

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/284180365>

# Generalized Charge Decomposition Analysis (GCDA) Method

Article · November 2015

DOI: 10.12677/japc.2015.44013

CITATIONS

31

READS

280

2 authors, including:



Tian Lu

Beijing Kein Research Center for Natural Sciences

54 PUBLICATIONS 4,524 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Density Functional Reactivity Theory [View project](#)



Molecular electronics systems for nanowire technologies. [View project](#)

# Generalized Charge Decomposition Analysis (GCDA) Method

Meng Xiao<sup>1</sup>, Tian Lu<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Patent Examination Cooperation Center of the Patent Office, SIPO, Beijing

<sup>2</sup>Beijing Kein Research Center for Natural Sciences ([www.keinsci.com](http://www.keinsci.com)), Beijing

Email: [sobereva@sina.com](mailto:sobereva@sina.com)

Received: Oct. 28<sup>th</sup>, 2015; accepted: Nov. 11<sup>th</sup>, 2015; published: Nov. 19<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Charge decomposition analysis (CDA) is an important method to study charge transfer problems in depths. In this paper, we introduced CDA method, elucidated the issues that needed attention in the calculation, and presented a new form of CDA, which was called GCDA. At HF and DFT levels, GCDA is equivalent to CDA, while GCDA is more applicable at post-HF level, and meantime its open-shell form is explicitly considered. By taking OC-BH<sub>3</sub> and *cis*-dichlorodiamine as test cases, we find the GCDA results at various theoretical levels are reasonable and qualitatively consistent, but differ quantitatively; in particular, a rough trend exists in the *d* term: Functional with low HF composition > Functional with high HF composition > HF ≥ MP2 > CCSD. The paper also discussed the choice of basis-set in GCDA calculation.

## Keywords

Charge Decomposition Analysis, Charge Transfer, Quantum Chemistry

# 广义化的电荷分解分析(GCDA)方法

肖 萌<sup>1</sup>, 卢 天<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心, 北京

<sup>2</sup>北京科音自然科学研究中心([www.keinsci.com](http://www.keinsci.com)), 北京

Email: [sobereva@sina.com](mailto:sobereva@sina.com)

\*通讯作者。

文章引用: 肖萌, 卢天. 广义化的电荷分解分析(GCDA)方法[J]. 物理化学进展, 2015, 4(4): 111-124.  
<http://dx.doi.org/10.12677/japc.2015.44013>

收稿日期: 2015年10月28日; 录用日期: 2015年11月11日; 发布日期: 2015年11月19日

## 摘要

电荷分解分析(CDA)是一种重要的深入研究电荷转移问题的方法。本文对CDA进行了介绍, 阐述了计算中需要注意的问题, 并提出了一种新的CDA形式, 称为广义化的电荷分解分析(GCDA)。在HF、DFT级别GCDA与CDA等价, 但GCDA能更好地用于后HF计算, 而且还明确考虑了开壳层时的计算形式。通过以OC-BH<sub>3</sub>和顺式二氯二胺合铂体系作为测试实例, 我们发现各种理论级别下GCDA的结果都较为合理且定性相符, 但在定量上有所区别, 特别是 $d$ 项存在大体趋势: 低HF成份的泛函 > 高HF成份的泛函 > HF  $\geq$  MP2 > CCSD。文中还对GCDA计算时基组的选择进行了讨论。

## 关键词

电荷分解分析, 电荷转移, 量子化学

## 1. 引言

两个或多个分子片段间形成化学键时总是伴随着电荷在片段间的转移。对电荷转移的分析考察是量子化学理论研究中的重要组成部分。考察电荷转移的常见方式有两种: 1) 作密度差图[1], 即令整个体系的电子密度减去处于相同几何结构下的两个片段的电子密度, 这可以十分直观地考察电子在不同区域的增、减, 但不便于定量考察; 2) 对整个体系计算原子电荷[2], 再对每个片段在其孤立状态下计算原子电荷, 比较结果的差异, 可以确切得知成键前后各个原子的电子得、失量。若将实际体系每个片段内的原子电荷加和成为片段电荷与参考状态相对比, 还可以得知成键是如何影响整个片段所带电荷的。另外, 如果用 Mulliken、自然布居分析(NPA)等方法[2]-[4]做布居分析, 还可以考察成键前后各原子轨道所含电子数的变化。

然而, 上述两类分析方式只能得到电荷转移的总结果, 更深入、细节的信息无法得到。例如, 当体系由多个片段构成, 没法考察电荷在每一对片段间的转移量。再比如研究过渡金属配合物的配位键时往往想要考察配体向金属贡献的电子量, 以及金属向配体反馈的电子量, 但上述分析没法得到这样的信息, 而只能得到净转移量。1995 年 S. Dapprich 和 G. Frenking 提出了电荷分解分析(Charge decomposition analysis, CDA)方法[5], 可以对电荷转移问题做更透彻的分析, 能够解决以上问题。CDA 方法已被应用于大量问题的研究[5]-[16], 成为电荷转移问题的重要分析手段。

## 2. CDA 方法

在 CDA 方法中, 整个体系被称复合物。复合物的轨道被视为由各个片段的片段轨道线性组合而成, 片段轨道数目总和与复合物轨道数目一致。复合物轨道是在优化的复合物结构下做单点能计算得到的, 片段轨道是对各个片段分别做单点能计算得到的, 所用的片段结构直接从优化的复合物结构中提取。CDA 方法定义了三个量,  $d$  (Donation)表现的是片段 A 向片段 B 贡献的电子量,  $b$  (Back-donation)表现的是片段 B 向片段 A 反馈的电子量,  $r$  (Charge polarization)表现的是占据轨道的电荷极化。在 CDA 方法中这三个量可以对组成体系的任意两个片段计算, 而且可以分解为各个复合物轨道独立的贡献。第  $i$  复合物轨道对片段 A、B 间的  $d, b, r$  项的贡献由下式计算

$$\begin{aligned}
d_i &= \eta_i \sum_{m \in A}^{\text{occ}} \sum_{n \in B}^{\text{vir}} C_{m,i} C_{n,i} S_{m,n} \\
b_i &= \eta_i \sum_{m \in A}^{\text{vir}} \sum_{n \in B}^{\text{occ}} C_{m,i} C_{n,i} S_{m,n} \\
r_i &= \eta_i \sum_{m \in A}^{\text{occ}} \sum_{n \in B}^{\text{occ}} C_{m,i} C_{n,i} S_{m,n}
\end{aligned} \tag{1}$$

其中  $m$  代表 A 片段的片段轨道,  $n$  代表 B 片段的片段轨道, 上标 occ 和 vir 分别代表加和只循环占据和非占据片段轨道,  $\eta_i$  代表  $i$  复合物轨道的占据数。  $C_{m,i}$  代表  $i$  复合物中  $m$  号片段轨道的展开系数,  $S_{m,n} = \int \phi_m(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  代表  $m$  和  $n$  片段轨道间的重叠积分。

