

La géométrie de la molécule représentée Figure 1, constituée d'une moitié diméthylaminophényle et d'une moitié dicyanoimidazole, a été optimisée au niveau MP2 avec la base 6-311G(d). Le spectre d'absorption a ensuite été déterminé avec la méthode TD-DFT, en utilisant la fonctionnelle MPW1K et la base 6-311G(d). La présence du solvant (dichlorométhane) a été simulée avec le modèle PCM. Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian. Le fichier résultat (.log) correspondant au calcul TD-DFT est donné en annexe.

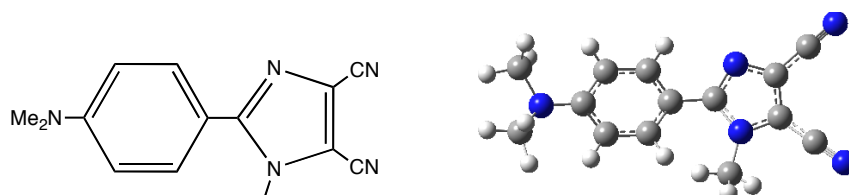


Figure 1 : 2-(4-(diméthylamino)phényl)-1-méthyl-1H-imidazole-4,5-dicarbonitrile.

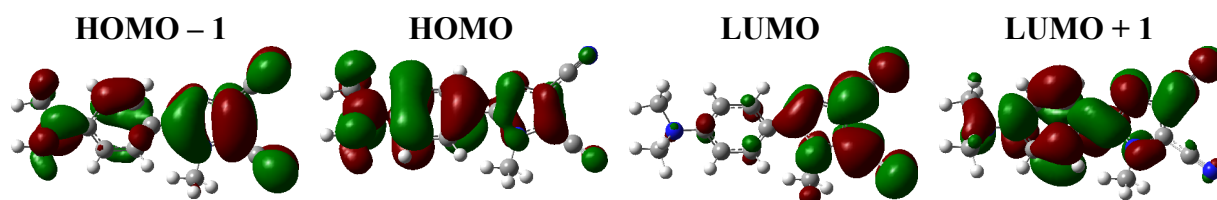


Figure 2 : Orbitales frontières de la molécule.

- 1 / Donner la signification de l'acronyme MP2. Expliquer la raison pour laquelle un calcul MP2 est plus précis qu'un calcul Hartree-Fock.
- 2 / Donner la signification de la nomenclature utilisée pour la base 6-311G(d). Combien de fonctions gaussiennes *contractées* sont utilisées pour simuler une orbitale de valence d'un atome de carbone ? Combien de fonctions gaussiennes *primitives* ?
- 3 / Donner la signification de l'acronyme PCM et définir brièvement le principe de ce modèle.
- 4 / Dans le fichier .log, relever la valeur de l'énergie de transition correspondant à la bande $S_0 \rightarrow S_1$ du spectre d'absorption.

5 / Quelle est la force d'oscillateur correspondante ? A quelle observable expérimentale cette grandeur est-elle liée ?

6 / Quelles sont les excitations électroniques principales contribuant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$? Quelles sont les orbitales moléculaires (OM) impliquées ?

7 / Les OM frontières de la molécule sont représentées Figure 2. L'excitation optique induit-elle un déplacement de la densité électronique de la molécule ? Si oui, indiquer sur un schéma le sens du transfert de charge photo-induit.

8 / En première approximation, la molécule peut être considérée comme linéaire, de type donneur/pont conjugué/accepteur (D- π -A). On décrit l'état fondamental $|g\rangle$ et le premier état électronique excité $|e\rangle$ comme la combinaison d'un état neutre $|N\rangle$ (D- π -A), et d'un état zwitterionique $|Z\rangle$ ($D^+-\pi-A^-$), normés et orthogonaux :

$$\begin{aligned} |g\rangle &= \sqrt{1-\rho} |N\rangle + \sqrt{\rho} |Z\rangle \\ |e\rangle &= \sqrt{\rho} |N\rangle - \sqrt{1-\rho} |Z\rangle \end{aligned}$$

où ρ représente le transfert de charge entre D et A dans l'état fondamental. Les éléments de la matrice hamiltonienne $\mathbf{H}$ sont définis de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \langle N | \hat{H} | N \rangle &= 0 \\ \langle Z | \hat{H} | Z \rangle &= 2\eta \\ \langle N | \hat{H} | Z \rangle &= \langle Z | \hat{H} | N \rangle = -\sqrt{2}t \end{aligned}$$

Exprimer l'énergie des états $|g\rangle$ et $|e\rangle$ en fonction des paramètres t et η . En déduire l'expression de l'énergie de transition ΔE_{ge} entre $|g\rangle$ et $|e\rangle$.

