



HAL
open science

Simulations quantiques non-adiabatiques d'un photo-interrupteur moléculaire vers un dialogue expérience-théorie

Benjamin Gonon

► **To cite this version:**

Benjamin Gonon. Simulations quantiques non-adiabatiques d'un photo-interrupteur moléculaire vers un dialogue expérience-théorie. Autre. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT186 . tel-01868759

HAL Id: tel-01868759

<https://theses.hal.science/tel-01868759>

Submitted on 5 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie

École doctorale Sciences Chimiques Balard –ED 459

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier

Simulations quantiques non-adiabatiques d'un photo-interrupteur moléculaire *vers un dialogue expérience-théorie*

Présentée par Benjamin GONON

Le 21 Novembre 2017

Sous la direction de Benjamin LASORNE
et Stéphane GUERIN

Devant le jury composé de

Chantal DANIEL, Directrice de Recherche, CNRS

Michèle DESOUTER-LECOMTE, Professeur, Université Paris Saclay

Christophe IUNG, Professeur, Université de Montpellier

Edouard HERTZ, Maître de Conférences, Université de Bourgogne

Fabien GATTI, Directeur de Recherche, CNRS

Stéphane GUERIN, Professeur, Université de Bourgogne

Benjamin LASORNE, Chargé de Recherche, CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Président du jury

Examineur

Encadrant

Directeur

Directeur



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Résumé :

Cette thèse a pour objet l'étude et le contrôle de la photo-réactivité d'interrupteurs moléculaires, en particulier la photo-isomérisation des spiropyranes. Ce travail théorique a été réalisé en collaboration étroite avec l'équipe expérimentale PFL de l'ICB à Dijon. Des simulations de dynamique quantique non-adiabatique ont été réalisées afin de reproduire et rationaliser les résultats expérimentaux de spectroscopie d'absorption transitoire résolue en temps. Ces expériences ont montré une photo-réactivité ultra-rapide (~ 100 fs) suite à une excitation par un pulse LASER ultra-court. Celle-ci est interprétée comme un mécanisme de conversion interne entre le premier état électronique excité singulet et l'état fondamental via une intersection conique. L'étude théorique a utilisé la réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane comme modèle. Les développements réalisés ont porté sur : (1) L'exploration du mécanisme réactionnel et le calcul de surfaces d'énergie potentielle via des méthodes de chimie quantique post-CASSCF perturbatives (XMCQDPT2). Cette analyse a montré des résultats variant fortement par rapport à ceux relevés dans la littérature à des niveaux de calcul moins élevés. (2) Le développement d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle électronique par la construction d'un hamiltonien diabatique à partir de données ab initio XMCQDPT2. Du fait de l'importante anharmonicité de l'état électronique fondamental, nous avons mis en place une approche effective en rupture avec les études antérieures. (3) La réalisation de simulations de dynamique quantique non-adiabatique par la méthode MCTDH. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. L'inclusion explicite du pulse LASER a permis de reproduire et de rationaliser l'effet de contrôle par mise en forme d'impulsion observé expérimentalement. Ce travail a ainsi permis la mise en place d'une collaboration et d'un dialogue théorie/expérience effectifs.

Mots clé : Contrôle par pulse LASER, Réactivité photochimique, Intersections coniques, Dynamique quantique non-adiabatique, Benzopyrane, Photo-interrupteurs moléculaires, Hamiltoniens diabatiques, Méthodes post-CASSCF.

Abstract:

This thesis addresses the study and control of the photo-reactivity of molecular switches, here the photo-isomerisation of spiropyranes. This theoretical work has been achieved in close collaboration with the experimental team PFL within the ICB in Dijon. Non-adiabatic quantum dynamics simulations were carried out so as to reproduce and rationalise the experimental results from time-resolved transient absorption spectroscopy. Such experiments have demonstrated ultra-fast photo-reactivity (~ 100 fs) following excitation by an ultra-short LASER pulse. It is interpreted as an internal conversion mechanism between the first singlet excited electronic state and the ground state via a conical intersection. The theoretical study used the ring-opening reaction of benzopyran as a model. Developments were made regarding: (1) The exploration of the reaction mechanism and the computation of potential energy surfaces with perturbative, post-CASSCF quantum chemistry methods (XMCQDPT2). This investigation showed that results changed significantly compared to those reported in the literature with lower-level calculations. (2) The generation of a diabatic Hamiltonian based on ab initio XMCQDPT2 data. Owing to the significant anharmonicity in the ground electronic state, we designed a new effective approach, quite different from the previous studies. (3) The production of non-adiabatic quantum dynamics simulations using the MCTDH method. The results thus obtained are in excellent agreement with the experimental ones. Including explicitly the LASER pulse allowed us to reproduce and rationalise the action of pulse shaping on control observed in experiments. The present work thus made possible the successful implementation of a theoretical/experimental collaboration.

Keywords: Control with a LASER pulse, Photochemical reactivity, Conical intersections, Non-adiabatic quantum dynamics, Benzopyran, Molecular photoswitches, Diabatic Hamiltonians, Post-CASSCF methods.

Remerciements

Je souhaite remercier l'ensemble des phénomènes humains qui ont permis l'émergence, imprévisible à l'échelle macroscopique, de ce manuscrit et de ce travail de Thèse, irréductible à la somme des interactions microscopiques en son sein.

En premier lieu, merci aux membres du jury qui ont accepté de porter un regard critique sur mon travail et en particulier à Chantal DANIEL et Michèle DESOUTER-LECOMTE qui ont accepté de rapporter ce manuscrit.

Merci à mes exceptionnels encadrants, Benjamin, Fabien et Stéphane, pour leur patience, leur confiance, leur enthousiasme, leur pédagogie... et leur patience. Merci de m'avoir donné la chance d'accomplir un travail passionnant durant ces trois années et d'être payé pour ça ! Je leur en suis très reconnaissant.

Merci à Édouard, Gabriel, et tous les expérimentateurs du groupe PFL à Dijon, pour le travail énorme qu'ils ont réalisé, en gardant toujours l'espoir de voir arriver les "résultats des simus" quand même nous perdions la foi. Je suis très heureux d'avoir enfin pu en apporter quelques-uns.

*Merci à mes illustres prédécesseurs, Loïc, Matthieu et Aurélie, pour avoir pris le temps de me transmettre plus qu'une molécule de m****.*

Merci à mes camarades de lutte, partageant à mes coté l'errance sans fin du néo-scientifique : Medhi et Nicolas "stop feed noobs", Elisa ma padawan, Marie-Noëlle bien qu'elle soit savoyarde, Thomas pour nos discussions nombreuses, Maryline et Guilhem soit toute ma promo de Master, Suzanna pour une initiation à l'allomancie, Aurélie qui garde l'espoir de me trouver un emploi et Emmeline qui a supporté mon désordre pendant toute cette dernière année dans le même bureau.

Je leur souhaite à tous le meilleur dans la science comme dans le reste.

Merci à mes collègues du CTMM pour m'avoir accueilli et avoir contribué à rendre ces trois années agréables.

Un peu plus spécifiquement, merci à Christophe RAYNAUD qui m'a un jour accueilli pour expliquer à l'étudiant de L3 que j'étais ce que pouvait bien être au juste la chimie théorique, Fabrice sans qui je n'aurais toujours pas lancé un calcul, et Françoise qui est la gestionnaire dont rêvent tous les labos.

Merci à Emmanuel, Quentin, Xavier, Adrien, Vincent et Émile (même si c'est un expérimentateur) pour m'avoir accueilli avec tolérance malgré mon statut de "chimiste". Je n'ai visiblement toujours pas compris ce qu'est un photon. Mais soyez honnêtes les gars vous non plus !

Merci à Anaïs, Thierry, Hervé et Franziska pour le plaisir incroyable que j'ai eu à partager mes connaissances à leurs cotés.

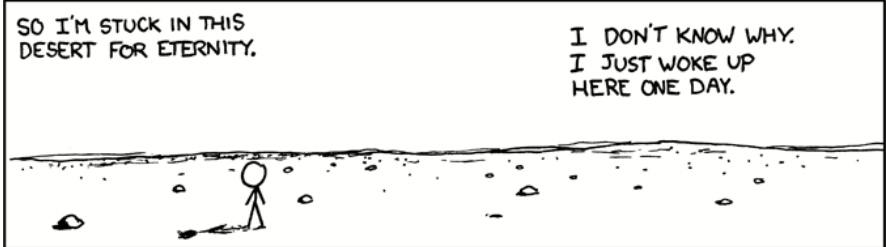
Merci aux contributeurs des nombreux logiciels libres et OpenSource utilisé pour ce travail, entre autre L^AT_EX, la suite LibreOffice, Inkscape, bash, GCC...et les mille et un utilitaires qui m'ont sauvé la mise plus d'une fois.

Merci à Randall MUNROE pour les épigraphes de ce manuscrit, et le temps perdu sur xkcd.

Merci à ma famille.

Parce que j'ai gardé la meilleure pour la fin, merci à Margot, mon épouse, mon amie et ma Lutine. Pour ses merveilleux gâteaux au chocolat, pour ses innombrables relectures, pour m'avoir épaulé tout au long de ce projet, pour le soin qu'elle met à rendre chaque jour de ma vie plus coloré. Piou!

Merci à tous.

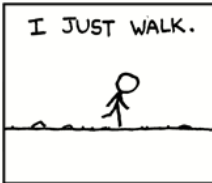


SO I'M STUCK IN THIS DESERT FOR ETERNITY.

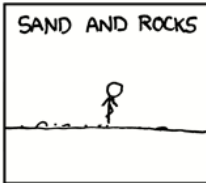
I DON'T KNOW WHY. I JUST WOKE UP HERE ONE DAY.



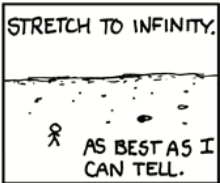
I NEVER FEEL HUNGRY OR THIRSTY.



I JUST WALK.

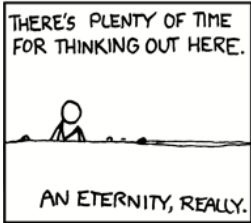


SAND AND ROCKS



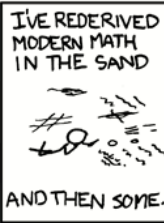
STRETCH TO INFINITY.

AS BEST AS I CAN TELL.



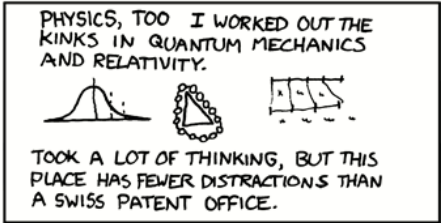
THERE'S PLENTY OF TIME FOR THINKING OUT HERE.

AN ETERNITY, REALLY.



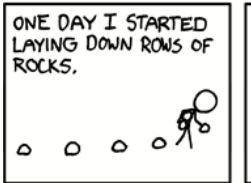
I'VE REDERIVED MODERN MATH IN THE SAND

AND THEN SOME.

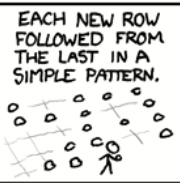


PHYSICS, TOO I WORKED OUT THE KINKS IN QUANTUM MECHANICS AND RELATIVITY.

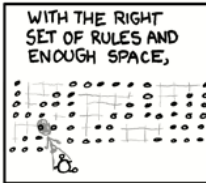
TOOK A LOT OF THINKING, BUT THIS PLACE HAS FEWER DISTRACTIONS THAN A SWISS PATENT OFFICE.



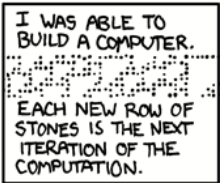
ONE DAY I STARTED LAYING DOWN ROWS OF ROCKS.



EACH NEW ROW FOLLOWED FROM THE LAST IN A SIMPLE PATTERN.

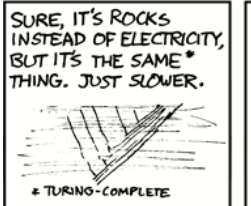


WITH THE RIGHT SET OF RULES AND ENOUGH SPACE,



I WAS ABLE TO BUILD A COMPUTER.

EACH NEW ROW OF STONES IS THE NEXT ITERATION OF THE COMPUTATION.

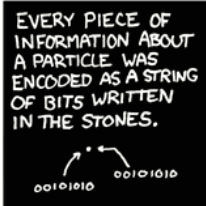


SURE, IT'S ROCKS INSTEAD OF ELECTRICITY, BUT IT'S THE SAME* THING. JUST SLOWER.

* TURING-COMPLETE

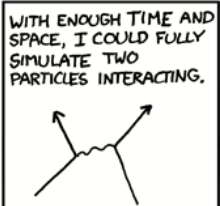


AFTER A WHILE, I PROGRAMMED IT TO BE A PHYSICS SIMULATOR.



EVERY PIECE OF INFORMATION ABOUT A PARTICLE WAS ENCODED AS A STRING OF BITS WRITTEN IN THE STONES.

00101010 00101010



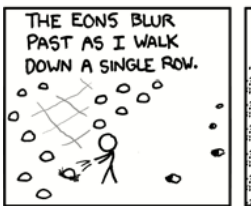
WITH ENOUGH TIME AND SPACE, I COULD FULLY SIMULATE TWO PARTICLES INTERACTING.



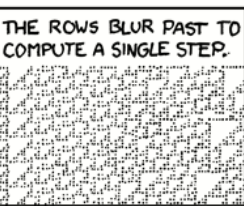
BUT I HAVE INFINITE TIME AND SPACE.



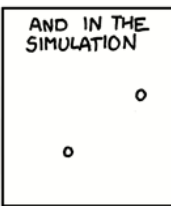
SO I DECIDED TO SIMULATE A UNIVERSE.



THE EONS BLUR PAST AS I WALK DOWN A SINGLE ROW.



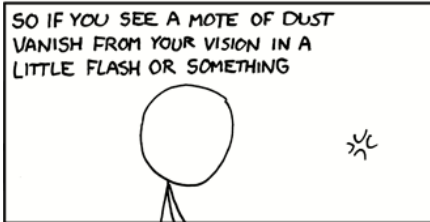
THE ROWS BLUR PAST TO COMPUTE A SINGLE STEP.



AND IN THE SIMULATION



ANOTHER INSTANT TICKS BY.

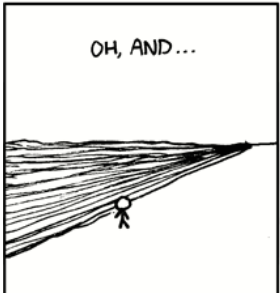


SO IF YOU SEE A MOTE OF DUST VANISH FROM YOUR VISION IN A LITTLE FLASH OR SOMETHING

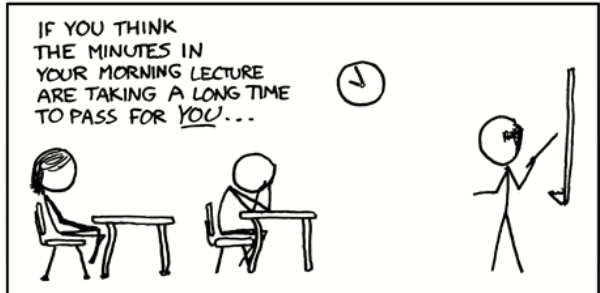


I'M SORRY. I MUST HAVE MISPLACED A ROCK

SOMETIME IN THE LAST FEW BILLIONS AND BILLIONS OF MILLENNIA.



