

羟基二酰亚胺二聚体分子间相互作用的量子化学研究

蒲雪梅 郑文旭 王伟周 田安民^{* *}

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 采用从头算 MP2 方法在 $6-311++G^{**}$ 基组水平上讨论了 CP 梯度校正对两种羟基二酰亚胺异构体所组成的二聚体的相互作用能和几何结构的影响, 并利用分子中的原子理论 (Atoms in molecules, AIM) 计算了五个拓扑参数: 键临界点的电荷密度、电荷密度的 Laplacian 值、氢键中氢原子的体积、氢原子集居数、氢原子能量来表征氢键的形成。最后在所研究的多种构型氢键体系中还讨论了二聚体的相互作用能与氢键临界点的电荷密度、质子供体 X—H 键长的线性相关性问题。结果表明这种线性相关性的存在有范围限制, 复合物和其中单体的构型能够影响这种关系的存在。

关键词 CP 梯度校正, 二聚体, 相互作用能, 几何结构, 拓扑参数, 线性相关性, 构型

Quantum Chemical Study on Intermolecular Interaction for Dimers of Hydroxydiimide

PU, Xue-Mei ZHENG, Wen-Xu WANG, Wei-Zhou TIAN, An-Min^{*}

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract MP2/6-311++G^{**} were applied to discussing the effects of the counterpoise-corrected gradient procedure on the interaction energies and the geometries of dimers constituted by the two isomers of hydroxydiimide. Hydrogen bonds (HB) could be characterized by five topological parameters: charge density in HB, its Laplacian, atomic populations and atomic volumes as well as atomic energies of hydrogen atom in HB evaluated by AIM (atoms in molecules). Linear correlations of the interaction energies of the dimers with the charge densities in the HBs and with the proton donor X—H bond lengths were discussed in various conformations of the HB systems studied here. The results indicated that the linear correlation was limited and would be affected by the conformations of the complexes and the constituting monomers.

Keywords counterpoise-corrected gradient procedure, dimer, interaction energy, geometry, topological parameter, linear correlation, conformation

由于氢键在生物和化学领域的重要性,使它成为化学家们在理论和实验上一直都感兴趣的研究对象。近年来 Bader^[1]提出的分子中的原子 (Atoms in molecules, AIM) 理论已经成功应用于各种氢键体系的研究中^[2~15]。一些研究已显示了复合物体系的相互作用能与一些氢键参数,如氢键的距离、质子供体的键长和氢键临界点的电荷密度之间存在明显的线性相关性^[2,8,11~15],甚至在一些体系中表现出相当好的线性关系。人们之所以对这种相关性的研究感兴趣,是希望在处理难以计算相互作用能的体系时,能够通过它推测其体系的稳定性。但是这些研究基本上是以形成一个氢键的二

聚体为研究对象,并且这种线性相关性大多是出现在同一类型氢键体系中。我们知道在实际体系中这种单一氢键构型的复合物是很少的,尤其是生物体系。因此对于多氢键的环状复合物,尤其是不对称的环状构型,这种关系是否依然存在以及组成复合物的单体构型对这种相关性是否有影响? 氢键的同类参数是否具有加合性? 因此我们以除 NO_x 热反应中的重要中间体羟基二酰亚胺 (HN=NOH)^[16~18] 的两种异构体所形成的 11 种最常见的 X—H...Y (X, Y=N, O) 型氢键二聚体作为代表性的对象来研究上述问题。本体系包括了形成一个氢键的构型、环状的对称和不对称多氢键构型。

^{*} E-mail: suqcp@mail.sc.cninfo.net

Received August 8, 2002; revised and accepted November 29, 2002.

