

## MC 3.1.8 Theoretische Chemie/ Quantenchemie Computerübungen im Wintersemester 2019/2020

### Übung 1: UV/Vis Spektroskopie und Charge-Transfer-Zustände

Übungstag: 21. Oktober 2019

#### Versuchziele

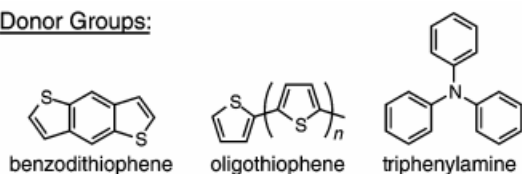
- Berechnung angeregter Zustände
- Identifizierung und Beschreibung von Charge-Transfer-Zuständen
- Berechnung von Absorptionsspektren

#### Hintergrundinformation

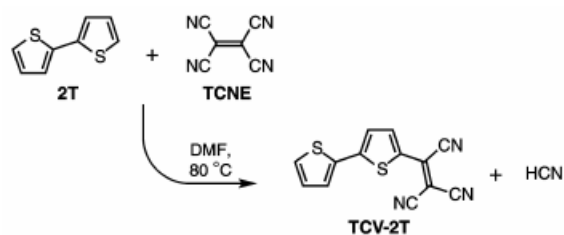
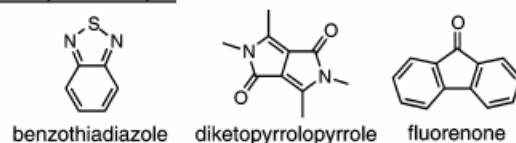
Organische Moleküle und Polymere mit Donor (D) und Akzeptor (A) Eigenschaften stellen eine wichtige Klasse von Materialien für eine Vielzahl in technologischen Anwendungen dar. Besonders im Zusammenhang mit organischer Photovoltaik (z.B. OLED) werden diese vielfach eingesetzt. Die meisten organischen Moleküle absorbieren aufgrund des energetischen Abstands zwischen HOMO und LUMO Licht im höher energetischen Bereich (also blaues und ultraviolettes Licht). Dadurch kann das eingestrahlte Sonnenlichts nicht optimal zur Anregung verwendet werden, da ein Großteil des Spektrums niederenergetischer ist (also im roten bzw. Infraroten Teil des Spektrums). Donor-Akzeptor-Moleküle jedoch absorbieren Licht in diesem Teil des Spektrums viel stärker, da sie, wenn kovalent gebunden, einen intramolekularen Ladungstransferzustand (charge-transfer, CT) ausweisen, der die Energielücke stark herabsetzt. In dem in diesem Versuch untersuchten Molekül läuft der Ladungstransfer innerhalb des konjugierten  $\pi$ -Systems zwischen der D- und A-Seite des Moleküls ab.

Einige typische Donor- und Akzeptor-Gruppen in funktionalen D-A Molekülen ist in untenstehender Abbildung gezeigt. Prominente Vertreter der verfügbaren Donor-Einheiten sind Thiophen-basierte Materialien [1]. Eine Klasse von Elektronenakzeptor-Molekülen weisen funktionelle Cyano-Gruppen auf. Im folgenden sollen die Absorptionsspektren von 2T und TVC-2T berechnet werden.

#### Donor Groups:



#### Acceptor Groups:



## Berechnung der Absorptionsspektren und Identifikation des CT-Zustands

**Berechnungsniveau:** ADC(2) und TD-DFT: B3LYP, CAM-B2LYP, Doppel-Hybrid-Funktionale; Basissatz 6-31G(d,p)

Verwenden Sie die optimierten Geometrien der beiden Moleküle 2T und TCV-2T, sowie TCV-H (Tricyano-Ethylen) und berechnen Sie die Energien und Orbitale mit Hilfe der zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT). Verwenden Sie die folgenden Funktionale: B3LYP und CAM-B3LYP.

Wiederholen Sie die Rechnungen unter Verwendung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran (THF) im Kontinuummodell.

Berechnen Sie die Absorptionsspektren der Moleküle und vergleichen Sie diese mit experimentell gemessenen Spektren (z.B. Ref. [2, 3]). Welche Bande ist die CT-Bande? Wieso weist diese typischerweise einen stärkeren Lösungsmittelleffekt auf? Bei der Interpretation könnte Ihnen Ref. [4] weiterhelfen.

## Literatur

- [1] Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bauerle, P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141.
  - [2] Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Hutchinson, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13480.
  - [3] Ohshita, J.; Lee, K.-H.; Hashimoto, M.; Kunugi, Y.; Harima, Y.; Yamashita, K.; Kunai, A. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1891.
  - [4] T. M. Pappenfus, K. B. Schliep, A. Dissanayake, T. Ludden, B. Nieto-Ortega, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, *J. Chem. Educ.* **2012**, 89, 1461.
-