完全相同的. 而对于这个极小基波函数的分析, NAO 方法的结果仍然显示出它与另两种方法原理上的不同, 但差异很有限, 最大相差仅 3.8%.

这三种方法的结果在三氟化钴的部分虚轨道数据上分歧较为明显, AOIM 计算的 LUMO+1 中钴的 3d 壳层成分小于另两种方法的结果将近 39%, 在 LUMO+2

中钴的 4s 成分差异更大, 加和基函数贡献方法获得的结果分别是 NAO 和 AOIM 方法的 2.3 倍和 3.2 倍. 主要原因一方面是虚轨道交叉项往往较大而使方法的差异被放大, 另一方面是 NAO 和 AOIM 方法都是只利用占据轨道信息还原原子轨道, 当所分析的虚轨道极化、弥散特征强, 不足以被这些原子轨道完备地描述时差异就会变得显著. 然而讨论虚轨道中原子轨道成分的场所较少, 只有占据轨道与原子间成键问题直接相关, 所以它们在个别体系的个别虚轨道显示出的明显差异并不影响实际应用.

图 3 显示了前述三种方法计算的乙酰胺的中心碳原子及氮原子的 2p 壳层对各分子轨道的贡献. 由于高能态虚轨道是由于使用了扩展基而产生的, 从 LCAO 的角度看不能称为严格的分子轨道, 所以在图中没有显示. 在这个体系中 3 种方法同样显示出较高的吻合度, 尤其是中心碳原子 2p 壳层对 13 号及之后分子轨道的贡献, 以及氮原子 2p 壳层对 10 至 17 号分子轨道贡献, 这 3 种方法对应的曲线几乎完全重合. 然而在个别轨道中

**表 2** 分别由加和原子轨道对应的基函数贡献方法(基函数贡献由 Mulliken 方法获得)、NAO 方法和 AOIM 方法计算的 4 个分子中部分原子轨道占前线分子轨道的成分(%). 三种方法的结果依次以斜杠分隔

**Table 2** Composition (%) of some atomic orbitals in frontier MOs were calculated for four molecules,  $\text{CoF}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$  and  $\text{LiBH}_4$ . The results from adding contribution of basis functions (calculated by Mulliken method), NAO and AOIM method were separated by slashes

Orbital	$\text{CoF}_3$ at B3LYP/6-31G*		$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ at B3LYP/3-21G		
	Co 4s	F 2p	N(中心) 2p	N(边缘) 2p	N(边缘) 2s
HOMO-4	0.0/0.0/0.0	31.4/32.1/37.3	0.4/0.6/0.4	6.0/5.8/6.4	0.0/0.0/0.0
HOMO-3	0.0/0.0/0.0	34.0/34.1/37.8	18.5/14.8/18.4	23.0/22.5/18.2	0.1/0.2/0.2
HOMO-2	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	16.0/13.9/15.9	1.1/1.0/0.8	0.0/0.0/0.0
HOMO-1	0.0/0.0/0.0	13.7/13.7/14.2	21.3/21.9/21.1	44.1/44.6/46.8	10.1/8.1/10.1
HOMO	16.7/12.4/25.9	1.2/1.6/-1.8	44.3/46.3/44.8	32.7/32.9/34.1	4.6/4.4/4.6
LUMO	0.0/0.0/0.0	8.3/8.1/7.0	2.1/1.4/2.2	4.7/6.6/4.3	0.2/6.8/4.2
LUMO+1	0.0/0.0/0.1	11.6/12.6/5.2	16.9/7.3/17.4	24.3/23.7/9.6	2.8/8.0/4.4
LUMO+2	93.9/40.2/29.5	0.7/1.1/0.7	0.0/0.1/0.0	15.0/20.8/12.7	0.0/0.0/0.0
Orbital	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (Furan) at HF/STO-3G <sup>a</sup>		$\text{LiBH}_4$ at HF/6-31G*		
	C(氧邻位) 2p <sub>x</sub>	C(氧间位) 2p <sub>x</sub>	H(中央) 1s	H(末端) 1s	B 2p
HOMO-4	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	0.0/0.1/0.0	0.0/0.0/0.0	0.3/0.7/0.1
HOMO-3	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	11.9/14.5/16.7	9.4/9.9/10.7	0.8/1.3/1.5
HOMO-2	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	2.4/2.6/2.5	44.5/40.4/41.3	40.0/49.8/49.7
HOMO-1	2.0/3.0/2.0	30.7/27.8/30.7	9.8/9.5/11.6	0.0/0.0/0.0	32.3/40.6/30.2
HOMO	34.8/33.4/34.8	15.2/16.6/15.2	29.4/28.6/34.9	0.0/0.0/0.0	32.3/40.6/30.2
LUMO	30.9/30.7/30.9	11.8/14.0/11.8	0.2/0.1/-0.8	0.0/0.1/-0.3	-1.2/0.0/0.2
LUMO+1	15.2/16.6/15.2	34.8/33.4/34.8	-0.2/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	0.5/0.8/2.7
LUMO+2	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.0	-0.6/0.1/0.1	0.0/0.0/0.0	0.5/0.8/2.7

<sup>a</sup> X 方向为垂直于分子平面方向.