香港城市大学 Strategic Grant (No. 7000939) 资助项目。

众所周知,可靠的计算方法和基组是理论计算研究复合体系的首要条件.由于氢键体系的结合能相对小,所以它对基组叠加误差(Basis set superposition error, BSSE)特别敏感.对于BSSE的消除和计算,最常用的方法是Boys-Bernardi^[19]提出的完全均衡校正法(Counterpoise procedure, CP).CP校正有两种计算方式,一种是在几何优化完成后进行单点校正计算,称为单点(single point)CP校正,此法只对相互作用能进行了单点CP校正,但复合物的结构仍是在没有进行CP校正的标准势能面上优化,以前的BSSE校正多采用此法.Gaussian 98的A.11版本^[20]引进了另一种校正法,称为CP梯度校正.此法是在每一步优化中对能量和几何结构同时进行CP校正.本文的另一目的是讨论这两种校正法对多种构型氢键体系的几何结构和结合能的影响.

1 计算方法

研究表明,氢键体系的理论计算必须包括电子相关能.MP2和密度泛函方法(Density function theory, DFT)都包括了相关能的计算.其中MP2方法可以计算分子间的所有相互作用能:静电能、诱导能和色散能,但一些研究表明DFT方法在相关能的计算中并没有完全包括色散能^[21~24],会低估稳定化能.因此本文采用MP2方法计算氢键体系.众所周知

复合体系计算结果的优劣与基函数密切相关.根据分子间相互作用的本质,基组的选择必须包括极化函数和弥散函数,而且已有报道证明包括极化函数和弥散函数的基组能大大降低BSSE^[13],所以本文的计算选用6-311++G**基组.

所有优化和频率计算都是采用Gaussian 98程序^[20]完成.二聚体和单体的几何构型都是在MP2/6-311++G**的水平上完全优化,在相同水平下的频率计算确保所有的几何构型都是势能面上的稳定态.本文采用AIM2000程序^[25]在同样的水平上计算体系的拓扑性质.

2 计算结果和讨论

两种单体的优化结构见图1.这两种构型的差别仅在于羟基的位置,一个位于反式(*trans*),另一个在顺式(*cis*).按照单体的不同构型,我们把11种二聚体分为两类,*trans-cis*-HNNOH组成的二聚体称为I类,*trans-trans*-HNNOH称为II类.每一类中都含有单氢键和多氢键的环状构型,其几何构型参见图2和图3.第一部分讨论CP梯度校正的影响.在第二部分探讨了AIM方法对氢键的表征.第三部分讨论二聚体的相互作用能和构型、氢键参数的关系.第二和第三部分的讨论是以CP梯度校正的计算结果为基础.

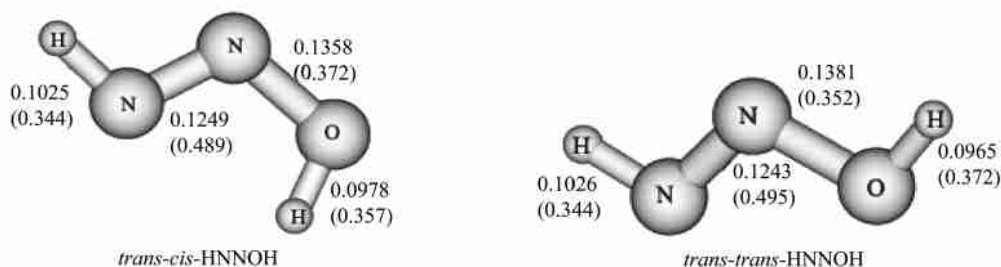


图1 两种单体的几何构型(键长:nm,括号里的值代表键临界点的电荷密度:a.u.)

Figure 1 Geometries of two monomers with bond lengths (nm) and charge densities (a.u.) of bond critical points in parentheses