OH, AND...



IF YOU THINK THE MINUTES IN YOUR MORNING LECTURE ARE TAKING A LONG TIME TO PASS FOR YOU...

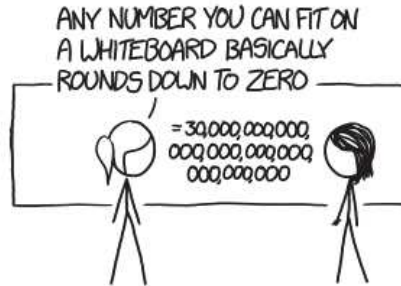
Table des matières

1	Introduction	1
1.1	À la rencontre entre théorie et expérience	1
1.2	Diaboliques intersections coniques [1]	3
1.3	Photo-isomérisation des spiropyranes	4
1.4	Approche théorique	5
1.5	Objectif du projet	9
2	Théorie	11
2.1	Formalisme général	12
2.1.1	Hamiltonien moléculaire	12
2.1.2	Séparation des parties électroniques et nucléaires	14
2.1.3	L'approximation de Born-Oppenheimer et sa validité	16
2.2	Intersections coniques et états diabatiques	17
2.2.1	Dimensionnalité d'une intersection conique	18
2.2.2	Espace de branchement	19
2.2.3	États diabatiques	21
2.2.4	Diabatisation	23
2.3	Méthodes de chimie quantique	25
2.3.1	Orbitales moléculaires et méthode de Hartree-Fock	25
2.3.2	Interaction de configuration	27
2.3.3	Espace actif	28
2.3.4	Corrélation dynamique par une perturbation	30
2.3.5	Formulation étendue	32
2.4	Méthodes de dynamique quantique	34
2.4.1	Formalisme général	34
2.4.2	Représentation de la base primitive	35
2.4.3	MCTDH	37
2.4.4	Interaction avec un champ extérieur	39
3	Exploration des surfaces d'énergie potentielle du benzo- pyrane	41
3.1	Méthodologie	42
3.1.1	Choix des méthodes et logiciels	42
3.1.2	Choix de la base d'orbitales	43
3.1.3	Méthodes d'exploration des surfaces d'énergie	44
3.2	Description au niveau CASSCF	45
3.2.1	Choix de l'espace actif	45
3.2.2	Étude du mécanisme réactionnel	46
3.3	Comparaisons des approches post-CASSCF perturbatives	49

3.3.1	Convergence de la base au niveau CASSCF	51
3.3.2	Traitements CASPT2 et MS-CASPT2	51
3.3.3	Traitement XMCDPT2	56
3.3.4	Comparaison des résultats des méthodes XMCQDPT2 et MS-CASPT2	58
3.4	Description finale au niveau XMCQDPT2	59
3.5	Calcul de l'espace de branchement au niveau XMCQDPT2 .	63
3.5.1	Méthodologie	64
3.5.2	Application au benzopyrane	65
3.6	Conclusions	66
4	Modèle de surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane	69
4.1	Caractéristiques déterminantes des surfaces d'énergie poten- tielle	72
4.1.1	Complexité du paysage énergétique	72
4.1.2	Complexité du mouvement	73
4.1.3	Difficulté du choix d'un jeu de coordonnées	74
4.2	Première approche	77
4.2.1	Choix du système de coordonnées	78
4.2.2	Modèle à trois états quasi-diabatiques	80
4.2.3	Résultats	81
4.3	Modèle	82
4.3.1	Ingrédients	84
4.3.2	Choix du système de coordonnées	85
4.3.3	Paramétrisation de l'hamiltonien quasi-diabatique . .	89
4.4	Résultats	92
4.4.1	Description des points critiques	92
4.4.2	Propriétés globales des surfaces d'énergie potentielle .	93
4.4.3	Topographie des surfaces d'énergie potentielle	96
4.5	Conclusions et perspectives	100
5	Simulations de dynamique quantique	103
5.1	Méthodologie	104
5.1.1	Considérations générales	104
5.1.2	Inclusion du champ électrique	104
5.1.3	Détails de calcul	105
5.1.4	Quantités observées	107
5.2	Validation du modèle	110
5.2.1	Spectre d'absorption	110
5.2.2	Échelle de temps	112
5.3	Dynamique avec pulse gaussien	115

5.3.1	Influence de la longueur d'onde centrale	116
5.3.2	Analyse de la dynamique	119
5.4	Contrôle par mise en forme de phase	122
5.4.1	Mise en forme de phase et chirp linéaire	122
5.4.2	Influence de la phase quadratique	123
5.4.3	Hypothèse explicative	129
5.5	Conclusion et perspectives	132
5.5.1	Conclusion	132
5.5.2	Perspectives de contrôle	133
6	Conclusion	135
6.1	Résumé du travail effectué	135
6.2	Perspectives	137
	Annexes	141
A	Calcul d'espace de branchement sans fonction d'onde	143
B	Opérateur d'énergie cinétique du modèle 3D	159
	Table des figures	161
	Liste des tableaux	165
	Glossaire	167
	Bibliographie	169

Conventions



“ There are two numbers: "zero" and "anything that overflows your data type.”

xkcd What if? 151 : Sun Bug

Constantes

- \hbar constante de Planck réduite $h/2\pi$
- ε_0 constante de permittivité diélectrique du vide
- e charge élémentaire
- m_e masse de l'électron

Définitions

- nD n dimensions
- \mathbb{R}^n espace de dimension n dans \mathbb{R}
- \hat{O} opérateur associé à l'observable O
- \hat{O}^\dagger opérateur adjoint à \hat{O}
- δ_{ij} symbole de Kronecker $\begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$
- $\mathbf{1}_n$ matrice unité de rang n (approprié au contexte si n omis)
- $\mathbf{0}_n$ matrice nulle de rang n (approprié au contexte si n omis)
- \mathbf{O} représentation matricielle de \hat{O} dans une base
- \mathbf{O}^t transposée de \mathbf{O}
- \mathbf{O}^\dagger adjointe de \mathbf{O}
- O_{ij} élément d'indices i, j de la matrice \mathbf{O}
- $|\dots\rangle$ un vecteur d'état, élément d'un espace de Hilbert
- $\langle r|$ dual de $|r\rangle$
- \mathbf{r} représentation de \vec{r} comme vecteur colonne dans une base
- r_i élément d'indice i de \mathbf{r}

Par défaut les indices i, j, k, l, m, n sont considérés comme des entiers positifs.

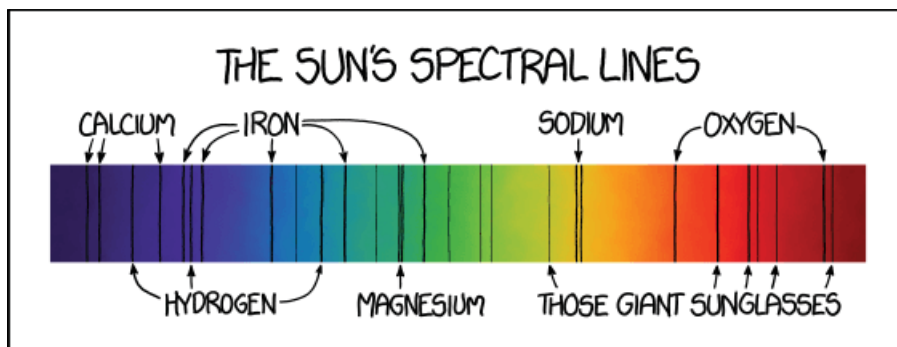
Nous n'emploierons pas de notation tensorielle de sorte que $a^{(n)}$ représente un objet a numéroté n et a^i un objet a à la puissance i .

Pour un vecteur de position dans l'espace euclidien, on note l'élément de coordonnée a de l'atome i avec $a \in x, y, z$ par $r_{(i,a)}$ et le vecteur $\mathbf{r}_{(i)}$

$$\mathbf{r}_{(i)} = \begin{pmatrix} r_{(i,x)} \\ r_{(i,y)} \\ r_{(i,z)} \end{pmatrix}$$

Chapitre 1

Introduction



“ I still don't understand why the Sun paid the extra money for Transitions lenses. ”

xkcd 1733 : Solar Spectrum

1.1 À la rencontre entre théorie et expérience

Lors des dernières décennies, les développements conjoints des méthodes de spectroscopie résolue en temps et de la photochimie théorique ont permis d'importants progrès dans la compréhension des mécanismes photochimiques.

D'un point de vue expérimental tout d'abord, la réduction des échelles de temps et d'espace considérées, permet d'effectuer des mesures aux temps caractéristiques des vibrations moléculaires (femtoseconde) et des électrons (attoseconde). Corrélativement, la maîtrise des technologies associées à la génération de nouveaux types de sources de lumière LASER permet désormais la génération et la mise en forme d'impulsions ultra-courtes (“pulses”).

La manipulation spectrale de tels LASER permet d'envisager la préparation d'impulsions permettant d'exacerber, ou au contraire d'annihiler, l'efficacité de processus photochimiques. Lorsque ces effets visent la modification de la réactivité par la manipulation de la composition de l'état de la molécule en termes d'états vibrationnels ou vibroniques on parle de *femtochimie*. D'un point de vue expérimental, la détermination des paramètres d'impulsion adaptés à produire un effet particulier passe par l'utilisation en “boîte noire” de boucles de rétrocontrôle de type algorithme génétique ou contrôle optimal.

D'un point de vue théorique, la description des mécanismes sous-jacents à la réactivité chimique moléculaire en interaction avec un champ intense a fait l'objet d'un grand nombre d'avancées.

Les méthodes de calcul de structure électronique bénéficient des progrès informatiques et théoriques permettant d'exploiter de mieux en mieux les ressources de calcul (super-calculateur, GPU, accélérateurs). Le traitement des états électroniques excités, indispensable à la photochimie, est devenu possible, et précis, pour des molécules allant jusqu'à des centaines d'atomes.

Parallèlement, la description dépendante du temps de la dynamique moléculaire permet désormais la prise en compte de millions d'atomes traités de façon classique. De façon plus cruciale dans le cadre ce travail, la description quantique de cette dynamique est devenue possible pour des systèmes comprenant des centaines de degrés de liberté.

Les mesures ayant atteint des niveaux de précision élevés et les simulations permettant désormais d'avoir une portée prédictive, notre époque est celle des collaborations effectives entre expérimentateurs et théoriciens afin de pousser plus en avant la compréhension et le contrôle des systèmes photochimiques.

Dans la logique d'une approche *ab initio*, les simulations sont bien plus qu'une simple reproduction des résultats expérimentaux. Elles permettent, par l'accès aux paramètres internes qui déterminent les mécanismes à leur échelle, d'ouvrir la voie à la rationalisation des processus moléculaires photochimiques et de leur contrôle.

Notre étude se situe dans ce contexte de collaboration théoriciens / expérimentateurs, dans le cadre d'une collaboration entamée depuis plusieurs années entre l'équipe "Chimie Théorique, Méthodologies, Modélisation" à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (CTMM) et les équipes "Dynamique Quantique et Non-Linéaire" (DQNL) et "Processus Femtosecondes et Lasers Intenses" (PFL) au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot De Bourgogne de Dijon, et poursuivie dans le cadre du projet ANR CoConicS "Quantum control of large molecular systems: application to conical intersections".

Tout au long de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la modélisation et à la simulation d'un processus photochimique dû à une intersection conique, particulier mais prototypique des "photo-interrupteurs moléculaires", la photo-isomérisation des spiropyranes. Plus précisément, nous avons étudié la réaction modèle d'ouverture de cycle du benzopyrane, dans le but d'apporter une rationalisation du mécanisme et d'élucider les stratégies de contrôle de cette photo-réaction.

1.2 Diaboliques intersections coniques [1]

Les intersections coniques sont des points, rigoureusement des hyperlignes, de dégénérescence des états électroniques, d'un intérêt particulier dans la "zoologie photochimique". Elles jouent un rôle crucial dans un large éventail de processus de photochimie en permettant la conversion interne d'énergie électronique, obtenue suite à une excitation lumineuse ou une réaction chimique, en énergie vibrationnelle, chimique, mécanique...

Dans le cadre de ce travail, l'intérêt du concept d'intersection conique réside dans l'ouverture d'un accès à une photo-réactivité. Suite à une excitation électronique depuis une conformation moléculaire donnée, la molécule évolue dans un état excité électroniquement puis retourne à son état électronique fondamental grâce aux couplages non-adiabatiques à l'intersection conique, permettant de dissiper son énergie dans les modes de vibration moléculaire. Selon la dynamique du système et le chemin réactionnel suivi, on observe la formation d'un photo-produit – on parle alors de photo-réactivité – ou un retour à la configuration initiale – on parle alors de photo-stabilité (voir figure 1.1).

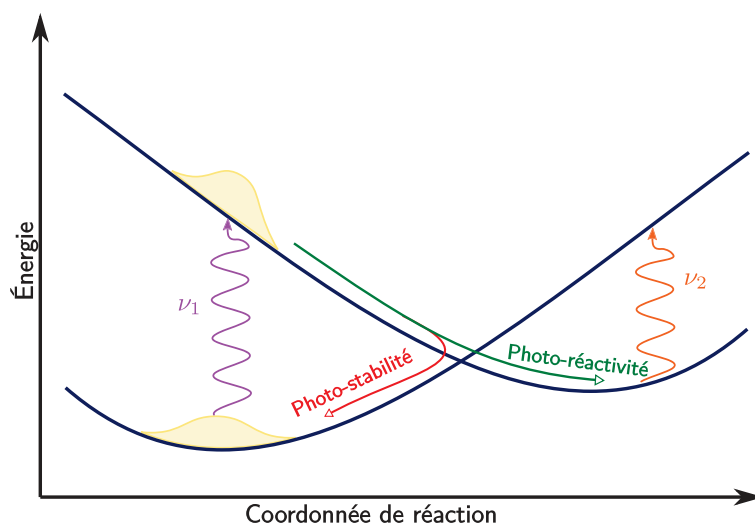


Figure 1.1 – Représentation schématique du mécanisme de conversion interne à une intersection conique

Quand l'énergie d'excitation électronique du produit est différente de celle du réactif, soit $\nu_1 \neq \nu_2$ sur le schéma de la figure 1.1, on parle de composé photochrome. C'est un point crucial dans ce cadre car cette propriété permet de distinguer la présence, la formation ou la disparition des entités réactif et produit par des mesures de spectroscopie d'absorption résolue en

temps. Un composé photochrome pourra servir de photo-interrupteur (plus rigoureusement de photo-commutateur) si la photo-réaction peut se faire du réactif vers le produit (ν_1) ou réciproquement (ν_2) et que les deux espèces chimiques sont thermiquement stables. En d'autres termes, l'action d'un rayonnement lumineux bien choisi permet de commuter d'une forme à l'autre à loisir.

L'intersection conique jouant un rôle prépondérant dans le mécanisme réactionnel, elle est une cible privilégiée pour le développement de stratégies de contrôle de la réactivité [2, 3].

1.3 Photo-isomérisation des spiropyranes

Les molécules choisies dans le cadre de ce projet sont de la famille des spiropyranes, qui présentent la propriété de s'isomériser suite à une ouverture de cycle induite par une excitation lumineuse dans le proche ultra-violet autour de 350 nm (voir figure 1.2).

