

Graphen

# Der Multiradikalcharakter ein- und zweidimensionaler Graphen-Nanobänder\*\*

Felix Plasser, Hasan Pašalić, Martin H. Gerzabek, Florian Libisch, Rafael Reiter, Joachim Burgdörfer, Thomas Müller, Ron Shepard und Hans Lischka\*

Seit den ersten Synthesen von Graphen-Nanobändern,<sup>[1]</sup> finden Graphen-Bauelemente ein enormes Interesse mit Blick auf zukünftige Nanotechnologien.<sup>[2]</sup> Wegen ihrer kleinen Bandlücken und hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten werden *n*-Acene (Abbildung 1) und funktionalisierte Acene

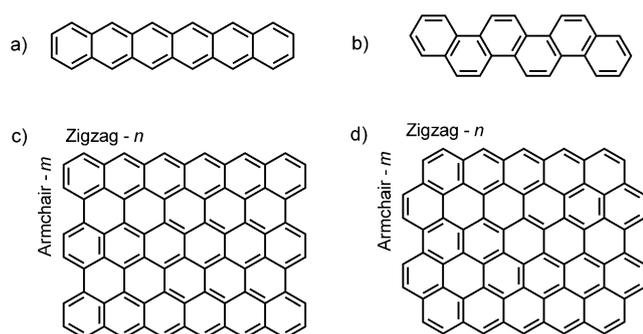


Abbildung 1. Untersuchte Strukturen: a) *n*-Acen, b) *n*-Phenacen, c) (*m*,*n*z)-Periacen und d) (*m*,*n*z)-Circumacen.

als vielversprechende Bausteine für organische elektronische Materialien angesehen.<sup>[3]</sup> Zigzag-Nanobänder zeichnen sich durch eine beachtliche Spinpolarisierung und halbmetallische Eigenschaften aus,<sup>[4]</sup> und bei der Synthese dieser polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) gilt es chemisch faszinierende Herausforderungen zu meistern.<sup>[5]</sup> Darüber hinaus könnten die Eigenschaften von Graphen-Nanobändern mit der Reaktivität der Oberflächen pyrogenen Kohlenstoffs und der Anreicherung von PAKs in Böden in Verbindung stehen.<sup>[6]</sup>

Längere Acene sind wegen ihrer zunehmenden Reaktivität schwer zugänglich, und bisher ist Pentacen das größte gut charakterisierte Acen.<sup>[3b]</sup> Beachtliche Entwicklungen in den vergangenen Jahren führten zur Synthese von *n*-Acenen bis *n* = 9 durch Matrixisolationstechniken.<sup>[7]</sup> Diese höheren Acene sind jedoch sehr reaktiv, z. B. war Heptacen in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix nur 4 h stabil.<sup>[8]</sup> Um diese Stabilitätsprobleme zu überwinden, wurden größere Acene mit Schutzgruppen versehen.<sup>[7a]</sup>

Quantenchemische Untersuchungen spielen eine wichtige Rolle zur Aufklärung der ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoflocken, welche bi- oder sogar multiradikalischen Charakter aufweisen können. DFT-Rechnungen sind aufgrund ihrer Genauigkeit und Effizienz eine interessante Wahl und wurden für Studien von Acenen<sup>[9]</sup> und Graphen-Flocken herangezogen.<sup>[10]</sup> Wegen des ausgeprägten Radikalcharakters müssen jedoch uneingeschränkte (unrestricted) DFT-Methoden verwendet werden,<sup>[9a]</sup> die mit Problemen wie Spinkontamination und der Schwierigkeit, ein geeignetes Funktional zu finden, behaftet sind. Als Alternativen wurden die Methoden DMRG (density matrix renormalization group)<sup>[11]</sup> und 2-RDM (active-space variational two-electron reduced-density-matrix) für ein-<sup>[12]</sup> und einige zweidimensionale<sup>[13]</sup> Systeme verwendet. Darüber hinaus wurden einerseits Spinflip-Konfigurationswechselwirkung<sup>[14]</sup> und andererseits Coupled-Cluster-Rechnungen mit Einfach- und Zweifachanregung (CCSD) sowie mit höheren Anregungen durchgeführt,<sup>[15]</sup> um die elektronische Struktur der *n*-Acene zu untersuchen.