(1)式的  $d_i$  表现了经由第  $i$  复合物轨道片段 A 向片段 B 转移的电子量, 由表达式可见它体现的是片段 A 的占据轨道与片段 B 的空轨道的混合。  $b_i$  表现了经由第  $i$  复合物轨道片段 B 向片段 A 反馈的电子量, 它由片段 B 的占据轨道与片段 A 的空轨道混合而产生。  $d_i - b_i$  可以认为是经由第  $i$  复合物轨道两个片段间的净转移量。若令  $d_i$ 、 $b_i$ 、 $d_i - b_i$  对所有复合物轨道进行加和得到  $d$ 、 $b$ 、 $d - b$ , 就能得知 A 对 B 的总贡献量、B 向 A 的总反馈量, 以及净转移量。另外, 还可以定义  $b + d$ , 其数值越大说明两个片段间相互作用程度越大, 轨道混合越显著。由(1)式可见  $r$  项是两个片段占据轨道间的作用, CDA 方法中对它物理意义的解释是: 若  $r_i > 0$ , 说明由于第  $i$  个复合物轨道, 两个片段的电子在片段重叠区域的分布量增加, 此时两个片段的占据轨道以相位相同方式混合, 起到成键效应; 若  $r_i < 0$ , 表明两个片段的电子在重叠区域分布量减少, 此时两个片段的占据轨道间必以相位相反方式混合, 对片段间成键起到破坏作用, 即反键效应。对所有复合物轨道的  $r_i$  的总和值  $r$  一般为负值, 因为占据轨道间的总相互作用是以交换互斥为主导的, 是不利于成键的。由于  $r$  不涉及到电荷转移问题, 而只体现出因占据片段轨道的相互作用导致电子密度分布发生极化, 因而称为电荷极化项。

需要注意的是,  $d$  和  $b$  项除了表现出电子的转移外, 实际上也同时混杂着电子极化效应的贡献。因为当 A 片段的占据轨道与 B 片段的空轨道混合时, 实际上不光是 A 的电子向 B 转移, B 的空轨道还使得 A 的电子在 A 自身区域分布被极化。当极化程度很大时,  $d$ 、 $b$  可能分别和实际的电子贡献量、反馈量有明显偏差。因此原理上  $d - b$  并不能准确衡量电荷净转移量, 而只适用于定性考察。对于只含两个片段的情况, 若只需要考察片段间电子净转移量, 用合适的方法计算原子电荷并加和为片段电荷来分析更为可靠。扩展的 CDA 方法(Extended CDA, ECDA)方法[6]则在 CDA 基础上专门将极化和电荷转移效应进行分离, 从而能较可靠地获得电子净转移量, 但 ECDA 方法只能用在包含两个片段的情况, 而且无法将  $d$ 、 $b$  分离给出, 因此实用性很有限, 本文也不做更多讨论。

### 3. 对 CDA 方法的广义化

原始的 CDA 方法可以基于 Hartree-Fock (HF)或密度泛函理论(DFT)得到的分子轨道进行计算, 但是用于后 HF 方法则有一定局限性。CDA 公式中有复合物轨道的占据数一项, 因此 CDA 原文中认为如果使用后 HF 计算复合物时得到的自然轨道的占据数, 而片段轨道用 HF 方法来计算, 则 CDA 也可以用在后 HF 波函数上, 但我们认为这种做法所不妥。因为在后 HF 级别下做 CDA 分析, 只有复合物和各个片段都使用后 HF 方法的自然轨道才能保持整体计算级别的一致性。然而, 原本的 CDA 方法中并没有考虑到片段轨道的占据数, 而仅仅区分为占据和非占据。为解决此问题, 从而使得 CDA 分析在后 HF 级别下更为合理, 本文我们提出一种 CDA 方法的新形式, 称广义化的电荷分解分析(Generalized CDA, GCDA), 它将  $d_i$  和  $b_i$  合并为统一的表达式  $t_i$ :

$$t_i = \eta_i \sum_{m \in A} \sum_{n \in B} \frac{|\eta_m^{\text{FO}} - \eta_n^{\text{FO}}|}{\eta_{\text{ref}}} C_{m,i} C_{n,i} S_{m,n} \quad (2)$$

相比(1), 这里额外引入了片段轨道的占据数 $\eta^{\text{FO}}$ , 以及参考占据数 $\eta_{\text{ref}}$  (体现轨道占据数的理论最大值), 并且加和范围涉及全部片段轨道, 不再区分占据和非占据。 $d_i$ 项的计算方法是在计算 $t_i$ 时只对 $\eta_m^{\text{FO}} > \eta_n^{\text{FO}}$ 的情况进行加和, 计算 $b_i$ 时只对 $\eta_m^{\text{FO}} < \eta_n^{\text{FO}}$ 的情况进行加和。由于 GCDA 将片段轨道的占据数直接考虑了进去, 故片段轨道像复合物轨道一样可以是分子轨道也可以是后 HF 方法得到的自然轨道。GCDA 计算时复合物和片段计算的方法应一致, 如果用后 HF 方法产生复合物的自然轨道, 则片段也应当用同样级别产生片段自然轨道; 如果复合物用的是分子轨道, 则片段也应当用相同级别产生片段分子轨道。

GCDA 的定义有清晰的物理意义。从(2)式可见, 如果 $\eta_m^{\text{FO}}$ 和 $\eta_n^{\text{FO}}$ 的占据数都一样, 则二者彼此间不会有电子转移。二者占据数差值越大, 则转移程度越大, 而且由占据数高的一方流向低的一方。若其中一方被整数占据而另一方占据数为0, 表达式就会自动恢复为原始 CDA 的定义, 即(1)式。

原始的 CDA 方法并未明确考虑如何用于开壳层体系, 而 GCDA 明确考虑了这一点。在 GCDA 计算中, 若复合物和片段均为闭壳层, 则对它们做限制性计算, 用得到的分子轨道或自然轨道做闭壳层形式的 GCDA, 此时 $\eta_{\text{ref}} = 2.0$ 。反之, 若有任何一个片段为开壳层, 则应当对所有体系做非限制性计算得到 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋分子轨道或自旋自然轨道(对其中闭壳层体系为省时也可以做限制性计算但之后再把无自旋轨道等分为 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋轨道), 然后以开壳层形式做 GCDA, 此时 $\eta_{\text{ref}} = 1.0$ 。开壳层形式的 GCDA 中 $\alpha$ 和 $\beta$ 自旋是单独处理的。例如, 计算 $\alpha$ 部分时, (2)式的 $i, m, n$ 循环的是 $\alpha$ 分子轨道(HF 或 DFT 计算时)或者 $\alpha$ 自旋自然轨道(非限制性后 HF 计算时)。开壳层形式的 GCDA 在分析时需要单独分析 $\alpha$ 和 $\beta$ 两种自旋的结果, 整体的 $d, b, r$ 项是 $\alpha$ 和 $\beta$ 相应项的加和。

GCDA 对 $r$ 项的定义也与 CDA 不同, 为

$$r_i = \eta_i \sum_{m \in A} \sum_{n \in B} 2 \frac{\min(\eta_m^{\text{FO}}, \eta_n^{\text{FO}})}{\eta_{\text{ref}}} C_{m,i} C_{n,i} S_{m,n} \quad (3)$$

其中 $\min(\eta_m^{\text{FO}}, \eta_n^{\text{FO}})$ 代表取 $\eta_m^{\text{FO}}$ 和 $\eta_n^{\text{FO}}$ 其中的较小值, 表现出两个片段轨道间的互斥作用由二者共有的电子数来决定。因此若有一方占据数较小则 $r_i$ 必然也较小, 仅对于两个高占据轨道间 $r_i$ 项可能很大。对于原先 CDA 适用的情况, 即片段轨道占据数为整数时, GCDA 得到的 $r_i$ 是原先 CDA 定义的 $r_i$ 的二倍。之所以相比 CDA 额外引入了因子2, 是因为这样定义时 $r_i$ 里的每一项会类似于 $m$ 和 $n$ 在 $i$ 中的重叠布居, 这样物理意义更明确。在 Mulliken 布居分析[4] [17]中,  $a, b$ 两个基函数在 $i$ 轨道中的重叠布居由下式定义, 可以与(3)式相对照

$$\Omega_{A,B}^i = \eta_i \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} 2 C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \quad (4)$$