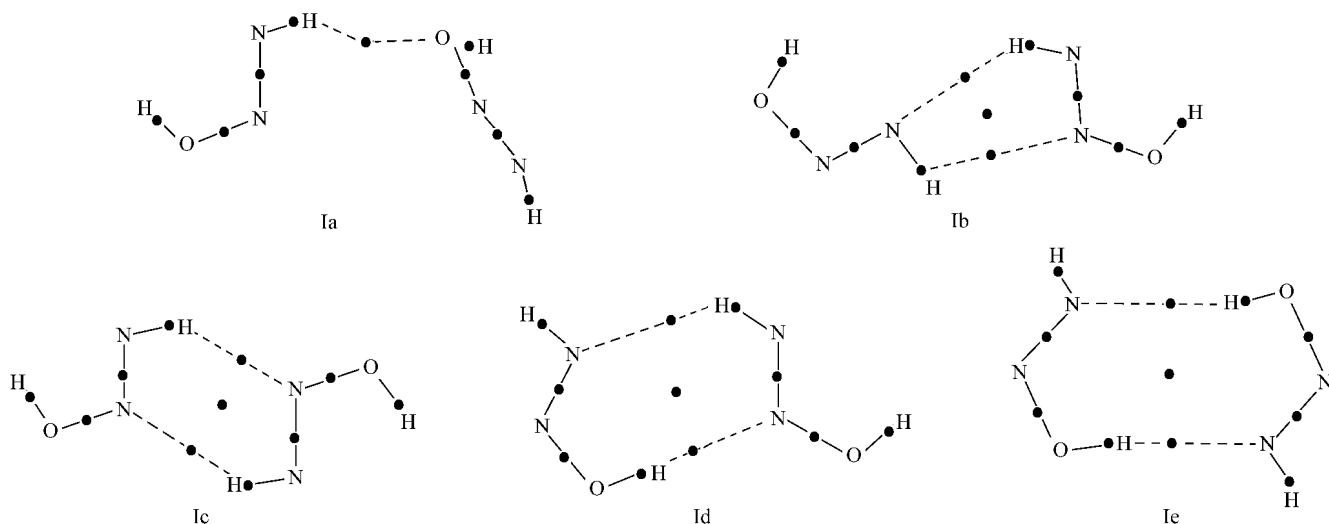
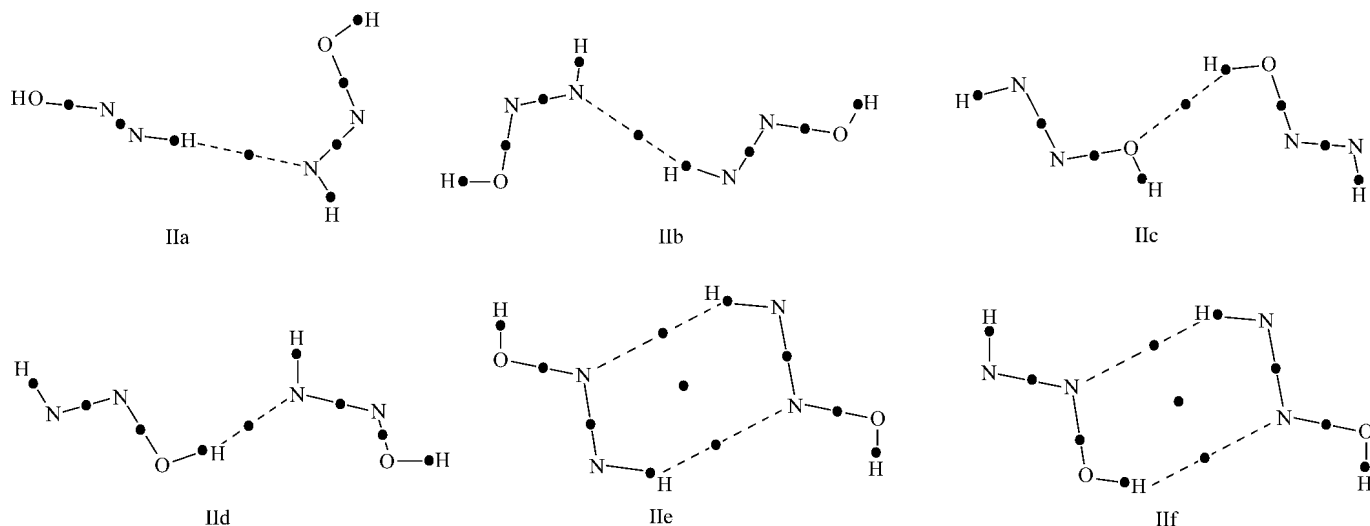


图2 *trans-cis*-HNNOH形成的I类二聚体的分子图(黑点代表键临界点)

