

# Die Berechnung relativer Energien mit approximativer Dichtefunktionaltheorie – eine Warnung\*\*

Peter R. Schreiner\*

## Stichwörter:

Computerchemie · Dichtefunktionalrechnungen · Kohlenwasserstoffe · Korrelationsenergien

Die approximative Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist mittlerweile eine fest etablierte Methode der Computerchemie, mit der eine breite Palette von Strukturen und Reaktionen immer größerer Moleküle untersucht wird.<sup>[1]</sup> Die DFT liefert zumeist hervorragende Ergebnisse für molekulare Strukturen mit wesentlich weniger Aufwand als Ab-initio-Methoden, und sie kann oft mit diesen gleichziehen, besonders für „schwierige“ elektronische Zustände, was aber nicht bedeutet, dass die DFT richtige Ergebnisse aus den richtigen Gründen liefert. Während man sich schon lange darüber im Klaren ist, dass es keinen offensichtlichen Weg gibt, approximative DFT-Ansätze systematisch zu verbessern (oftmals werden die entsprechenden DFT-Implementierungen auch als empirisch angesehen), wird meist stillschweigend akzeptiert, dass die mangelnde quantitative Genauigkeit bei weitem durch die hohe qualitative Übereinstimmung von Strukturen und Energien ausgeglichen wird. Dies gilt zwar für „kleine“ Moleküle, wie man sie zum Beispiel in dem G2(Gaussian-2)-

Referenzdatensatz findet,<sup>[2]</sup> für den verlässliche experimentelle Vergleichswerte vorliegen, doch mehren sich die Hinweise darauf, dass diese Aussage auf größere (organische) Strukturen nicht mehr zutrifft. Die besonders beliebte B3LYP(Becke-3-Lee-Yang-Parr)-DFT-Kombination war die erste, bei der man Schwächen beispielsweise in folgenden Punkten aufdeckte: 1) bei der Berechnung von Bildungsenthalpien kettenförmiger Kohlenwasserstoffe,<sup>[3]</sup> 2) beim thermodynamischen Energieunterschied zwischen Allen und Propin (Propin ist unter Standardbedingungen um 1.4 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler, aber viele weit verbreitete DFT-Methoden favorisieren Allen,<sup>[4]</sup> neuere Funktionale liefern ein besseres Bild<sup>[5,6]</sup>), 3) bei der Betrachtung einiger elektrocyclischer Reaktionen<sup>[7]</sup> sowie 4) bei den Reaktionsenergien einiger Kohlenwasserstoffe<sup>[8]</sup> und 5) bei C-C-Bindungsenergien (die mittleren quadratischen Abweichungen von experimentellen Werten für Reaktion (1) können bis zu 15.0 kcal mol<sup>-1</sup> betragen mit maximalen Fehlern bis 21.1 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[9]</sup>



Wie jeder systematische Fehler, so kann auch dieser dienlich sein, die zugrundeliegende Methode zu verbessern. Schon lange weiß man, dass die Vernachlässigung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen in den meisten DFT-Implementierungen ein Problem für die Behandlung schwach gebundener Komplexe und solcher Strukturen darstellt, in denen Dispersionswechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen (z. B. bei Alkanen). Die vielleicht nicht optimale Wahl der Terme für die kinetischen