Zur Behandlung multiradikalischer Systeme sind Multi-Referenzmethoden (MR)<sup>[16]</sup> besonders gut geeignet. Vor allem

[\*] Dr. F. Plasser, Dr. H. Pašalić, Prof. H. Lischka  
Institut für Theoretische Chemie, Universität Wien  
Währingerstraße 17, 1090 Wien (Österreich)  
E-Mail: hans.lischka@univie.ac.at  
Prof. M. H. Gerzabek  
Institut für Bodenforschung, Universität für Bodenkultur Wien  
Peter-Jordan-Straße 82, 1190 Wien (Österreich)  
Dr. F. Libisch, R. Reiter, Prof. J. Burgdörfer  
Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Wien  
Wiedner Hauptstraße 8–10, 1040 Wien (Österreich)  
Dr. T. Müller  
Institute of Advanced Simulation, Jülich Supercomputer Centre  
Forschungszentrum Jülich, 52425 Jülich (Deutschland)  
Dr. R. Shepard  
Chemical Sciences and Engineering Division  
Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439 (USA)

Prof. H. Lischka  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Texas Tech University, Lubbock, TX 79409-1061 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Wissenschaftsfonds (FWF) (SFB F41, ViCoM und Projekt P20893-N19), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1315, Projekt GE1676/1-1), der Robert A. Welch Foundation (D-0005) und dem Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences, U.S. Department of Energy (DE-AC02-06CH11357) (an H.L. und R.S.) gefördert. Wir danken dem Vienna Scientific Cluster (VSC), Projekt 70151, für Rechenzeit sowie T. J. Mach und T. D. Crawford für die Implementierung des D2 Diagnostic in PS14 und die Ausführung der entsprechenden Rechnungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207671> zu finden.

Die Wiederverwertung dieses Beitrags ist gestattet in Übereinstimmung mit den Geschäftsbedingungen, die unter <http://angewandte.de/open> aufgeführt sind.

sind MR-Methoden nicht durch Spinkontamination oder Energieinstabilitätsprobleme beeinträchtigt. Hier beschreiben wir die Anwendung der MR-AQCC-Methode (AQCC: averaged quadratic coupled cluster),<sup>[17]</sup> die entscheidende Extensivitätskorrekturen auf MR-Niveau beinhaltet. Die Methode wurde schon erfolgreich auf kleinere anspruchsvolle Biradikalsysteme angewendet.<sup>[18]</sup> Hier demonstrieren wir ihre Anwendbarkeit auf größere molekulare Systeme im Bereich von 100 Kohlenstoffatomen in einer Graphen-Nanoflocke.

Die Analyse des Radikalcharakters von PAKs, welche als Modellsysteme für Graphen-Nanoflocken verwendet werden, wird durch Betrachtung der mit AQCC berechneten Besetzungen der natürlichen Orbitale (NO) durchgeführt. Dabei wurden 1) die Abweichungen der einzelnen NO-Besetzungen  $n_i$  von 0 (unbesetzt) bzw. 2 (doppelt besetzt) betrachtet und 2) eine effektive Elektronendichte ungepaarter Elektronen und eine Zahl effektiv ungepaarter Elektronen  $N_U$  berechnet, wie sie zuerst von Takatsuka et al.<sup>[19]</sup> als Beschreibung von „odd electrons“ als ein Maß für die Aufspaltung eines Elektronenpaares in verschiedene Regionen im Raum eingeführt wurde (siehe auch Lit. [20]). Zur Berechnung von  $N_U$  verwenden wir den Formalismus von Lit. [21] und die nichtlineare Formel  $n_i^2(2-n_i)^2$ , da diese die echten offenschaligen Beiträge der radikalischen Zentren klarer von den Beiträgen durch dynamische Korrelation separiert. Im Vergleich zur linearen Funktion, die in Lit. [21] auch vorgeschlagen wird, verstärkt diese Formel Beiträge von Orbitalen mit Besetzungen nahe 1, während Beiträge von Orbitalen mit Besetzung nahe 0 oder 2 gedämpft werden. Zwei Klassen von molekularen Systemen (Abbildung 1) wurden untersucht: 1) quasi-eindimensionale  $n$ -Acene und  $n$ -Phenacene und 2) zweidimensionale Periacene und Circumacene. Letztere werden durch die Notation ( $ma,nz$ ) charakterisiert, wobei  $a$  und  $z$  Armchair- bzw. Zigzag-Kante kennzeichnen und  $m$  und  $n$  die Zahl der Benzolringe in die jeweilige Richtung abzählen (Abbildung 1 c,d). Periacene unterscheiden sich von Circumacenen nur in den Details ihrer Armchair-Kanten, was sich allerdings in signifikanten Unterschieden ihres Radikalcharakters äußert?