Figure 2 Molecular graphs of dimers for *trans-cis*-HNNOH in I group (the black dots indicate bond critical points)

图3 *trans-trans*-HNNOH形成的 II类二聚体的分子图(黑点代表键临界点)Figure 3 Molecular graphs of dimers for *trans-trans*-HNNOH in II group (the black dots indicate bond critical points)

2.1 CP校正的影响

2.1.1 对相互作用能的影响

本文根据下列公式^[26]计算 CP 校正和标准优化(不包括 CP 校正)的相互作用能 E :

$$E^{\text{MP2}} = E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{AB}) - E_{\text{A}}^{\text{A}}(\text{A}) - E_{\text{B}}^{\text{B}}(\text{B})$$

$$E^{\text{CP-MP2}} = E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{AB}) - E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{A}) - E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{B})$$

能量 E 的下标表示几何构型,上标指的是基函数,括号内的字母代表优化对象.如 $E_{\text{AB}}^{\text{AB}}(\text{A})$ 指的是在复合物 AB 的几何结构中,采用复合物的基函数优化单体 A 的能量.表 1 给出了标准优化、单点 CP 校正和 CP 梯度校正三种方法计算的相互作用能 E ,其数据表明标准优化计算的相互作用能远远大于 CP 校正的作用能,过高估计了二聚体的相互作用能,显示了 BSSE 的影响程度.CP 梯度优化计算的相互作用能总是大于单点 CP 校正的作用能,但对于本体系,其差别并不大.

表 1 在标准和 CP 校正势能面上的相互作用能[$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$]、氢键距离(r/nm)、分子间的伸缩频率(ν/cm^{-1})、与自由单体相比时 X—H 键的键长改变(Δr)和频率变化($\Delta \nu$)

Table 1 Interaction energies [$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$], distances of hydrogen bond (r/nm), intermolecular stretching frequencies (ν/cm^{-1}), corresponding to the formation of the H-bond, bond length changes ($\Delta r/\text{nm}$) and frequency shifts ($\Delta \nu/\text{cm}^{-1}$) of X—H bond in the standard and CP corrected PES (CP) relative to the isolated monomers

Dimer	E^{MP2}	E^{CP}	r	r^{CP}	ν	ν^{CP}	Δr	$\Delta \nu$	CP	Δr	$\Delta \nu$
Ia	19.232	- 6.720 (- 5.212) ^a	0.2156	0.2277	137	119	0.0001	0.0001	- 10	- 8	
Ib	17.777	- 10.014 (- 9.633)	0.2492	0.2573	47.4	47.3	0.0001	0.0001	- 7.4	- 5.2	
			0.2372	0.2452	93.3	84.4	0.0002	0.0002	- 20.1	- 17.2	
Ic	27.363	- 16.152 (- 15.501)	0.2316	0.2393	142	132	0.0003	0.0002	- 30	- 24	
			0.2316	0.2393	142	132	0.0003	0.0002	- 30	- 24	
Id	31.986	- 18.932 (- 18.084)	0.2232	0.2308	143	131	0.0005	0.0004	- 73	- 55	
			0.1979	0.2074	180	165	0.0008	0.0006	- 162	- 119	
Ie	37.466	- 23.191 (- 22.138)	0.1941	0.2039	180	155	0.0011	0.0008	- 212	- 153	
			0.1941	0.2039	180	155	0.0011	0.0008	- 212	- 153	
IIa	19.980	- 11.090 (- 7.010)	0.2259	0.2320	136	126	0.0003	0.0003	- 26	- 25	
IIb	19.481	- 11.410 (- 8.538)	0.2223	0.2296	155	128	0.0003	0.0003	- 32	- 30	
IIc	27.699	- 16.748 (- 12.340)	0.1955	0.2055	194	167	0.0006	0.0005	- 118	- 81	
IId	30.114	- 20.846 (- 16.241)	0.1979	0.2024	170	168	0.0015	0.0009	- 211	- 180	
IIe	18.273	- 7.992 (- 7.333)	0.2358	0.2424	74	70	0.0002	0.0002	- 21	- 14	
			0.2358	0.2424	74	70	0.0002	0.0002	- 21	- 14	
IIf	26.344	- 14.099 (- 10.381)	0.2409	0.2472	83	79	0.0003	0.0002	- 26	- 20	
			0.2000	0.2090	168	155	0.0008	0.0007	- 175	- 137	

^a括号里的相互作用能 E 表示单点 CP 校正.