#### 4. CDA/GCDA 方法的计算要点

CDA 或 GCDA 的实际计算中有一些要点和常见问题我们认为很值得强调:

1) 使用 CDA 方法进行计算时不需要很大基组, 通常用 6-31G\*\* [18]、cc-pVDZ [19]、def2-SVP [20] 等双 zeta 基组足矣得到合理结果。含有弥散函数的基组应当避免使用, 因为弥散函数并没有明确的化学意义, 在计算片段轨道时弥散函数往往会使得非占据轨道表现出弥散特征, 这会使得 CDA/GCDA 方法的计算形式很大程度失去物理意义。例如, 如果片段 B 的空轨道弥散范围极大, 严重侵入片段 A 的空间中, 那么当计算 A→B 的 $d$ 项时, 这个值将主要体现 B 的空轨道与 A 的占据轨道的混合使得 A 区域的电子密度发生极化, 而不是主要体现 A 的占据轨道的电子向 B 片段所在区域的转移。基组问题我们将在后



文通过实例进行专门讨论。

2) 各个轨道对  $d$ 、 $b$  值的贡献大多数情况为正值, 表现电子贡献和反馈量, 但也有少数情况为负值。较小的负值在讨论时可以忽略不计, 也并没有确切的物理解释。当出现较大的负值时, 说明计算过程可能存在问题, 或者 CDA/GCDA 并不完全适用于当前体系。我们也注意到, 当使用弥散函数时, 总是倾向于引起大量负值的出现, 一方面表明弥散函数会导致结果不合理, 也同时从侧面说明一些轨道对  $d$ 、 $b$  的负贡献很大程度上和片段内电子密度的极化有关。

3) CDA/GCDA 计算要求片段轨道数总和必须等于复合物轨道数目, 这首先要求计算片段时对各个原子所用的基组必须与它们在复合物计算时所用的基组严格相对应, 因为计算得到的分子轨道数与基函数相等。这不仅要求基组名相对应, 还需要注意基函数类型也应当一致, 因为对  $d$ 、 $f$ 、 $g$  壳层, 球谐型高斯函数分别有 5、7、9 个基函数, 而笛卡尔型高斯函数则分别有 6、10、15 个基函数。一个经常需要注意的情形是, 用主流的 Gaussian09 程序计算过渡金属配合物, 对配体原子用 6-31G\* 基组, 对过渡金属用 Lanl2DZ [21] 赝势基组, 此时程序在复合物计算时会默认使用球谐型高斯函数, 然而当单独用 6-31G\* 计算配体片段时, 程序会默认用笛卡尔型高斯函数, 这样就导致计算复合物时的基函数数目(复合物轨道数)与所有片段的基函数数目之和(片段轨道数之和)不一致, 从而无法进行 CDA/GCDA 计算。因此, 计算时应当令量子化学程序要么都用笛卡尔型高斯基函数, 要么都用球谐型高斯基函数。另外, 还应注意很多量子化学程序会自动去除线性依赖基函数以保证数值稳定性, 这会使得算出的轨道数少于基函数数目, 同样会造成复合物和片段轨道数不一致的问题。线性依赖问题通常只在使用了弥散函数的情况下出现, 因此从这个角度上也应避免使用弥散函数。

4) 虽然原理上 CDA/GCDA 并不严格要求计算片段时所用的几何结构必须与它在复合物结构中一致, 但如果不满足这个要求结果很可能不合理。因此, 实际计算时, 应当先优化复合物, 然后直接取出其中片段的坐标, 再对片段做单点能计算得到片段轨道。同时应注意一些量子化学程序为了利用对称性, 会自动调整输入文件里的坐标。例如 Gaussian09 程序在计算前会自动将体系摆到标准朝向, 这显然会导致复合物坐标与片段坐标出现不对应性, 利用 nosymm 关键词则可以避免程序自动调整朝向。

5) 以开壳层方式做 CDA/GCDA 计算时需要考虑自旋翻转问题。量子化学计算时自旋多重度等于体系  $\alpha$  电子数减  $\beta$  电子数加 1, 因此自旋多重度  $> 1$  的体系在计算时都是  $\alpha$  电子数多于  $\beta$  电子。CDA/GCDA 计算时要求片段的  $\alpha$  电子数之和等于复合物  $\alpha$  电子数, 片段的  $\beta$  电子数之和等于复合物  $\beta$  电子数。但实际情况中, 通常需要经过自旋翻转才能满足这个条件。例如计算  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 甲基和氯原子各作为一个片段, 整个体系有 13 个  $\alpha$  电子和 13 个  $\beta$  电子。计算甲基自由基时有 5 个  $\alpha$  电子和 4 个  $\beta$  电子, 计算氯原子时有 9 个  $\alpha$  电子和 8 个  $\beta$  电子, 直接加和为 14 个  $\alpha$  电子和 12 个  $\beta$  电子, 显然和整体不符。因此在做 CDA/GCDA 时, 必须将 Cl 的  $\alpha$  和  $\beta$  轨道交换, 相应地  $\alpha$  电子数和  $\beta$  电子数也进行交换, 这样片段的电子数和电子结构才与复合物匹配。

6) 做 CDA/GCDA 分析时在片段的参考状态的选择上有一定任意性。例如 KCl 体系, 单独计算片段时既可以让 K 和 Cl 的电荷都为 0, 相当于以中性自由基为片段状态; 也可以让二者电荷分别为 +1 和 -1, 相当于以离子为片段状态。显然两种参考状态的分析结果会显著不同。参考状态的选择, 应当尽量接近复合物状态的电子结构。因为 KCl 的电子结构可近似写为  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ , 因此以离子为参考状态更为合理, 分析结果将主要表现的是氯阴离子如何转移电子给钾阳离子。

7) 哪个片段作为给体和受体片段并不影响结果。例如将 KCl 中的  $\text{Cl}^-$  设为给体片段,  $\text{K}^+$  设为受体片段, 则  $d$  项很大而  $b$  项甚微; 如果将  $\text{K}^+$  设为给体片段,  $\text{Cl}^-$  设为受体片段, 则  $b$  项很大而  $d$  项甚微。因此交换给体、受体片段, 只是令  $d$ 、 $b$  项交换,  $r$  项则不会变化。但为了方便讨论, 建议将主要体现给电子的片段作为给体片段, 从而使  $d-b$  为正值。

## 5. 分析实例

下面我们将通过两个简单实例, 即  $\text{OC-BH}_3$  和顺式二氯二胺合铂来检验 GCDA 方法的结果, 这里我们的目的不在于充分展现 GCDA 的应用价值, 而侧重于考察 GCDA 定义的合理性, 以及计算条件对结果的影响。几何优化我们采用 B3LYP/def2-TZVP [20] [22] 级别, 这样级别下优化的几何结构对于当前测试体系是很可靠的。若未注明, 在 CDA/GCDA 分析时所用基组为 def2-SVP [20]。几何优化和波函数的产生使用 ORCA 3.0.3 程序[23]。CDA/GCDA 计算使用我们之一卢天开发的多功能波函数分析程序 Multiwfn 3.3.8 版[24] [25], 它能够支持 Gaussian、ORCA、Molpro 等主流量子化学程序, 可以定义无数个片段, 可以输出每一对片段轨道对每个复合物轨道  $d_i$ 、 $b_i$ 、 $r_i$  项的贡献以便于考察片段轨道的混合, 能够输出片段在复合物轨道中所占成分, 还支持前面提到的 ECDA 方法。本文的轨道图形也通过 Multiwfn 程序绘制, 原子偶极矩校正的 Hirshfeld (ADCH) 原子电荷[26]也由 Multiwfn 计算。HF 和 DFT 计算时 CDA 与 GCDA 等价, 下文统一称为 GCDA, 仅在后 HF 级别计算时才对 CDA 和 GCDA 作区分。

