

Ein praktikables räumliches Maß für Effekte statischer Elektronenkorrelation und deren Visualisierung**

Stefan Grimme* und Andreas Hansen

In memoriam Tom Ziegler

Abstract: Die Einbeziehung von dynamischer und statischer Elektronenkorrelation (SEK) ist unerlässlich für hochgenaue quantenchemische (QC) Berechnungen, wobei die SEK besonders schwierig zu beschreiben ist. Daher ist ein qualitatives Verständnis wichtig, um die Anwendbarkeit von approximativen QC-Methoden zu beurteilen. Bereits vorhandenen SEK-Diagnostiken fehlt jedoch die wichtige Information, wo in einem Molekül SEK-Effekte auftreten. Wir stellen ein Analyserwerkzeug vor, welches auf einer mit gebrochenzahlig besetzten Orbitalen gewichteten Elektronendichte (ρ^{FOD} , „fractional occupation density“) basiert und in 3D mit einem vordefinierten Konturwert als Isofläche dargestellt wird. Dieses Skalarfeld wird aus einer Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnung mit einer festen elektronischen Temperatur (z. B. TPSS mit 5000 K) erhalten. FOD-Visualisierungen zeigen nur die Beiträge „heißer“ (stark korrelierter) Elektronen. Wir diskutieren FOD-Abbildungen für eine breite Palette von typischen chemischen Systemen, angefangen von kleinen Molekülen bis hin zu großen, konjugierten Molekülen mit Polyradikalcharakter. Durch räumliche Integration der ρ^{FOD} erhält man eine Maßzahl, welche zur weiteren Quantifizierung der SEK benutzt werden kann.

QC-Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen benötigen die Einbeziehung von Elektronenkorrelationseffekten (EK, auch Vielteilcheneffekte genannt), wenn quantitative Genauigkeit erreicht werden soll. Die EK wird üblicherweise in dynamische und statische (nicht-dynamische, SEK) Beiträge aufgeteilt.^[1] Beispiele für Fälle mit starker SEK sind der Bruch kovalenter Bindungen, Bi- oder Polyradikale und bestimmte Klassen von Übergangsmetallkomplexen. Diese Systeme werden normalerweise durch kleine Energiedifferenzen zwischen den Grenzorbitalen und daher durch das Auftreten vieler ähnlich gewichteter Determinanten in der elektronischen Wellenfunktion charakterisiert. Dagegen sind Moleküle, die von dyna-

mischer EK dominiert werden und eine große HOMO-LUMO-Lücke aufweisen, gut durch eine einzige Hartree-Fock(HF) oder Kohn-Sham(KS)-Konfiguration beschrieben. Eine genaue Behandlung der SEK stellt eine Herausforderung für Wellenfunktionstheorie (WFT) und DFT dar (siehe Lit. [2–4] für eine Übersicht). Neben der reinen Quantifizierung der SEK, um verlässliche molekulare Energien oder Geometrien für diese Multireferenz(MR)-Systeme zu erhalten, ist auch deren qualitatives Verständnis wichtig. Dies liefert den Schlüssel zur Abschätzung der Genauigkeit oder Anwendbarkeit näherungsweise Elektronenstrukturmethoden, weswegen einige qualitative Diagnostiken für die SEK entwickelt wurden (siehe Lit. [5] für einen Überblick). Üblicherweise liefern diese Metriken eine einzige Zahl für ein ganzes Molekül, aber die wichtige räumliche Information, wo im Molekül SEK-Effekte auftreten, ist nicht enthalten. Wenn etwa C-C-Bindungen in einer langen Alkankette brechen, sind lediglich die direkt betroffenen oder räumlich naheliegenden Gruppen „stark korreliert“, während die meisten anderen Elektronen nur „Zuschauer“ dieses Prozesses sind und sich wie in einem System mit großer Bandlücke („Isolator“) verhalten. Wir sind der Meinung, dass die Kenntnis der dreidimensionalen Verteilung der SEK in Molekülen wichtig für die akkurate Anwendung und weitere Entwicklung genäherter WFT- und DFT-Methoden ist. Auf die ungenügende Behandlung von SEK in gegenwärtigen KS-DFT-Approximationen wurde wiederholt hingewiesen.^[3,6] Diese ist verbunden mit wichtigen chemischen Fragestellungen, wie mit der energetischen Aufspaltung von Spinzuständen oder mit magnetischen Eigenschaften.^[7]