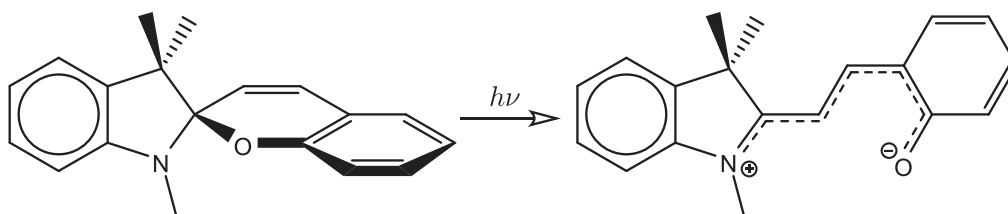


Figure 1.2 – Photo-isomérisation du spiropyrane (BIPS) en merocyanine

La modification importante de structure qui en découle change fortement les propriétés de la molécule qui, comme le laisse présager l'augmentation de la délocalisation de son système π une fois ouverte, s'avère être un composé photochrome.

Ceci permet d'envisager toute une gamme d'applications technologiques utilisant ces propriétés de photo-interrupteur. Entre autres, on peut citer leur utilisation comme détecteurs moléculaires activables [4], la fonctionnalisation photo-sensible de nanoparticules [5], l'utilisation comme support de logique moléculaire [6], la création de films de surfaces photo-réactives [7]...

Une des propriétés remarquables de cette réaction est sa cinétique. En effet, des mesures de spectroscopie résolue en temps sur divers dérivés en solvant [8–10] et en phase gaz [11], démontrent le caractère ultra-rapide du processus : autour de 100 fs pour l'ouverture de cycle, suivie d'une dynamique de l'ordre de 50 ps pour l'isomérisation complète cis-trans.

Le composé étudié expérimentalement au sein du groupe PFL à Dijon est le 1,3,3-triméthylindolinobenzopyrylospiran ou nitro-indolino spiroben-

zopyrane (BIPS) représenté sur la figure 1.2. Celui-ci est étudié, dilué dans du toluène (entre 5 et 9 mM). Les spectres d'absorption du composé et de sa forme ouverte, obtenue après saturation lumineuse, montrent un important caractère photochromique avec un maximum d'absorption de la forme fermée spiropyrane autour de 300 nm et vers 570 nm pour la forme ouverte mérocyanine (voir figure 1.3).

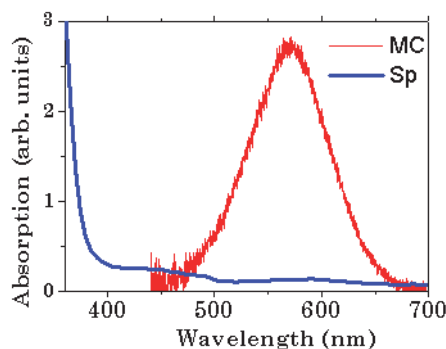


Figure 1.3 – Spectres d’absorptions des deux formes du système photochromique En bleu : spiropyrane, forme fermée. En rouge : mérocyanine, forme ouverte.

L’équipe expérimentale a réalisé au cours des trois dernières années une vaste étude exploratoire de la dynamique de l’ouverture de cycle du spiropyrane et du contrôle de celle-ci par des pulses LASER intenses, via des mesures d’absorption transitoire à haute résolution temporelle (~ 200 fs). Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 1.4.

Les mesures de temps de dynamique aux temps courts ont confirmé le caractère ultra-rapide du processus en accord avec les observations dans la littérature (voir figure 1.5).

1.4 Approche théorique

Parallèlement aux manipulations, les développements théoriques ont porté sur la modélisation et la simulation de cette dynamique dans l’objectif de pouvoir offrir une interprétation des résultats et de proposer le développement rationnel de stratégies de contrôle de la photo-réactivité.

Dans une étude fondatrice, Celani et al. [12] ont suggéré l’utilisation du benzopyrane comme composé modèle pour la description de l’ouverture de cycle des spiropyranes par des méthodes de chimie quantiques au niveau CASSCF¹. Nous avons considéré ce même composé modèle dans le présent travail.

1. Les divers acronymes utilisés au cours de ce manuscrit seront explicités dans une

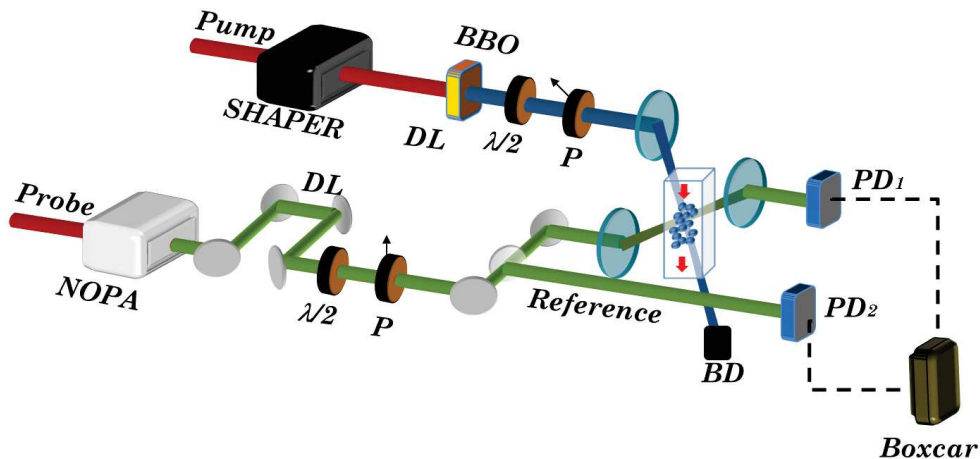


Figure 1.4 – Chemins optiques des impulsions pompe et sonde du dispositif expérimental de mesure d’absorption transitoire La sonde (en vert) est séparée en un faisceau de référence et un faisceau de mesure. Les résultats mesurés sont une absorption différentielle entre la sonde et la référence pour tenir compte des fluctuations expérimentales (intensité, densité moléculaire). L’échantillon en solution est en écoulement continu sous la forme d’une micro-cascade d’une centaine de microns d’épaisseur.

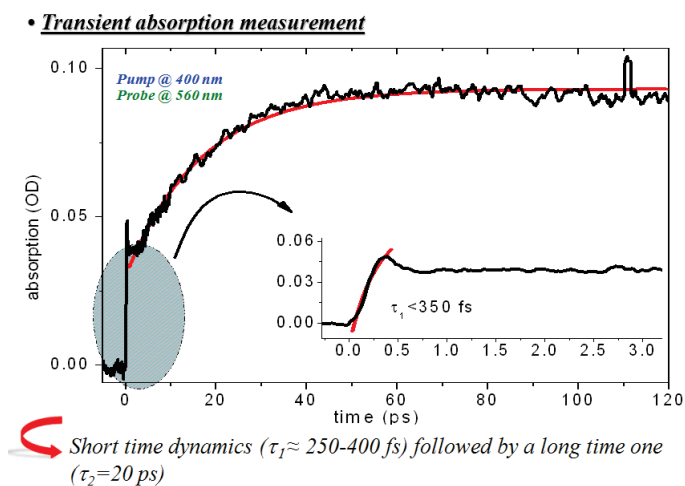


Figure 1.5 – Résultat des mesures d’absorption transitoire à 560 nm suite à une excitation par un pulse court à 400 nm

La justification de la réduction à un composé modèle plus simple repose ici sur la structure du spectre d'absorption du spiropyrane qui se décompose approximativement comme la somme du spectre de l'indoline et de celui du benzopyrane, et sur le faible recouvrement des spectres de ces deux sous-entités [13].

D'un point de vue plus chimique, cette séparation peut se rationaliser par la séparation des systèmes π des deux fragments. Comme on peut l'observer figure 1.6, les plans de délocalisation des systèmes π sont perpendiculaires du fait de la structure du carbone spiro tétragonal. Il semble donc raisonnable pour des considérations de symétrie locale de supposer les deux systèmes π orthogonaux et donc sans interaction notable du point de vue de leurs structures électroniques respectives.

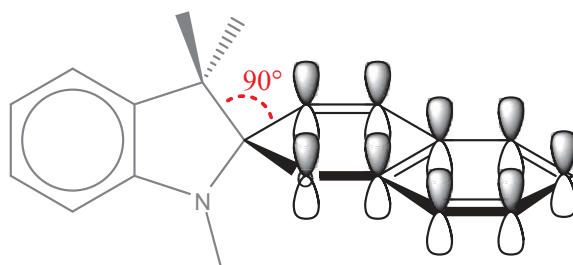


Figure 1.6 – Justification de la réduction à un composé modèle par l'orthogonalité des systèmes π

Cette hypothèse est bien entendue erronée une fois la photo-isomérisation complétée, du fait de la délocalisation sur toute la molécule du système π conjugué dans un même plan (cf. figure 1.2). Elle reste une approximation raisonnable si l'on ne considère que la première étape de la réactivité : l'ouverture de cycle représentée sur la figure 1.7.

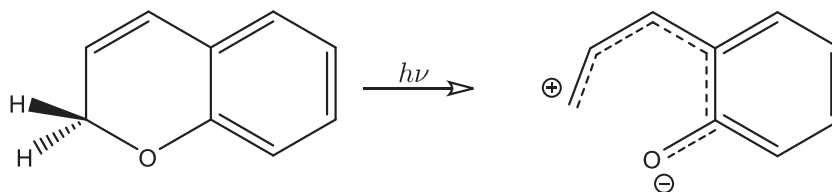


Figure 1.7 – Réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane

Dans l'étude théorique initiale du benzopyrane [12], il a été montré que la réaction d'ouverture de cycle était gouvernée par un mécanisme photochimique ; ils seront également redéfinis dans le texte, au moment de leur première occurrence dans les sections respectives qui les concernent.

1. INTRODUCTION

mique non-adiabatique impliquant une conversion interne entre le premier état électronique excité singulet et le fondamental au niveau d'une intersection conique (voir figure 1.8). Ce mécanisme fournit une explication à l'aspect ultra-rapide de la première étape de la photo-isomérisation.

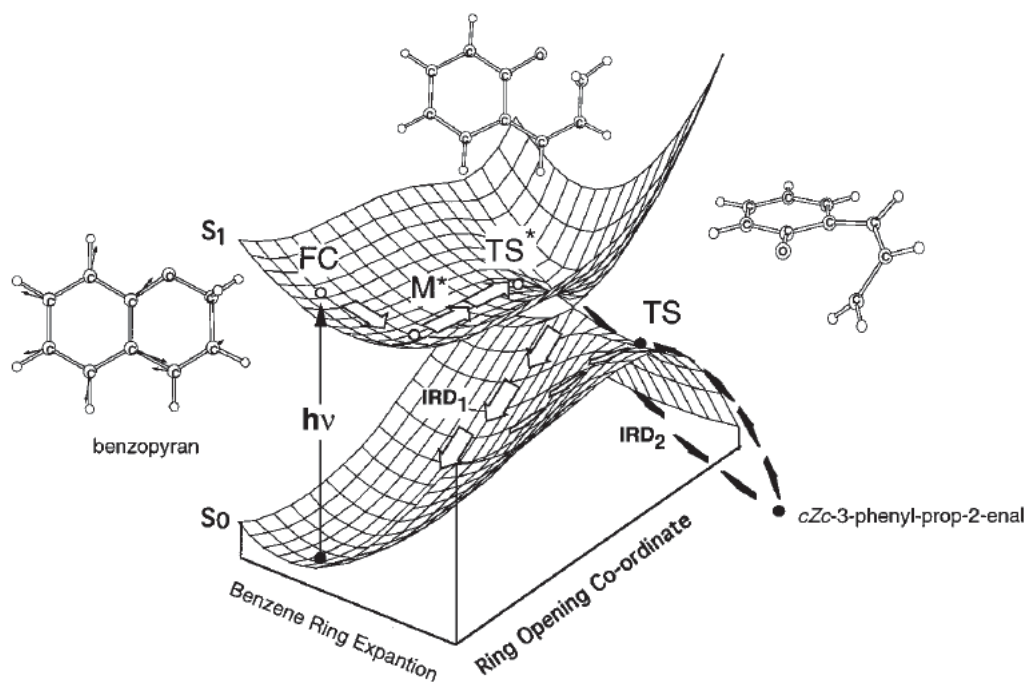


Figure 1.8 – Représentation du chemin réactionnel de la réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane Extrait de la référence [12]

La description dynamique de ce processus nécessite donc la prise en compte de l'effet des couplages non-adiabatiques à proximité de l'intersection conique, au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Ceci impose l'utilisation de méthodes de chimie quantique adaptées au traitement simultané et équilibré de plusieurs états électroniques mais aussi d'une méthode de dynamique moléculaire capable de tenir compte des couplages non-adiabatiques et de l'effet du pulse LASER utilisé pour le transfert initial de population et le contrôle de la réactivité. La lumière LASER est une lumière cohérente qui va induire des effets de phase et d'interférence dans la dynamique vibrationnelle. La méthode de choix pour satisfaire à l'ensemble de ces critères est donc une approche de *dynamique quantique non-adiabatique* permettant un traitement explicite des effets non-adiabatiques entre structure électronique et mouvement des noyaux ainsi que des effets quantiques induits par l'excitation du système par une source de lumière LASER cohérente.

1.5 Objectif du projet

La mise en place de simulations de dynamique quantique non-adiabatique moléculaire, en particulier la phase de modélisation des énergies électroniques sous forme de surfaces d'énergie potentielle en tant que fonctions explicites des coordonnées nucléaires, est un travail qui peut s'avérer délicat à mettre en oeuvre selon la nature du système étudié et le niveau de précision requis.

Au sein de l'équipe CTMM, ce projet de description de l'ouverture de cycle du benzopyrane par dynamique quantique a commencé en 2009 avec la thèse de Doctorat de Loïc Joubert-Doriol [14] qui a effectué un travail exploratoire concernant la modélisation des surfaces d'énergies potentielle du benzopyrane en treize dimensions grâce à l'élaboration d'un hamiltonien diabatique ajusté sur des données *ab initio* au niveau CASSCF. Celui-ci a été poursuivi lors de la thèse de Doctorat de Mohammad Saab [15] qui a utilisé le modèle mis en place afin de réaliser des premiers essais de contrôle.

Les résultats de simulation, bien qu'encourageants vis-à-vis des possibilités de contrôle, ont montré que le modèle développé échouait à décrire la réaction d'ouverture de cycle du fait d'un blocage de population dans l'état excité dû, en tout état de cause, à la description des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane à un niveau de calcul insuffisant.

Notre travail a commencé à ce stade du projet de recherche et a eu pour but de réaliser un perfectionnement du modèle et de conjuguer ceci avec la poursuite d'un travail plus général sur le contrôle moléculaire par champ LASER en collaboration avec Stéphane Guérin au DQNL à Dijon. Le but final était de pouvoir établir un dialogue théorie/expérience effectif à travers la validation d'un modèle quantitatif et le développement de stratégies de contrôle réalistes.

Dans ce manuscrit, nous présenterons le travail réalisé sur le développement d'un nouveau modèle de surfaces d'énergie potentielle pour la description de l'ouverture de cycle du benzopyrane et les simulations de dynamique quantique associées, en présence d'un champ LASER ultra-court.