2.1.2 对几何结构的影响

在讨论 CP 梯度校正对二聚体几何结构的影响时,我们把重点放在了与氢键性质密切相关的四个几何参数上:氢键的距离、氢键的伸缩频率、与自由单体相比二聚体中质子供体 X—H 的键长和伸缩频率的变化.表 1 列出了这些参数的计算结果,与标准优化相比 CP 梯度校正增加了氢键的距离,而氢键距离的增加相应地降低了氢键的伸缩频率,表中的数据证实了这一结论. CP 梯度优化使质子供体 X—H 的伸缩频率的红移变得更小.对于质子供体 X—H 键长的计算,CP 梯度校正的计算结果表现出如下的趋势:当氢键的相互作用能较小(在本文中小于 $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)时,与标准优化相比,CP 梯度校正并不影响 X—H 的键长.但随着相互作用能的增大,CP 梯度校正对 X—H 键长的影响逐渐明显,X—H 的键长随之改变.图 4 清楚地显示了这一变化趋势.对比的结果表明 CP 梯度优化和标准优化在几何结构上是有差异的.因此,对于分子间相互作用的研究,CP 梯度校正是必要的.

2.2 氢键的表征

多种复合物体系的研究已证明 AIM 能够成功地确证氢键的存在和表征氢键的本质^[2,4~8].确定氢键存在的第一个必要条件是质子供体和受体原子间是否存在一个键临界点. AIM 分子图是体系电荷分布拓扑性质的直接表现,能可靠地显示体系的化学键结构.图 2 和图 3 是用 AIM 方法计算的二聚体分子图,图中的黑点表示键临界点.二聚体的分子图给出了两种类型的键临界点:(3, -1)键临界点和(3, +1)环状临界点.正如表 2 所示,二聚体中 X—H 键临界点(3, -1)的电荷密度较高, ∇^2 值为负,表明是共价相互作用.在二聚体的 H...Y 间也存在另一类型的(3, -1)临界点,与共价键相比,它的电荷密度低很多,且 ∇^2 值为正,表明是氢键相互

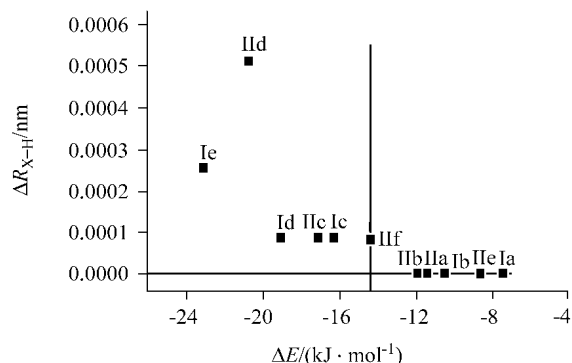


图 4 二聚体的相互作用能和 X—H 键长变化的关系图

Figure 4 Plot of interaction energies versus X—H bond length changes in the dimers relative to that of the isolated monomers

作用,而且键径分析指出此(3, -1)临界点是连接质子供体和受体,证实了氢键的存在.对于 Ib, Ic, Id, Ie, IIf 和 IIf 二聚体,AIM 分析给出(3, +1)的环状临界点,计算结果显示此临界点的电荷密度比氢键更低, ∇^2 值同样为正,证实了环状构型的存在.表 2 还给出了证明氢键形成的另外三个标准^[3]:氢键中氢原子的集居数、原子总能和原子体积的变化值.它们被定义为氢键中氢原子的值与自由单体中相应氢原子值之差.表 2 的数据表明氢键中氢原子的电子集居数比自由单体时更低,这与 NMR 实验所观察到的氢键现象是一致的^[27].与自由单体相比,由于氢键的形成所造成的氢原子电子集居数的减少引起氢原子体积的降低和氢原子能量的升高,进一步证实了氢键的形成.氢原子能量的升高表明了氢键的形成使分子间氢键的氢原子比单体时不稳定.