NAO 方法和 AOIM 方法的结果的定量差异也相对明显, 对于碳原子 2p 壳层, 最大差异出现在第 6 条轨道上, 为 7.96%; 对于氮原子 2p 壳层, 最大差异出现在第 9 条轨道上, 为 10.49%. 这是由于这些分子轨道中相应的原子轨道与邻近的原子轨道间的混合较大, 因而对方法敏感性更强, 可以从相应分子轨道等值面图进行考察.

由图 4a 可见, 第 6 条分子轨道中数值较大的区域主要覆盖了氨基和一部分中心碳原子区域, 氧的 2s 轨道也与中心碳原子 2p 轨道有所交叠, 虽然可以期望中心碳原子 2p 壳层对第 6 条分子轨道会有少量贡献, 但从图

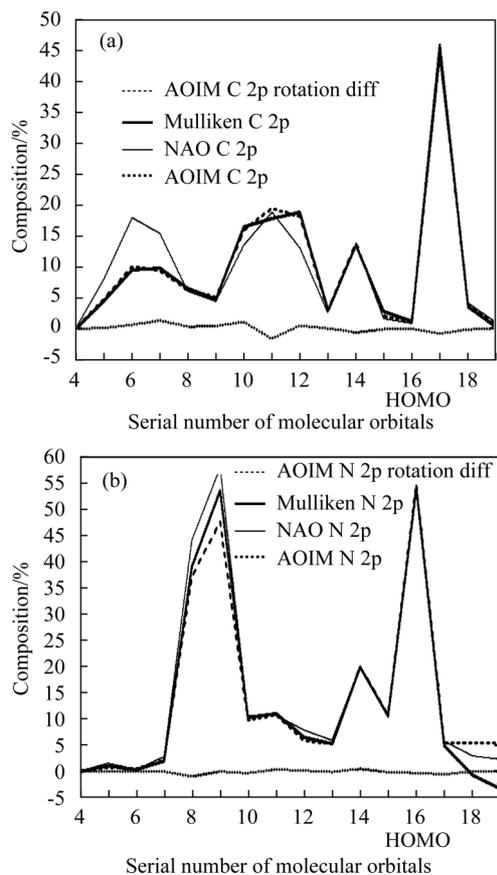


图 3 HF/6-31G\*波函数下的乙酰胺的各个分子轨道的中心碳原子 2p 壳层的成分(a)及氮原子 2p 壳层的成分(b). 加和原子轨道对应的基函数贡献、NAO 和 AOIM 方法计算的结果分别以粗实线、细实线和短虚线表示. 分子旋转约 45°前后 AOIM 方法的结果变化以点线表示

**Figure 3** The composition of (a) 2p-shell of central carbon and (b) 2p-shell of nitrogen in each MO of acetamide under HF/6-31G\* wavefunction. The results from adding contribution of basis functions in corresponding atomic orbital, NAO and AOIM method were represented by thick solid line, thin solid line and short dashed line, respectively. The variation of AOIM results was represented by dot line after the whole molecule was rotated about 45°

上无法定量考察, 无论是 AOIM 给出的 10.05%还是 NAO 方法给出的 18.01%从定性上看都是在合理区间的, 差值 7.96%主要由中心碳原子邻近的氮原子 2s 轨道所弥补, AOIM 方法得到的数值比 NAO 的增加了 5.82%. 从图 4b 上看, 第 9 条分子轨道描述的是氮原子通过 2p 轨道与相连氢原子 H(8), H(9)成键, 若从分子波函数中还原出的氮原子 2p 轨道延展程度较大, 则必然氢的 1s 轨道对分子轨道的贡献就会较小, NAO 方法倾向于这种描述, 它计算出的 H(8)和 H(9)对分子轨道的贡献别为 9.47%和 11.77%; 而 AOIM 的倾向相反, 计算得到的 H(8)和 H(9)的贡献分别为 14.51%和 17.78%, 总和比 NAO 计算的多 11.05%. 而相应地, AOIM 得到的中心碳原子 2p 壳层的贡献比 NAO 的小 10.49%.

由于使用 Mulliken 方法计算的基函数壳层贡献具备旋转不变性, 所以将基函数壳层贡献加和构成的原子轨道壳层贡献仍然具备旋转不变性. 我们在计算中没有发现 NAO 方法呈现旋转依赖性, 而 AOIM 方法则存在一定旋转依赖性, 但从图 3 上看在氮原子 2p 壳层上体现得很不明显, 只在中心碳原子 2p 壳层上稍大, 分子旋转约 45°后变化量最大为 1.59%(第 11 条轨道), 但由于相对值很小, 所以 AOIM 方法仍是可靠的.

