

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

Übung 3: Exzimer

Übungstag: 29. Oktober 2018

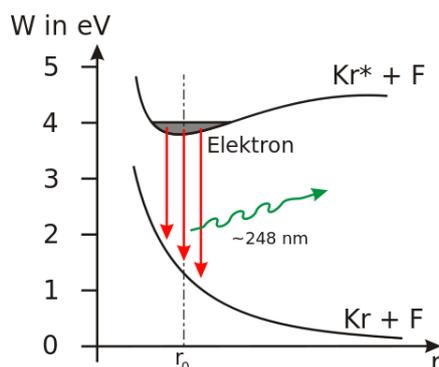
Versuchsziele

- Excimer
- Angeregte Zustände

Hintergrundinformation

Excimere sind Dimere, die (meist ausschließlich) im angeregten Zustand bindende Wechselwirkung ausbilden (Excimer = “excited dimer”); im Grundzustand sind die Dimere nicht (oder nur sehr schwach) bindend. Excimere sind sehr kurzlebig (\approx Nanosekunden). Die Emissionsbanden von Excimeren sind oft sehr stark rotverschoben und strukturlos und können damit der spektroskopischen Identifizierung von Excimeren dienen.

Als vielleicht prominentestes Beispiel der technologischen Relevanz soll der Excimerlaser dienen, der unter anderem in der Augenchirurgie (LASIK) eingesetzt wird. Als Lasermedium dient eine Mischung aus Fluor (F_2) und einem Edelgas (Ar, Kr, Xe) [eigentlich sollte man hier von einem *Exciplex* sprechen, da sich ein Heterodimer bildet]. Nach Anregung bildet sich ein KrF Excimer, welches unter (stimulierter) Emission von Licht (im UV-Bereich) in den Grundzustand übergeht und dissoziiert.



Excimere bilden sich typischerweise aus der Konfigurationsmischung von Exzitonresonanz ($A^*B \leftrightarrow AB^*$) und Ladungsresonanz ($A^+B^- \leftrightarrow A^-B^+$).

In dieser Computerübung werden Excimere aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol) berechnet. Die stabilste Excimerstruktur ist gestapelt, die Benzolringe liegen parallel übereinander. In der Computerübung sollen sowohl die Energie des elektronischen Grundzustands als auch des elektronisch angeregten Zustands als Funktion des Abstands zwischen den beiden Monomeren berechnet werden.

Potentialkurven eines Excimers - das Benzol Dimer

Berechnungsniveau:TDDFT: PBE0, aug-ccpVDZ - Test D2 vs D3 Dispersionskorrektur nach Grimme

Die Berechnung aromatischer Excimere ist oft schwierig, es sollten Multikonfigurationsmethoden eingesetzt werden (CASPT2). Diese sind allerdings sehr rechenaufwändig. Es konnte vor kurzem gezeigt werden, dass TDDFT gute Ergebnisse bei deutlich verkürzter Rechenzeit liefert. Generell jedoch sollte bei der Verwendung von TDDFT für Systeme mit Ladungsresonanz-Charakter besondere Vorsicht gewaltet werden lassen.

Berechnen Sie die Potentialkurven der B_{1g} und B_{2u} Zustände als Funktion des Abstands zwischen den Monomeren. Nehmen Sie für die Geometrie die optimierte Geometrie eines einzelnen (planaren) Benzolmoleküls und setzen Sie ein zweites Benzolmolekül exakt mit einem Abstand von R deckungsgleich darüber. Variieren Sie R , belassen Sie die Symmetrie so hoch wie möglich.

Berechnen Sie neben der Absorptionsenergie auch das Emissionsspektrum. Der experimentelle Wert für die Bindungsenergie des Benzoldimers im ersten angeregten Singulettzustand beträgt etwa 0.4 eV, mit einer Gleichgewichtsabstand von 3.0-3.5 Å. Das experimentelle Emissionsspektrum peakt um 3.94 eV.

Die Differenz zwischen Ionisationspotential und Elektronenaffinität der Monomere ist proportional zur Energie des Ladungsresonanzzustands. Berechnen Sie die Differenz und vergleichen Sie mit dem experimentellen Wert von 10.32 eV. Kann TDDFT diesen Zustand gut beschreiben?

Literatur

- [1] Kolaski, M., Arunkumar, C. R., Kim, K. S. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 847.
-