### 5.1. $\text{OC-BH}_3$

我们首先以  $\text{OC-BH}_3$  体系作为例子, 将 CO 定义为片段 1,  $\text{BH}_3$  定义为片段 2 来做 GCDA 分析。我们将考察理论方法、基组对结果的影响, 并且分析后 HF 级别下 GCDA 和 CDA 结果的差异。此体系是 CO 的碳提供孤对电子与  $\text{BH}_3$  形成配位键, 因此可以预期电子会从 CO 明显向  $\text{BH}_3$  转移。我们在 HF/def2-SVP 下计算了 ADCH 原子电荷并加和为片段电荷, 得到转移量是 0.307, 通过 ECDA 方法得到的转移量是 0.318。

在 HF 下和在最常用的 DFT 泛函 B3LYP 下[22]的 GCDA 详细分析结果列于表 1。从表 1 可见, HF 和 B3LYP 下的 GCDA 结果都表现出对  $d$  项贡献最大的是 9 号复合物轨道, 其次是 5 号复合物轨道。它们对  $d$ - $b$  值的贡献也明显超越其它复合物轨道, 因此可以认为 CO 主要是经由这两条复合物轨道向  $\text{BH}_3$  贡献电子的。从表中也可见对  $b$  项贡献最大的是 10 和 11 号复合物轨道, 因此  $\text{BH}_3$  主要是通过这两条复合物轨道向 CO 反馈电子的。这两条轨道由于体系对称性而简并, 所以反馈量相同。HF 和 B3LYP 下给出的  $d$ - $b$  值相当一致, 约为 0.19, 这比起 ADCH 原子电荷和 ECDA 方法算出来的转移量要小, 这属于正常情况, 因为如前文所述, GCDA 方法的  $d$ 、 $b$  项还隐含体现了极化效应。HF 与 B3LYP 方法做 GCDA 给出的结论虽然相符, 但不同轨道对  $d$ 、 $b$ 、 $r$  的贡献量, 以及总的  $d$ 、 $b$ 、 $r$  在定量上有一定差异。B3LYP 下的  $d$ 、 $b$  值略大于 HF 下的, 体现出 B3LYP 下占据片段轨道和非占据片段轨道的混合程度比 HF 时略大。

如前所述, 对于 HF、DFT 这样轨道为整数占据的情况, CDA 和 GCDA 方法是等价的, 但在后 HF 级别下, 由于自然轨道占据数不为整数, 二者结果不再一致。做 GCDA 分析时, 对复合物和片段皆使用后 HF 方法产生的自然轨道, 而做 CDA 分析时, 其原文的做法是仅对复合物用后 HF 自然轨道, 而对片段依然用 HF 轨道。为比较两种做法的差异, 表 2、表 3 分别给出了后 HF 方法中最廉价的二阶微扰理论 (MP2) 级别和较好质量的单双激发耦合簇 (CCSD) 级别下做 GCDA 分析和 CDA 分析得到的结果。可以看到无论是 MP2 还是 CCSD 级别, GCDA 和 CDA 的结果之间无论是在轨道独立贡献上, 还是在总值上都很相近。但当前  $\text{OC-BH}_3$  体系的电子结构较为简单, 对于电子结构相对复杂一些的二氯二胺合铂配合物是否 GCDA 和 CDA 的结果依然差异很小, 我们将在下一节进行检验。

值得一提的是, 自然轨道没有确切的轨道能量的概念, 表 2、表 3 中的复合物自然轨道是按照占据由高到底排序的, 为简明我们只列出了前 15 条。只考虑这 15 条轨道对  $d$ 、 $b$ 、 $r$  值的贡献时结果和考虑全部轨道时很接近。另外, 12~15 号轨道的占据数很低, 相当于“准空轨道”, 它们对  $d$ 、 $b$ 、 $r$  的贡献都明显在 0.01 以下。因此, 后 HF 级别下做 GCDA 分析时可以忽略那些占据数接近 0 的复合物自然轨道, 除非电子静态相关很强而导致低占据的自然轨道的占据数不很接近于 0 (如 >0.15)。

**Table 1.** GCDA results for OC-BH<sub>3</sub> system based on HF orbitals and B3LYP orbitals. Significant *d*, *b*, *r* terms are bolded for easier comparison**表 1.** 基于 HF 轨道和 B3LYP 轨道对 OC-BH<sub>3</sub> 体系做 GCDA 分析得到的结果。数值较大的 *d*、*b*、*r* 以粗体标出以便比较

轨道	HF				B3LYP			
	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.002	0.000	0.003	0.001	0.003	0.000	0.004	0.001
3	0.000	-0.003	0.003	-0.004	0.000	-0.005	0.005	-0.006
4	0.012	0.000	0.012	0.004	0.011	0.000	0.012	0.004
5	<b>0.102</b>	-0.020	0.122	<b>0.337</b>	<b>0.122</b>	-0.029	0.151	<b>0.376</b>
6	0.023	-0.013	0.036	<b>0.137</b>	0.014	-0.021	0.035	<b>0.092</b>
7	-0.002	0.001	-0.003	0.034	0.000	0.002	-0.002	0.038
8	-0.002	0.001	-0.003	0.034	0.000	0.002	-0.002	0.038
9	<b>0.182</b>	<b>0.040</b>	0.142	<b>-0.793</b>	<b>0.204</b>	<b>0.061</b>	0.143	<b>-0.659</b>
10	-0.001	<b>0.059</b>	-0.060	-0.061	-0.001	<b>0.075</b>	-0.075	-0.068
11	-0.001	<b>0.059</b>	-0.060	-0.061	-0.001	<b>0.075</b>	-0.075	-0.068
总和	0.315	0.125	0.191	-0.370	0.352	0.159	0.193	-0.253

**Table 2.** CDA and GCDA results for OC-BH<sub>3</sub> system at MP2 level. Significant *d*, *b*, *r* terms are bolded for easier comparison**表 2.** OC-BH<sub>3</sub> 体系在 MP2 级别下的 GCDA 和 CDA 分析结果。数值较大的 *d*、*b*、*r* 以粗体标出以便比较

轨道	占据数	MP2 GCDA <sup>a</sup>				MP2 CDA <sup>b</sup>			
		<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>
1	2.000	0.001	-0.001	0.002	-0.001	0.001	-0.001	0.002	-0.001
2	2.000	0.000	-0.003	0.002	-0.003	0.000	-0.003	0.002	-0.003
3	2.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	1.987	0.026	-0.006	0.031	0.053	0.026	-0.006	0.032	0.053
5	1.981	0.005	-0.024	0.028	<b>0.354</b>	0.007	-0.026	0.033	<b>0.359</b>
6	1.969	<b>0.055</b>	0.004	0.051	<b>-0.195</b>	<b>0.055</b>	0.005	0.050	<b>-0.196</b>
7	1.968	0.001	<b>0.061</b>	-0.060	0.052	0.001	<b>0.065</b>	-0.064	0.045
8	1.968	0.001	<b>0.061</b>	-0.060	0.052	0.001	<b>0.065</b>	-0.064	0.045
9	1.964	<b>0.238</b>	<b>0.031</b>	0.207	<b>-0.472</b>	<b>0.244</b>	<b>0.034</b>	0.210	<b>-0.480</b>
10	1.948	-0.003	0.002	-0.005	-0.079	-0.003	-0.001	-0.002	-0.075
11	1.948	-0.003	0.002	-0.005	-0.079	-0.003	-0.001	-0.002	-0.075
12	0.051	0.000	-0.002	0.002	0.000	0.000	-0.002	0.002	0.000
13	0.051	0.000	-0.002	0.002	0.000	0.000	-0.002	0.002	0.000
14	0.024	-0.002	0.000	-0.002	-0.001	-0.002	0.000	-0.002	-0.001
15	0.013	0.000	-0.001	0.001	0.000	0.000	-0.001	0.001	0.001
略...									
上列轨道总和		0.318	0.123	0.195	-0.319	0.326	0.127	0.199	-0.328
全部轨道总和		0.310	0.117	0.192	-0.328	0.318	0.121	0.197	-0.337