Hier stellen wir ein einfaches, aber physikalisch wohldefiniertes räumliches Maß für die SEK vor, welches auf DFT mit gebrochenzahliger Orbitalbesetzung (FO, „fractional occupation“) unter Verwendung einer elektronischen Temperatur (auch „Fermi-Smearing“^[8] genannt) basiert. Diese schon lange bekannte Methode wurde vor kurzem zur Lösung des SEK-Problems für typische chemische Modellsysteme wiederentdeckt.^[9,10] Die Beobachtung, dass gebrochenzahlige Orbitalbesetzungen in Standard-KS-DFT-Rerechnungen bei mehreren tausend Kelvin elektronischer Temperatur wichtige SEK-Effekte miteinbeziehen, wurde unabhängig davon in unserer Arbeitsgruppe in Verbindung mit der automatisierten, dynamikbasierten Berechnung von Elektronenimpaktspektren (QCEIMS-Methode)^[11] gemacht. In dieser Arbeit wurde DFT unter Verwendung einer elektronischen Temperatur (FT-DFT, „finite temperature“) lediglich dazu verwendet, um selbstkonsistente (SCF, „self-consistent field“) Rechnungen robust zu konvergieren. Es wurde jedoch bereits

[*] Prof. Dr. S. Grimme, Dr. A. Hansen
Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Universität Bonn
Beringstraße 4, Bonn, 53115 (Deutschland)
E-Mail: grimme@thch.uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SFB 813 („Chemie an Spinzentren“) gefördert. Die Autoren danken den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für hilfreiche Diskussionen sowie J. Meikelburger und Dr. U. Huniar (COSMOLogic) für technische Unterstützung. Wir danken für die unentgeltliche Bereitstellung der Software ORCA und UCSF.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501887> zu finden.

festgestellt (in Übereinstimmung mit Lit. [9]), dass Dissoziationsenergien bei Erhöhung der elektronischen Temperatur besser beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus nicht auf elektronischen Energien, stattdessen wird FT-DFT zur Ableitung eines nützlichen Routinewerkzeugs zur Analyse von SEK in beliebigen chemischen Systemen benutzt. Dazu definieren wir eine Dichte $\rho^{\text{FOD}}(r)$, welche vom Ort r abhängt:

$$\rho^{\text{FOD}}(r) = \sum_i^N (\delta_1 - \delta_2 f_i) |\varphi_i(r)|^2 \quad (1)$$

wobei φ_i die Spinorbitale und f_i die gebrochenzahligen Orbitalbesetzungen ($0 \leq f_i \leq 1$) sind. Die Summe läuft über alle elektronischen Einteilchenenergieniveaus im System. Diese erhält man durch die selbstkonsistente Lösung der KS-SCF-Gleichungen, welche die elektronische freie Gibbs-Energie G_{el} minimieren,

$$G_{\text{el}} = E_{\text{el}} - T_{\text{el}} S_{\text{el}} \quad (2)$$

mit der SCF-Energie E_{el} und der elektronischen Entropie

$$S_{\text{el}} = k \sum_i^N f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i) \quad (3)$$

bei gegebener elektronischer Temperatur T_{el} . Diese Prozedur, insbesondere die elektronische Entropie,^[12] erfasst näherungsweise die SEK, und die erhaltene Lösung entspricht einem Ensemble angeregter Zustände. FT-DFT ist in vielen gebräuchlichen QC-Programmen implementiert. Die Konstanten δ_1 und δ_2 in Gleichung (1) sind so gewählt, dass sie 1 sind, falls die Orbitalenergie niedriger als die Fermienergie E_{F} ist, während sie jeweils 0 und -1 bei Energien größer als E_{F} sind. Durch diese Definition summiert man nur gebrochenzahlige Besetzungszahlen (d.h. f_i jeweils von 0 und 1 verschieden) auf. In anderen Worten, die FOD enthält für jeden Raumpunkt nur den Beitrag „heißer“ (stark korrelierter) Elektronen. Ein alternatives Gewichtungsschema für die Orbitaldichten $|\varphi_i|^2$ würde den Faktor $f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)$ benutzen. Die FOD, welche in einem weiten Kontext mit der Fukui-Funktion^[13] zusammenhängt, kann aus jedem WFT- oder DFT-Verfahren erhalten werden, das gebrochenzahlige Orbitalbesetzungen liefert. Die Analyse von Skalarfeldern zum Verständnis komplexer chemischer Eigenschaften hat kürzlich wieder große Popularität erlangt, z.B. im NCIPLOT-Ansatz zur Visualisierung nicht-kovalenter Wechselwirkungen.^[14]

Hier schlagen wir vor, diese Prozedur mit Standarddichtefunktionalen wie TPSS, B3LYP, PBE0 oder M06-2X^[15] anzuwenden und ρ^{FOD} für gegebene Isoflächenkonturwerte graphisch darzustellen (z.B. mit CHIMERA,^[16] siehe Hintergrundinformationen für Details). Alle Berechnungen wurden mit einer Entwicklerversion des Programmpaketes ORCA^[17] durchgeführt (die FOD-Analyse wird Teil des nächsten ORCA-Releases sein; für Turbomole-Interfacing-Skripte siehe Lit. [18]). Soweit nicht anders angegeben, wurden auf TPSS-D3(BJ)^[19]/def2-TZVP-Niveau^[20] optimierte Geometrien benutzt (siehe Hintergrundinformationen).