Unser Zugang folgt der Strategie der DMRG-<sup>[11]</sup> und 2-RDM-Rechnungen<sup>[12]</sup> insofern, als wir uns auf das konjugierte  $\pi$ -System konzentrieren. Das wurde dadurch erreicht, dass die  $\sigma$ -Orbitale auf Self-Consistent-Field-Niveau eingefroren wurden. Daraufhin wurden die Molekülorbitale (MO) aus Multikonfigurations(MC)-SCF-Rechnungen zur Verwendung für die folgende MR-AQCC-Rechnung erhalten. In allen Fällen wurde der totalsymmetrische Singulettzustand berechnet. Der aktive Orbitalraum für die Referenzkonfigurationen wurde so gewählt, dass der polyradikalische Charakter und mehrere offenschalige Elektronen gut dargestellt werden können. Zwei Referenzräume mit bis zu 16 aktiven Orbitalen wurden für die MR-AQCC-Rechnungen gewählt, um die außergewöhnlichen Anforderungen der verschiedenen Verbindungen zu berücksichtigen. Ein Doppel-Zeta-Basissatz wurde verwendet. Weitere Details zu den Rechenmethoden sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Die Acen-Serie (Abbildung 2) weist einen drastischen Zuwachs der offenschaligen NO-Besetzungen mit steigender Kettenlänge  $n$  auf, welcher in eine Kaskade von offenschaligen

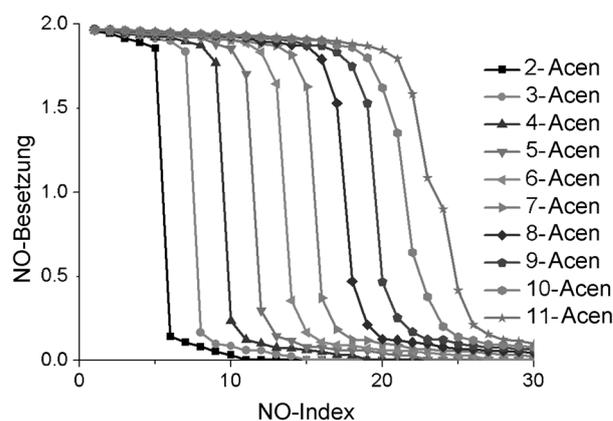
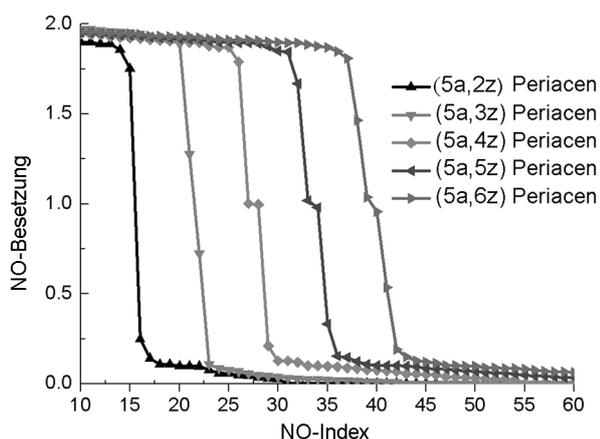


Abbildung 2. Abhängigkeit der mit MR-AQCC-berechneten NO-Besetzungen mit der Länge  $n$  der Acen-Kette.