<sup>a</sup> 做 GCDA 分析时对复合物和片段都用 MP2 自然轨道。<sup>b</sup> 原始 CDA 方法在 MP2 级别的结果, 即对复合物用 MP2 自然轨道, 但对片段用 HF 轨道。为了便于与 GCDA 的 *r* 项对照, *r* 项乘以了 2。



**Table 3.** CDA and GCDA results for OC-BH<sub>3</sub> system at CCSD level. Significant *d*, *b*, *r* terms are bolded for easier comparison  
**表 3.** OC-BH<sub>3</sub> 体系在 CCSD 级别下的 GCDA 和 CDA 分析结果。数值较大的 *d*、*b*、*r* 以粗体标出以便比较

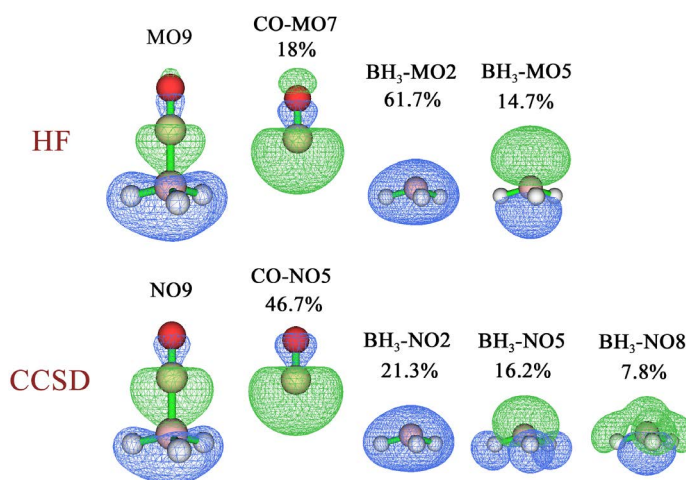
轨道	占据数	CCSD GCDA <sup>a</sup>				CCSD CDA <sup>b</sup>			
		<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>
1	2.000	0.002	-0.001	0.003	-0.003	0.002	-0.001	0.003	-0.003
2	2.000	0.000	-0.002	0.001	-0.002	0.000	-0.002	0.001	-0.002
3	2.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
4	1.984	0.014	-0.002	0.016	0.013	0.014	-0.002	0.016	0.013
5	1.973	0.013	-0.026	0.039	<b>0.397</b>	0.016	-0.031	0.047	<b>0.405</b>
6	1.970	0.004	-0.007	0.011	0.026	0.004	-0.008	0.011	0.027
7	1.955	0.001	<b>0.054</b>	-0.052	0.087	0.001	<b>0.058</b>	-0.057	0.082
8	1.955	0.001	<b>0.054</b>	-0.052	0.087	0.001	<b>0.058</b>	-0.057	0.082
9	1.953	<b>0.286</b>	<b>0.039</b>	0.247	<b>-0.690</b>	<b>0.294</b>	<b>0.045</b>	0.249	<b>-0.712</b>
10	1.948	-0.004	0.006	-0.010	-0.112	-0.004	0.004	-0.007	-0.110
11	1.948	-0.004	0.006	-0.010	-0.112	-0.004	0.004	-0.007	-0.110
12	0.054	0.000	-0.002	0.002	0.000	0.000	-0.002	0.002	0.000
13	0.054	0.000	-0.002	0.002	0.000	0.000	-0.002	0.002	0.000
14	0.024	-0.004	0.000	-0.004	-0.001	-0.004	0.000	-0.004	-0.001
15	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
略...									
上列轨道总和		0.308	0.116	0.193	-0.310	0.320	0.122	0.198	-0.328
全部轨道总和		0.296	0.108	0.189	-0.322	0.308	0.114	0.194	-0.340

<sup>a</sup>做 GCDA 分析时对复合物和片段都用 CCSD 自然轨道。<sup>b</sup>原始 CDA 方法在 CCSD 级别的结果, 即对复合物用 CCSD 自然轨道, 但对片段用 HF 轨道。为了便于与 GCDA 的 *r* 项对照, *r* 项乘以了 2。

将表 2、表 3 的轨道贡献数据与表 1 进行对比, 会发现对于 *d*、*b*、*r* 的贡献值, MP2 自然轨道、CCSD 自然轨道, 以及 HF 和 B3LYP 分子轨道之间相差较大, 尽管总的 *d*、*b*、*r* 值相差程度较小。例如, HF 和 B3LYP 的第 9 条分子轨道对 *d* 贡献分别为 0.182 和 0.204, 在 GCDA 方法下 MP2 和 CCSD 的第 9 条自然轨道对 *d* 的贡献分别为 0.238 和 0.286。我们还同时注意到, 对于当前体系, 自然轨道的描述更为紧凑。例如, HF 的第 5、9 号复合物分子轨道对 *d* 的贡献分别占总值的 32.4% 和 57.8%, B3LYP 时的情况也类似, 但是 MP2 和 CCSD 下仅 9 号复合物自然轨道对 *d* 的贡献就分别达到了 76.8% 和 96.6%。之所以自然轨道与分子轨道产生的独立贡献相差相当大, 是因为两类轨道本身并无严格对应关系, 一些轨道的形状也存在一定差异。为了考察清楚这一点, 我们在表 4 当中列出了 HF 的第 9 条复合物分子轨道以及 CCSD 的第 9 条复合物自然轨道对 *d*、*b*、*r* 项的贡献细节, 并在图 1 中将涉及到的轨道图形进行了展示, 片段轨道对复合物轨道的贡献百分比也标于图中。我们首先考察 HF 的情况。从表 4 中可以看到在 HF 级别下, CO 的 7 号占据分子轨道(主要体现 C 的孤对电子)与 BH<sub>3</sub> 的 2 号占据轨道(B 的 2s 原子轨道与三个氢的成键轨道)的混合对 *r* 的贡献高达 -0.771, 对照图 1 可以看到二者明显以相位相反方式重叠, 这势必导致两个片段间电子密度显著减小。9 号复合物分子轨道的特征实际上也正由这两条片段轨道的混合所主导, 二者构成了它的 18% + 61.7% = 79.8% 的成份。CO 的 7 号占据轨道也同时与 BH<sub>3</sub> 的 5 号空轨道发生了显著混合, 这造成了 C 的孤对电子向 BH<sub>3</sub> 转移, 对 *d* 产生了 0.166 的贡献。下面我们再来考察 CCSD

**Table 4.** Contribution of the 9th complex HF molecular orbital and the 9th complex CCSD natural orbital to  $d$ ,  $b$ ,  $r$  terms of GCDA result of OC-BH<sub>3</sub> system<sup>a</sup>**表 4.** HF 下的第 9 条复合物分子轨道以及 CCSD 下的第 9 号复合物自然轨道对 OC-BH<sub>3</sub> 体系的 GCDA 的  $d$ 、 $b$ 、 $r$  项的贡献<sup>a</sup>

