

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

Übung 06: Solvatochromie von *para*-Nitroanilin

Übungstag: 12. November 2019

Versuchsziele

- Kennenlernen von TURBOMOLE
- Berechnung von angeregten Zuständen unter Verwendung eines Lösungsmittelmodells
- Vergleich der Ergebnisse von (TD)DFT- und wellenfunktionsbasierten Methoden

Hintergrundinformation

Push-Pull-Systeme sind Moleküle in denen eine Elektronen-Donor-Gruppe und eine Elektronen-Akzeptor-Gruppe über ein konjugiertes π -System miteinander verbunden sind. Sie besitzen häufig energetisch niedrig liegende Charge-Transfer-Zustände und zeigen starke nichtlineare optische Effekte. Ein prototypisches Beispiel für solche Systeme ist *para*-Nitroanilin (*p*NA), welches durch zwei mesomere Grenzstrukturen (Abbildung 1) beschrieben werden kann. Der

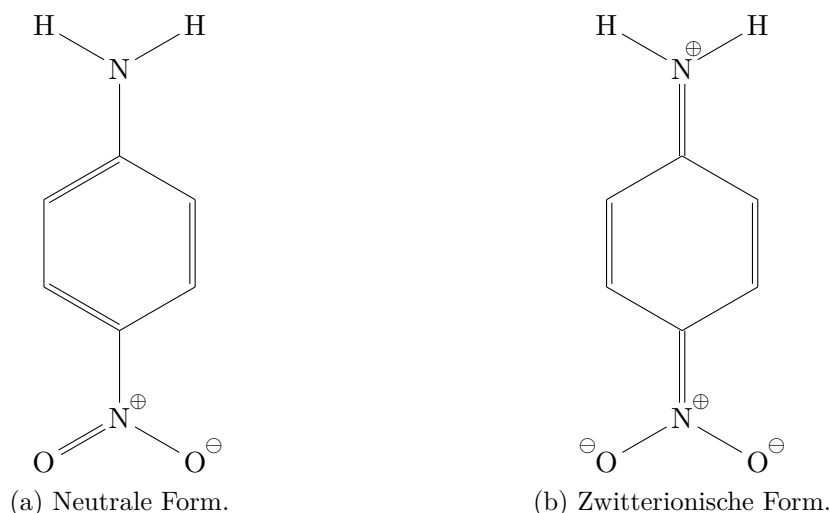


Abbildung 1: Mesomere Grenzstrukturen von *p*NA. Links: neutrale Form. Rechts: Zwitterionische (ladungs-separierte) Form.

Grundzustand $1A_1$ wird hauptsächlich durch die neutrale Form beschrieben. Der erste elektronisch angeregte Zustand $2A_1$ in *p*NA entspricht einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang vom HOMO in

das LUMO und wird gut durch die zwitterionische Form charakterisiert. Dabei hängt die energetische Lage des angeregten Zustandes stark von der Lösungsmittelpolarität ab. Liegt das Absorptionsmaximum von *p*NA in der Gasphase bei 4,24 eV [3], so liegt es in wässriger Lösung bei 3,26 eV [2].

Im vorliegenden Versuch soll die Solvatochromie des $2A_1$ -Zustandes von *p*NA mithilfe von TDDFT und RI-ADC(2) in TURBOMOLE untersucht werden.

Benötigte Rechnungen

Rechenniveaus:

- Ladung 0; Singulett
- DFT: BHLYP/def2-SVP/D3BJ
- TDDFT: BHLYP/def2-TZVPP/D3BJ
- WF: RI-ADC(2)/def2-TZVPP
- COSMO(H₂O): $\epsilon = 80,4$, $n = 1,33$

Nr	Beschreibung	Lösungsmittel?	Niveau	Kommentar
1	Geometrieoptimierung	Gasphase	DFT	auf C_{2v} -Symmetrie achten
2	angeregte Zustände	Gasphase	TDDFT	die ersten beiden angeregten A_1 Zustände
3	mit TDDFT	COSMO(H ₂ O)	TDDFT	
4	angeregte Zustände	Gasphase	WF	
5	mit ADC(2)	COSMO(H ₂ O)	WF	

Durchführung

Umgebungsvariablen setzen:

```
export TURBODIR=/usr/local/Turbomole/TURBOMOLE72
export ARCH=SMP
export PATH=$TURBODIR/scripts:$PATH
```

Verwendung von TURBOMOLE Jede Rechnung in TURBOMOLE muss in einem eigenen Verzeichnis durchgeführt werden. Die Koordinaten sind zunächst in das TUROBMOLE-Format zu konvertieren:

```
x2t [.xyz-Datei] > coord
```

Die Rechnung wird anschließend mit dem Programm `define` interaktiv konfiguriert.