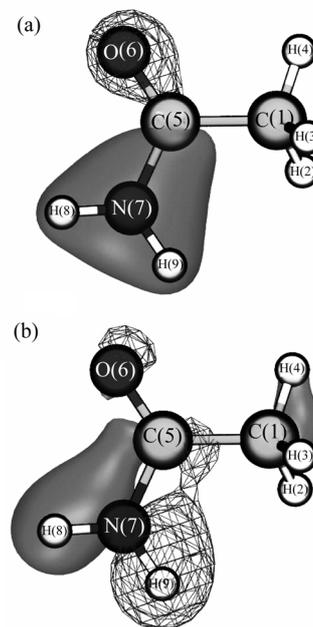


图 4 HF/6-31G\*波函数下的乙酰胺的第 6 条分子轨道(a)和第 9 条分子轨道(b)的等值面图. 等值面数值选为易于观察的  $\pm 0.07$ , 透明区域对应正值部分, 网状区域对应负值部分.

**Figure 4** The isosurfaces of (a) the sixth MO and (b) the ninth MO of acetamide under HF/6-31G\* wavefunction. The isovalue of  $\pm 0.07$  was chosen for easy observation. The transparent parts corresponded to positive regions. The mesh parts corresponded to negative regions

### 2.2.2 基组依赖性的比较

在保持分子构型不变的情况下, 将波函数从 HF/6-31G\* 提升至 HF/6-311++G\*\* 后, 虽然分子轨道波函数的变化以及还原出的原子轨道的变化都会引起原子轨道贡献发生改变, 然而由于 6-31G\* 基组已经有较好的质量, 所以原子轨道贡献的变化不应太明显. 从图 5 可见, AOIM 和 NAO 方法计算的氮原子 2p 壳层成分满足这一点, 在占据轨道范围内最大都只变化了约 1.5%, 在原子轨道混合程度较小的 10 至 16 号分子轨道中变化几乎完全一致, 这表现出原子轨道对基组变化应有的响应. 在第 9 条轨道中 AOIM 方法的基组稳定性显得比 NAO 方法更强一些, 前者仅变化了 0.21%, 而后者变化为 1.60%. 其原因主要在于获得 NAO 所用的密度矩阵的原子对角块包含的信息仍来自相应原子上的基函数, 虽然很大程度消除了不同基组间平衡性差异对结果的影响, 但从原理上并没有完全摆脱. 而 AOIM 方法则是在投影过程中将分子轨道波函数在各个对应于原子轨道的 STO 上重新展开, 使得原先的基函数与所属原子对应关系被彻底解除, 从而完全不受基组平衡性问题的影响. 虽然从前面的比较来看直接将基函数贡献加和的方法与 NAO 和 AOIM 方法的结果很接近, 但是当考察基组依赖性时其弊端则显现出来, 由于 6-311++G\*\* 中存在弥散函数, 基函数在空间上混合加剧, 且描述 2p 壳层的三个基函数壳层权重的不均等性较强, 使

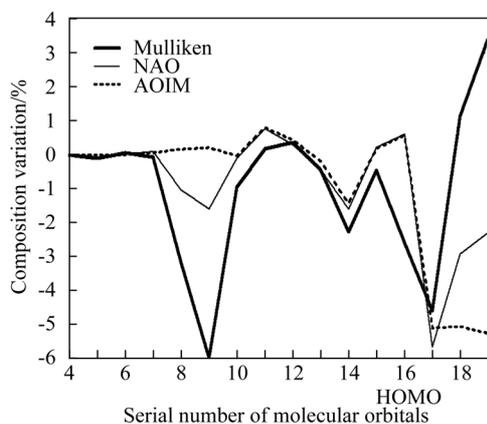


图 5 将波函数由 HF/6-31G\* 改为 HF/6-311++G\*\* 后使用基函数贡献加和方法(粗实线)、NAO 方法(细实线)以及 AOIM 方法(短虚线)计算的乙酰胺氮原子 2p 壳层在各分子轨道中成分发生的变化. 分子结构均由 HF/6-31G\* 优化得到

Figure 5 After changing the wavefunction to HF/6-311++G\*\* from HF/6-31G\* the variation of composition of 2p-shell in each MO were calculated by adding contribution of basis functions (thick solid line), NAO method (thin solid line) and AOIM method (short dashed line), respectively. The molecular structure was optimized under HF/6-31G\*

得这样计算的氮原子 2p 壳层的贡献在基组改变后结果变化明显大于 NAO 和 AOIM 方法, 尤其在第 9 条轨道中变化达到 5.98%, 对于更大基组以及某些特殊体系这个问题可能表现得更为明显, 所以这并不是可靠的方法.