CO 片段	BH <sub>3</sub> 片段	$d$	$b$	$d-b$	$r$
HF 下第 9 条复合物分子轨道(2.0)					
7 (2.0)	2 (2.0)	0.000	0.000	0.000	-0.771
7 (2.0)	5 (0.0)	0.166	0.000	0.166	0.000
CCSD 下第 9 条复合物自然轨道(1.953)					
5 (1.950)	2 (1.965)	0.000	-0.003	0.003	-0.686
5 (1.950)	5 (0.020)	0.162	0.000	0.162	0.003
5 (1.950)	8 (0.012)	0.081	0.000	0.081	0.001

<sup>a</sup>为简明起见, 仅列出了对  $d$ 、 $b$ 、 $r$  其中之一贡献大于 0.05 的片段轨道对。括号中为轨道占据数。**Figure 1.** The 9th complex molecular orbital (MO) and some fragment molecular orbitals calculated at HF level, and the 9th complex natural orbital (NO) and some fragment natural orbitals calculated at CCSD level for OC-BH<sub>3</sub>. The contribution percentages of each fragment orbital to complex orbital derived from Mulliken method are also labelled. The orbital isovalue is set to 0.05, green and blue parts correspond to positive and negative regions of orbital phase, respectively. For ease of comparison, orbital phase is inverted for the fragment orbitals with negative combination coefficient**图 1.** 对于 OC-BH<sub>3</sub> 在 HF 级别下计算的第 9 号复合物分子轨道(MO)和部分片段分子轨道, 以及 CCSD 级别下计算的第 9 号复合物自然轨道(NO)和部分片段自然轨道。Mulliken 方法计算的各个片段轨道对复合物轨道贡献的百分比也标于图中。轨道等值面数值为 0.05, 绿色和蓝色分别代表相位为正和为负的部分。为了便于对比, 我们对组合系数为负的片段轨道的相位进行了反转

的情况。结合表 4 和图 1 可见 CO 的高占据的 5 号片段自然轨道与 BH<sub>3</sub> 的 2 号高占据自然轨道以相位相反方式发生了明显混合, 和 HF 的情况一样对  $r$  产生了很大的负贡献(-0.686)。另外, CO 的 5 号片段自然轨道与 BH<sub>3</sub> 的两条低占据自然轨道(5 号、8 号)都以相位相同方式发生了强烈混合, 分别导致对  $d$  贡献了 0.162 和 0.081。虽然二者之和 0.243 显著大于 HF 的 0.166, 但是完全合理的, 因为其数值从轨道图

形上能够很合理地解释。

DFT 泛函对 GCDA 分析结果的影响是值得探究的。我们选择了一些常见泛函, 将结果列于表 5。考虑的泛函遍及了 HF 交换成份为 0% 到 100% 的情况, 包括 BLYP [27] [28]、PBE [29]、B3LYP、PBE0 [30]、BH&HLYP [31]、M06-2X [32] 和 M06-HF [33], 另外还考虑了近程和远程 HF 成分不同的  $\omega$ B97XD [34] 泛函。从表中数据可见 GCDA 的结果是明显依赖于泛函的, 而且所有泛函都是  $d$ 、 $b$  项大于 HF 而  $r$  项的绝对值小于 HF。 $d$ - $b$  项受泛函的选择影响则相对较小, 基本与 HF 的值相仿佛。我们也同时发现一个粗略的趋势, 即 HF 成份越大, 结果越倾向于接近 HF, 特别是具有 100% HF 成份的 M06-HF 泛函与 HF 的结果非常相似。 $\omega$ B97XD 虽然远程为 100% 的 HF 成份, 但 CDA 结果则主要取决于它的近程 HF 成份 (22.2%), 其结果与 HF 成份为 25% 的 PBE0 很接近。

表 6 给出了 HF 方法结合不同基组对 OC-BH<sub>3</sub> 做 GCDA 分析的结果, 由此我们考察基组对 GCDA 结果的影响。我们选取了最常用的 def2 系列基组 [20], Pople 系列基组 [18] [35] 以及 Dunning 相关一致性基组 cc-pVnZ 系列 [19], 考虑了 2-zeta 和 3-zeta 的情况, 以及带与不带弥散函数的情况。def2-SVP 和 def2-TZVP 的结果对于  $d$ 、 $b$ 、 $r$  的差异都相当小。6-31G\*\* 与 6-311G\*\* 之间, 以及 cc-pVDZ 与 cc-pVTZ 之间, 在  $d$ 、 $b$  项上有一定定量上的差异,  $r$  项上的差异相对更大一些。虽然从原理上讲, 无法说哪种基组下得到的 GCDA 结果是最合理的, 但由于 def2-SVP 和 def2-TZVP 的结果相当一致, 而且是构建得比较系统、完善的基组, 我们可以以其结果作为参照值。对比发现 cc-pVTZ 的结果也与 def2 基组的结果很接近, 因此可认为是可靠的, 而 Pople 系列基组与之偏差则较大, 因此对于 GCDA 分析的目的至少不是首选。HF、DFT 计算对于基组质量要求不很高 [36], 基组达到 def2-TZVP、cc-pVTZ 的程度时就可以认为已十分理想。由于 def2-SVP 的结果与 def2-TZVP 和 cc-pVTZ 的结果差异可忽略, 因此对于大体系推荐用相对廉价的 def2-SVP, 其计算量与 6-31G\*\* 相当。而对于小体系若想追求更准确的结果, 可以采用 def2-TZVP (计算量低于 cc-pVTZ)。

从表 6 中可见, 如果给 cc-pVnZ 系列基组加上弥散函数, 即 aug-cc-pVnZ 系列, GCDA 结果完全错误, 所得  $d$  明显小于  $b$  值, 导致  $d$ - $b$  为负, 错误地表明 OC-BH<sub>3</sub> 体系的电子是从 BH<sub>3</sub> 流向 CO, 另外弥散函数也相当大地影响了  $r$  值。此时不仅总的  $d$ 、 $b$  值不合理, 我们还发现很多轨道对  $d$ 、 $b$  的贡献成了明显无意义的较大负值。对 6-311G\*\* 加上弥散函数成为 6-311++G\*\* 后,  $d$ 、 $b$  值偏离较为合理的 def2-TZVP 的结果更远, 因此合理性也进一步降低, 而且  $r$  值更被明显夸大。但相对来说, 给 6-311G\*\* 加弥散函数带来的影响不及 cc-pVnZ 切换为 aug-cc-pVnZ 的影响大, 一种可能原因是 6-311++G\*\* 只是增加了  $s$  和  $p$  壳层的弥散函数, 而 aug-cc-pVnZ 则是对各个角动量都增加了弥散函数, 因此对结果的影响明显更大。总之, 做 GCDA 计算绝不应使用带弥散函数的基组, 不仅额外浪费了计算量, 还可能使分析结果失去化学意义, 甚至被结果所误导。之所以弥散函数使 GCDA 丧失合理性, 我们发现很大一部分原因是因为弥散函数导致片段的最低非占据分子轨道 (LUMO) 延展范围比不加弥散函数时明显更广, 这会导致与另一个片段的  $s$  原子轨道构成的成键片段轨道发生过度混合。

## 5.2. 顺式二氯二胺合铂

顺式二氯二胺合铂 (顺铂) 是典型的配位化合物。对此体系做 GCDA 分析时我们将 PtCl<sub>2</sub> 作为片段 1, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 作为片段 2。相较于上一节的 OC-BH<sub>3</sub>, 此体系电子结构更为复杂, 过渡金属的存在会使得体系电子相关效应更为显著。表 7 列出了不同方法下对顺铂不同片段间的 CDA 和 GCDA 计算结果。由数据可见无论什么级别, 给出的基本结论是一致的, 即 (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 向 PtCl<sub>2</sub> 贡献了约 0.2~0.3 个电子, 同时也伴随着少量反馈, 但不同级别下得到的  $d$ 、 $b$ 、 $r$  存在一定定量差别, 可以看到  $d$  项的大体趋势都是: 低 HF 成份的泛函 > 高 HF 成份的泛函 > HF ≥ MP2 > CCSD, 这个趋势与前一节分析 OC-BH<sub>3</sub> 的情况基本一致。之