gen NO-Besetzungen mündet. Für  $n=11$  gibt es zwei fast entartete NOs (mit Besetzungen von  $1.1 e$  und  $0.90 e$ ), und sogar die beachtlichen Orbitale (mit Besetzung von  $1.6 e$  und  $0.4 e$ ) können leicht als offenschalige Orbitale bezeichnet werden. Die experimentell bekannte, steigende Instabilität mit zunehmender Kettenlänge der Acene korreliert gut mit dem steigenden Multiradikalcharakter in Abbildung 2. Umgekehrt zeigen die NO-Besetzungen der Phenacene bis  $n=10$  (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) keinen Hinweis auf einen Biradikalcharakter, während die Acene bei dieser Kettenlänge, wie erwähnt, schon starken Multiradikalcharakter aufweisen.

Die Entwicklung eines starken Multiradikalcharakters in unseren Rechnungen passt gut mit den DMRG-<sup>[11]</sup> und 2-RDM-Ergebnissen<sup>[12]</sup> zusammen, steht aber im Widerspruch zu neueren CCSD-Rechnungen,<sup>[15]</sup> aus denen nach Analyse der Einfachanregungen gemäß der T1-Diagnostik geschlossen wurde, dass die Acene einen rein geschlossenschaligen Charakter aufweisen. Wie in der Literatur<sup>[22]</sup> ausführlich diskutiert, hängen die Einfachanregungen, die durch diese Diagnostik gemessen werden, allerdings mit Orbitalrelaxation zusammen, weshalb Zweifachanregungen analysiert werden müssen, um den Multireferenzcharakter einer CCSD-Rechnung bewerten zu können. Daher wurden CCSD-Rechnungen mit der D2-Diagnostik, die für diesen Zweck entwickelt wurde,<sup>[22b]</sup> unter Verwendung des PSI4-Programmpaketes<sup>[20]</sup> durchgeführt.<sup>[23]</sup> Die D2-Diagnostik (Tabelle S2) überschreitet den empfohlenen Schwellenwert beträchtlich. Nach diesem Kriterium zeigt also auch die CCSD-Methode signifikanten Multireferenzcharakter, was in guter Übereinstimmung mit unseren MR-AQCC-Rechnungen ist.

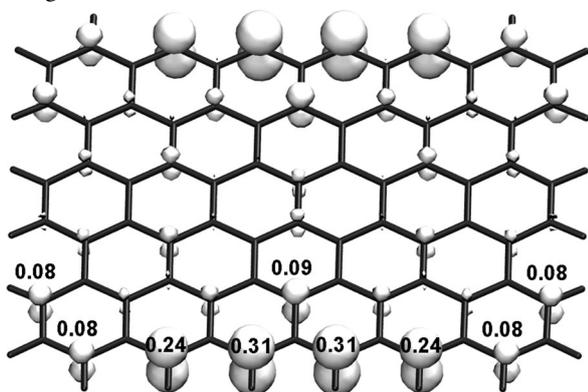
Als Erweiterung dieser Analyse der quasi-eindimensionalen Quantendrähte zu zweidimensionalen Nanoflocken untersuchen wir sowohl die ( $3a,nz$ )- (Abbildung S2) und ( $5a,nz$ )-Periacene (Abbildung 3) als auch die entsprechenden Circumacene-Sequenzen (Abbildung S3 und Abbildung 5). Ähnlich wie bei den quasi-1D-Acenen entwickelt mit ansteigender Zigzag-Kettenlänge die zweidimensionale Periacene-Sequenz einen starken multiradikalischen Charakter. Diese Entwicklung verläuft schneller als im Fall der Acene. Eine Erhöhung der Armchair-Länge der Periacene von  $m=3$