Dans le chapitre 2, nous présenterons le contexte théorique impliqué et les méthodes utilisées dans ce travail.

Dans le chapitre 3, nous présenterons la sélection et l'utilisation de la méthode perturbative multi-références XMCQDPT2 pour l'exploration et le calcul *ab initio* des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane. Cette approche a apporté des changements significatifs par rapport aux résultats CASSCF et a offert un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le chapitre 4, nous détaillerons l'approche utilisée pour mettre en place un modèle diabatique de surfaces d'énergie potentielle au niveau

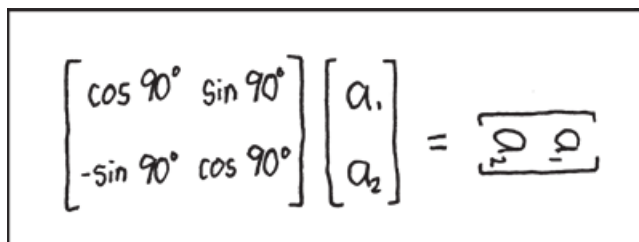
XMCQDPT2. Une part importante du travail réalisé durant cette thèse a été la tentative d'utilisation et d'adaptation du modèle précédent (fondé sur des données CASSCF) aux nouvelles données (XMCQDPT2). Cette approche n'a cependant pas été fructueuse, et nous avons choisi de ne pas la détailler dans ce manuscrit.

En effet, nous avons décidé dans un second temps de mettre en place une nouvelle stratégie dont nous détaillerons les tenants et aboutissants. La nouvelle approche ainsi mise en place s'est révélée fructueuse et nous a permis d'entamer le dialogue théorie/expérience dans le cadre de cette thèse.

Les premiers résultats de simulations de dynamique quantique seront présentés dans le chapitre 5. Nous verrons que malgré sa relative simplicité, le modèle développé lors de cette thèse a pu être validé au regard des résultats expérimentaux et permet de reproduire une partie des effets de contrôle observés expérimentalement.

Chapitre 2

Théorie


$$\begin{bmatrix} \cos 90^\circ & \sin 90^\circ \\ -\sin 90^\circ & \cos 90^\circ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

“ In fact, draw all your rotational matrices sideways. Your professors will love it! And then they’ll go home and shrink. ”

xkcd 184 : Matrix Transform

Aux échelles de temps et d’espace considérées dans ce travail, l’implication d’une intersection conique et d’un champ intense ultra court nécessitent une approche “tout quantique” afin de prendre en compte la cohérence de la dynamique nucléaire et les couplages non-adiabatiques entre les états électroniques.

Ce chapitre présente l’outillage théorique et méthodologique utilisé tout au long de ce travail, pour la mise en place de simulations de dynamique quantique moléculaire non-adiabatique.

Nous reviendrons en premier lieu sur la séparation du problème moléculaire en un problème nucléaire et un problème électronique à deux échelles de temps distinctes. Nous verrons dans la section 2.1 que dans le contexte de la photochimie, et particulièrement pour les mécanismes impliquant des intersections coniques, la description des couplages électrons-noyaux ne peut être négligée.

La suite de ce chapitre abordera les différentes thématiques découlant de ce problème et rencontrées dans le travail de mise en place d’une simulation de dynamique quantique non-adiabatique.

Nous discuterons, section 2.3, des méthodes de calcul de structure électronique en insistant sur le choix d’une méthode adaptée à la description d’états électroniques excités dégénérés. Nous nous concentrerons en particulier sur les méthodes de perturbation multi-références utilisées dans ce travail.

Dans la section 2.2 nous développerons les deux thématiques complémentaires de la description des intersections coniques et de la représentation diabatique des fonctions d’onde électroniques. Ceci nous mènera à la modé-

lisation des surfaces d'énergie potentielle électroniques "couplées"¹ par des modèles d'hamiltoniens diabatiques.

Enfin, la dépendance au temps par la dynamique nucléaire sera considérée section 2.4 selon deux aspects. D'une part, la méthode de représentation de la fonction d'onde nucléaire et la méthode de propagation associée. Et, d'autre part, la prise en compte des effets du pulse LASER comme un champ externe dépendant du temps.

Lors des développements les plus connus, références d'ouvrages généraux seront données en début de section afin d'orienter le lecteur.

2.1 Formalisme général

Les ouvrages de référence des méthodes et théories présentés dans cette section sont : [16–18].

Dans notre approche, nous utiliserons une description classique du champ électromagnétique qui sera considérée comme une perturbation au premier ordre du système moléculaire. Dans un premier temps, la description du système sera donc réduite à un hamiltonien moléculaire auquel on ajoutera un champ externe pour considérer l'effet du pulse LASER (cf. sous-section 2.4.4 et chapitre 5)

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{mol}} + \hat{V}^{\text{ext}} \quad (2.1)$$

Notre étude s'attachant à la description du mécanisme de déclin non radiatif à partir du premier état électronique excité singulet vers le fondamental (singulet à couches fermées), nous n'avons que des états de même spin, sans éléments lourds. Ce travail sera donc réalisé dans un cadre non relativiste et par conséquent sans considérer les couplages spin-orbite.

2.1.1 Hamiltonien moléculaire

Dans ce cadre, notre système est décrit par un hamiltonien moléculaire non relativiste de Coulomb. En définissant $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ et $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ les vecteurs de position respectifs des N noyaux et n électrons du système, cet opérateur est défini comme :

$$\hat{H}^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}^{\text{n}}(\mathbf{R}) + \hat{T}^{\text{e}}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{\text{nn}}(\mathbf{R}) + \hat{V}^{\text{ee}}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{\text{en}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

avec :

1. Nous utiliserons ce raccourci de langage pour désigner la représentation de l'hamiltonien électronique, non pas comme un ensemble de valeurs propres mais comme une matrice non nécessairement diagonale.

— Opérateur d'énergie cinétique des noyaux

$$\hat{T}^n(\mathbf{R}) \equiv - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{\mathbf{R}_i} \quad (2.3)$$

M_i correspond à la masse du noyau i

— Opérateur d'énergie cinétique des électrons

$$\hat{T}^e(\mathbf{r}) \equiv - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_i} \quad (2.4)$$

— Répulsion électrostatique entre les noyaux

$$\hat{V}^{nn}(\mathbf{R}) \equiv \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\| 4\pi\epsilon_0} \quad (2.5)$$

Z_i et Z_j correspondent aux numéros atomiques respectifs des noyaux i et j considérés.

— Répulsion électrostatique entre les électrons

$$\hat{V}^{ee}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\| 4\pi\epsilon_0} \quad (2.6)$$

— Attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux

$$\hat{V}^{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv - \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_i e^2}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\| 4\pi\epsilon_0} \quad (2.7)$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps correspondant à cet hamiltonien équivaut à

$$\hat{H}^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_i^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_i \Psi_i^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

dont les valeurs propres E_i représentent les énergies associées aux états propres $\Psi_i^{\text{mol}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

Ces états sont les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger dépendante du temps associée :

$$\hat{H}^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} \quad (2.9)$$

Celle-ci offre une description quantique de l'évolution temporelle du système. Tout l'objectif de ce travail de dynamique quantique est de modéliser notre système de façon adaptée à une propagation temporelle obéissant à cette équation.

2.1.2 Séparation des parties électroniques et nucléaires

La résolution, même numérique, de cette équation différentielle est particulièrement complexe dans le cas moléculaire. Il est donc d'usage de procéder à une séparation des parties nucléaires et électroniques.

On représente la fonction d'onde moléculaire par un développement dans une base orthonormale d'états électroniques $\{\Phi_i^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$ à laquelle on associe les décompositions $\{\Psi_i^{\text{nu}}(\mathbf{R}, t)\}$ de la fonction d'onde nucléaire sur chaque état électronique.

$$\Psi^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_i \Psi_i^{\text{nu}}(\mathbf{R}, t) \Phi_i^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

Les fonctions électroniques dépendent explicitement des coordonnées électroniques mais paramétriquement des coordonnées nucléaires et toute la dépendance au temps est reportée sur les fonctions nucléaires.

La pertinence de ce choix de représentation est liée à la différence d'échelle de temps dans l'évolution temporelle des fonctions d'onde électroniques et nucléaires, les premières évoluant dans le domaine de l'attoseconde et les secondes dans celui de la femtoseconde. Exprimer la fonction d'onde moléculaire sous cette forme, nous permettra de procéder à plusieurs approximations pour découpler ces deux parties électroniques et nucléaires.

Le choix de base électronique le plus évident dans ce contexte est celui des états propres de l'hamiltonien électronique \hat{H}^{el} défini par

$$\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}) \equiv \hat{T}^{\text{e}} + \hat{V}^{\text{nn}}(\mathbf{R}) + \hat{V}^{\text{ee}} + \hat{V}^{\text{en}}(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

$$\hat{H}^{\text{mol}} = \hat{T}^{\text{n}} + \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}) \quad (2.12)$$

Cet hamiltonien, appelé "à noyaux fixés", dépend paramétriquement des positions des noyaux et caractérise donc le système électronique à une géométrie nucléaire donnée. L'équation de Schrödinger indépendante du temps correspondante a pour solution les fonctions d'onde électroniques dites adiabatiques elles-mêmes dépendantes d'une géométrie nucléaire donnée.

$$\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Phi_i^{\text{ad}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon_i(\mathbf{R}) \Phi_i^{\text{ad}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.13)$$

Ces états adiabatiques $\Phi_i^{\text{ad}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ et les énergies électroniques associées $\epsilon_i(\mathbf{R})$ sont le résultat direct des calculs ab initio de chimie quantique et nous verrons section 2.3 comment ils sont obtenus en pratique.

En réalisant le développement (2.10) dans une base d'états électroniques adiabatiques, on obtient la *séparation adiabatique* de la fonction d'onde

moléculaire.

$$\Psi^{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_i \Psi_i^{\text{ad}}(\mathbf{R}, t) \Phi_i^{\text{ad}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.14)$$

Formulons l'équation de Schrödinger moléculaire dépendante du temps (2.9) en utilisant la représentation adiabatique (2.14) et le développement de l'hamiltonien (2.12), soit :

$$[\hat{T}^{\text{n}} + \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R})] \sum_i \Psi_i^{\text{ad}}(\mathbf{R}, t) \left| \Phi_i^{\text{ad}}; \mathbf{R} \right\rangle = i\hbar \frac{\partial \sum_i \Psi_i^{\text{ad}}(\mathbf{R}, t) \left| \Phi_i^{\text{ad}}; \mathbf{R} \right\rangle}{\partial t} \quad (2.15)$$

En projetant sur un état électronique $\Phi_j^{\text{ad}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques², on obtient le système d'équations couplées

$$[\hat{T}^{\text{n}}(\mathbf{R}) + \epsilon_j(\mathbf{R})] \Psi_j^{\text{ad}}(\mathbf{R}, t) + \sum_i \hbar^2 \hat{\Lambda}_{ji}(\mathbf{R}) \Psi_i^{\text{ad}}(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_j^{\text{ad}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} \quad (2.16)$$

Les opérateurs de couplages non-adiabatiques $\hat{\Lambda}_{ij}$ proviennent de l'action de l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire sur les états électroniques. Il contiennent un terme dérivatif et une part purement multiplicative³

$$\hat{\Lambda}_{ij}(\mathbf{R}) = -\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{R}) \frac{1}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - \frac{1}{2M} G_{ij}(\mathbf{R}) \quad (2.17)$$

Les couplages non-adiabatiques vectoriels (contenant un gradient) au premier ordre sont définis par :

$$\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{R}) = \left\langle \Phi_i^{\text{ad}}; \mathbf{R} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \Phi_j^{\text{ad}}; \mathbf{R} \right\rangle \quad (2.18)$$

et les couplages non-adiabatiques scalaires (contenant un laplacien) au second ordre par :

$$G_{ij}(\mathbf{R}) = \left\langle \Phi_i^{\text{ad}}; \mathbf{R} \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \Phi_j^{\text{ad}}; \mathbf{R} \right\rangle \quad (2.19)$$

La structure de l'équation (2.16) apparaît plus clairement sous forme matricielle (dans l'équation (2.20), on omet la dépendance à \mathbf{R} pour simplifier la notation).

2. Dans ce chapitre, afin d'alléger les notations, nous convenons que la notation de Dirac en bra-ket $\langle \dots | \dots \rangle$ représente une intégrale uniquement sur les coordonnées des électrons \mathbf{r} .

3. Pour simplifier la notation, nous notons la masse des noyaux comme une masse unique M . Elle sous-entend une somme pour chaque noyau soit $\frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} = \sum_i^N \frac{1}{M_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{(i)}}$.

$$\begin{bmatrix} \hat{T}^n + \epsilon_1 + \hbar^2 \hat{\Lambda}_{11} & \hbar^2 \hat{\Lambda}_{12} & \cdots \\ \hbar^2 \hat{\Lambda}_{21} & \hat{T}^n + \epsilon_2 + \hbar^2 \hat{\Lambda}_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_1^{\text{ad}}(t) \\ \Psi_2^{\text{ad}}(t) \\ \vdots \end{bmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Psi_1^{\text{ad}}(t) \\ \Psi_2^{\text{ad}}(t) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Dans cette formulation de l'équation de Schrödinger moléculaire, l'évolution temporelle du système est représentée par l'évolution du paquet d'ondes nucléaire sous la forme de fonctions d'onde associées aux états électroniques adiabatiques.

Les états adiabatiques étant vecteurs propres de l'hamiltonien électronique, sa représentation est diagonale, et les valeurs propres ϵ_i définissent pour les noyaux un potentiel électronique dépendant de la géométrie. C'est la notion de *surface d'énergie potentielle*.

Enfin, les termes hors diagonaux $\hat{\Lambda}_{ij}$ dépendent de la variation de nature des états électroniques en fonction des déplacements nucléaires. Lorsque ces variations sont importantes, les couplages non-adiabatiques couplent les états électroniques et permettent les transitions non-radiatives entre ces états.

Ces couplages sont cruciaux d'un point de vue photochimique puisque la présence de termes hors diagonaux permet un transfert d'énergie entre la partie électronique et nucléaire tandis que la part diagonale des couplages (correction non-adiabatique) est notamment à l'origine des effets de phase géométrique à proximité des intersections coniques.

2.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer et sa validité

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger les termes de couplage $\hat{\Lambda}$ dans l'hamiltonien vibronique. Les termes de couplage étant des termes cinétiques associés aux noyaux, leur importance est inversement proportionnelle à la masse des noyaux. Celle-ci étant considérablement plus importante que celle des électrons, cela justifie de négliger ces termes dans de nombreuses situations.

On considère alors les électrons comme s'adaptant instantanément aux mouvements des noyaux, tandis que les noyaux évoluent dans le champ adiabatique ainsi créé par les électrons.

Chaque fonction d'onde nucléaire est découplée des autres. La dynamique du système peut se représenter comme celle d'un ensemble de fonctions d'onde nucléaires évoluant chacune dans leur paysage énergétique sans interactions entre elles.

Cette approximation est tout à fait raisonnable dans le cas d'études de réactivité ou de spectroscopie limitées à un seul état électronique énergétiquement éloigné des autres. Cependant elle est mise en échec lorsque la proximité des états augmente.