9 / Dans le fichier .log, relever la norme du moment dipolaire de l'état fondamental. Sachant que la molécule a une longueur totale de 10 Å, estimer le transfert de charge ρ entre D et A. Rappel : 1 Debye = $3,3356 \cdot 10^{-30}$ C.m ; $|e| = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

10 / Donner l'expression du moment dipolaire de transition μ_{ge} entre $|g\rangle$ et $|e\rangle$. Sachant que $\mu_N = \langle N | \hat{\mu} | N \rangle = 0$ et $\mu_Z = \langle Z | \hat{\mu} | Z \rangle = \mu_0$, exprimer la norme de μ_{ge} en fonction de μ_0 et ρ . On négligera les termes $\langle N | \hat{\mu} | Z \rangle$.

```

*****
Gaussian 09:  EM64L-G09RevA.02 11-Jun-2009
              14-Apr-2011
*****
%NProcShared=4
Will use up to 4 processors via shared memory.
%chk=2c-spectre.chk
Default route:  MaxDisk=100GB

-----
# MPWPW91/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solv=CH2Cl2) td=Nstates=30 IOp(3/76=0
572004280)
-----
1/38=1/1;
2/12=2,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=4,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,70=2201,72=9,74=908,76=572004280/1,2,8,3;
4//1;
5/5=2,38=5,53=9/2;
8/6=1,10=2,108=30/1;
9/41=30,42=1/14;
6/7=2,8=2,9=2,10=2/1;
99/5=1,9=1/99;
-----
optimisation MP2
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
C          3.15871  -0.41784  -0.06495
C          3.02887   0.95049   0.20493
C          1.0328   0.17428   0.03416
N          1.87702  -0.88941  -0.17879
N          1.71393   1.30391   0.26295
C          1.51898  -2.26213  -0.54152
H          1.48034  -2.89014   0.34881
H          0.54707  -2.24546  -1.02937
H          2.26856  -2.64634  -1.23191
C          4.30778  -1.22875  -0.20647
C          4.08839   1.8783   0.40185
N          5.27108  -1.89666  -0.32696
N          4.97486   2.63684   0.56179
C          -0.42547   0.08564  -0.01314
C          -1.15315   1.096   -0.66383
C          -1.13671  -0.9375   0.63537
C          -2.54456   1.06851  -0.69576
H          -0.61952   1.90989  -1.1487
C          -2.52992  -0.97172   0.60309
H          -0.60867  -1.69956   1.20419
C          -3.27637   0.02514  -0.07308
H          -3.0564   1.87265  -1.21101
H          -3.02921  -1.77322   1.13436
N          -4.65921  -0.03813  -0.15774
C          -5.35107  -0.89708   0.79657
H          -6.42092  -0.84081   0.60067
H          -5.04892  -1.93714   0.66685
H          -5.16671  -0.60347   1.83989
C          -5.36701   1.19056  -0.5011
H          -5.17715   2.00094   0.21697
H          -5.0843   1.53231  -1.49752
H          -6.43561   0.98101  -0.51858

...

Standard basis: 6-311G(d) (5D, 7F)
There are 381 symmetry adapted basis functions of A symmetry.

```

Integral buffers will be 131072 words long.
 Raffenetti 2 integral format.
 Two-electron integral symmetry is turned on.
 381 basis functions, 673 primitive gaussians, 400 cartesian basis functions
 66 alpha electrons 66 beta electrons
 nuclear repulsion energy 1262.8122089358 Hartrees.
 NAtoms= 32 NActive= 32 NUniq= 32 SFac= 7.50D-01 NATFMM= 80
 NAOKFM=F Big=F

```
-----
----
Polarizable Continuum Model (PCM)
=====
Model : PCM.
Atomic radii : UFF (Universal Force Field).
Polarization charges : Total charges.
Charge compensation : None.
Solution method : Matrix inversion.
Cavity type : Scaled VdW (van der Waals Surface) (Alpha=1.100).
Cavity algorithm : GePol (No added spheres)
                  Default sphere list used, NSphG= 32.
                  Lebedev-Laikov grids with approx. 5.0 points /
Ang**2.
                  Smoothing algorithm: Karplus/York (Gamma=1.0000).
                  Polarization charges: spherical gaussians, with
                                      point-specific exponents
(IZeta= 3).
                  Self-potential: point-specific (ISelfS= 7).
                  Self-field : sphere-specific E.n sum rule
(ISelfD= 2).
Solvent : Dichloromethane, Eps= 8.930000 Eps(inf)=
2.028346
-----
```

```
*****
Excited states from <AA,BB:AA,BB> singles matrix:
*****
```

Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):

state	X	Y	Z	Dip. S.	Osc.
1	-1.7615	0.7435	0.1599	3.6812	0.3660
2	2.3439	0.4426	-0.0545	5.6929	0.6639
3	-0.6358	0.2875	-0.2861	0.5687	0.0669
4	-0.3495	1.2771	0.2489	1.8150	0.2313
5	0.0758	0.0188	0.0040	0.0061	0.0008
6	-0.0810	-0.3976	0.2489	0.2266	0.0316
7	0.3019	0.2828	-0.1050	0.1822	0.0269
8	-0.2800	-0.0644	-0.0362	0.0839	0.0124
9	0.0560	0.0539	-0.0734	0.0114	0.0017
10	1.4925	0.1236	0.4164	2.4163	0.3700
11	0.7373	0.9657	-0.3112	1.5730	0.2431
12	0.0862	0.1398	0.0001	0.0270	0.0043
13	-0.4794	-0.0349	-0.0027	0.2311	0.0373
14	-1.0371	-0.0033	0.0659	1.0799	0.1762
15	-1.4102	0.1226	0.1566	2.0281	0.3341
16	-0.1157	0.2502	0.0572	0.0793	0.0133
17	-0.2678	0.0908	-0.2998	0.1698	0.0285
18	0.3686	0.1485	0.0803	0.1643	0.0277
19	0.3528	0.0690	0.0382	0.1307	0.0224