表 2 X—H 键的电荷密度(ρ_{XH})、氢键临界点的电荷密度($\rho_{\text{H...Y}}$)、氢键中氢原子的集居数(N_{H})、原子体积(V_{H})、原子能量(E_{H})与自由单体时相应值之差()

Table 2 Charge densities at the X—H bond (ρ_{XH}) and the hydrogen bond critical points ($\rho_{\text{H...Y}}$), change () of atomic populations (N_{H}) and atomic volumes (V_{H}) and atomic energies (E_{H}) of the H-bond hydrogen atom between in the dimers and in the isolated monomers^a

Dimer	ρ_{XH}	∇^2_{XH}	$\rho_{\text{H...Y}}$	$\nabla^2_{\text{H...Y}}$	N_{H}	V_{H}	E_{H}
Ia	0.343	-1.866	0.012	0.044	-0.032	-5.39	0.0175
Ib	0.342	-1.836	0.008	0.033	-0.026	-2.32	0.0173
	0.343	-1.839	0.009	0.034	-0.025	-3.44	0.0177
Ic	0.342	-1.868	0.011	0.040	-0.033	-4.63	0.0189
	0.342	-1.868	0.011	0.040	-0.033	-4.63	0.0189
Id	0.340	-1.883	0.014	0.047	-0.041	-5.93	0.0251
	0.346	-2.575	0.019	0.073	-0.029	-6.72	0.0228
Ie	0.343	-2.561	0.022	0.077	0.038	-7.73	0.0297
	0.343	-2.561	0.022	0.077	0.038	-7.73	0.0297
IIf	0.342	-1.878	0.012	0.043	-0.039	-5.23	0.024
IIf	0.342	-1.881	0.013	0.048	-0.049	-6.45	0.0324
IIf	0.363	-2.744	0.017	0.074	-0.030	-5.55	0.0212
IIf	0.357	-2.700	0.022	0.083	-0.036	-6.84	0.0292
IIf	0.344	-1.837	0.010	0.035	-0.022	-4.15	0.0147
	0.344	-1.837	0.010	0.035	-0.022	-4.15	0.0147
IIf	0.343	-1.844	0.010	0.033	-0.031	-4.12	0.0216
	0.362	-2.719	0.019	0.074	-0.021	-5.63	0.0208

^a 单位都是 a. u.

表 1 中的质子供体 X—H 键长和它的伸缩频率值(它们是描述氢键性质最常用的两个几何参数)也已显示所有氢键质子供体键长比自由单体时的键长更长,而频率相应更低,是典型红移型氢键的表现,这与 AIM 分析氢键形成的标准相一致.比较图 1 单体和表 2 二聚体中 X—H 键临界点的电荷密度,发现 X—H 键的伸长在 AIM 分析中表现出其键临界点的电荷密度基本上比单体时更低,只有相互作用很弱的二聚体 IIe 的电荷密度没有发生改变,这说明质子供体的键长比键临界点的电荷密度对弱相互作用更为敏感.

2.3 相互作用能和构型、氢键参数的关系

在第一类的二聚体中,八元环 Ib 结合能为最大,一个氢键的 Ia 为最小.第二类的二聚体中,结合能最大为形成一个氢键的 IIId,最小的是六元环的 IIIf.由此可见,相互作用能的大小与氢键的数目并不成正比关系.