Dans le cadre du théorème d'Hellmann-Feynman hors diagonal [19, 20], le terme de recouvrement électronique des couplages de premier ordre s'exprime par :

$$F_{ij}(\mathbf{R}) = \left\langle \Phi_i^{\text{ad}}; \mathbf{R} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \Phi_j^{\text{ad}}; \mathbf{R} \right. \right\rangle = \frac{\left\langle \Phi_i^{\text{ad}}; \mathbf{R} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}) \right| \Phi_j^{\text{ad}}; \mathbf{R} \right\rangle}{\epsilon_j(\mathbf{R}) - \epsilon_i(\mathbf{R})} \quad (2.21)$$

On voit que dans le cas d'états électroniques proches en énergie, les couplages non-adiabatiques deviennent particulièrement importants et divergent dans le cas d'états dégénérés, aux intersections coniques.

À proximité des intersections coniques, les parties nucléaires et électroniques du système sont intimement couplées. Ceci permet d'observer un changement d'état électronique sans émission lumineuse, l'énergie étant transférée dans la partie vibrationnelle.

Loin de la zone de validité de l'approximation de Born-Oppenheimer, cette divergence des couplages résume toute la problématique de la dynamique non-adiabatique à proximité des intersections coniques.

2.2 Intersections coniques et états diabatiques

Les ouvrages de référence des méthodes et théories présentés dans cette section sont : [21–23].

Nous avons vu que l'effet des couplages non-adiabatiques, devient significatif lorsque la différence d'énergie entre les états considérés devient faible. Dans la limite de la dégénérescence, à une intersection conique, ces couplages divergent.

La description du paysage énergétique et sa modélisation doit s'accommoder des discontinuités de potentiel et de couplage. L'utilisation d'une base diabatique pour décrire les surfaces d'énergie potentielle et les couplages nous permet de nous affranchir de ces discontinuités mais nécessite une approche spécifique de la modélisation des surfaces d'énergie potentielle.

2.2.1 Dimensionnalité d'une intersection conique

Commençons par considérer une base de deux états électroniques adiabatiques $|\Phi_1^{\text{ad}}; \mathbf{R}\rangle$ et $|\Phi_2^{\text{ad}}; \mathbf{R}\rangle$, la matrice de l'hamiltonien électronique est diagonale dans cette base.

$$\mathbf{H}_{\text{ad}}^{\text{el}}(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} \epsilon_1(\mathbf{R}) & 0 \\ 0 & \epsilon_2(\mathbf{R}) \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

Avec un autre choix d'états orthogonaux à valeurs réelles quelconques $|\Phi_1; \mathbf{R}\rangle$ et $|\Phi_2; \mathbf{R}\rangle$, décrivant le même espace de Hilbert que celui des états adiabatiques, la matrice hamiltonienne n'est plus nécessairement diagonale.

$$\mathbf{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} H_{11}(\mathbf{R}) & H_{12}(\mathbf{R}) \\ H_{21}(\mathbf{R}) & H_{22}(\mathbf{R}) \end{bmatrix} = S(\mathbf{R})\mathbf{1} + \begin{bmatrix} -D(\mathbf{R}) & W(\mathbf{R}) \\ W(\mathbf{R}) & D(\mathbf{R}) \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

$$S(\mathbf{R}) = \frac{H_{11}(\mathbf{R}) + H_{22}(\mathbf{R})}{2} = \frac{\epsilon_1(\mathbf{R}) + \epsilon_2(\mathbf{R})}{2} \quad (2.24)$$

$$D(\mathbf{R}) = \frac{H_{22}(\mathbf{R}) - H_{11}(\mathbf{R})}{2} \quad (2.25)$$

$$W(\mathbf{R}) = H_{12}(\mathbf{R}) = H_{21}(\mathbf{R}) \quad (2.26)$$

Cette matrice est réelle et symétrique et peut donc être diagonalisée par une matrice de rotation \mathbf{U} paramétrée par un angle φ .

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} \cos \varphi(\mathbf{R}) & -\sin \varphi(\mathbf{R}) \\ \sin \varphi(\mathbf{R}) & \cos \varphi(\mathbf{R}) \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ad}}^{\text{el}}(\mathbf{R}) = \mathbf{U}^\dagger(\mathbf{R})\mathbf{H}^{\text{el}}(\mathbf{R})\mathbf{U}(\mathbf{R}) \quad (2.28)$$

Cette rotation est associée à une rotation des états sous-jacents de sorte que :

$$|\Phi_1^{\text{ad}}; \mathbf{R}\rangle = \cos \varphi(\mathbf{R}) |\Phi_1; \mathbf{R}\rangle + \sin \varphi(\mathbf{R}) |\Phi_2; \mathbf{R}\rangle \quad (2.29)$$

$$|\Phi_2^{\text{ad}}; \mathbf{R}\rangle = -\sin \varphi(\mathbf{R}) |\Phi_1; \mathbf{R}\rangle + \cos \varphi(\mathbf{R}) |\Phi_2; \mathbf{R}\rangle \quad (2.30)$$

Le développement classique du problème aux valeurs propres pour une matrice (2,2) permet de déterminer cet angle de rotation et donne la relation entre les valeurs propres et les énergies adiabatiques

$$\epsilon_{1,2}(\mathbf{R}) = S(\mathbf{R}) \pm \Delta(\mathbf{R}) = S(\mathbf{R}) \pm \sqrt{D(\mathbf{R})^2 + W(\mathbf{R})^2} \quad (2.31)$$

$$\Delta(\mathbf{R}) = \sqrt{D(\mathbf{R})^2 + W(\mathbf{R})^2} \quad (2.32)$$

On voit clairement que pour obtenir une dégénérescence, l'annulation de la différence d'énergie entre les états $\Delta(\mathbf{Q})$ suppose d'annuler les deux termes $W(\mathbf{Q})$ et $D(\mathbf{Q})$. À l'inverse, à partir d'un point de dégénérescence les directions levant l'égalité des énergies au premier ordre sont les deux directions pour lesquelles W et D augmentent le plus rapidement, donc leur gradients respectifs.

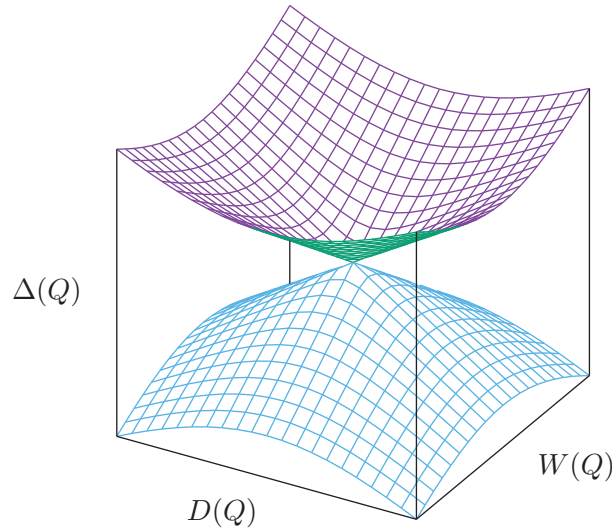


Figure 2.1 – Illustration de la levée de dégénérescence à une intersection conique en fonction de $W(\mathbf{Q})$ et $D(\mathbf{Q})$

Dans l'espace des $3N - 6$ degrés de liberté nucléaires interne, une intersection conique entre deux états de même symétrie et de même spin, est décrite par un espace de dégénérescence (ou de couture) de $3N - 8$ degrés de liberté⁴. La dégénérescence est localement levée au premier ordre par deux directions, d'où l'aspect conique de l'intersection (voir figure 2.1), qui constituent un sous espace à deux degrés de liberté dénommé espace de branchement.

2.2.2 Espace de branchement

Afin d'expliciter les directions définissant l'espace de branchement, considérons la description au premier ordre autour d'une intersection conique \mathbf{R}_X . La discontinuité dans les dérivées des énergies à proximité de l'intersection conique peut se comprendre dans le modèle à deux états par la

4. On peut voir que dans le cas d'une molécule diatomique avec un seul degré de liberté interne, ces deux conditions ne peuvent a priori pas être satisfaites en même temps, à moins que les couplages ne soient nuls pour des raisons de symétrie.

présence de la racine carrée dans l'expression de la différence d'énergie, équation (2.32).

Choisissons deux états orthogonaux $|\bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X\rangle$ et $|\bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X\rangle$ que l'on identifie à une certaine paire d'états adiabatiques de référence $|\Phi_1^{\text{ad}}; \mathbf{R}_X\rangle$ et $|\Phi_2^{\text{ad}}; \mathbf{R}_X\rangle$ à l'intersection conique. On fait l'hypothèse que ces états ne varient pas par un déplacement infinitésimal autour de l'intersection conique. Soit à un point $\mathbf{R} = \mathbf{R}_X + \delta\mathbf{R}$ on a $|\bar{\Phi}_1; \mathbf{R}\rangle = |\bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X\rangle$ et $|\bar{\Phi}_2; \mathbf{R}\rangle = |\bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X\rangle$. Ces états sont souvent qualifiés de *crude-adiabatiques*.

Les gradients $\partial_{\mathbf{R}}\bar{W}(\mathbf{R}_X)$ et $\partial_{\mathbf{R}}\bar{D}(\mathbf{R}_X)$ sont bien définis localement⁵ Les états ne varient pas et l'hamiltonien électronique varie de façon régulière avec les coordonnées nucléaires. On peut les exprimer comme des termes de type Hellmann-Feynman :

$$\partial_{\mathbf{R}}\bar{D}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X | \partial_{\mathbf{R}}\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}_X) | \bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X \rangle - \langle \bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X | \partial_{\mathbf{R}}\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}_X) | \bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X \rangle}{2} \quad (2.33)$$

$$\partial_{\mathbf{R}}\bar{W}(\mathbf{R}) = \langle \bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X | \partial_{\mathbf{R}}\hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{R}_X) | \bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X \rangle \quad (2.34)$$

En général on note $\bar{\mathbf{x}}^{(1)} = \partial_{\mathbf{R}}\bar{D}(\mathbf{R})$ le vecteur du gradient de la différence d'énergie et $\bar{\mathbf{x}}^{(2)} = \partial_{\mathbf{R}}\bar{W}(\mathbf{R})$ le vecteur de couplage dérivatif.

Les directions de ces deux vecteurs $\bar{\mathbf{x}}^{(1)}$ et $\bar{\mathbf{x}}^{(2)}$ lèvent la dégénérescence à l'intersection conique au premier ordre. Du fait de leur nature locale, ils définissent en un point donné de la couture un plan de branchement tangent à l'espace de branchement (ce dernier est courbe si l'on considère des ordres supérieurs[24, 25]). Par abus de langage, nous utiliserons par la suite le terme espace de branchement pour nous référer au plan de branchement. De plus, il convient de noter que le plan de branchement peut évoluer le long de l'espace de couture.

Nous avons défini ces vecteurs d'espace de branchement par rapport aux états adiabatiques, mais, à l'intersection conique, les états sont dégénérés et le couplage $W(\mathbf{R})$ est nul. Par conséquent tout mélange d'états propres est lui-même un état propre. Ces vecteurs sont donc définis à un angle de mélange près relié à l'angle de mélange θ arbitraire entre les nouveaux états *crude-adiabatiques* et la base de référence.

$$|\Phi_1; \mathbf{R}_X\rangle = \cos\theta |\bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X\rangle + \sin\theta |\bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X\rangle \quad (2.35)$$

$$|\Phi_2; \mathbf{R}_X\rangle = -\sin\theta |\bar{\Phi}_1; \mathbf{R}_X\rangle + \cos\theta |\bar{\Phi}_2; \mathbf{R}_X\rangle \quad (2.36)$$

5. Pour alléger les notations, nous utiliserons par la suite $\partial_{\mathbf{R}}$ pour signifier $\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}$.

Ainsi, les vecteurs de l'espace de branchement $\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$ correspondant à cette nouvelle base sont définis par une rotation des vecteurs de référence $\bar{\mathbf{x}}^{(1)}$ et $\bar{\mathbf{x}}^{(2)}$.

$$\begin{aligned}\mathbf{x}^{(1)} &= \cos 2\theta \bar{\mathbf{x}}^{(1)} - \sin 2\theta \bar{\mathbf{x}}^{(2)} \\ \mathbf{x}^{(2)} &= \sin 2\theta \bar{\mathbf{x}}^{(1)} + \cos 2\theta \bar{\mathbf{x}}^{(2)}\end{aligned}\quad (2.37)$$

Cet angle de rotation θ est arbitraire si l'on considère uniquement l'intersection conique. En pratique il peut être utilisé pour fixer l'égalité en un autre point entre les états adiabatiques et un mélange de ces états via une rotation (cf. équation (2.29) et application section 4.3). Le cas d'un angle $\theta = 0$ nous ramène à la définition des états crude-adiabatiques de référence (ceux choisis au départ).

Ces vecteurs d'espace de branchement offrent une description au premier ordre au voisinage de l'intersection conique

$$\mathbf{H}^{(1)}(\mathbf{R}_X + \delta \mathbf{R}) = \left(S(\mathbf{R}_X) + \partial_{\mathbf{R}} S(\mathbf{R}_X) \cdot \delta \mathbf{R} \right) \mathbf{1} + \begin{bmatrix} -\mathbf{x}^{(1)} & \mathbf{x}^{(2)} \\ \mathbf{x}^{(2)} & \mathbf{x}^{(1)} \end{bmatrix} \cdot \delta \mathbf{R} \quad (2.38)$$

Les valeurs propres de cette matrice ne dépendent pas du choix effectué pour l'angle θ .

2.2.3 États diabatiques

Revenons à la problématique de la divergence des couplage non-adiabatiques posée équation (2.21). Nous avons montré, équation (2.32), que la différence d'énergie est elle aussi sujette à une divergence dans ses dérivées à proximité de l'intersection conique.

Le problème de ces discontinuités et divergences est double. D'un point de vue de la modélisation des surfaces d'énergie potentielle, la présence d'un point anguleux complique fortement l'ajustement de surfaces analytiques à proximité de l'intersection conique. D'un autre côté, l'intégration numérique utilisée pour propager le paquet d'ondes nucléaire dans le temps s'accommode très mal des discontinuités de couplage et de potentiel, rendant la dynamique en base adiabatique numériquement difficile.

Pour cette raison, il est d'usage d'utiliser des états dits diabatiques définis comme variant le moins possible avec les changements de coordonnées nucléaires. Formellement, les états diabatiques minimisent les couplages non-adiabatiques (2.17). Pour deux états diabatiques $|\Phi_i^{\text{dia}}; \mathbf{R}\rangle$ et $|\Phi_j^{\text{dia}}; \mathbf{R}\rangle$, cette condition est assurée si

$$\langle \Phi_i^{\text{dia}}; \mathbf{R} | \partial_{\mathbf{R}} \Phi_j^{\text{dia}}; \mathbf{R} \rangle \approx 0 \quad (2.39)$$

Ces états sont en général choisis orthogonaux et sont considérés comme décrivant le même espace que les états adiabatiques auxquels ils sont associés.

Bien qu'une diabatisation formelle ne soit rigoureusement possible que dans le cas d'une diatomique [26] ou dans un espace de Hilbert complet, il est possible d'obtenir des états diabatiques effectifs, dits quasi-diabatiques⁶, dans un sous-espace d'états électroniques supposés découplés des autres⁷.