值得注意的是对于虚轨道, 从图 5 上看 3 种方法的结果受基组影响都不小, 这是因为虚轨道所受束缚势很弱, 倾向于被弥散函数所描述, 故弥散函数的引入必然使结果发生明显变化, 此时分析原子轨道的贡献也没有意义. 若需要分析虚轨道, 应避免使用含弥散函数的基组.

### 2.3 分子轨道中原子的成分

#### 2.3.1 加和基函数贡献、加和原子轨道贡献和实空间划分方法的结果比较

为比较加和基函数贡献、加和原子轨道贡献以及实空间划分方法得到的分子轨道中原子成分的异同, 我们将 Mulliken 方法、NAO 方法和 Hirshfeld 划分作为这 3 类方法的代表, 对苯胺、三氟丙烯和氯( $\beta$ -硫代双乙醇)合铜(II)的部分原子进行了计算, 结果如表 3 所示. 其中前两个分子的结构通过 HF/6-31G\* 优化, 为节约计算时间, 配合物的结构直接由剑桥结构数据库(CSD)<sup>[53]</sup>获得(配位区域为四角锥形, 两个氯原子、 $\beta$ -硫代双乙醇的硫原子和两个氧原子与 Cu 配位, 其中一个氧处于锥顶). 对于占据轨道, 前面的比较中显示 Mulliken 方法和 NAO 方法得到的原子轨道的贡献相仿, 又由于极化函数所占成分一般不大, 所以加和基函数与加和原子轨道得到的原子的贡献也应相仿, 表中的数据验证了这一点. 实空间划分方法尽管从原理上与这两种基于基函数的方法差异很大, 而且 Hirshfeld 划分相对简单, 没有考虑原子空间在分子环境中的变形问题, 然而多数结果却与 Mulliken 和 NAO 方法的十分相近. 出乎意料的是, 虽然配合物中位于四角锥平面的氧原子对 SOMO-1 轨道贡献极小, 但 Hirshfeld 划分得到了与这两种方法完全相同的结果 0.2%. 苯胺分子的亲电取代反应主要发生在邻对位, 根据前线轨道理论, HOMO 轨道中邻对位碳原子的成分应当大于间位, 3 种方法都正确地表明了这一点.

虽然表 3 中的数据展现了 3 种方法的共性, 但在个别数据出现的较为明显的分歧也表现了它们的差异性各自的弊端. 虚轨道由于交叉项很负而使 Mulliken 方法容易出现负值的问题在计算原子贡献时依然出现, 这同时也体现了 Mulliken 方法划分交叉项的不可靠性, 即便得到的是正值, 如果与 NAO 或 Hirshfeld 的结果相异明显, 其结果也是不可信的, 例如配合物中它得到的

**表 3** 苯胺、三氟丙烯以及二氯( $\beta$ -硫代双乙醇)合铜(II)的前线轨道中部分原子的成分(%), 数据分别由加和原子中基函数贡献(由 Mulliken 方法获得, 后同)、加和原子轨道贡献(由 NAO 方法获得, 后同)以及 Hirshfeld 划分方法获得, 依次以斜杠分隔

**Table 3** Composition (%) of some atoms in frontier MOs of aniline, trifluoropropene and dichloro( $\beta$ -thiodiglycol) copper(II) was listed. The results from adding contribution of basis functions (calculated by Mulliken method), adding contribution of atomic orbitals (calculated by NAO method) and Hirshfeld partition were separated by slashes