为了考察单体和复合物构型对相互作用能的影响,本文重点关注 Ib, Ic 和 IIe 二聚体的变化.因为这三个复合物都是有二个 N—H...N 型氢键的环形二聚体,基本上具有相同的化学环境,通过它们的对比可以较清楚地观察单体和复合物构型对相互作用能的影响效应.从表 1 可知六元环 Ic 的结合能大于五元环 Ib,与结合能有关的氢键参数也表现出相一致的特征:六元环的氢键距离相应地更短,其临界点的电荷密度更高、X—H 键长和频率的变化更大.在这两种由同种构型的同一单体组成的相同氢键类型的复合物中,上述的氢键参数显示出具有表征复合物相互作用强度的能力.其结果也说明复合物构型能够影响分子间的作用能. Ic 和 IIe 都是六元环氢键复合物,唯一不同的是单体的构型. Ic 的相互作用能大于 IIe,氢键的距离、氢键临界点的电荷密度和 N—H 伸缩频率的变化这些参数也表现出与结合能大小相一致的特征,但是两者的质子供体键长却没有区别,说明单体构型已经影响了质子供体键长这一氢键参数表征复合物作用强度的能力.这两者的比较显示了单体构型对相互作用能的影响.我们再来比较不同单体和不同复合物构型的五元环 Ib 和六元环 IIe 的相互作用能,在 I 类体系中六元环的作用能是大于五元环,并且 Ib 和 IIe 的氢键距离、氢键临界点的电荷密度、N—H 的键长和伸缩频率这些参数的变化都暗示了 IIe 作用能应大于 Ib,但是计算的相互作用能的大小却与之相反,氢键参数的变化呈现出与结合能不一致的现象,其结果再次说明了单体的不同构型对相互作用能的影响效应,并且也表明在单体和复合物构型都不相同的情况下,这两者构型的共同作用能够破坏这些氢键参数表征分子间相互作用强度的能力.

在上面讨论的基础上我们分析更大范围内的二聚体相互作用能与氢键临界点的电荷密度、质子供体 X—H 键长变化的相关性.我们首先分析形成一个氢键的二聚体的相关性,虽然这一部分含有 N...H 和 O...H 两种不同类型的氢键,因为键临界点的电荷密度与其两端原子的电子结构有关,所以这两种键临界点的电荷密度本身有一定的差别,但仍如图 5 和图 6 所示,其相互作用能和氢键临界点的电荷密度以及质子供体 X—H 的键长变化有着较好的线性相关,其相关系

数分别为 -0.946 和 -0.975,与其他文献报道的结论相似.结合能与键长变化间的相关系数大于电荷密度是因为复合物中的键长在与单体比较时已消除了不同键长类型的影响.然后我们再分析这种关系分别在 I 和 II 类复合物中的表现情况.这里涉及到处理环状构型两个不对等氢键的同类参数总效应问题,Koch^[2]在分析 4 种 C—H...O 氢键二聚体的相互作用能和氢键临界点的电荷密度的相关性时,对于上述情况,采用同类参数值相加的方法,在 4 个样本数的范围内,给出了线性相关系数为 -0.998 的结论.在这里我们应用相同的原理来处理这种情况,分析结果表明 I 类二聚体的结合能和电荷密度、键长变化表现出一定的线性相关性,其相关系数为 -0.964 和 -0.920.这说明氢键参数的简单加合在 I 类中也显示出具有一定的表征氢键作用强度的线性能力.在 II 类体系中,如果只考虑一个氢键的二聚体,这两种线性相关系数高达 -0.993 和 -0.995.但是加上 II 类的两个多氢键复合物 IIe 和 IIIf,其线性相关系数急剧下降为 -0.316 和 -0.709,其结果表明,通过简单的加合来表示参数的总效应完全破坏了这两种线性相关性的存在,参数的加合性在这里

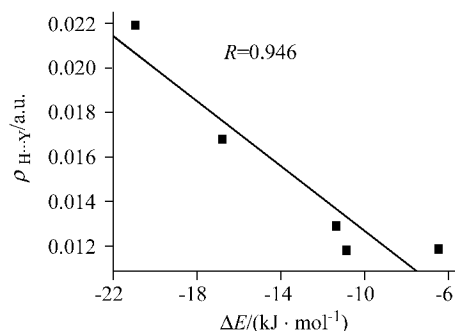


图 5 形成一个氢键的二聚体的相互作用能与氢键临界点的电荷密度的相关图

Figure 5 Correlation of interaction energies with charge densities in hydrogen bonds for dimers with one hydrogen bond