**Abbildung 3.** Abhängigkeit der mit MR-AQCC berechneten NO-Besetzungen von der Zigzag-Länge in (5a,nz)-Periacenen.

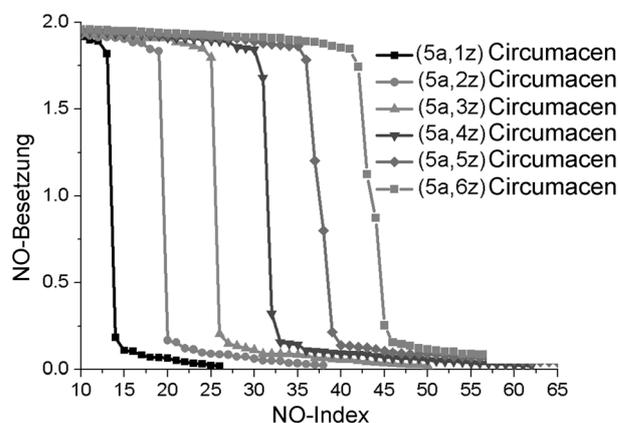
zu 5 (Abbildung S2 und Abbildung 3) verstärkt den offenschaligen Charakter nochmals beträchtlich.

In der 5a-Serie (Abbildung 3) ist eine vollständige Entartung der NO-Besetzungen schon für  $n = 4$  vorhanden. Der Radikalcharakter ist überwiegend an den Zigzag-Kanten lokalisiert, wie z.B. am (5a,6z)-Periacen zu sehen (Abbildung 4). In diesem Fall ist die Anzahl an effektiv ungepaarten Elektronen  $N_U$  gleich  $5.0 e$ . Einzelne Werte, die durch eine Mulliken-Analyse<sup>[24]</sup> der ungepaarten Elektronendichte den einzelnen Kohlenstoffatomen zugeschrieben werden können, sind in Abbildung 4 ebenfalls zu sehen. Diese illustrieren den starken Radikalcharakter und die damit einhergehende Reaktivität an den Zigzag-Kanten. Die vier Orbitale mit starkem offenschaligen Charakter des (5a,6z)-Periacens enthalten etwa drei Elektronen. Die Differenz zum  $N_U$ -Wert folgt aus den Beiträgen der übrigen schwach offenschaligen Orbitale, die in der ungepaarten Elektronendichte berücksichtigt werden. Spinpolarisierte DFT-Rechnungen an rechteckigen Nanobändern unter Verwendung des HSE06-Hybrid-Dichtefunktional zeigen,<sup>[10a]</sup> dass Spinpolarisierung schon relativ früh bei einer Größe von (3a,3z) eintritt. Die mit MR-AQCC berechneten NO-Besetzungen (Abbildung S2) führen zu einem ähnlichen Ergebnis bezüglich dieses Ansatzes, sie liefern aber zusätzlich ein quantitatives Ausmaß der Radikalbildung in der Periacen-Serie.



**Abbildung 4.** Ungepaarte Elektronendichte des (5a,6z)-Periacens (Isowert  $0.005 e$ ).  $N_U = 5.0 e$ , Werte für individuelle Atome sind bei den entsprechenden Kohlenstoffatomen angegeben.

Für die (3a,nz)- und (5a,nz)-Circumacene wird verglichen mit den Periacenen (Abbildung 3) ein deutlich verspätetes Eintreten des Biradikalcharakters beobachtet (Abbildung S3 und Abbildung 5). Für letztere erscheint NO-Besetzung von ca.  $0.75 e$  und  $1.25 e$  schon für  $n = 3$ , während bei der (5a,nz)-Circumacene-Serie vergleichbare Werte erst für  $n = 5$  erhalten werden. Für höhere Circumacene wird schließlich eine ähnliche Kaskade von offenschaligen Besetzungen wie bei den Periacenen gefunden.