Weiterhin soll erwähnt werden, dass die Integration der FOD über den gesamten Raum eine größenextensive Zahl N_{FOD} ergibt, welche (ähnlich wie der Wert von S_{el}) zur globalen Quantifizierung der SEK benutzt werden kann (siehe unten). Dieser Wert korreliert gut mit anderen gebräuchlichen SEK-Diagnostiken^[5,21] (siehe Hintergrundinformationen für eine detaillierte Analyse von kleinen und mittelgroßen Molekülen).^[22]

Um eine allgemeine Anwendbarkeit sicherzustellen, muss noch ein verbleibendes Problem gelöst werden. Die FOD (und damit auch N_{FOD} und TS_{el}), wie sie aus der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_i = \frac{1}{e^{(e_i - E_{\text{F}})/kT_{\text{el}}} + 1} \quad (4)$$

bestimmt werden, hängen stark von der Differenz der Orbitalenergie E_i zur Fermi-Energie E_{F} ab, d.h. von den Energiedifferenzen zwischen den Orbitalen. Deren Werte hängen wiederum nahezu linear mit dem Anteil an nicht-lokalem Fock-Austausch (a_{x}) im jeweiligen (Hybrid)Dichtefunktional zusammen. In unserer Testreihe von prototypischen Funktionalen beträgt a_{x} jeweils 0 % (TPSS), 20 % (B3LYP), 25 % (PBE0) und 54 % (M06-2X). Die Abhängigkeit der optimalen T_{el} von a_{x} wurde schon in Lit. [9, 11] untersucht. Im Zuge des QCEIMS-Projekts hatten wir bereits vorgeschlagen, T_{el} linear mit a_{x} zu erhöhen und benutzen hier ebenso die etablierte Relation $T_{\text{el}} = 20000 \text{ K} \times a_{\text{x}} + 5000 \text{ K}$. FT-DFT ermöglicht in diesem Rahmen eine vernünftige energetische Beschreibung stark korrelierter Systeme. Dazu werden wir separate Untersuchungen anstellen und konzentrieren uns hier auf die FOD und qualitative Überlegungen. Abbildung 1 zeigt zwei repräsentative Beispiele, das bekanntermaßen schwierig zu beschreibende Ozonmolekül^[23] und ein Konformer von *n*-Octan mit terminal verlängerter C-C-Bindung als Prototyp für einen kovalenten Bindungsbruch. Diesen FOD-Darstellungen nach ist die Form der Konturflächen für alle getesteten Funktionalen sehr ähnlich, unabhängig von der Tatsache, dass sich die Energielücke von TPSS nach M06-2X um mehrere eV vergrößert. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, welches den an a_{x} angepassten Temperaturansatz rechtfertigt und die physikalische Bedeutung der FOD unterstreicht. Man beachte, dass die FOD in Ozon stark delokalisiert ist, d.h. die Elektronen im ganzen Molekül sind stark korreliert, während die FOD im Octan-Beispiel, in Übereinstimmung mit der chemischen Intuition, auf die im Bruch befindliche Bindung konzentriert ist.

Nachdem wir gezeigt haben, dass die FOD konsistent und effizient berechnet werden kann, wollen wir ihre Bedeutung anhand chemischer Beispiele analysieren. Der Einfachheit halber benutzen wir im Folgenden TPSS/def2-TZVP bei 5000 K, wobei ähnliche Darstellungen mit anderen Basissätzen und Funktionalen (bei angepasster T_{el}) erhalten werden (siehe Hintergrundinformationen). Die FOD ist für „restricted“ und „unrestricted“ SCF-Verfahren definiert und bezüglich dieser (für nicht symmetriebrochene) geschlossenschalige Systeme invariant. Sie kann für beliebige Spinzustände angewendet werden, solange diese prinzipiell mit KS-DFT zugänglich sind.