20	0.1901	-0.1143	-0.0010	0.0492	0.0085
21	0.0770	-0.1140	-0.0764	0.0248	0.0043
22	0.1138	0.0876	0.2275	0.0724	0.0131
23	-0.2934	-0.4289	-0.1002	0.2801	0.0508
24	0.2442	0.1671	0.0639	0.0916	0.0171
25	-0.2037	0.3129	0.1025	0.1499	0.0280
26	0.0409	-0.1108	-0.1031	0.0246	0.0046
27	0.0468	-0.2500	0.0620	0.0685	0.0129
28	0.2573	-0.2030	-0.0734	0.1128	0.0215
29	-0.1501	0.0222	0.2034	0.0644	0.0123
30	0.3234	-0.4266	0.0300	0.2875	0.0552

...

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 4.0582 eV 305.52 nm f=0.3660
 <S**2>=0.000
 65 -> 67 0.11179
 66 -> 67 0.68126
 66 -> 68 -0.12887

This state for optimization and/or second-order correction.

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 4.7603 eV 260.46 nm f=0.6639
 <S**2>=0.000
 66 -> 67 0.11912
 66 -> 68 0.65817
 66 -> 69 0.16117

Excited State 3: Singlet-A 4.8010 eV 258.25 nm f=0.0669
 <S**2>=0.000
 64 -> 68 -0.21389
 66 -> 68 -0.16836
 66 -> 69 0.62685

Excited State 4: Singlet-A 5.2020 eV 238.34 nm f=0.2313
 <S**2>=0.000
 65 -> 67 0.66357
 66 -> 67 -0.12121

Excited State 5: Singlet-A 5.5206 eV 224.59 nm f=0.0008
 <S**2>=0.000
 62 -> 70 0.11644
 65 -> 69 0.10268
 65 -> 70 0.42592
 66 -> 70 0.49769

...

Population analysis using the SCF density.

Mulliken atomic charges:

1		
1	C	0.398803
2	C	0.089016
3	C	0.455299
4	N	-0.488136

```

5  N   -0.404816
6  C   -0.573120
7  H    0.290314
8  H    0.295936
9  H    0.284398
10 C    0.092529
11 C    0.099923
12 N   -0.323142
13 N   -0.335212
14 C   -0.105180
15 C   -0.190195
16 C   -0.219646
17 C   -0.292587
18 H    0.237555
19 C   -0.287857
20 H    0.247955
21 C    0.333538
22 H    0.257895
23 H    0.257617
24 N   -0.454854
25 C   -0.585145
26 H    0.253892
27 H    0.255116
28 H    0.242591
29 C   -0.584246
30 H    0.243039
31 H    0.255446
32 H    0.253273
Sum of Mulliken atomic charges =    0.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>=          7088.4053
Charge=          0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
  X=    -12.7546      Y=    -5.1492      Z=    -0.8263      Tot=
13.7796
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX=    -136.0779    YY=    -115.1578    ZZ=    -109.9195
  XY=    -12.5728    XZ=    -5.4250     YZ=    -7.8753
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
  XX=   -15.6928     YY=    5.2273     ZZ=   10.4656
  XY=   -12.5728     XZ=   -5.4250     YZ=   -7.8753
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
  XXX=   -534.8903   YYY=   -49.5142   ZZZ=   -1.9885   XYY=   -96.8087
  XXY=   -18.8724   XXZ=    2.0764   XZZ=   -8.8879   YZZ=   -5.1142
  YYZ=   -10.8717   XYZ=    1.2543
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
  XXXX=  -9019.4554  YYYY=  -1357.2522  ZZZZ=   -293.9245  XXXY=   -141.4888
  XXXZ=  -96.9391   YYXZ=  -144.6928  YYYZ=   -39.7462  ZZZX=   -7.3877
  ZZZY=   -7.8763   XXYY= -1955.0901  XXZZ=  -1419.0619  YYZZ=  -251.4845
  XXYZ= -144.0327   YYXZ=  -31.9805   ZZXY=   -20.9652
N-N= 1.262812208936D+03 E-N=-4.417991069355D+03 KE= 8.107515108372D+02
...
Job cpu time:  0 days  3 hours 33 minutes 55.7 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=   1118 Int=         0 D2E=         0 Chk=   146 Scr=
1
Normal termination of Gaussian 09 at Thu Apr 14 17:32:17 2011.

```