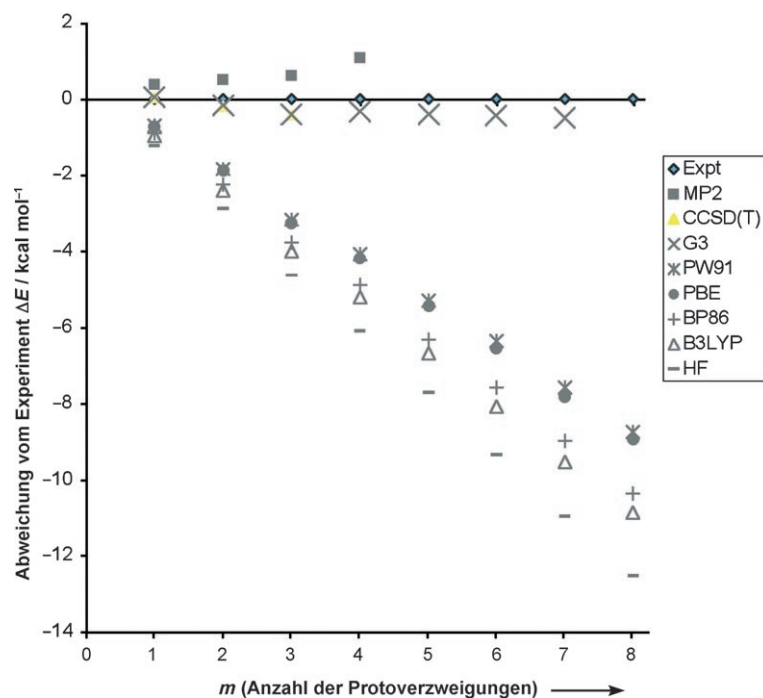
Energiedichten (bei meta-GGAs,<sup>[10]</sup> die Größe des Hartree-Fock(HF)-Austauschs (bei Hybridfunktionalen) und die Selbstwechselwirkungsfehler<sup>[11]</sup> (die inkorrekte Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst) in den Korrelationsfunktionalen tragen sehr wahrscheinlich zu den beobachteten DFT-Fehlern bei. Der Gebrauch von G2-Referenzdaten relativ kleiner Moleküle ist vielleicht auch ungenügend für eine akkurate Parametrisierung von DFT-Ansätzen. Dies wird begründet mit der Tatsache, dass die B3LYP-Fehler unter Verwendung des G3-Referenzdatensatzes,<sup>[12]</sup> der zusätzlich eine Anzahl größerer Moleküle enthält, doppelt so groß ist wie für den G2-Datensatz.<sup>[13]</sup>

Kürzlich wurden drei Studien veröffentlicht,<sup>[14–16]</sup> die darauf hindeuten, dass die relativen Energien von Kohlenwasserstoffisomeren mit einer Reihe von weit verbreiteten DFT-Methoden nicht ausreichend gut reproduziert werden; B3LYP erwies sich dabei als besonders unzureichend. Diese Schlussfolgerungen stimmen sowohl mit früheren<sup>[4,6,8]</sup> als auch mit Folgestudien überein.<sup>[17]</sup> Die Fehler können sich aufsummieren und so groß werden, dass selbst die Berechnung von Systemen mit nur acht Kohlenstoffatomen (plus einer variablen Zahl an Wasserstoffatomen) scheitern kann. Besonders wichtig bei diesen Arbeiten ist die Feststellung, dass die Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen allein nicht ausreichen wird, die Schwächen zu beheben.

Normalerweise nimmt man an, dass sich die Fehler in isodesmischen Gleichungen in etwa herausmitteln. Da dies für die Berechnung der Stabilisierungsenergien der höheren linearen Alkane [mit der isodesmischen Gleichung (2)]

[\*] Prof. Dr. P. R. Schreiner  
Institut für Organische Chemie  
Justus-Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58  
35392 Gießen (Deutschland)  
Fax: (+49) 641-9934-309  
E-Mail: prs@org.chemie.uni-giessen.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-giessen.de/home/international/schreiner>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Justus-Liebig-Universität Gießen unterstützt. Ich danke Stefan Grimme, Donald Truhlar und Paul von R. Schleyer für hilfreiche Diskussionen und Matthew D. Wodrich für die Daten in Abbildung 1.



**Abbildung 1.** Abweichungen berechneter Protoverzweigungs-Stabilisierungsenergien vom Experiment [0 K; siehe Gleichung (2), einschließlich Korrekturen zur Nullpunktsschwingungsenergie], aufgetragen gegen die Zahl der Protoverzweigungen.<sup>[14]</sup> Theoretische Ansätze: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311 + G(d,p), MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311 + G(d,p); alle übrigen Rechnungen wurden mit einem 6-311 + G(d,p)-Basissatz durchgeführt.

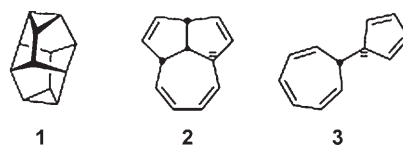
nicht der Fall ist, können so systematische Fehler aufgedeckt werden.<sup>[14]</sup>



Gleichung (2) bewertet die Stabilisierung linearer Alkane durch positive 1,3-Methyl- (oder Methylene-) Wechselwirkungen. Diese „Protoverzweigung“ (protobranching) kann gleichzeitig als sinnvolle Erklärung für die thermodynamische Bevorzugung verzweigter gegenüber linearen Alkanen herangezogen werden, da die Zahl der Protoverzweigungen zunimmt. Abbildung 1 zeigt, dass die Hartree-Fock-Theorie und verbreitete DFT-Ansätze schlecht abschneiden und die Fehler kumulativ sind.