Orbital	苯胺 at HF/6-31G*				
	N	C(邻)	C(间)	C(对)	C(氨基)
HOMO-4	5.2/5.7/5.3	12.2/12.6/11.4	12.6/12.1/12.5	17.5/20.0/17.3	4.8/4.4/5.7
HOMO-3	0.7/0.9/1.3	10.8/11.8/11.2	11.9/12.9/11.9	12.0/11.1/11.6	12.3/11.0/11.7
HOMO-2	44.2/44.5/36.1	3.3/3.3/4.1	13.7/13.7/12.4	19.3/19.4/17.1	1.9/1.5/5.2
HOMO-1	0.0/0.0/0.2	26.2/26.3/22.0	23.4/23.6/20.3	0.3/0.0/3.9	0.4/0.0/4.3
HOMO	18.4/19.6/16.6	12.7/12.5/11.6	4.2/3.9/6.7	28.1/28.3/22.3	19.0/18.2/17.3
LUMO	0.2/0.2/0.8	22.9/22.0/17.9	25.8/24.6/19.6	0.8/0.0/6.7	0.8/0.0/6.2
LUMO+1	3.3/3.6/6.2	5.9/5.1/8.8	9.8/8.9/10.8	29.7/28.5/21.2	32.7/31.3/22.7
LUMO+2	-15.4/10.6/17.2	-1.8/2.3/4.4	0.5/1.1/1.7	1.4/1.7/2.2	2.8/1.3/2.9
Orbital	三氟丙烯 at HF/6-31G*				
	C(末端)	C(中心)	C(氟代甲基)	F(平面)	H(氟代甲基顺位)
HOMO-4	18.4/19.5/17.9	13.0/12.8/12.5	0.7/0.2/3.3	37.8/39.5/35.9	1.3/1.0/2.3
HOMO-3	0.0/0.0/0.0	0.0/0.0/0.2	0.0/0.0/4.1	25.5/25.5/24.5	0.0/0.0/0.0
HOMO-2	30.2/29.9/27.6	25.4/25.4/23.8	4.2/2.6/5.6	3.4/3.8/3.5	13.1/12.1/13.4
HOMO-1	19.3/20.6/18.2	22.0/22.8/20.9	13.6/10.3/13.4	5.5/6.1/6.0	8.2/7.8/8.6
HOMO	46.6/46.0/41.2	50.3/50.4/43.1	0.7/0.4/3.6	0.2/0.3/0.4	0.0/0.0/2.9
LUMO	52.3/48.3/40.0	41.1/37.1/32.8	4.7/4.6/6.9	0.1/0.2/0.4	0.0/0.0/5.4
LUMO+1	-0.8/10.1/16.4	-0.5/8.9/16.4	2.5/3.3/4.1	0.6/1.1/2.4	1.3/0.1/2.3
LUMO+2	-2.3/17.3/23.7	2.5/4.4/8.6	2.3/1.1/1.3	-0.2/0.2/2.4	72.0/25.55/44.8
Orbital	二氯( $\beta$ -硫代双乙醇)合铜(II) at ROB3LYP/6-31G*				
	Cu	Cl(S 顺位)	Cl(S 反位)	S	O(平面)
SOMO-4	14.2/13.1/15.4	9.4/9.7/9.6	71.4/72.5/68.6	0.1/0.2/0.3	1.7/2.3/2.2
SOMO-3	15.0/14.4/16.2	3.5/3.6/3.7	78.9/79.4/76.3	0.3/0.2/0.4	0.3/0.4/0.4
SOMO-2	8.5/8.0/10.6	85.2/85.7/82.5	5.6/5.6/5.6	0.1/0.0/0.3	0.1/0.1/0.2
SOMO-1	3.9/2.6/5.2	85.4/86.6/82.6	7.0/7.2/7.5	2.4/2.2/3.1	0.2/0.2/0.2
SOMO	66.7/66.3/65.2	13.5/13.9/13.5	9.2/9.4/9.5	5.8/5.7/5.8	3.2/3.3/3.6
SOMO+1	15.6/11.4/12.4	0.7/0.7/2.0	0.2/0.4/0.6	50.4/35.2/42.0	0.7/1.1/2.0
SOMO+2	39.8/10.8/9.8	0.3/0.3/0.9	1.9/4.8/10.9	1.4/4.5/5.4	-1.5/9.5/12.2
SOMO+3	17.8/12.9/9.1	0.1/1.0/3.5	0.3/0.4/1.4	31.0/25.8/27.2	1.5/1.9/2.6

Cu 对 SOMO+2 的贡献 39.8% 约是另两种方法的 4 倍, 通过分子轨道图形观察可以确认 Mulliken 方法明显高估了 Cu 的贡献. 实际上其它加和基函数贡献的计算方法都存在同样的不可靠性, 如 SCPA 方法得到的数值 25.5% 依然过大. 所以对虚轨道中原子成分分析不宜使用基函数加和的方法.

利用占据轨道信息还原出的原子轨道对虚轨道来讲有时会有不容忽视的不完备性, 虽然将原子轨道的贡献加和作为原子的贡献意义明确, 但是用于虚轨道分析

可能因为不完备性问题而使结果偏小, 对于 NAO 方法不完备性程度可以用原子的里德堡集轨道对分子轨道的贡献来衡量, 越大则完备性越差. 我们发现对于低阶虚轨道一般不完备性很不显著, 在表 3 的数据中一般不超过 1%. 但在极个别数据中不完备性必须重视, 最明显的是三氟丙烯中氟代甲基顺位氢对 LUMO+2 的贡献, NAO 方法得到的 25.6% 无论对比另两种方法的结果还是对比从分子轨道图形上定性考察的结论都显得过小, 此原子的里德堡 s 轨道对 LUMO+2 的贡献高达

29.6%。而里德堡集轨道并不具备明确的意义,它是伴随着扩展基的使用而出现的,不应将对分子轨道的贡献归入原子的贡献,否则还会使结果对基组的依赖性明显增加。因此,对不完备性较大的情况建议改用实空间划分的方法来计算原子的贡献。