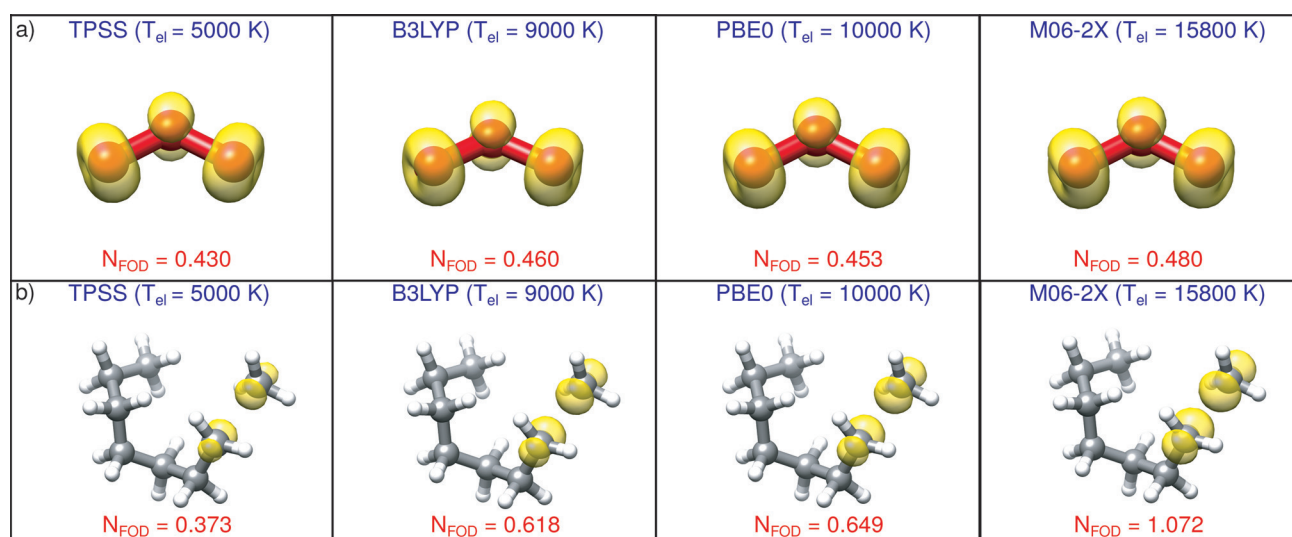


Abbildung 1. Abhängigkeit der FOD-Darstellungen (def2-TZVP) von der elektronischen Temperatur (bzw. dem gewählten Funktional), mit $\sigma = 0.005$ eBohr $^{-3}$ für a) Ozon und b) *n*-Octan mit einer elongierten terminalen C-C-Bindung (die FOD ist gelb dargestellt).

Die N_{FOD} -Werte für Isolatoren mit großen Bandlücken wie z. B. Alkane sind sehr klein ($< 10^{-3}$), aber sie erhöhen sich wie erwartet in Systemen mit Doppelbindungen wie Benzol auf Werte von ca. 10^{-2} und sogar zu 0.2 für etwas stärker korrelierte Polyene wie Octatetraen. Trotzdem sehen wir stabile ungesättigte organische Moleküle in Übereinstimmung mit gebräuchlichen globalen SEK-Metriken nicht als stark korreliert an. Wir haben ein unteres Limit für den Standard-Konturwert σ abgeschätzt, sodass für solche Systeme keine oder nur sehr wenig FOD in der entsprechenden Darstellung sichtbar wird. Außerdem wurden einige Moleküle mit zunehmender SEK (das antiaromatische Cyclobutadienmolekül in D_{2h} -Symmetrie,^[10,24] das CN-Radikal^[25] und der Übergangszustand (ÜZ) für die Insertion von Be in H_2)^[26] untersucht, um sinnvolle σ -Werte für eine vernünftige Isofläche zu finden (siehe Hintergrundinformationen für weitere Beispiele). Nach einigen Tests gelangten wir zu einem finalen Standardwert von $\sigma = 0.005$ eBohr $^{-3}$, der im Folgenden ausschließlich verwendet wird. Dieser Wert sollte nicht weiter verändert werden, um einen konsistenten Vergleich verschiedener Systeme zu erlauben. In kritischen Fällen schlagen wir dennoch vor, den FOD-Plot auch mit einem kleineren Wert von $\sigma = 0.002$ eBohr $^{-3}$ zu überprüfen (siehe Hintergrundinformationen). Als Dichte ist die FOD immer positiv. In einfachen Fällen ähnelt sie den Orbitaldichten (z. B. der π -Form in größeren Acenen und Polyenen),^[27] während sie für ein idealisiertes „Metall“ mit vollständiger Orbitalentartung einfach durch die gesamte Ladungsdichte gegeben ist. Die FOD und der dazugehörige N_{FOD} -Wert für typische MR und nicht-MR-Fälle sind in Abbildung 2 gezeigt und werden im Folgenden diskutiert.