1. Koordinaten laden

```
a coord #coord Datei laden
desy #Symmetrie erkennen
ired #Interne koordinaten generieren
* #Ende
```

2. Auswahl der Basis

```
b #Menü um Basen zuzuweisen
all def2-TZVPP #Allen Atomen die Basis def2-TZVPP zuweisen
bl #Zugewiesene Basen anzeigen
* #Ende
```

3. Initial guess generieren

```
eht #Extended-Hückel guess
y #Default Parameter akzeptieren
0 #Ladung 0
y #Vorgeschlagenen initial guess akzeptieren
```

4. Methode auswählen und konfigurieren.

- (a)

```
dft #DFT-Menü
on #DFT aktivieren
func #Funktional auswählen
bh-lyp
grid #Integrationsgrid auswählen
m4
* #Ende
```
 - (b)

```
dsp #Dispersions-Menü
bj #D3BJ auswählen
* #Ende
```
 - (c)

```
scf #SCF-Menü
conv #Konvergenzkriterium für die Energie
8 #bis 10-8 Hartree
iter #Anzahl der erlaubten SCF-Iterationen erhöhen
150
```
-

- (d) `ex #TDDFT-Menü`
`rpas #Singulett-Singulett-Anregungen berechnen`
`*`
`a1 2 #Die ersten beiden elektronisch angeregten A1-Zustände berechnen`
`rpacor 4000 #4000 MB RAM für TDDFT verwenden`
`*`
`y #Engeres Konvergenzkriterium für die Änderung der Elektronendichte akzeptieren`
- (e) `cc #RI-CC2-Menü`
`cbas #Auxiliar-Basis zuweisen`
`*`
`freeze #Kern-Elektronen einfrieren`
`*`
`ricc2 #Methoden-Auswahl-Menü`
`adc(2) #ADC(2)-Methode auswählen; kann mit "list models" überprüft werden`
`*`
`exci #Menü für angeregte Zustände`
`irrep=a1 nexc=2 #Die ersten beiden elektronisch angeregten A1-Zustände berechnen`
`spectrum states=all operators=diplen,dipvel #Oszillatorenstärken für alle Zustände`

Rechnungen mit dem COSMO-Lösungsmittel-Modell sind mit `cosmoprep` vorzubereiten. Für Wasser sind die Parameter $\epsilon = 80,4$ und $n = 1,33$ zu verwenden. Es sind optimierte Radien zu verwenden (`r all b`). Für Rechnungen mit dem `ricc2`-Modul ist der `control`-Datei `$cosmo_correlated` hinzuzufügen. Weiterhin sind noch folgende Zeilen in die `control`-Datei aufzunehmen:

```
$response  
fop relaxed  
$excitations  
exprop relaxed states=all
```

Für den Versuch werden folgende Teilprogramme von TURBOMOLE benötigt:

dscf Berechnung der Grundzustands-Wellenfunktion (HF/DFT)
escf angeregte Zustände
egrad relaxierte Eigenschaften für angeregte Zustände
ricc2 RI-CC2/ADC(2)/MP2/...(Grund- und angeregte Zustände)

Auswertung

- Vergleichen Sie die erhaltenen Energien für Grund- und angeregte Zustände mit und ohne Lösungsmittel für die verwendeten Methoden.
-

- Vergleichen sie die Dipolmomente der jeweiligen Zustände. Wie wirkt sich die Verwendung eines Lösungsmittel-Modells auf die Ergebnisse aus? Da relaxierte Dichten von TDDFT-Zuständen mit Lösungsmittel in TURBOMOLE nicht implementiert sind, ist folgender Vergleichswert für das Dipolmoment des $2A_1$ zu verwenden: 17,6041 Debye (BHandHLYP/def2TZVPP/CPCM(Wasser) mit Gaussian 16).
- Welche Methode reproduziert die beobachtete Solvatochromie besser?

Für die Auswertung könnten die Artikel von ERIKSEN *et al.* [1], sowie von SOK *et al.* [4] hilfreich sein.

Literatur

- [1] Janus J. Eriksen u. a. “Failures of TDDFT in describing the lowest intramolecular charge-transfer excitation in para-nitroaniline”. In: *Molecular Physics* 111.9-11 (2013), S. 1235–1248. DOI: 10.1080/00268976.2013.793841.
 - [2] S.A. Kovalenko u. a. “Femtosecond relaxation of photoexcited para-nitroaniline: solvation, charge transfer, internal conversion and cooling”. In: *Chemical Physics Letters* 323.3 (2000), S. 312–322. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00432-2.
 - [3] S. Millefiori u. a. “Electronic spectra and structure of nitroanilines”. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 33.1 (1977), S. 21–27. ISSN: 0584-8539. DOI: 10.1016/0584-8539(77)80143-8. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0584853977801438>.
 - [4] Sarom Sok u. a. “Solvent-Induced Shift of the Lowest Singlet $\pi \rightarrow \pi^*$ Charge-Transfer Excited State of *p*-Nitroaniline in Water: An Application of the TDDFT/EFP1 Method”. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115.35 (2011), S. 9801–9809. DOI: 10.1021/jp2045564.
-