Dans le cas d'un modèle à deux états, on peut ramener la transformation des états adiabatiques aux états diabatiques à une rotation paramétrée par un angle de mélange $\varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R})$ dépendant des coordonnées nucléaires. Soit :

$$|\Phi_1^{\text{ad}}; \mathbf{R}\rangle = \cos \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) |\Phi_1^{\text{dia}}; \mathbf{R}\rangle + \sin \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) |\Phi_2^{\text{dia}}; \mathbf{R}\rangle \quad (2.40)$$

$$|\Phi_2^{\text{ad}}; \mathbf{R}\rangle = -\sin \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) |\Phi_1^{\text{dia}}; \mathbf{R}\rangle + \cos \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) |\Phi_2^{\text{dia}}; \mathbf{R}\rangle \quad (2.41)$$

de sorte que

$$\mathbf{H}^{\text{ad}}(\mathbf{R}) = \mathbf{U}^{\text{dia}\dagger}(\mathbf{R}) \mathbf{H}^{\text{dia}}(\mathbf{R}) \mathbf{U}^{\text{dia}}(\mathbf{R}) \quad (2.42)$$

avec

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \begin{bmatrix} \cos \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) & -\sin \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) \\ \sin \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) & \cos \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

Afin de minimiser les couplages non-adiabatiques de premier ordre $\mathbf{F}_{12}(\mathbf{R})$, on peut montrer que l'angle de rotation doit satisfaire à la relation

$$\mathbf{F}_{12}(\mathbf{R}) \approx -\partial_{\mathbf{R}} \varphi^{\text{dia}}(\mathbf{R}) \quad (2.44)$$

Formellement les états diabatiques peuvent être obtenus en intégrant cette relation le long de chemins à partir d'un point de référence [27]. On obtient des états dont la nature électronique varie peu lors d'un déplacement le long des coordonnées nucléaires.

Comme ces états ne sont a priori plus états propres de l'hamiltonien électronique, celui-ci n'est pas diagonal mais présente des termes de couplages potentiels hors diagonaux. Par conséquent, les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques deviennent des surfaces d'énergie (termes diagonaux) et de couplages (termes hors-diagonaux). L'espace d'intersection en représentation diabatique est à $3N - 7$ coordonnées internes. Une bonne description des couplages potentiels diabatiques équivaut à une bonne description des couplages dérivatifs adiabatiques.

6. Par souci de simplicité et comme il est d'usage dans la littérature, nous omettons de faire la distinction entre états diabatiques et quasi-diabatiques dans le reste de ce manuscrit.

7. Typiquement dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer de groupe qui suppose bloc diagonal l'hamiltonien vibronique.

Considérant l'équivalence par rotation des états à l'intersection conique, l'indétermination de l'angle de référence θ , utilisé équations (2.35) à (2.37), équivaut à un degré de liberté supplémentaire dans le choix des états diabatiques. Par conséquent, en fixant θ , on associe une certaine paire de vecteurs d'espace de branchement à un choix déterminé de représentation diabatique comme celle exprimée équation (2.38) localement, au voisinage d'une intersection conique. Ce choix permet notamment d'imposer la coïncidence des deux représentations en un point où les états ne sont pas dégénérés.

2.2.4 Diabatisation

L'obtention d'une représentation diabatique à partir de données adiabatiques est une problématique majeure de la dynamique non-adiabatique.

L'intégration des couplages à partir d'une référence, d'après l'équation (2.44) permet en principe de produire des états strictement diabatiques. Cependant elle n'est rigoureusement applicable qu'au cas monodimensionnel[26], son intérêt est donc limité aux diatomiques (par exemple [28]) et aux méthodes de trajectoires semi-classiques [29].

De nombreuses méthodes différentes ont été élaborées pour obtenir des états quasi-diabatiques tentant d'approcher au mieux une représentation diabatique[30]. Parmi les méthodologies existantes on peut distinguer les approches de :

diabatisation directe basées sur une résolution contrainte du problème électronique permettant d'obtenir par construction des états réduisant les termes de couplage non-adiabatiques [31–34] . Ces méthodes nécessitent par conséquent le calcul explicite des couplages et peuvent donc s'avérer très coûteuses numériquement.

diabatisation par moindre variation qui tire profit de la conservation de la nature des états électroniques diabatiques en différentes géométries moléculaires.

Une approche consiste à se baser sur la moindre variation de la fonction d'onde électronique par exemple par projection dans une base d'états à un point de référence [35, 36]. On obtient alors les états crude-adiabatiques évoqués sous-section 2.2.2) [37, 38]. Ceci nécessite de connaître la fonction d'onde considérée explicitement ce qui n'est pas le cas par exemple de la plupart des méthodes perturbatives multi-références, évoquées à la section 2.3 et utilisées dans ce travail ⁸.

8. Une extension intéressante des méthodes citées Ref. [35, 36] a été proposée pour l'utilisation d'énergies à un niveau de calcul MS-MR-PT avec une diabatisation basée sur des fonctions d'onde CASSCF [39–41].

Il est aussi possible d’exploiter le fait que la faible variation de la fonction d’onde électronique entraîne une faible variation des propriétés. On peut ainsi effectuer un diabatisation se basant par exemple sur les moments dipolaires et quadrupolaires [42].

diabatisation par ansatz qui suppose de la même façon la faible variation et donc la simplicité dans les expressions mathématiques des fonctions décrivant l’évolution des éléments de l’hamiltonien diabatique par rapport aux coordonnées nucléaires. L’idée principale est donc d’établir un modèle matriciel de représentation des énergies et des couplages diabatiques dont les valeurs propres coïncident au mieux avec les énergies adiabatiques sur une certaine gamme de géométries moléculaires ou au voisinage d’un point particulier.

Un exemple typique de diabatisation par ansatz est le modèle dit d’hamiltonien de couplage vibronique linéaire (LVC) défini par un développement limité local autour du point de Franck-Condon [43, 44]. On peut également le développer autour de l’intersection conique comme dans l’équation (2.38) en poussant à l’ordre deux le développement de S en fonction des coordonnées nucléaires. La construction de cet hamiltonien permet d’obtenir un modèle local décrivant correctement les effets non-adiabatiques à proximité de l’intersection conique⁹.

L’optimisation des paramètres de l’hamiltonien pour minimiser la différence entre ses valeurs propres et les énergies adiabatiques peut être réalisée sur un ensemble de points de référence. Il s’agit d’un ajustement sur les valeurs propres ce qui équivaut à une procédure hautement non-linéaire. On parlera dans ce manuscrit de “fit sous la racine” par référence à la racine carrée apparaissant dans la correspondance des termes des hamiltoniens diabatiques et adiabatiques dans le cas à deux états (cf. équation 2.32).

Le modèle LVC est construit à partir de données locales et suppose un faible écart à l’harmonie dans la région d’intérêt pour la dynamique. Une telle stratégie peut s’avérer insuffisante pour décrire un paysage complexe entre le point de Franck-Condon et l’intersection conique.

Tout l’objet du chapitre 4 consiste à définir une approche de diabatisation par ansatz dans l’esprit d’un modèle LVC étendu pour décrire une réactivité impliquant des mouvements de grande amplitude et une forte anharmonie de l’énergie potentielle électronique adiabatique, voire diabatique.

9. Notons que ce type d’hamiltonien peut être modifié dans le cadre d’une approche de diabatisation dite régularisée afin de faire coïncider ses valeurs propres aux énergies adiabatiques par construction [45].

2.3 Méthodes de chimie quantique

Les ouvrages de référence des méthodes et théories présentés dans cette section sont : [46, 47].

Nous allons considérer dans cette section la résolution du problème électronique et part conséquent de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les électrons (équation (2.13)) à noyaux fixés dans le cadre de la séparation adiabatique. Nous nous concentrerons en particulier sur l'approche par des fonctions d'onde, utilisées dans ce travail, et plus spécifiquement sur les méthodes aptes à décrire avec précision la structure électronique d'états dégénérés à proximité des intersections coniques.

2.3.1 Orbitales moléculaires et méthode de Hartree-Fock

Le problème électronique n'est soluble analytiquement que dans le cas d'un atome mono-électronique, menant au concept central de base d'orbitales atomiques. Dans le cas poly-électronique (atomique ou moléculaire), le problème est assimilable à un problème dit à n corps du fait des interactions entre les électrons, et doit donc être résolu numériquement.

Analysons la contribution de chaque terme de l'hamiltonien électronique au problème.

- Le terme de répulsion entre les noyaux \hat{V}^{nn} ne dépend que des coordonnées nucléaires qui sont fixes et considérées comme des paramètres. Il s'agit donc d'une constante qui peut être omise en pratique (puis ajoutée a posteriori pour produire les surfaces d'énergie potentielle).
- Les termes d'attraction \hat{V}^{ne} et d'énergie cinétique des électrons \hat{T}^e sont mono-électroniques et n'induisent donc pas d'interaction entre les électrons.
- Les termes de répulsion électron-électron \hat{V}^{ee} sont bi-électroniques, ce sont ceux qui rendent le problème non soluble de façon analytique.

L'hamiltonien poly-électronique n'est donc pas séparable en une somme d'opérateurs mono-électroniques. On peut cependant, en première approximation, introduire pour chaque électron un opérateur de Fock \hat{f} , séparé en une partie mono-électronique traitable de façon exacte, et une partie d'origine bi-électronique sur laquelle est réalisée *l'approximation de champ moyen* qui considère l'interaction de cet électron avec le champ moyen créé par les autres électrons en lieu et place de l'interaction instantanée des électrons entre eux. Les électrons étant indiscernables, l'opérateur de Fock est unique.

Dans cette approche la résolution du problème électronique passe par la décomposition de la fonction d'onde électronique à n électrons en termes de produits de fonctions mono-électroniques $|\phi_i(j)\rangle$ pour l'électron j dites spin-orbitales¹⁰. L'approximation la plus simple, appelée méthode de Hartree-Fock, commence par former un unique produit dit de Hartree. Celui-ci est alors antisymétrisé sous forme d'un déterminant de Slater afin de garantir le principe de Pauli appliqué à des fermions identiques et qui stipule que la fonction d'onde poly-électronique est impaire par rapport à la permutation de deux électrons

$$|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} |\phi_1(1)\rangle & |\phi_1(2)\rangle & \cdots \\ |\phi_2(1)\rangle & |\phi_2(2)\rangle & \\ \vdots & & \ddots \end{vmatrix} \quad (2.45)$$

Ces spin-orbitales sont à leur tour décomposées dans une base de fonctions permettant la résolution numérique du problème. On travaille en général dans une base d'orbitales atomiques $\chi_j(\mathbf{r}_{(k)})$, combinaisons de fonctions gaussiennes centrées sur les noyaux.

$$\phi_i(\mathbf{r}_{(k)}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{base}}} C_j^{(i)} \chi_j(\mathbf{r}_{(k)}) \quad (2.46)$$

La résolution du problème électronique dans cette base consiste à résoudre un problème aux valeurs propres généralisé, les équations de Roothan.

Le champ moyen électronique dépendant lui-même des fonctions électroniques occupées on répète la résolution de ce problème de façon itérative à partir d'un jeu d'orbitales d'essai :

1. Le calcul des éléments de matrice à partir du champ moyen
2. La résolution du problème aux valeurs propres

jusqu'à atteindre une convergence de l'énergie. Cette procédure est dénommée "Self Consistent Field" (SCF). Dans un système à couches fermées, on utilise la méthode de Hartree-Fock restreinte où les parties spatiales des orbitales moléculaires sont considérées comme identiques pour les deux états de spin de l'électron. On obtient alors un jeu d'orbitales moléculaires toutes doublement occupées.

Du fait de l'approximation de champ moyen, la fonction électronique obtenue est une approximation de la fonction d'onde électronique exacte

¹⁰. Dans cette section, afin d'alléger les notations, nous omettons la dépendance paramétrique des fonctions électroniques aux coordonnées nucléaires ainsi que l'exposant indiquant le caractère adiabatique.

qui surestime la répulsion électronique. La différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte est l'énergie de corrélation.

Le déterminant de Slater, résultat de la méthode Hartree-Fock, sert de point de départ à tout l'éventail des méthodes de fonctions d'onde de la chimie quantique pour l'état fondamental et/ou excité dont l'objectif est de réussir à récupérer la plus grande part d'énergie de corrélation pour s'approcher de la solution exacte du problème électronique.

2.3.2 Interaction de configuration

À partir du déterminant de Slater résultant de la méthode Hartree-Fock (configuration fondamentale) la méthode la plus directe pour obtenir une description des états excités et ainsi prendre en compte une partie de la corrélation est d'exprimer la fonction d'onde de l'état fondamental ou d'un état excité comme une combinaison linéaire incluant les autres déterminants de Slater que l'on peut construire en considérant le reste des orbitales moléculaires (configurations excitées). En considérant les déterminants correspondant à des excitations depuis les orbitales occupées a, b, c, \dots vers les vacantes r, s, t, \dots , on exprime la fonction d'onde électronique d'*interaction de configuration* (CI) comme

$$|\Phi^{\text{CI}}\rangle = B_0 |\Phi^0\rangle + \sum_a^r B_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{ab}^{rs} B_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2.47)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique consiste alors à obtenir par une méthode de diagonalisation les valeurs des coefficients du développement dans la base des déterminants considérés.

Poursuivre le développement sur toute les excitations possibles à partir du déterminant Hartree-Fock ("Full"-CI), donne une solution "exacte" dans les limites de la base d'orbitales atomiques considérée. Comme ce développement est rarement réalisable en pratique, on tronque souvent celui-ci en choisissant un espace restreint d'excitations possibles afin de limiter le nombre de configurations interagissant¹¹.

Les orbitales moléculaires peuvent être optimisées simultanément pour contracter l'espace des configurations utiles¹², on parle alors de méthode "Multi Configurational Self Consistent Field" (MCSCF)[48].

11. Plusieurs méthodes de troncature sont possibles, basées par exemple sur les excitations simples (CIS) ou doubles (CID), ou bien les deux (CISD). Le choix de la méthode dépend fortement de la taille et de la nature électronique du système.

12. Dans le cas d'une approche Full-CI, l'optimisation des orbitales moléculaires n'apporte rien car elles génèrent le même espace de configurations que la base des orbitales atomiques via une transformation unitaire.

À ce stade, faisons un point sur l'énergie de corrélation et son interprétation. Dans la littérature, cette énergie est séparée de façon qualitative en deux types de contributions :

La corrélation statique correspond à l'erreur commise dans la description de la fonction d'onde électronique par un seul déterminant de Slater. L'exemple de la dissociation de H_2 illustre bien cette problématique, la forme dissociée ne pouvant être décrite par un seul déterminant de Slater dans la base des orbitales moléculaires. La même idée s'applique au cas d'états électroniques proches en énergie, où une description "mêlée" est plus représentative de la structure électronique.

La corrélation dynamique correspond à l'erreur commise par l'absence d'interaction instantanée entre les électrons du fait du champ moyen. Si on peut approximer la description de H_2 à un problème de corrélation statique pur, un problème de corrélation purement dynamique serait celui de la structure électronique de l'atome d'hélium.

Cette séparation en deux types d'énergie de corrélation peut sembler parfois artificielle. Elle permet cependant de se représenter les deux sources de corrélation en terme d'interaction de configuration. La corrélation statique est l'effet d'un nombre restreint de configurations importantes pour décrire la fonction d'onde électronique pour les états considérés. La corrélation dynamique est la résultante d'un nombre très important d'interactions faibles.