Eine hinsichtlich ihres MR-Charakters häufig untersuchte Reaktion ist die Insertion eines Berylliumatoms in die H_2 -Bindung. Die Edukte (Abstand 4 Bohr, siehe Abbildung 2a) zeigen keine signifikante SEK, der zugehörige ÜZ (Abstand 2.825 Bohr) ist dagegen aufgrund der großen und delokalisierten FOD (und einem großen N_{FOD} -Wert) klar als sehr

schwieriges MR-System zu klassifizieren (siehe Abbildung 2b), welches aufwändige MR-Methoden zur korrekten quantenchemischen Beschreibung notwendig macht.^[26] Das antiaromatische Cyclobutadien in seiner Minimumsgeometrie (siehe Abbildung 2e) ist ebenfalls nicht einfach hinsichtlich SEK, und der sich entwickelnde Biradikalcharakter, welcher beim D_{4h} -ÜZ seine maximale Ausprägung zeigt, ist klar im FOD-Plot ersichtlich. Das scheinbar einfache, geschlossenschalige Molekül S_8^{2+} (Abbildung 2c) zeigt eine überraschend große FOD, vor allem in den mittleren 1,5-Positionen. Dies erklärt die hohe Empfindlichkeit der Länge dieser („halb-gebildeten“) Bindung hinsichtlich der Wahl des Dichtefunktionals bzw. des Fock-Austauschanteils a_x .^[19,28] Die chemische Bedeutung von biradikaloiden ÜZ ist z. B. in der langwährenden Kontroverse über „erlaubte“ und „verbotene“ Cycloadditionsreaktionen widerspiegelt.^[29] Die FOD-Darstellungen des konzertierten ÜZ („DA cts“) und des „gauche-in“ ÜZ („DA nts“; schrittweiser, biradikalischer Mechanismus) der Diels-Alder-Reaktion von Ethylen mit 1,3-Butadien (siehe Lit. [29] für Details) sind gute Beispiele für die Vorhersagekraft der FOD. Die SEK des biradikaloiden ÜZ ist klar ersichtlich im Gegensatz zum konzertierten Fall, wo keine FOD sichtbar wird und N_{FOD} um eine Größenordnung geringer ist. Ein weiteres bekanntes Molekül mit Biradikalcharakter ist Singulett(1A_g)-*p*-Benzin.^[30,31] Während der FOD-Plot (siehe Abbildung 2i–l) des *o*-Benzins, des Benzins und des ersten angeregten Triplett-Zustands von *p*-Benzin ($^3B_{1u}$) (fast) keine FOD aufweist, gibt es im Singulettzustand von *p*-Benzin eine große, delokalisierte FOD (sowie einen um eine Größenordnung höheren N_{FOD} -Wert), was den bekannten MR-Charakter des Moleküls abbildet.^[31] Vergleicht man die FOD-Darstellungen von Anthracen (Abbildung 2q) und Heptacen (Abbildung 2s), so wird klar ersichtlich, dass die bekannte Zunahme des Polyradikalcharakters der nichtverbrückenden Kohlenstoffatome in linearen, polycyclischen Kohlenwasserstoffen mit steigender Anzahl von Ringen zur Molekülmitte hin^[32] von der FOD-