Die DFT-Fehler werden sogar noch größer, wenn Energiedifferenzen zwischen Isomeren verglichen werden, die deutlich unterschiedliche Bindungsmotive aufweisen.<sup>[15]</sup> So mag es auf den ersten Blick überraschend sein, dass ein so gespannter Kohlenwasserstoff wie Octahedran (**1**) die stabilste (CH)<sub>12</sub>-Struktur sein soll.<sup>[18]</sup> In der Tat favorisieren gebräuchliche DFT-Ansätze wie

BLYP oder B3LYP die Isomere **2** und **3** (Schema 1), während CCSD(T)/cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ-Rechnungen mit hohem Niveau ganz klar **1** bevorzugen (mit 14.3 bzw. 25.0 kcal mol<sup>-1</sup>).



**Schema 1.** Octahedran (**1**), der thermodynamisch stabilste (CH)<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoff, und die energetisch am nächsten liegenden Isomere **2** und **3**.

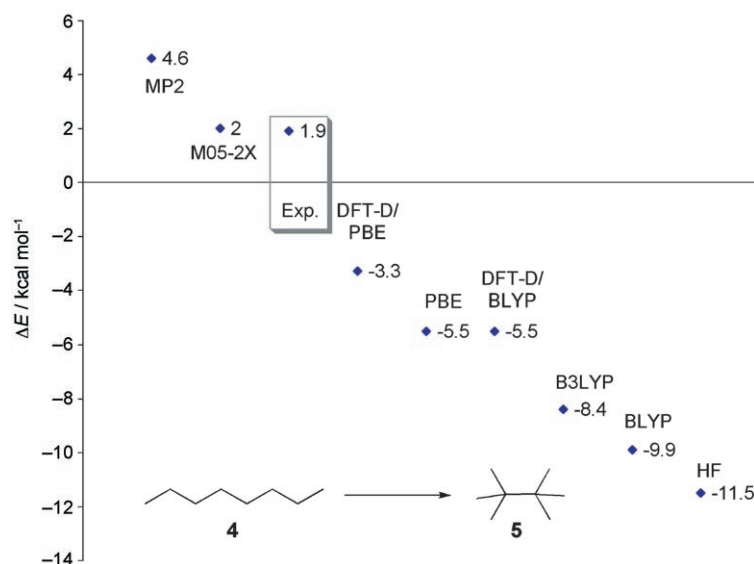
Systematische Untersuchungen an größeren Kohlenwasserstoffen mit gespannten Ringen und ungesättigten Untereinheiten zeigen auch, dass die Fehler mit der Systemgröße anwachsen und dass Strukturen, die nur Einfachbindungen aufweisen, eher fehlerhaft berechnet werden.<sup>[15]</sup>

Aber woher kommen diese Fehler in den Energieberechnungen? Mit großer Wahrscheinlichkeit nicht von der Un-

vollständigkeit der verwendeten Basissätze, denn obwohl Schwächen im Basissatz in der Ab-initio-Quantentheorie eine große Rolle spielen, ist diese Abhängigkeit bei der DFT deutlich weniger ausgeprägt.<sup>[19]</sup> Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, dass man bei der Verwendung einiger Basissätze, im Zusammenspiel mit störungstheoretischen Ansätzen (z. B. MP2) und anderen explizit korrelierten Methoden, einen negativen Eigenwert für D<sub>6h</sub>-Benzol berechnet, während B3LYP und andere Funktionale nur reelle Frequenzen liefern.<sup>[20]</sup>

Die Vernachlässigung weitreichender Korrelationseffekte (hauptsächlich Van-der-Waals-Dispersion) kann auch nicht allein für die beobachtete Akkumulation von Fehlern verantwortlich sein.<sup>[16]</sup> Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass die explizite Hinzunahme dieser Wechselwirkungen (z. B. in DFT-D) nicht zu einer entscheidenden Verbesserung führt.<sup>[21]</sup> Abbildung 2 vergleicht dazu die mit verschiedenen Methoden berechneten Energien für die Isomerisierung von *n*-Octan (**4**) und 2,2,3,3-Tetramethylbutan (**5**) mit dem experimentellen Ergebnis.