2.3.3 Espace actif

Pour revenir à la problématique de la description des états électroniques à proximité d'une intersection conique, du fait de la dégénérescence des états, la fonction d'onde est par nature fortement multi-configurationnelle, imposant la prise en compte des effets de corrélation statique. Pour avoir une description satisfaisante de la corrélation statique, il suffit de considérer les états d'énergie proche susceptibles d'interagir.

La méthode de choix pour ce problème est la troncature du développement Full-CI à un espace actif, composé d'un choix restreint d'orbitales entre lesquelles toutes les excitations possibles sont considérées pour un nombre d'électrons fixé. Le choix de cet espace n'est pas trivial et dépend de la nature du problème considéré [49]. Cette méthode est dite "Complete Active Space" CI (CAS-CI) pour des orbitales moléculaires non réoptimisées. La version MCSCF du CAS-CI est appelée CASSCF. C'est indéniablement

la méthode de choix pour commencer à aborder un problème impliquant des intersections coniques.

Un calcul au niveau CASSCF procède typiquement par cycles successifs d'optimisation des orbitales et de diagonalisation de la matrice d'interaction de configuration afin de minimiser l'énergie d'un état. Cependant, il est souvent plus pertinent d'optimiser plutôt la moyenne des énergies d'un ensemble d'états. Si l'on souhaite, par exemple, calculer une énergie de transition entre deux états S_0 et S_1 , il semble opportun d'avoir ces états décrits avec une précision/erreur identique. Or, l'optimisation des orbitales pour l'un des deux états entraîne une mauvaise description de l'autre et vice-versa¹³. Pour résoudre ce problème on optimise les coefficients des orbitales afin de minimiser la moyenne des énergies des états d'intérêt. C'est l'approche *State-Average* notée SA- n -CASSCF avec n le nombre d'états d'intérêt.

Le choix de l'espace actif est déterminant afin d'obtenir des configurations significatives dans le cadre du problème étudié. On choisit en général un certain nombre d'orbitales de valence occupées et vacantes qui sont supposées importantes dans le cadre du processus étudié. Si l'on reprend le cas du benzopyrane nous choisirons un espace actif composé de 6 orbitales de valence doublement occupées et 5 vacantes soit 12 électrons dans 22 spin-orbitales, soit un total de $\binom{22}{12} = 646646$ déterminants de Slater. Il est possible de diminuer encore le nombre de configurations en appliquant des limitations sur le spin des configurations obtenues. Une des façons de faire consiste à construire des configurations états propres de l'opérateur de spin électronique total \hat{S}^2 comme des combinaisons linéaires particulières de déterminants de Slater, ce sont les "Configuration State Fonctions" (CSF). Dans notre exemple du benzopyrane, si on se limite aux états singulets, cette construction réduit le nombre de configurations à 60984, soit un ordre de grandeur par rapport à l'espace initial de déterminants de Slater.

Le traitement au niveau SA-CASSCF de la fonction d'onde permet d'obtenir une bonne prise en compte de la corrélation statique pour un ensemble d'états d'intérêt. Cependant dans le but d'obtenir des surfaces d'énergie potentielle précises d'un point de vue quantitatif, la corrélation dynamique doit aussi être prise en compte, on parle alors de méthodes post-CASSCF ou multi-références.

Toutes les méthodes évoquées jusqu'à présent reposent sur le principe variationnel. Celui-ci stipule que l'énergie moyenne d'une fonction d'onde

13. Dans le cas d'une dégénérescence, cela permet également d'éviter des problèmes d'inversion d'états qui empêcherait la convergence.

approchée Ψ est supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental E_0

$$\langle \Psi | \hat{H} - E_0 | \Psi \rangle \geq 0 \quad (2.48)$$

On peut le généraliser aux états excités par projections orthogonales successives. Dans le cadre des méthodes variationnelles, l'optimisation des paramètres impliqués dans l'expression d'une fonction d'onde a donc pour objectif la minimisation de l'énergie approchée jusqu'à convergence. Dans le cas d'un développement sous forme de combinaison linéaire, le principe variationnel est ramené à la résolution d'un problème aux valeurs propres dans une base (équations séculaires) donc à la diagonalisation d'une matrice.

Dans le cadre de ce travail, la taille du système considéré impose l'utilisation de méthodes post-CASSCF perturbatives permettant de considérer à moindre coût un grand nombre de configurations excitées pour le traitement de la corrélation dynamique.

2.3.4 Corrélation dynamique par une perturbation

Les effets de corrélation dynamique sont en général la somme d'un grand nombre de petites corrections. C'est donc un problème parfaitement adapté aux méthodes perturbatives reposant sur l'idée d'une perturbation considérée comme de faible amplitude par rapport aux solutions du problème non perturbé.

Formellement, on définit un hamiltonien à l'ordre zéro \hat{H}^0 et les fonctions d'ordre zéro supposées solutions exactes de ce dernier. On applique successivement à l'hamiltonien et aux fonctions une série de corrections permettant de se rapprocher, si la série converge, de la solution exacte du système. L'avantage de cette approche est que les ordres de perturbation définissent des systèmes successifs d'équations couplées, bien moins coûteux à résoudre numériquement qu'un problème aux valeurs propres¹⁴.

Application au cas d'une fonction d'onde électronique à plusieurs déterminants

L'application de la théorie des perturbations à une fonction d'onde électronique de type Hartree-Fock à un seul déterminant est une méthode bien établie et couramment implémentée, la plus célèbre étant sans doute la variante Møller-Plesset à l'ordre n (MP n). En général un développement à

14. En particulier, les approches perturbatives se prêtent particulièrement bien à la parallélisation sur des processeurs graphiques (GPU) du fait de la structure des systèmes d'équation [50].

l'ordre 2 fournit déjà une bonne représentation bien qu'il soit possible de pousser les séries de perturbation à des ordres beaucoup plus élevés.

Pour la suite, il est utile à ce stade de rappeler que l'hamiltonien d'ordre zéro des diverses méthodes perturbatives mentionnées dans ce travail est l'opérateur de Fock \hat{f} (en toute rigueur une somme de n opérateurs de Fock identiques). La somme des énergies des orbitales occupées au niveau Hartree-Fock représente donc l'énergie d'ordre zéro. Celle-ci contient deux fois l'énergie moyenne de répulsion électronique totale. L'écart entre l'opérateur de répulsion électronique et sa moyenne est l'opérateur de perturbation. L'énergie Hartree-Fock est obtenue en ajoutant la moyenne de ce terme à l'énergie d'ordre zéro. En pratique, ceci permet de ne compter qu'une fois l'énergie moyenne de répulsion électronique totale. La méthode Hartree-Fock peut donc être assimilée à un traitement MP1.

Dans le cas nous concernant, la fonction d'onde électronique à l'ordre zéro est obtenue au moyen d'un calcul CASSCF, c'est une solution combinant plusieurs déterminants. On parle alors de perturbations multi-références (MR-PT). L'hamiltonien à l'ordre zéro est donc évalué dans un espace de référence R résultat du calcul CASSCF, et d'un ensemble d'états perturbateurs S typiquement des doubles et simples excitations des fonctions de référence. L'application des perturbations permet d'obtenir les énergies et fonctions à un ordre donné. En général, on limite une fois encore ce développement à l'ordre 2.

L'application de MR-PT a donné lieu à plusieurs approches, différant dans le choix de l'hamiltonien à l'ordre zéro, et des états perturbateurs. Parmi celles-ci, on peut citer les principales méthodes de perturbation à l'ordre 2 : CASPT2 par Andersson, Malmqvist et Roos [51], MR-MP2 par Hirao [52], et plus récemment NEVPT2 par Angeli et al. [53]¹⁵. Ces méthodes mettent en place une approche dite "diagonalisation puis perturbation" où les états de référence sont considérés comme de bonnes descriptions d'ordre zéro du problème électronique.

Traitements perturbatifs multi-états

Dans le cas où des états se retrouvent fortement modifiés par la perturbation, cette hypothèse sur la qualité de la description à l'ordre zéro est mise en défaut. En particulier, on constate parfois dans le cas de traitements CASPT2, l'apparition d'états intrus dont les énergies après perturbation viennent s'intercaler entre les énergies des états cibles (ceci sera illustré dans le cas du benzopyrane section 3.3).

15. La différence entre ces méthodes réside principalement dans la contraction de l'espace de référence R et du choix de l'espace de perturbation S .

D'autre part, l'approche "Single-State"-CASPT2 (SS-CASPT2 ou plus simplement CASPT2 sans plus de précision), dite " diagonalisation puis perturbation", est sous-tendue par des états qui, s'ils étaient explicitement construits, pourraient ne plus être orthogonaux. En d'autres termes, ces états ne sont pas mutuellement équilibrés car ils ne proviennent pas de la diagonalisation d'un hamiltonien commun. Ceci peut s'avérer problématique dans la description des intersections coniques et de leur voisinage.

Plutôt que de perturber chaque état de référence isolément, une solution consiste à construire un hamiltonien effectif pour un espace modèle P constitué de plusieurs états de référence dans le cadre de la théorie des perturbations quasi-dégénérées. La diagonalisation de cet hamiltonien permet de remélanger les états entre eux après perturbation afin d'obtenir une représentation finale plus équilibrée. C'est ce qu'on appelle une approche "Multi-State – Multi-Reference" de la théorie des perturbations (MS-MR-PT), dite " diagonalisation puis perturbation puis diagonalisation". Les généralisations MS des méthodes précédentes sont respectivement MS-CASPT2 par Finley [54] et al., MCQDPT2 par Nakano [55] et QD-NEVPT2 par Angeli et al. [56]

Ces méthodes sont censées être plus adaptées à la description d'états pour lequel les solutions CASSCF à l'ordre zéro ne constituent pas toujours une bonne approximation, typiquement des états zwitterioniques ou à transfert de charge présentant de forts effets de corrélation dynamique dus à la localisation électronique.

Pour autant, en pratique, on constate l'apparition d'irrégularités dans les surfaces d'énergie potentielle obtenues par ces méthodes dans le cas d'états électroniques dégénérés ou quasi-dégénérés. La description correcte de ces situations est pourtant cruciale pour l'étude des surfaces d'énergie potentielle présentant des croisements évités ou des intersections coniques.

2.3.5 Formulation étendue

En 2011, Granovsky a proposé une version "eXtended" de la méthode MCQDPT2 (XMCQDPT2) [57] permettant de pallier à ces problématiques. Celle-ci corrige la formulation de l'hamiltonien d'ordre zéro afin de garantir de meilleures propriétés. Cette extension a été depuis généralisée à la méthode MS-CASPT2 (XMS-CASPT2) [58].

Le principe en est le suivant. Les méthodes classiques de MS-MR-PT approximent l'hamiltonien d'ordre zéro (bloc PP représenté figure 2.2) à un hamiltonien diagonal composé des valeurs moyennes de l'opérateur de Fock sur les états CASSCF. En d'autres termes, les fonctions d'ordre zéro issues du calcul CASSCF sont assimilées aux fonctions propres de l'opérateur de

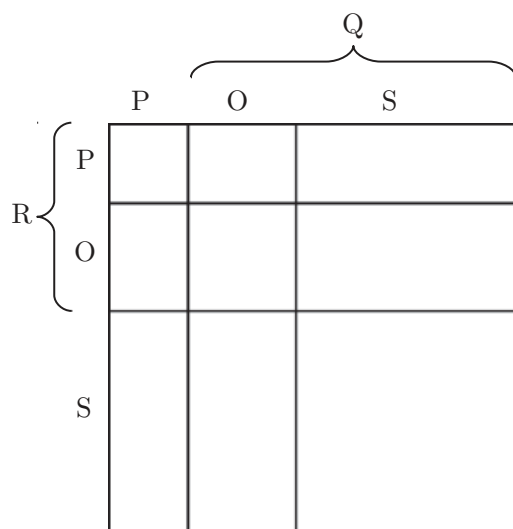


Figure 2.2 – Illustration des partitions de l’hamiltonien d’ordre zéro des méthodes MS-MR-PT Repris de la référence [57].

Fock dans le sous-espace P. Or, elles sont en réalité fonctions propres de l’hamiltonien exact restreint à ce sous-espace. A ce titre, on peut considérer que l’énergie CASSCF est corrigée au premier ordre par rapport à l’opérateur de Fock, de même que l’énergie Hartree-Fock (cf. remarque plus haut concernant MP1).

Cette approximation a pour effet d’amener à une surestimation des termes de couplage hors diagonaux de l’hamiltonien effectif diagonalisé dans la dernière étape du processus. En particulier, il peut être montré que dans l’espace modèle P des états choisis pour le traitement MS, l’approximation d’un hamiltonien d’ordre zéro diagonal entraîne une augmentation artificielle des termes de l’hamiltonien effectif couplant les états de structure électronique proche [59].

On comprend alors qu’à proximité d’une intersection conique où deux états sont dégénérés cette approximation puisse entraîner des erreurs importantes.

La formulation étendue lève cette approximation et permet donc de formuler un hamiltonien d’ordre zéro de meilleure qualité, non diagonal dans le sous-espace P. Le bloc PP de la matrice de l’opérateur de Fock est construit dans la base des fonctions CASSCF de référence. Ce bloc de matrice est plein, mais le surcoût computationnel est très faible puisqu’il est possible de le diagonaliser avant le traitement perturbatif. On peut parler de “diagonalisation rediagonalisation perturbation diagonalisation”. Cette approche peut être mise en parallèle avec l’obtention de “bonnes fonctions”

d'ordre zéro dans le cadre de la théorie des hamiltoniens effectifs et des perturbations quasi-dégénérées.

Par ailleurs cette formulation présente l'avantage de rendre les équations couplées de perturbation invariantes par rotation des états du sous-espace P et permet donc des optimisations spécifiques des méthodes XMS-MR-PT les rendant numériquement compétitives pour des systèmes de taille moyenne.

En tout état de cause, l'utilisation de cette approche s'est montrée efficace et robuste pour la description sans artefact de la proximité d'intersections coniques [60–63].

2.4 Méthodes de dynamique quantique

Les ouvrages de référence des méthodes et théories présentés dans cette section sont : [64, 65]

2.4.1 Formalisme général

Le prérequis à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger nucléaire est l'expression de la fonction d'onde nucléaire dans une base. La méthode "standard" formule la fonction d'onde nucléaire, dépendante du temps et de plusieurs coordonnées, dans une base de fonctions orthonormale comme :

$$\Psi_{\text{std}}(Q_1 \dots Q_D, t) = \sum_{j_1=1}^{N_1} \dots \sum_{j_D=1}^{N_D} C_{j_1 \dots j_D}(t) \prod_{k=1}^D \chi_{j_k}^{(k)}(Q_k) \quad (2.49)$$

où $\chi_{j_k}^{(k)}$ désignent les fonctions de base primitives orthonormées pour le degré de liberté nucléaire Q_k . Avec N_i le nombre de fonctions de base dans un degré de liberté Q_i , on voit que pour D degrés de liberté, ce développement nécessite N^D coefficients de développement dépendants du temps.

Comme dans le cas électronique, la précision des grandeurs mesurables dépend de la taille de la base utilisée. Ce qui nécessite que N_i soit assez grand pour arriver à la convergence, c'est-à-dire, à une précision suffisante pour négliger les changements des grandeurs si l'on augmente encore N_i .