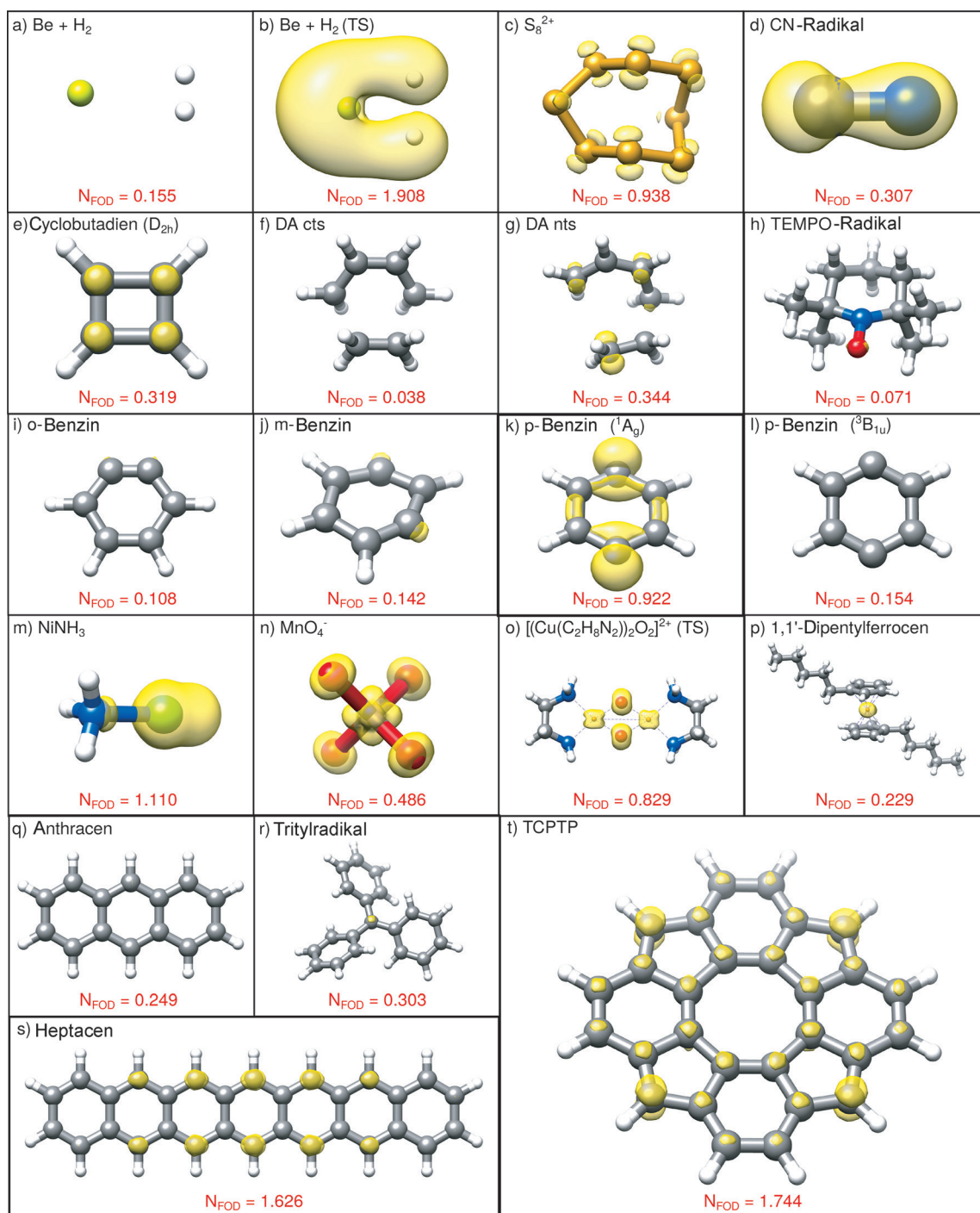


Abbildung 2. FOD-Visualisierungen mit $\sigma = 0.005$ eBohr⁻³ (TPSS/def2-TZVP, $T_{\text{el}} = 5000$ K) für verschiedene Moleküle (FOD in gelb).

Analyse gut wiedergegeben wird. Noch illustrativer ist der FOD-Plot für das kürzlich publizierte Tetracyclopenta-[def,jkl,pqr,vwx]-Tetraphenylen (TCPTP, Abbildung 2t).^[33] Die Antiaromatizität und der Tetraradikalcharakter dieses Moleküls werden durch die FOD-Analyse deutlich erkennbar. FOD-Darstellungen können auch in der Übergangsmetallchemie sehr aufschlussreich sein. Zum Beispiel zeigt der geschlossenschalige 1,1'-Dipentylferrocenkomplex (Abbildung 2p) korrekterweise nur am Eisenzentrum eine kleine und ziemlich lokalisierte FOD. Ferrocen ist für HF- und MP2-

Methoden problematisch, aber nicht für die meisten DFs, eingeschlossen Hybrid-DFs. Mit HF sind die C-M-Bindungen zu lang und nicht zu kurz, wie dies oft der Fall ist, wenn Bindungen mit starker SEK betrachtet werden. Die zu kurzen Bindungen auf dem MP2-Niveau wurden der Vernachlässigung von Einfachanregungen zugeschrieben^[34] und nicht dem Auftreten von SEK, was durch den FOD-Plot klar bestätigt wird. Im Gegensatz dazu zeigt der elektronisch schwierige ÜZ der Isomerisierung zwischen der Peroxo- und Bis(μ -oxo)-Form des [(Cu(C₂H₈N₂))₂O₂]²⁺-Komplexes^[35] eine große, de-

lokalisierte FOD (Abbildung 2o). Diese ist im Reaktantenkomplex der Reaktion von Ni^0 mit NH_3 ^[36] (Abbildung 2m) sogar noch ausgeprägter. Das Gleiche gilt auch für das notorisch schwierig zu beschreibende Permanganat-Anion (Abbildung 2n), wohingegen dessen schwerere Tc- und Re-Homologe in Übereinstimmung mit früheren theoretischen Ergebnissen keinen MR-Charakter aufweisen.^[37] Weitere kritische Testfälle sind offenschalige Systeme. Die FOD des Cyanidradikals (Abbildung 2d) ist groß und über die Bindung delokalisiert. Damit wird dieses Molekül korrekt als schwierig für die meisten QC-Methoden identifiziert.^[25] Radikale müssen jedoch nicht notwendigerweise eine große FOD aufweisen, und solche mit relativ lokalen SEK-Effekten sind nicht unbedingt problematisch für Standard-WFT- oder DFT-Rechnungen. Oft ist in diesen Fällen ein lokalisiertes Spinzentrum an Metallatomen oder offenschaligen funktionellen Gruppen in organischen Molekülen vorhanden. Abbildung 2h,r zeigen das stabile TEMPO-^[38] bzw. Tritylradikal. In Übereinstimmung mit der chemischen Intuition ist die FOD räumlich lokalisiert und relativ klein. Daher können beide Radikale mit Einfachreferenzmethoden behandelt werden, trotz der stark ausgeprägten Spinkontamination in der UHF-Wellenfunktion für das Tritylradikal, welches daher als Grenzfall angesehen werden sollte.^[39] Die etwas stärker delokalisierte FOD des Tritylradikals wird bei niedrigerem Isokonturwert ($\sigma = 0.002 \text{ e Bohr}^{-3}$) sichtbar (siehe Hintergrundinformationen).