**Table 5.** GCDA results of OC-BH<sub>3</sub> system calculated by various methods. HF exchange composition of DFT functionals are in the parentheses**表 5.** 不同方法计算的 OC-BH<sub>3</sub> 体系的 GCDA 结果。括号内为 DFT 泛函的 HF 交换成份

方法	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>
HF	0.315	0.125	0.191	-0.370
MP2	0.310	0.117	0.192	-0.328
CCSD	0.296	0.108	0.189	-0.322
BLYP (0%)	0.359	0.164	0.195	-0.220
PBE (0%)	0.357	0.169	0.188	-0.253
B3LYP (20%)	0.352	0.159	0.193	-0.253
PBE0 (25%)	0.346	0.160	0.186	-0.293
BH&HLYP (50%)	0.340	0.147	0.193	-0.295
M06-2X (54%)	0.335	0.153	0.182	-0.307
ωB97XD (22.2%/100%) <sup>a</sup>	0.342	0.151	0.192	-0.302
M06-HF (100%)	0.318	0.135	0.183	-0.361

<sup>a</sup> 范围分离泛函, 近程 HF 成份为 22.2%, 远程为 100%。**Table 6.** GCDA results of OC-BH<sub>3</sub> system obtained by HF method in combination with different basis-sets**表 6.** HF 方法结合不同基组得到的 OC-BH<sub>3</sub> 体系的 GCDA 结果

基组	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>
def2-SVP	0.315	0.125	0.191	-0.370
def2-TZVP	0.304	0.112	0.192	-0.379
6-31G**	0.273	0.122	0.152	-0.348
6-311G**	0.241	0.109	0.132	-0.463
6-311++G**	0.206	0.075	0.131	-0.539
cc-pVDZ	0.299	0.135	0.164	-0.291
cc-pVTZ	0.309	0.113	0.196	-0.357
aug-cc-pVDZ	0.066	0.215	-0.149	-0.106
aug-cc-pVTZ	0.071	0.150	-0.079	-0.456

**Table 7.** GCDA/CDA results of *cis*-dichlorodiamine platinum calculated by various methods**表 7.** 不同方法计算的顺式二氯二胺合铂的 GCDA/CDA 结果

方法	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d-b</i>	<i>r</i>
HF	0.289	0.032	0.257	-0.525
MP2 CDA	0.267	0.036	0.231	-0.530
MP2 GCDA	0.281	0.026	0.255	-0.559
CCSD CDA	0.251	0.034	0.217	-0.526
CCSD GCDA	0.253	0.025	0.228	-0.531
BLYP (0%)	0.388	0.066	0.322	-0.562
PBEPBE (0%)	0.384	0.067	0.317	-0.562
B3LYP (20%)	0.369	0.060	0.309	-0.544
PBE0 (25%)	0.360	0.054	0.307	-0.553
BH&LYP (50%)	0.341	0.048	0.293	-0.535
M06-2X (54%)	0.329	0.039	0.290	-0.555
ωB97XD (22.2%/100%)	0.357	0.049	0.308	-0.538
M06-HF (100%)	0.356	0.031	0.324	-0.595

所以有这样的趋势, 可能的原因在于 HF 成份越低的 DFT 泛函自相互作用误差越大[36], 因此复合物电荷分布越倾向于离域, 造成占据和非占据片段轨道在复合物轨道中的混合程度越高, 从而  $d$  项比 HF 大得越多。HF 方法由于交换势是精确的而没有自相互作用误差问题。值得一提的是 M06-HF 是个例外, 尽管它的 HF 成份高达 100%, 并且在 OC-BH<sub>3</sub> 的例子中和 HF 的结果十分接近, 在此例中却与 HF 的结果相差显著, 由于它的特殊性我们不建议用 M06-HF 做 GCDA 计算。在 HF 基础上考虑了电子相关的 MP2 方法的  $d$  项略小于 HF 的结果, 而且电子相关效应考虑得更充分的 CCSD 的  $d$  项比 MP2 更小。虽然 GCDA 中的  $d$ 、 $b$ 、 $r$  项并不是可观测量, 因此无法严格地获得, 但由于 CCSD 是较高级别的后 HF 方法, 有理由将 CCSD 的结果作为参照值。虽然 DFT 泛函和 MP2、CCSD 一样都考虑了动态相关, 但是其 GCDA 结果却与 CCSD 相差显著, 一定程度上表明 DFT 轨道可能并不很适合用于 GCDA 的目的。原理上讲, KS-DFT 方法引入轨道的初衷是为了获得较准确的动能[37], 而不是获得合理的波函数, 因此轨道的物理意义也并不严格, 基于 DFT 轨道进行的 GCDA 分析也因而不一定理想, 甚至可能不如使用 HF 轨道, 尽管 DFT 泛函对于计算分子性质, 包括电子密度分布等属性几乎总是优于 HF。

从表 7 可见, 对于此例 CDA 和 GCDA 的结果在 CCSD 级别下结果大致相同, 但是在 MP2 下差异略为明显。GCDA 下 MP2 的  $d$ 、 $d-b$  值比在 CDA 下更接近于 HF 的结果。我们通过 ADCH 方法计算了 (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配体的片段电荷, HF、MP2 和 CCSD 下分别为 0.586、0.588、0.573。虽然如前所述原理上  $d-b$  值并不能准确反应电荷转移量, 但片段电荷在一定程度上还是表明 MP2 的  $d-b$  项应当与 HF 的接近, GCDA 比 CDA 的结果更满足这一点。而且由于 GCDA 对复合物和片段都使用 MP2 自然轨道, 计算级别能够保持统一, 因此在后 HF 级别下建议使用本文提出的 GCDA 形式。

## 6. 结论

CDA 是重要的深入研究电荷转移问题的方法。本文我们对 CDA 方法进行了介绍, 并对它进行了广义化, 提出了 GCDA 方法。相对于 CDA, GCDA 方法将片段轨道占据数纳入了考虑, 在 HF、DFT 级别下等价于 CDA, 而在后 HF 级别下比 CDA 形式更为合理, 因为此时复合物轨道和片段轨道能够在相同后 HF 级别下产生, 而 CDA 则要求在 HF 级别下产生片段轨道。另外 GCDA 也明确考虑了用于开壳层体系时的情况。我们在文中还对 CDA/GCDA 计算时应注意的诸多要点做了阐述。

为了考察 GCDA 方法的特点与合理性, 我们以 OC-BH<sub>3</sub> 和顺铂体系为实例进行了探究。我们发现 GCDA 和 CDA 的结果无论是  $d$ 、 $b$ 、 $r$  总值上还是复合物轨道的独立贡献上都较为接近, 但在个别情况下也会有一定定量差异。若电子静态相关很强, 导致片段轨道占据数偏离整数较大, 则差异可能会更大, 此时应采用定义更合理的 GCDA 的结果。理论方法对 GCDA 的结果有明显影响,  $d$  项存在大体趋势: 低 HF 成份的泛函 > 高 HF 成份的泛函 > HF ≥ MP2 > CCSD。DFT 的 GCDA 结果无论是从总值上还是复合物轨道独立贡献上都与 HF 定性上一致。虽然在计算分子性质上 DFT 明显优于 HF, 但若以较高精度的 CCSD 的结果为参照, DFT 用于 GCDA 分析未必优于 HF。MP2 和 CCSD 这两种后 HF 方法不仅在 GCDA 总结上相近, 其复合物自然轨道产生的独立贡献的特征也相似。虽然我们发现后 HF 级别下复合物自然轨道的独立贡献与 HF 级别下的复合物分子轨道的独立贡献明显缺乏可比性, 但通过图形考察复合物和片段自然轨道的特征, 能够确认后 HF 级别下 GCDA 的结果也是合理的。另外, 我们也考察了基组对 GCDA 结果的影响, 发现 def2-SVP 已足矣得到合理的结果。弥散函数绝不当在 GCDA 分析时使用, 否则将严重破坏结果的合理性。

## 参考文献 (References)

- [1] 周光耀. 氢键的量子化学研究(一)[J]. 物理化学进展, 2015, 4(2): 84-101.