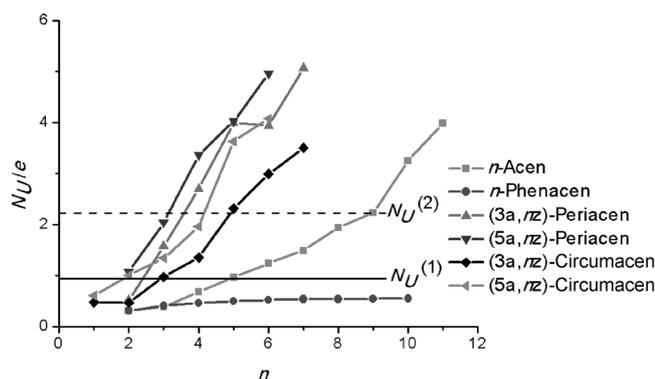


**Abbildung 5.** Abhängigkeit der mit MR-AQCC berechneten NO-Besetzungen von der Zigzag-Länge in (5a,nz)-Circumacenen.

Die ungepaarte Elektronendichte des (5a,6z)-Circumacens (Abbildung S4) hat große Ähnlichkeiten mit der des (5a,6z)-Periacens. Folglich können wir voraussagen, dass die Circumacene mit zunehmender Länge den Radikalcharakter und die Reaktivität der Periacene erreichen. Jiang et al.<sup>[10d]</sup> verwendeten ein einfaches HOMO-LUMO-Gap-Kriterium und schätzten einen kritischen Wert von  $n_c = 6$  für (3a,nz)-Circumacene zum Erreichen von offenschaligem Charakter. Dieses Resultat stimmt mit unserem qualitativ überein, wenn auch eine Betrachtung der Zahl an effektiv ungepaarten Elektronen einen Übergang zu signifikant offenschaligem Charakter schon zwischen  $n = 4$  und  $n = 5$  vorhersagt.

Gemäß der  $N_U$ -Analyse (Abbildung 6) können die Graphen-Nanoflocken in drei Gruppen unterteilt werden. Für die  $n$ -Phenacene erhält man eine praktisch horizontale Linie mit  $N_U$ -Werten von  $0.3$ – $0.5 e$ . Diese dienen als Beispiel für geschlossenschaligen Charakter innerhalb unserer Analyse. Die  $n$ -Acene, als zweite Gruppe, zeigen den starken Anstieg in ungepaartem Charakter, wobei ein  $N_U$ -Wert von  $4 e$  für  $n = 11$  erreicht wird. Dieser Wert ist im Einklang mit den vier offenschaligen NOs in Abbildung 2. Die dritte Klasse entspricht den zweidimensionalen Graphen-Flocken. Diese zeigen alle einen Anstieg der ungepaarten Elektronen, der deutlich stärker ist als der der Acene mit  $n \leq 9$ . Es zeigen sich Unterschiede zwischen dem Verhalten der Periacene und Circumacene: Der starke Anstieg von  $N_U$  mit der Kettenlänge  $n$  startet bei den Periacenen sofort, während der Anfang bei den Circumacenen (vor allem bei (3a,nz)) flacher ist.

Es ist nun möglich, versuchsweise die  $N_U$ -Werte der verschiedenen Klassen von Graphen-Nanoflocken mit vorhandenen experimentellen Reaktivitätsdaten zu korrelieren. In diesem Sinne können wir eine Region stabiler Strukturen