在表 3 的苯胺、三氟丙烯的部分数据中 Mulliken 方法和 NAO 方法的结果都等于或很接近 0%, 而 Hirshfeld 划分的结果却并不很小,这实际上展现了实空间划分方法的一个弊端,也就是这种方法只考虑分子轨道波函数在原子空间内的模平方的总量,而忽视了分子轨道内在特征以及原子轨道的对称性。例如苯胺的 HOMO-1 是由邻位与间位碳原子通过垂直于苯环平面的 p 轨道形成的  $\pi$  键,氨基碳和对位碳处于分子轨道的节面处,它对此分子轨道的贡献本应为 0%,然而由于分子轨道少部分延伸到了对位碳原子的球形空间内,导致此轨道有 3.9% 的成分被 Hirshfeld 方法归入了对位碳原子。再比如三氟丙烯的 LUMO 对应的是其中乙烯基部分的反键  $\pi$  键,氟代甲基顺位氢原子的 s 轨道由于对称不匹配不可能对此分子轨道有贡献,但同样因为分子轨道波函数有一小部分侵入了氢原子空间,导致 Hirshfeld 划分认为它对 LUMO 有 5.4% 的贡献。所以实空间划分对轨道成分的解释有一定局限性,应正确认识其结果的意义。

### 2.3.2 基组依赖性的比较

前面已提到通过加和基函数贡献的方法计算原子的贡献存在明显基组依赖性问题,本质是由于在不同基组下原子间基函数平衡性会发生改变。为了说明这一点,我们给表 3 中苯胺的间位碳原子增加一层极化和弥散函数,而将其余原子去掉极化函数,使得间位碳原子与周围原子基组平衡性发生显著改变,间位碳原子对各占据轨道的贡献相对于之前在 6-31G\* 下所得结果的变化如图 6 所示。在改变基组后间位碳的基组完备性增加,周围原子基组完备性的降低在一定程度上就会由间位碳的基函数所弥补,故原先其它原子对分子轨道的贡献就有部分转移到了间位碳上,这使得间位碳原子对各分子轨道的贡献都有不同程度的增加,尤其在第 9 条轨道增加最明显,达到了 8.9%。而 NAO 方法和 Hirshfeld 划分在改变基组后结果变化都很不显著,最大变化皆仅为 0.6%,显示出很好的基组稳定性。另外从图中可见二者的变化趋势十分相似,很大程度说明了它们的结果变化都是对基组改变后分子轨道波函数变化的正确响应。相较之下 Hirshfeld 划分的基组稳定性更强,图中 NAO 方法所得数据的方均根值为 0.258%,而 Hirshfeld 方法的方均根值为 0.175%。其原因和 NAO 与 AOIM 的关系有一定相似之处,AOIM 将轨道波函数重新投影到 STO 基函数空间,而实空间划分方法则将轨道波函数的模方重

新分割到原子空间,结果都完全不受原先基函数与原子在形式上的对应关系的影响。若将图 6 曲线进行积分并乘以轨道占据数,得到的就是相应原子电荷的变化。Mulliken 方法对应的曲线不仅绝对值大,而且仅分布在正值区域,导致间位碳的 Mulliken 电荷变化量高达 -0.49;图中 NAO 和 Hirshfeld 方法的曲线不仅绝对值小,而且在正值和负值区间都有较为均等的分布,彼此间很大程度相互抵消,使得基组改变对原子电荷的影响进一步弱化,这很大程度上解释了为什么 NPA 和 Hirshfeld 电荷对基组变化不敏感<sup>[54]</sup>。

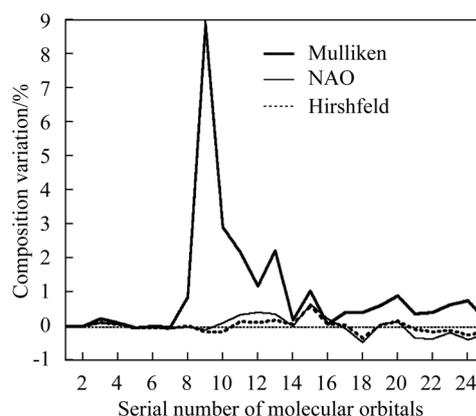


图 6 将苯胺的间位碳原子基组由 6-31G\* 提升为 6-31+G(2d), 并且将其余原子基组由 6-31G\* 降为 6-31G 后, 间位碳原子对各个占据分子轨道贡献的变化。粗实线、细实线和短虚线分别代表由加和原子中基函数贡献、加和原子轨道贡献以及 Hirshfeld 划分方法获得的结果。水平细虚线代表 0% 的位置, 分子结构都使用 HF/6-31G\* 优化的结果