- [2] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比[J]. 物理化学学报, 2012, 28(1): 1-18.
- [3] Reed, A.E., Weinstock, R.B. and Weinhold, F. (1985) Natural Population Analysis. *The Journal of Chemical Physics*, **83**, 735-746. <http://dx.doi.org/10.1063/1.449486>
- [4] 卢天, 陈飞武. 分子轨道成分的计算[J]. 化学学报, 2011, 69(20): 2393-2406.
- [5] Dapprich, S. and Frenking, G. (1995) Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, 9352-9362. <http://dx.doi.org/10.1021/j100023a009>
- [6] Gorelsky, S.I., Ghosh, S. and Solomon, E.I. (2005) Mechanism of N<sub>2</sub>O Reduction by the  $\mu_4$ -S Tetranuclear Cu<sub>2</sub> Cluster of Nitrous Oxide Reductase. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 278-290. <http://dx.doi.org/10.1021/ja055856o>
- [7] Zhao, M., Wang, L., Li, P., Zhang, X., Yang, Y. and Zheng, W. (2015) Paddlewheel 1,2,4-Diazaphospholide Dibismuthanes with Very Short Bismuth-Bismuth Single Bonds. *Chemical Communications*, **51**, 16184-16187. <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC07064C>
- [8] Lan, J.-H., Wang, C.-Z., Wu, Q.-Y., Wang, S.-A., Feng, Y.-X., Zhao, Y.-L., Chai, Z.-F. and Shi, W.-Q. (2015) A Quasi-relativistic Density Functional Theory Study of the Actinyl(VI, V) (An = U, Np, Pu) Complexes with a Six-Membered Macrocyclic Containing Pyrrole, Pyridine, and Furan Subunits. *The Journal of Physical Chemistry A*, **119**, 9178-9188. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06370>
- [9] Wagner, A., Kaifer, E. and Himmel, H.-J. (2013) Bonding in Diborane-Metal Complexes: A Quantum-Chemical and Experimental Study of Complexes Featuring Early and Late Transition Metals. *Chemistry: A European Journal*, **19**, 7395-7409. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201300348>
- [10] Zhu, Y., Day, C.S., Zhang, L., Hauser, K.J. and Jones, A.C. (2013) A Unique Au-Ag-Au Triangular Motif in a Trimetallallic Halonium Dication: Silver Incorporation in a Gold(I) Catalyst. *Chemistry: A European Journal*, **19**, 12264-12271. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302152>
- [11] Roy, D.K., Mondal, B., Anju, R.S. and Ghosh, S. (2015) Chemistry of Diruthenium and Dirhodium Analogues of Pentaborane(9): Synthesis and Characterization of Metal N,S-Heterocyclic Carbene and B-Agostic Complexes. *Chemistry: A European Journal*, **21**, 3640-3648. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201405218>
- [12] Yao, Y.S., Yong, X., Tse, J.S. and Greschner, M.J. (2014) Dihydrogen Bonding in Compressed Ammonia Borane and Its Roles in Structural Stability. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 29591-29598. <http://dx.doi.org/10.1021/jp509633h>
- [13] Li, Z.-F., Yang, X.-P., Hui-Xue, L. and Guo, Z. (2014) Electronic Structure of Gold Carbonyl Compounds RAuL (R = CF<sub>3</sub>, BO, Br, Cl, CH<sub>3</sub>, HCC, Mes<sub>3</sub>P, SiDipp; L = CO, N<sub>2</sub>, BO) and Origins of Auophilic Interactions in the Clusters [RAuL]<sub>n</sub> (n = 2 - 4): A Theoretical Study. *Organometallics*, **33**, 5101-5110. <http://dx.doi.org/10.1021/om4007505>
- [14] Das, R. and Chattaraj, P.K. (2014) Gas Storage Potential of ExBox4+ and Its Li-Decorated Derivative. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 21964-21979. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP02199A>
- [15] Wang, W.-Y., Ma, N.-N., Sun, S.-L. and Qiu, Y.-Q. (2014) Impact of Redox Stimuli on Ferrocene-Buckybowl Complexes: Switchable Optoelectronic and Nonlinear Optical Properties. *Organometallics*, **33**, 3341-3352. <http://dx.doi.org/10.1021/om500224g>
- [16] Yang, X., Liang, Y.N., Ding, S.D., Li, S.J., Chai, Z.F. and Wang, D.Q. (2014) Influence of a Bridging Group and the Substitution Effect of Bis(1,2,4-triazine) N-Donor Extractants on Their Interactions with a Np<sup>V</sup> Cation. *Inorganic Chemistry*, **53**, 7848-7860. <http://dx.doi.org/10.1021/ic500138w>
- [17] Mulliken, R.S. (1955) Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. *The Journal of Chemical Physics*, **23**, 1841-1846. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1740589>
- [18] Hariharan, P.C. and Pople, J.A. (1973) The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theoretica Chimica Acta*, **28**, 213-222. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00533485>
- [19] Dunning Jr., T.H. (1989) Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, **90**, 1007-1023. <http://dx.doi.org/10.1063/1.456153>
- [20] Weigend, F. and Ahlrichs, R. (2005) Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 3297-3305. <http://dx.doi.org/10.1039/b508541a>
- [21] Wadt, W.R. and Hay, P.J. (1985) *Ab Initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 284-298. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448800>
- [22] Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F. and Frisch, M.J. (1994) *Ab Initio* Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 11623-

11627. <http://dx.doi.org/10.1021/j100096a001>
- [23] Neese, F. (2012) The ORCA Program System. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2**, 73-78. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>
- [24] Lu, T. and Chen, F. (2012) Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [25] Website of Multiwfn Program. <http://Multiwfn.codeplex.com>
- [26] Lu, T. and Chen, F.W. (2012) Atomic Dipole Moment Corrected Hirshfeld Population Method. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **11**, 163-183. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219633612500113>
- [27] Becke, A.D. (1988) Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, **38**, 3098. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [28] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, **37**, 785-789. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [29] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [30] Adamo, C. and Barone, V. (1999) Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 6158-6170. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478522>
- [31] Becke, A.D. (1993) A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 1372-1377. <http://dx.doi.org/10.1063/1.464304>
- [32] Zhao, Y. and Truhlar, D. (2008) The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, **120**, 215-241. <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [33] Zhao, Y. and Truhlar, D.G. (2006) Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 13126-13130. <http://dx.doi.org/10.1021/jp066479k>
- [34] Chai, J.-D. and Head-Gordon, M. (2008) Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 6615-6620. <http://dx.doi.org/10.1039/b810189b>
- [35] Frisch, M.J., Pople, J.A. and Binkley, J.S. (1984) Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *The Journal of Chemical Physics*, **80**, 3265-3269. <http://dx.doi.org/10.1063/1.447079>
- [36] Jensen, F. (2007) Introduction to Computational Chemistry. 2th Edition, John Wiley & Sons, West Sussex.
- [37] Koch, W., Holthausen, M. C. (2001) A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600043>