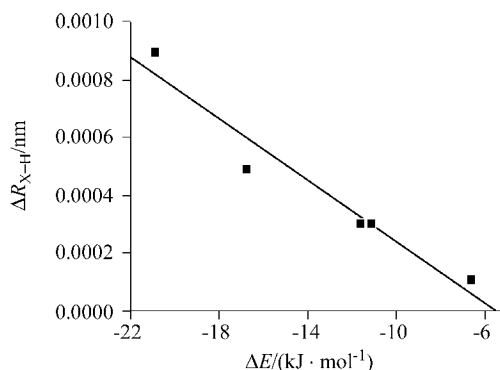


图 6 形成一个氢键的二聚体的相互作用能与 X—H 键长变化的相关图

Figure 6 Correlation between variations in X—H bond lengths compared to the isolated monomers and interaction energies for dimers with one hydrogen bond

是不适合. 并且从上面的讨论中可推断, 构型的影响也是造成这种加合性不适合的原因. 本部分讨论结果表明相互作用能与氢键参数间的线性相关性是有范围限制, 不具有通用性, 其中单体和复合物的不同构型会影响此相关性的存在. 因此在处理多构型的氢键复合物时, 我们不能只根据一些参数的单纯变化来预测氢键体系的稳定性, 必须考虑构型的影响.

3 结论

通过以上的计算研究, 我们可以得到如下的结论:

(1) BSSE 对复合物的相互作用能和几何结构有明显的影响. 与 CP 梯度优化相比, 不进行 BSSE 校正的标准优化大大高估二聚体的相互作用能. 梯度 CP 优化计算的相互作用能总是高于单点 CP 校正的计算值. 对于本文所研究的 X—H...Y (X, Y=N, O) 型氢键体系, 单点 CP 校正和 CP 梯度校正对作用能的计算差别并不大, 但是从对氢键的几何结构的影响来看, CP 梯度校正对于复合物的研究是必要的.

(2) AIM 分析的五个参数: ∇^2 , N_H , E_H , V_H 能可靠地表征氢键的存在.

(3) 相互作用能的大小与氢键的数目没有对应关系. 相互作用能和氢键临界点的电荷密度、质子供体 X—H 的键长变化之间的线性相关性是有范围限制的, 复合物和其中的单体构型能够影响相互作用能的大小和氢键参数对作用能的表征能力, 从而影响这种相关性的存在. 因此我们在利用氢键参数的变化推测相互作用能时应该考虑复合物构型和相应单体构型的影响因素.

References

- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 9925.
- Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9749.
- Tang, T. H.; Hu, J.; Yan, D.; Cui, Y. P. *J. Mol. Struct.* **1990**, *207*, 319.
- Cubero, E.; Orazco, W.; Luque, F. J. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 315.
- Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1873.
- Cubero, E.; Orozco, M.; Hobza, P.; Luque, F. J. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 6394.
- Espinosa, E.; Soubassou, M.; Lachekar, H.; Lecomte, C. *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 563.
- Mallinson, P. R.; Wozniak, K.; Smith, G. T.; McCormack, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11502.
- Boyd, R. J.; Choi, S. C. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 80.
- Boyd, R. J.; Choi, S. C. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 62.
- King, B. F.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 333.
- Grabowski, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5551.
- Grabowski, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 361.
- Harrison, J. A.; MacLagan, R. G. A. R.; Whyte, A. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6683.
- Wolf, M.; Yang, D. L.; Durant, J. L. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6243.
- Diau, E. W.-G.; Smith, S. C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9236.
- Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, Jr., R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2001**.
- Hobza, P.; Poner, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3247.
- Kristyán, S.; Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175.
- Hobza, P.; Sponer, J.; Reschel, T. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1315.
- Simon, S.; Bertran, J.; Sodup, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4359.
- Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Derdau, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. *AIM 2000*, Version 1, University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany, **2000**.
- Carroll, M. T.; Bader, R. F. W. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 695.
- Paizs, B.; Salvador, P.; Császár, A. G.; Duran, M.; Sohai, S. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 196.