Es steht fest, dass B3LYP bei diesem Problem nur etwas besser als HF abschneidet, obwohl man gemeinhin annimmt, dass – abgesehen von Dispersionskräften – alle wichtigen Effekte der Elektronenkorrelation bei der DFT ausreichend berücksichtigt werden. So muss man schließen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach mittelreichweitige Korrelationseffekte der entscheidende Faktor bei der Berechnung der Stabilitäten der Alkane sind und dass diese Effekte in den verbreiteten DFT-Implementierungen nicht ausreichend berücksichtigt werden.<sup>[16]</sup> Eine genaue Analyse der Paar-Korrelationsenergien (mithilfe der „spin-component-scaled“ MP2-Theorie)<sup>[22]</sup> bestätigt, dass nichtlokale mittelreichweitige Wechselwirkungen (1.5–3.5 Å) der Schlüssel zum Verständnis der Energiedifferenzen zwischen den Alkan-Isomeren sind. Dies wird durch das hervorragende Abschneiden neuerer Funktionale (z. B. M05-2X) belegt, die diese mittelreichweitigen Wechselwirkungen durch neue Formulierungen der Abhängigkeit der Funktionale vom Dichtegradienten und der kinetischen Energiedichten in den



**Abbildung 2.** Energien [kcal mol<sup>-1</sup>] der Isomerisierung von **4** zu **5**: Ergebnisse von Rechnungen auf verschiedenen Theorieniveaus im Vergleich mit dem experimentellen Wert. Die Strukturen wurden auf dem MP2/TZV(d,p)-Niveau optimiert; die Energien wurden mit einem cQZV3P-Basisatz berechnet.<sup>[16, 21]</sup>

Austausch- und Korrelationsfunktionalen berücksichtigt.<sup>[23]</sup>

Diese solide quantenmechanische Erklärung und die Betonung der Wichtigkeit von stabilisierenden geminalen Wechselwirkungen sind in Einklang mit dem Konzept der „Protoverzweigung“. So erklärt sich auch der Erfolg einfacher Inkrementschemata, die man schon lange zur Vorhersage relativer Energien von Kohlenwasserstoffen heranzieht. Die hier erwähnten Probleme der DFT mit der mittlereichweitigen Korrelationsenergie sind im Übrigen nicht auf Kohlenwasserstoffe beschränkt.<sup>[24]</sup>

Kürzlich fasste Paul von R. Schleyer auf einem ACS-Kongress die Enttäuschung über die teilweise alarmierenden Ergebnisse unter Verwendung der DFT für scheinbar einfache, organische Moleküle treffend zusammen: „...the happy days of 'black box' DFT usage are over, at least for energy evaluations. Confidence has been undermined. No available density functional is generally reliable for larger molecules. Efforts to correct for DFT dispersion errors will not be

sufficient...“. Auf der positiven Seite ist es allerdings wahrscheinlich, dass genau diese Erkenntnisse den Weg zu systematischen Verbesserungen der DFT ebnen und diese sicherlich auf lange Sicht zur Methode der Wahl für zunehmend größere Strukturen machen werden. Bis dahin ist es empfehlenswert, bei der Strukturbestimmung mehrere DFT-Ansätze anzuwenden und höhere Niveaus für die Energieberechnungen einzusetzen.

- [1] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [2] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221–7230.
- [3] P. C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtiss, K. Raghavachari, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5850–5854; L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374–7383.
- [4] H. L. Woodcock, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11 923–11 931.

- [5] J. K. Kang, C. B. Musgrave, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11 040–11 051.
- [6] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10 478–10 486.
- [7] A. G. Leach, E. Goldstein, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8330–8339; S. M. Bachrach, J. C. Gilbert, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6357–6364.
- [8] C. E. Check, T. M. Gilbert, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9828–9834.
- [9] X.-Q. Yao, X.-J. Hou, H. Jiao, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9991–9996; Y. Feng, L. Liu, T.-J. Wang, H. Huang, Q.-X. Guo, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 2005–2013.
- [10] J. P. Perdew, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898–6911.
- [11] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 19411.
- [12] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764–7776.
- [13] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374–7383.
- [14] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3631–3634.
- [15] P. R. Schreiner, A. A. Fokin, R. A. Pascal, A. de Meijere, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3635–3638.
- [16] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571–4575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460–4464.
- [17] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5753–5755.
- [18] A. de Meijere, C. H. Lee, M. A. Kuznetsov, D. V. Gusev, S. I. Kozhushkov, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6175–6184.
- [19] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12 753–12 762.
- [20] D. Moran, A. C. Simmonett, F. E. Leach III, W. D. Allen, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9342–9343.
- [21] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [22] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [23] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [24] S. Grimme, M. Steinmetz, M. Korth, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 42–45.