Figure 6 The variation of contribution from meta-carbon of aniline to each occupied MO was calculated when the basis-set of meta-carbon increased from 6-31G\* to 6-31+G(2d) and the basis-sets of the other atoms decreased from 6-31G\* to 6-31G. Thick solid line, thin solid line and short dashed line represented the result from adding contribution of basis functions (calculated by Mulliken method), adding contribution of atomic orbitals (calculated by NAO method) and Hirshfeld partition method respectively. The horizontal thin-dashed line showed the position of 0%. The molecular structure was optimized at HF/6-31G\*

## 3 结论

量子化学工作者应当重视分子轨道成分的意义以及计算方法的选择,并注意在文献中注明所用计算方法,使数据能够被他人重复,合理性能够被检验。对于占据轨道中基函数成分的计算, Mulliken, Stout-Politzer 和 SCPA 方法都可以使用,结果也是较为接近的。在这 3 种方法中,由于 SCPA 方法最为简单,计算时不需要考虑交叉项,结果保证在有物理意义的区间内,而且在虚

轨道成分计算上合理性优于 Mulliken 和 Stout-Politzer 方法, 所以是推荐使用的. 要注意在涉及 D 及以上角动量基函数时最好使用球谐型高斯基函数. 一方面可避免 SCPA 方法的旋转依赖性, 另一方面也使得 D 及以上角动量壳层对分子轨道的贡献不掺入其它基函数的成分. Mulliken 方法虽然时常会出现不合理的负值, 但实际上相对于“基函数是否对轨道有贡献”这个问题来说, Mulliken 方法的结果体现得更多的是“基函数在轨道中的特征”. 当基函数贡献接近 0% 时并不一定代表它没参与轨道, 当出现明显负值时则通常说明基函数参与了反键. 此时应认为基函数在轨道中是占有一定成分的, 所以用 Mulliken 方法分析轨道成分有其特殊意义. Stout-Politzer 方法尽管在交叉项划分上比 Mulliken 平分方法显得更有依据, 但在实际应用时不仅没有体现出优势, 还出现了明显旋转依赖性和数值不稳定性, 导致合理性变差, 所以是不宜使用的.

在扩展基下计算原子轨道对分子轨道贡献的方法中, 将原子轨道对应的基函数贡献加和的方法最为简单. 虽然结果往往合理, 但原理不严格, 且仅适合基函数与原子轨道对应关系明确的基组. NAO 方法和 AOIM 方法都比较可靠, 适合任何基组, 在多数情况下结果吻合度很高. 尽管在个别情况下差异稍明显, 但一般仍定性一致. 由于二者都有明确理论依据, 都是推荐在实际中使用的. 相比 NAO 方法, AOIM 方法优点是基组稳定性更强, 但存在一定旋转依赖性问题(但并不明显), 不能保证结果总为正. 另外最小化  $\Delta$  的过程对基函数较多的体系偏慢, 在个别体系不易收敛, 从整体而言 NAO 方法更具优势.

对于分子轨道中原子成分的计算, 将基函数贡献加和的方法基组依赖性较强, 而且对虚轨道分析可靠性差, 不建议使用. 推荐的方法是将 NAO 方法计算的相应原子中原子轨道的贡献加和来获得, 其意义明确, 计算速度快, 很大程度避免了基组平衡性问题产生的影响, 且各原子轨道的成分也可以同时获得. 使用 NAO 方法分析虚轨道时应同时考察相应原子中里德堡集在轨道中的成分, 若所占成分较大, 如超过 5%, 此时建议改用实空间划分方法分析, 否则可能低估原子的贡献. 实空间划分方法的优点是原理直观, 对虚轨道分析没有任何困难; 缺点是权重函数的选择有一定任意性, 另外对于某些类型的轨道, 如  $\pi$  轨道的分析结果有时不能完全正确反映出轨道波函数的本质特征, 最好同时结合分子轨道图形考察.

## References

1 Wu, Y.-H.; Zhou, X.; Zhang, H.-X. *Sci. China, Ser. B* **2008**,

38, 1059 (in Chinese).

(吴玉辉, 周欣, 张红星, 中国科学 B 辑: 化学, **2008**, 38, 1059.)

2 Su, Z.-M.; Gao, H.-Z.; Cheng, H.; Chu, B.; Chen, L.-H.; Wang, R.-S.; Wang, Y.; Shen, J.-C. *Sci. China, Ser. B* **2001**, *31*, 16 (in Chinese).

(苏忠民, 高洪泽, 程红, 初蓓, 陈丽华, 王荣顺, 王悦, 沈家骢, 中国科学 B 辑: 化学, **2001**, 31, 16.)