**Abbildung 6.** Abhängigkeit der Zahl effektiv ungepaarter Elektronen  $N_U$  von der Kettenlänge  $n$ .

identifizieren, die unterhalb des kritischen Wertes von  $N_U^{(1)} \approx 1 e$  liegt, welcher dem Pentacen, dem größten gut zugänglichen Acen zugeordnet ist.<sup>[3b]</sup> Diese Region beinhaltet die Periacene (3a,2z) (Perylen) und (5a,2z) und die Circumacene (3a,1z) (Pyren), (3a,2z) (Coronen, Circumbenzen), (3a,3z) (Ovalen, Circumnaphthalen), (5a, 1z) und (5a,2z), welche alle bekannte stabile Verbindungen sind.<sup>[25]</sup> Auch von der Synthese von Circumanthracen wurde berichtet.<sup>[26]</sup> Ein stärkerer versuchsweiser Charakter kommt der Region zu, die durch die gestrichelte Linie bei  $N_U^{(2)} = 2.2 e$  begrenzt wird, welche durch das Nonacen geht, dem größten bisher synthetisierten Acen.<sup>[7b]</sup> Es ist interessant zu beobachten, dass die  $N_U$ -Werte der Acene einen zusätzlichen Zuwachs nach  $n = 9$  aufweisen, was darauf hindeutet, dass Acene mit  $n > 9$  noch schwieriger zu synthetisieren sind. Eine Betrachtung dieser zweiten Region mit  $\leq N_U^{(2)}$  lässt vermuten, dass zweidimensionale Flocken wie die (3a,3z)- und (5a,3z)-Periacene sowie Circumacene bis (5a,4z) unter ähnlichen Vorsichtsmaßnahmen, wie sie für die höheren  $n$ -Acene verwendet werden, synthetisiert werden könnten. Bezüglich der größeren 2D-Nanoflocken, die gegenwärtig zugänglich sind,<sup>[1b]</sup> vermuten wir, dass das unterschiedliche Skalieren von Umfang und Fläche eine erhöhte Stabilität der inneren Bereiche der Flocke zur Folge hat, da sich die ungepaarte Elektronendichte hauptsächlich auf die Kanten beschränkt (Abbildung 4). Ein Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen PAKs, die in dieser Arbeit untersucht wurden, illustriert eine beachtliche Vielfalt des Auftretens von offenschaligem Charakter, wenn die Moleküle entlang unterschiedlicher Pfade vergrößert werden. Die Analyse verschiedener PAK-Topologien hinsichtlich verschiedener struktureller und elektronischer Eigenschaften ist von beachtlichem chemischem Interesse.<sup>[27]</sup> Wir haben gezeigt, dass MR-Methoden leistungsstarke Werkzeuge sind, um zuverlässige Information über diese faszinierenden, aber experimentell sehr schwer zugänglichen Verbindungen zu gewinnen.

Eingegangen am 23. September 2012,  
veränderte Fassung am 14. November 2012  
Online veröffentlicht am 28. Januar 2013

**Stichwörter:** Chemische Stabilität · Graphen ·  
Multiradikalcharakter · Multireferenzmethoden ·  
Quantenchemie

- [1] a) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451–10453; b) M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805.
- [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [3] a) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4945; b) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [4] Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347–349.
- [5] J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [6] K. Heymann, J. Lehmann, D. Solomon, M. W. I. Schmidt, T. Regier, *Org. Geochem.* **2011**, *42*, 1055–1064.
- [7] a) S. S. Zade, M. Bendikov, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4104–4107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012–4015; b) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4219–4222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125–4128.
- [8] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612–9613.
- [9] a) M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417; b) D. E. Jiang, S. Dai, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 332–335.
- [10] a) O. Hod, V. Barone, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 035411; b) D. E. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134701; c) H. Nagai, M. Nakano, K. Yoneda, R. Kishi, H. Takahashi, A. Shimizu, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek, B. Champagne, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 212–218; d) D. E. Jiang, S. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *466*, 72–75.
- [11] J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Aviles, G. K. L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134309.
- [12] G. Gidofalvi, D. A. Mazziotti, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 134108.
- [13] K. Pelzer, L. Greenman, G. Gidofalvi, D. A. Mazziotti, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5632–5640.
- [14] D. Casanova, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9779–9790.
- [15] B. Hajgató, D. Szieberth, P. Geerlings, F. De Proft, M. S. Deleuze, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224321.
- [16] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 108–181.
- [17] P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 481–488.
- [18] a) I. Antol, M. Eckert-Maksic, H. Lischka, Z. B. Maksic, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3173–3178; b) E. B. Wang, C. A. Parish, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 044306.
- [19] K. Takatsuka, T. Fueno, K. Yamaguchi, *Theor. Chim. Acta* **1978**, *48*, 175–183.
- [20] V. N. Staroverov, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 161–168.
- [21] a) M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 508–511; b) M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 488–489.
- [22] a) J. D. Watts, M. Urban, R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 341–355; b) I. M. B. Nielsen, C. L. Janssen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 568–576.
- [23] T. D. Crawford, D. C. Sherrill, F. Plasser, T. Mueller, R. Shepard, H. Lischka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [25] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London, **1964**.
- [26] R. D. Broene, F. Diederich, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5227–5230.
- [27] a) S. Fujii, T. Enoki, *Acc. Chem. Res.* **2013**, DOI: 10.1021/ar300120y; b) C. Lambert, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1794–1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1756–1758.