Das letzte Beispiel ist eine „reale“ Anwendung von biologischer Bedeutung, Methylcobinamid und das zugehörige Cobinamid-Radikalkation. Die Visualisierung des Radikals (Abbildung 3b) zeigt eine etwa doppelt so große FOD verglichen mit dem geschlossenschaligen Methylcobinamid (Abbildung 3a), die aber immer noch recht lokalisiert ist.

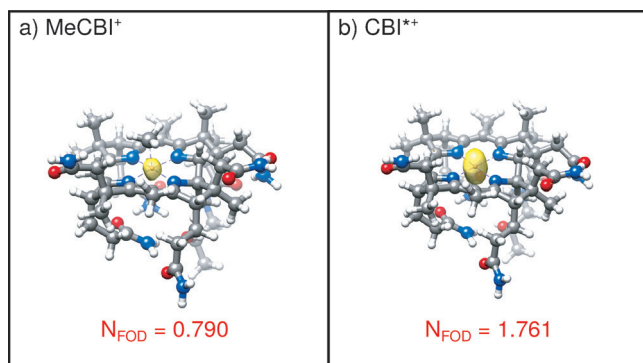


Abbildung 3. FOD-Visualisierungen mit $\sigma = 0.005 \text{ e Bohr}^{-3}$ (TPSS/TZVP,^[41] $T_{\text{el}} = 5000 \text{ K}$) für a) Methylcobinamid und b) das Methylcobinamid-Radikalkation (FOD in gelb). Die Moleküle entsprechen dem Reaktantenkomplex und dem Produkt nach Dissoziation eines Methylradikals.

Dies ist konsistent mit den Schlussfolgerungen kürzlich publizierter theoretischer Studien zu diesem System,^[40] dass GGA-DFs (oder Hybrid-DFs mit $a_x < 0.15$) zur genauen Beschreibung des Co-C-Bindungsbruchs verwendet werden können. Trotz des relativ großen Moleküls ist keinerlei arti-

fizielle FOD zu erkennen, was unsere FOD-Analyse als robustes Werkzeug auch für sehr ausgedehnte Systeme qualifiziert. Da die FOD bezüglich des verwendeten Theorieniveaus relativ unempfindlich ist, können schnelle Rechnungen mit kleinen Basissätzen in weniger als 30 Minuten an solchen realen Systemen durchgeführt werden.

Zusammenfassend haben wir ein routinemäßig anwendbares Analysewerkzeug zur Identifizierung und zum Verständnis von Elektronenkorrelationseffekten präsentiert. Es basiert auf einer wohldefinierten („Observablen-artigen“), mit gebrochenzahligen Orbitalbesetzungen gewichteten Elektronendichte (FOD), welche dreidimensional für einen definierten Konturwert visualisiert wird. Die FOD kann konsistent und effizient aus FT-DFT-Rechnungen mit einer Reihe von Standardrichtefunktionalen erhalten werden. Daher ist die FOD-Analyse ein viel schnelleres und anschaulicheres (und für große Systeme fast alternativloses) Werkzeug zur Identifizierung von SEK in Molekülen als z. B. aufwändige Coupled-Cluster-Rechnungen mit globalen Metriken wie der T_1 -Diagnostik oder den größten T_2 -Amplituden. Die Information, welche diesen Metriken liefern, ist auch in N_{FOD} enthalten (siehe Hintergrundinformationen). Zusätzlich jedoch identifiziert die FOD-Visualisierung direkt die „heißen“ und chemisch aktiven Elektronen in einem Molekül. Ferner können die gebrochenzahligen Orbitalbesetzungswerte benutzt werden, um einen geeigneten aktiven Raum für anschließende MR- oder CASSCF-Rechnungen auszuwählen (siehe Hintergrundinformationen für ein typisches Beispiel).