3 Pan, X.-M.; Su, Z.-M.; Wang R.-S.; Tian, W.-J.; Shen, J.-C.; Ding, M.-Z. *J. Mol. Sci.* **2001**, *17*, 129 (in Chinese).

(潘秀梅, 苏忠民, 王荣顺, 田文晶, 沈家骢, 丁美中, 分子科学学报, **2001**, 17, 129.)

4 Cai, G.-Q.; Dong, N.; Wu, N.-C. *Chin. J. Catal.* **1990**, *11*, 403 (in Chinese).

(蔡国强, 董南, 吴念慈, 催化学报, **1990**, 11, 403.)

5 Zhang, H.-B.; Liu, B.-L. *J. Nucl. Radiochem.* **1999**, *21*, 46 (in Chinese).

(张华北, 刘伯里, 核化学与放射化学, **1999**, 21, 46.)

6 Kan, Y.-H.; Li, Q. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2585 (in Chinese).

(阚玉和, 李强, 化学学报, **2008**, 66, 2585.)

7 Jiao, Y.-Q.; Zhao, K.; Lu, G.-W. *Acta Phys. Sinica* **2008**, *57*, 1592 (in Chinese).

(矫玉秋, 赵昆, 卢贵武, 物理学报, **2008**, 57, 1592.)

8 Meng, S.-C.; Huang, Z.-H.; Xu, D.; Kan, Y.-H.; Tang, Q.-L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1065 (in Chinese).

(孟素慈, 黄宗浩, 徐栋, 阚玉和, 唐前林, 化学学报, **2004**, 62, 1065.)

9 Jiang, L.-Y.; Liu, Y.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 684 (in Chinese).

(蒋柳云, 刘玉明, 有机化学, **2005**, 25, 684.)

10 Brinkley, J. F.; Kirkey, M. L.; Marques, A. D. S.; Lin, C.-T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 39.

11 Perera, R. C. C.; Cowan, P. L.; Lindle, D. W.; LaVilla, R. E.; Jach, T.; Deslattes, R. D. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 3609.

12 Liu, T.; Xia, B.-H.; Zhou, X.; Zhang, H.-X.; Pan, Q.-J.; Gao, J.-S. *Organometallics* **2006**, *26*, 143.

13 Swann, J.; Westmoreland, T. D. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5348.

14 Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J.; Politzer, P. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291.

15 Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.

16 Ricciardi, G.; Rosa, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *104*, 635.

17 Wheeler, D. E.; Rodriguez, J. H.; McCusker, J. K. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4101.

18 Weinhold, F. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 2, Ed.: Schleyer, P. v. R., John Wiley & Sons, West Sussex, **1998**, pp. 1792~1811.

19 Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841.

20 Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.

21 Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 2338.

22 Stout, E. W.; Politzer, P. *Theor. Chem. Acc.* **1968**, *12*, 379.

- 23 Ros, P.; Schuit, G. C. A. *Theor. Chem. Acc.* **1966**, *4*, 1.
- 24 Christoffersena, R. E.; Baker, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *8*, 4.
- 25 Bickelhaupt, F. M.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 2923.
- 26 Doggett, G. J. *Chem. Soc. A* **1969**, 229.
- 27 Bruhn, G.; Davidson, E. R.; Mayer, I.; Clark, A. E. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2065.
- 28 Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 209.
- 29 Grabenstetter, J. E.; Whitehead, M. A. *Theor. Chem. Acc.* **1972**, *26*, 390.
- 30 Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.
- 31 Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- 32 Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- 33 Mayer, I.; Salvador, P. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234106.
- 34 Liu, W.; Li, L. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *95*, 81.
- 35 Lu, H.; Dai, D.; Yang, P.; Li, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 340.
- 36 Bader, F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- 37 Rousseau, B.; Peeters, A.; Alsenoy, C. V. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *538*, 235.
- 38 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- 39 Mayer, I.; Salvador, P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 368.
- 40 Hirshfeld, F. L. *Theor. Chem. Acc.* **1977**, *44*, 129.
- 41 Bultinck, P.; Alsenoy, C. V.; Ayers, P. W.; Carbo-Dorca, R. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144111.
- 42 Lillestolen, T. C.; Wheatley, R. J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144101.
- 43 Lillestolen, T. C.; Wheatley, R. J. *Chem. Commun.* **2008**, 5909.
- 44 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C.-Y.; Namayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.-W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT., **2004**.
- 45 Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO*, Version 3.1.
- 46 Lu, H.-G. *AOIM*, Version 1.1, **2006**, <http://faculty.sxu.cn/luhg/aoim.html>.
- 47 Lu, T. *Multiwfn*, Version 2.0, **2011**, <http://Multiwfn.codeplex.com>.
- 48 Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33.
- 49 Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, **1989**.
- 50 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- 51 Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- 52 Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213.
- 53 Allen, F. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.
- 54 Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504.

(A1101255 Cheng, B.)