Unsere gegenwärtigen empirischen Befunde bauen auf einer beschränkten Anzahl (mehr oder weniger) beliebig gewählter Testfälle mit jeweils (vermutlich) vorhandener oder nicht vorhandener SEK auf. Unseren Beobachtungen zufolge ist die FOD-Analyse robust und wir sind daher zuversichtlich, dass die folgenden allgemeinen Regeln für die Auswahl geeigneter quantenchemischer Methoden aufgestellt werden können: 1) Wenn es keinerlei sichtbare FOD gibt, dann ist die elektronische Struktur von Einfachreferenzcharakter, und gebräuchliche (Doppel-)Hybridrichtefunktionale sollten verlässliche Resultate geben. 2) Ist eine signifikante, jedoch räumlich relativ lokale FOD sichtbar, sind Hybridrichtefunktionale mit niedrigem Fock-Austauschanteil, oder besser noch, semilokale GGA-Funktionale vorzuziehen, und HF- oder MP2-Methoden sollten vermieden werden. 3) Eine große und stark delokalisierte FOD weist auf einen echten Multireferenzfall hin, welcher nur mit geeigneten MR-WFT-Methoden oder (für größere Moleküle) mit FT-DFT sinnvoll berechnet werden kann. Wir hoffen, dass diese Faustregeln dazu beitragen, dass in Zukunft noch zuverlässigere quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Die Verwendung der FOD zur Entwicklung genauerer und effizienterer DFT-Methoden wird derzeit in unserer Arbeitsgruppe untersucht.

Stichwörter: Biradikale · Dichtefunktionaltheorie · Fermi-Smearing · Multireferenzdiagnostik · Nicht-dynamische Elektronenkorrelation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12308–12313
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12483–12488

- [1] a) T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, New York, **2000**; b) J. W. Hollett, P. M. W. Gill, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114111.
- [2] a) P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 108–181; b) D. I. Lyakh, M. Musial, V. F. Lotrich, R. J. Bartlett, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 182–243.
- [3] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289–320.
- [4] a) S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645; b) M. Filatov, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5*, 146–167.
- [5] U. R. Fogueri, S. Kozuch, A. Karton, J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1291–1230.
- [6] a) G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3688–3703; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301; c) J. Gräfenstein, D. Cremer, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 171–182; d) E. Kraisler, G. Makov, N. Argaman, I. Kelson, *Phys. Rev. A* **2009**, *80*, 032115.
- [7] a) F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563; b) L. V. Slipchenko, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4694–4708.
- [8] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A1441.
- [9] J.-D. Chai, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154104.
- [10] A. D. Becke, *Top. Curr. Chem.* **2014**, *1*–12.
- [11] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6306–6312; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6426–6433.
- [12] P. Gersdorf, W. John, J. P. Perdew, P. Ziesche, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 935–941.
- [13] D. Peng, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184108.
- [14] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- [15] a) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627; d) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868, erratum J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; e) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; f) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [16] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1605–1612.
- [17] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) F. Neese, ORCA – An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package, Ver. 3.0 – Current development version; Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion: Mülheim a. d. Ruhr, Germany, **2015**.
- [18] Siehe <http://www.thch.uni-bonn.de/>.
- [19] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [20] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [21] M. K. Sprague, K. K. Irikura, *Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133*, 1–12.
- [22] A. Karton, I. Kaminker, J. M. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7610–7620.
- [23] C. R. Nygaard, J. Olsen, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1259–1270.
- [24] H. Xu, S. Saebo, J. Pittman, U. Charles, *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 635–648.
- [25] P. M. Gill, J. A. Pople, L. Radom, R. H. Nobes, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7307–7314.
- [26] F. A. Evangelista, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114102.
- [27] N. C. Craig, J. Demaison, P. Groner, H. D. Rudolph, N. Vogt, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 195–204.
- [28] T. Cameron, R. Deeth, I. Dionne, H. Du, H. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5614–5631.
- [29] H. Lischka, E. Ventura, M. Dallos, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1365–1371.
- [30] W. Sander, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 669–676.
- [31] T. D. Crawford, E. Kraka, J. F. Stanton, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10638–10650.
- [32] F. Plasser, H. Pasalić, M. H. Gerzabek, F. Libisch, R. Reiter, J. Burgdörfer, T. Müller, R. Shepard, H. Lischka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2581–2584; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2641–2644.
- [33] S. Nobusue, H. Miyoshi, A. Shimizu, I. Hisaki, K. Fukuda, M. Nakano, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2090–2094; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2118–2122.
- [34] C. Park, J. Almloef, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1829–1833.
- [35] D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1511–1523.
- [36] M. Steinmetz, S. Grimme, *ChemistryOpen* **2013**, *2*, 115–124.
- [37] R. M. Dickson, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 681–687.
- [38] D. Kubala, K. Regeta, R. Janeckova, J. Fedor, S. Grimme, A. Hansen, P. Nesvadba, M. Allan, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2033–2040.
- [39] A. Hansen, D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214102.
- [40] a) P. M. Kozłowski, M. Kumar, P. Piecuch, W. Li, N. P. Bauman, J. A. Hansen, P. Lodowski, M. Jaworska, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1870–1894; b) K. P. Kepp, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 7104–7117; c) Z. Qu, A. Hansen, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1037–1045.
- [41] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.

Eingegangen am 27. Februar 2015
Online veröffentlicht am 16. April 2015