Partant d'une condition initiale fixée et de l'ansatz de l'équation (2.49), la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est obtenue par application d'un principe variationnel, ici le principe de Dirac-Frenkel :

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \quad (2.50)$$

où $\delta\Psi$ correspond à une variation de la fonction d'onde permise par une variation des paramètres de son développement dans une base.

Dans l'équation (2.49) ces paramètres sont les coefficients $C_{j_1 \dots j_D}(t)$. Le principe variationnel permet donc d'obtenir les équations couplées donnant l'évolution au cours du temps de ces coefficients. Le nombre d'équations couplées évoluant avec le nombre de coefficients, l'augmentation exponentielle du nombre de coefficients limite en pratique la résolution par la méthode standard à quelques degrés de liberté, en considérant simplement une dizaine de fonctions de base primitive par degré de liberté.

D'un point de vue pratique, ces équations du mouvement sont résolues numériquement par une discrétisation temporelle et une intégration numérique [66–70].

Il est intéressant d'observer que l'état vibrationnel fondamental peut être obtenu par une méthode dépendante du temps en réalisant une propagation en temps imaginaire.

L'équation de Schrödinger devient alors

$$\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = -\hat{H}\Psi(t) \quad (2.51)$$

En exprimant la solution dans la base des états propres, on obtient:

$$\Psi(t) = \sum_i a_i e^{-\hbar E_i t} \Psi_i. \quad (2.52)$$

On constate que du fait de l'apparition de fonctions exponentielles décroissantes, l'état avec l'énergie la plus basse va voir sa population relative augmenter avec le temps. En imposant une contrainte sur la conservation de la norme, cette méthode permet de faire converger le paquet d'ondes vers un état propre de \hat{H} , préférentiellement l'état fondamental.

Cette méthodologie de *relaxation* est particulièrement pratique puisqu'elle permet d'utiliser le même outillage numérique pour les calculs des états propres et la propagation temporelle.

2.4.2 Représentation de la base primitive

En pratique on utilisera deux bases de représentation par degré de liberté de la fonction d'onde, chacune adaptée à l'application d'un type d'opérateurs.

Une première base dite “Finite Basis Representation” (FBR) est composée de fonctions quelconques, en général solutions propres d'un problème quantique mono-dimensionnel pour une particule.

Par exemple, les fonctions sinus sont solutions propres du problème quantique d'une particule dans une boîte à une dimension. Ces fonctions de base sont très souvent utilisées pour des degrés de liberté associés à un élément de volume de la forme $dV = dx$.

Les deux premières fonctions sinus sont présentées sur la figure 2.3

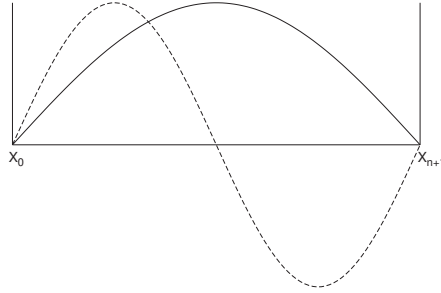


Figure 2.3 – Les deux premières fonctions (sinus) pour le problème quantique d'une particule dans une boîte.

D'autres fonctions FBR sont souvent utilisées selon le sens physique du degré de liberté considéré. On peut citer: les polynômes de Legendre pour les angles, les harmoniques sphériques pour les mouvements de rotation, des fonctions de Hermite pour les mouvements d'étirement de liaisons chimiques.

La base FBR a l'avantage de simplifier l'action des opérateurs dérivatifs. Par exemple, l'opérateur d'énergie cinétique $-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ est diagonal dans la base des fonctions sinus présentée ci-dessus. En revanche, l'évaluation de l'action des opérateurs multiplicatifs comme l'opérateur potentiel électronique $\epsilon(x)$ peut s'avérer très coûteuse dans cette base FBR.

Pour cette raison, on utilise une seconde base dite "Discrete Variable Representation" (DVR) [66, 71, 72]. Ces deux bases couvrent le même espace mathématique : on passe de l'une à l'autre par une transformation unitaire.

La base DVR est obtenue par diagonalisation de l'opérateur de position dans la base FBR [66, 73]. Les valeurs propres obtenues définissent des *points de grilles* auxquels correspondent des fonctions propres très localisées spatialement sur un point de grille x_α et nulles aux autres points (cf. Figure 2.4).

Cette localisation spatiale des fonctions DVR les assimile à une fonction δ de Dirac et par conséquent, pour un potentiel $V(x)$, appliqué dans cet espace $\{\chi_i\}$ des fonctions DVR, les éléments de matrices sont simples, et la

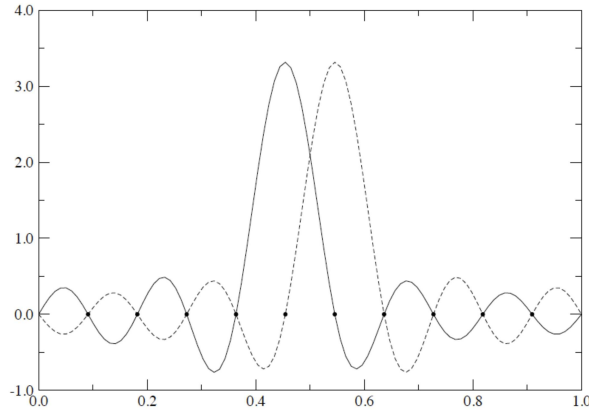


Figure 2.4 – Deux fonctions sinus DVR centrées autour de deux points de grille. Ces fonctions sont nulles sur tous les autres points de grille.

matrice diagonale pour tout opérateur multiplicatif.

$$\langle \chi_\alpha | V | \chi_\beta \rangle = V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \quad (2.53)$$

En pratique, on met à profit cette double représentation en appliquant les opérateurs multiplicatifs dans la base DVR et en représentant les opérateurs dérivatifs en passant temporairement dans la base FBR par une transformation unitaire.

On peut définir une DVR et une FBR pour chaque degré de liberté nucléaire. Malheureusement, le nombre de fonctions de base augmente très rapidement avec le nombre de degrés de liberté. En pratique, on est limité à des molécules à quatre atomes maximum en résolvant directement l'équation de Schrödinger avec cette approche. Il est donc nécessaire de définir des bases construites de façon plus judicieuse pour traiter des systèmes plus grands.

2.4.3 MCTDH

De nombreuses méthodes ont été développées pour définir une base intermédiaire, s'exprimant dans la base primitive (FBR ou DVR) mais qui est construite de telle sorte que son expansion puisse être tronquée afin de limiter le nombre de coefficients en jeu [74–82].

La méthode *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree* (MCTDH) [83, 84], utilisée dans ce travail, est l'une de ces approches qui a la spécificité de faire intervenir la dépendance au temps dans les fonctions de la base intermédiaire et les coefficients d'expansion de celles-ci dans la base primitive.

L'ansatz pour la fonction d'onde MCTDH s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi_{\text{MCTDH}}(Q_1 \dots Q_D, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_D=1}^{n_D} A_{j_1 \dots j_D}(t) \prod_{k=1}^D \psi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t) \quad (2.54)$$

Les fonctions $\varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t)$ sont des fonctions à une particule dites SPF dépendant d'un degré de liberté¹⁶. Elles s'expriment dans la base primitive indépendante du temps

$$\psi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t) = \sum_{m=1}^{N_k} C_{j_k, m}^{(k)}(t) \chi_m^{(k)}(Q_k) \quad (2.55)$$

En contraste avec l'équation (2.49) le nombre de coefficients dépend des deux niveaux de représentation, le nombre de SPFs n_D dans un degré de liberté et le nombre de fonctions de base N_k dans ce mode. Cependant, on constate que le nombre total de paramètres passe à $n^D + DnN$, la représentation compacte d'un degré de liberté par une SPF permet de réduire fortement le nombre de SPFs par rapport aux fonctions de base et entraîne une diminution considérable du nombre de coefficients pour un système possédant beaucoup de degrés de liberté.

La dérivation des équations du mouvement pour l'ansatz MCTDH à partir du principe variationnel amène à une propagation temporelle couplée des coefficients des SPFs et de la base primitive. L'application du principe variationnel crée des fonctions de base qui s'adaptent en fonction du temps le long de la propagation. Bien que ces équations soient notablement plus compliquées à résoudre, leur nombre est fortement moindre du fait de la réduction du nombre de coefficients. Au final la méthode MCTDH permet le traitement d'un grand nombre de degrés de liberté de manière efficace.

Un parallèle intéressant peut être fait avec l'approche MCSCF des calculs de structure électronique. L'approche MCTDH est une approche MCSCF mais appliquée aux noyaux et dépendante du temps, où les SPFs jouent le rôle d'orbitales vibrationnelles décomposées dans une base primitive. Bien entendu, cette comparaison trouve ses limites dans la formulation des combinaisons de SPFs comme un produit de Hartree, quand la fonction d'onde électronique requiert une anti-symétrisation.

Pour les systèmes de très grande taille, il existe une version multicouche de MCTDH [85–92] où l'ansatz peut être exprimé avec des fonctions à

16. Il est possible de les faire dépendre de plus d'un degré de liberté, en réalisant dans ce cas un développement "standard" dans les bases primitives des degré de liberté (DOF) considérés. Cette approche de combinaison de mode peut s'avérer utile dans le cas de degrés de libertés fortement corrélés.

une particule dépendantes de plusieurs degrés de liberté nucléaires et du temps. Celles-ci sont à leur tour exprimées en fonction d'autres fonctions à une particule dépendantes du temps. Cette construction est répétée de manière récursive jusqu'à atteindre l'expression de SPFs dans la base primitive. Cette approche permet de réduire drastiquement la dépendance du nombre de coefficients au nombre de degrés de liberté au prix d'équations du mouvement bien entendu plus complexes.

2.4.4 Interaction avec un champ extérieur

Nous avons depuis le début de ce chapitre considéré un système moléculaire isolé sans interaction. Considérons désormais l'application d'un champ électrique externe représenté par l'opérateur $\hat{V}^{\text{ext}}(t)$, en général dépendant du temps.

Dans l'approximation du moment dipolaire, l'interaction entre la molécule et le champ extérieur s'écrit de la façon suivante:

$$V^{\text{ext}} = -\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t) \quad (2.56)$$

avec $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ le vecteur dipole électrique de la molécule (moment dipolaire), et $\mathbf{E}(t)$ le champ électrique extérieur.

Dans une molécule, le moment dipolaire peut être décomposé en deux parties, l'une provenant de la répartition des charges des électrons, $\boldsymbol{\mu}^{\text{el}}(\mathbf{r})$, et l'autre de la répartition des charges des noyaux, $\boldsymbol{\mu}^{\text{nu}}(\mathbf{R})$. Le moment dipolaire s'écrit donc

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} \\ &= \boldsymbol{\mu}^{\text{el}}(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\mu}^{\text{nu}}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.57)$$

Dans le cadre de la représentation adiabatique, le moment dipolaire dépend comme les fonctions d'onde de façon paramétrique de coordonnées nucléaires. Si on intègre sur les états électroniques adiabatiques

$$\langle \Phi_n^{\text{ad}}; \mathbf{R} | \boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}) | \Phi_l^{\text{ad}}; \mathbf{R} \rangle = \boldsymbol{\mu}_{nl}(\mathbf{R}) = \boldsymbol{\mu}_{nl}^{\text{el,ad}}(\mathbf{R}) + \delta_{nl} \boldsymbol{\mu}_{nl}^{\text{nu,ad}}(\mathbf{R}) \quad (2.58)$$

On constate que le moment dipolaire de transition (entre deux états électroniques) ne dépend que du moment dipolaire électronique. Dans le cadre de l'approximation de Condon celui-ci est supposé constant par rapport aux coordonnées nucléaires, ce qui est justifié en partie par la continuité des états électroniques par rapport aux déplacements nucléaires.

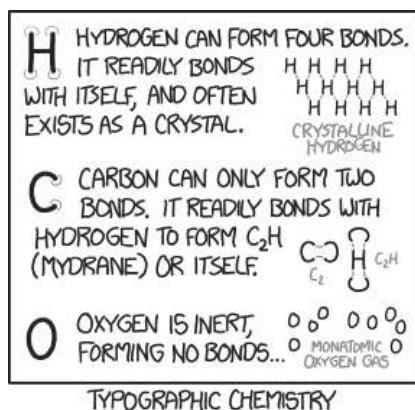
2. THÉORIE

En considérant l'aspect décorrélié des dynamiques nucléaires et électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut dans l'approximation dite de Franck-Condon considérer une transition électronique comme s'effectuant à "géométrie fixe". Ceci permet de simuler un spectre d'absorption électronique par une promotion directe du paquet d'ondes nucléaire dans l'état fondamental vibrationnel d'un état électronique vers un autre état électronique et d'analyser sa décomposition spectrale dans cet état.

Plus de détails seront fournis dans le chapitre 5 sur la prise en compte du champ électrique dans le cas d'une impulsion laser.

Chapitre 3

Exploration des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane



“ These are all sans-serif compounds. Serif compounds are dramatically different and usually much more reactive. ”

xkcd 1442 : Chemistry

Dans ce chapitre, nous présenterons les développements réalisés durant ce projet concernant l'exploration et le calcul des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane.

Le travaux précédents sur le benzopyrane [14, 15, 93, 94] au sein de l'équipe CTMM avaient soulevé la question de la pertinence d'une description au niveau CASSCF des surfaces d'énergie potentielle pour la modélisation de la photo-réactivité. Bien que cette description et le mécanisme associé soit celle historiquement acceptée dans la littérature [12], elle ne permet pas un accord des énergies de transition avec les observations expérimentales.

Le modèle de surface d'énergie potentielle réalisé en première approche au niveau CASSCF, devait donc être amélioré par l'utilisation de méthodes post-CASSCF, ce qui a constitué le point de départ du travail présenté dans ce manuscrit.

Nous commencerons notre analyse par un retour sur les résultats obtenus au niveau de calcul CASSCF, afin d'apporter une première description statique du mécanisme de réaction, en accord avec la littérature.

Nous nous concentrerons ensuite sur l'effet de l'ajout de corrélation dynamique, par des méthodes perturbatives multi-références sur le paysage énergétique. Nous insisterons sur les différences entre les résultats obtenus selon le type de méthode utilisée pour le traitement perturbatif, qui justifie le choix de la méthode XMCQDPT2.

L'espace actif des calculs CASSCF servant d'entrée pour les calculs post-CASSCF, le mécanisme réactionnel est censé rester qualitativement identique malgré des changements quantitatifs. Nous verrons cependant que des modifications significatives sont observées, ce qui conforte le choix d'une approche à un niveau de calcul plus élevé.

Nous étudierons les changements de topographie et de géométrie observés après optimisation des points critiques au niveau de calcul XMCQDPT2 par rapport aux résultats obtenus au niveau CASSCF.

Enfin, nous aborderons le calcul des vecteurs d'espace de branchement du benzopyrane au niveau XMCQDPT2 à partir des seules énergies. Nous présenterons brièvement la méthodologie employée, pour laquelle plus de détails seront donnés en annexe A sous forme d'un article publié.

3.1 Méthodologie

L'exploration d'une surface d'énergie potentielle est une affaire de compromis entre besoin de précision et le temps de calcul. Du fait du surcout de calcul des méthodes post-CASSCF, l'optimisation de points critiques s'avère particulièrement lourde numériquement. Ceci est dû principalement à l'absence de gradients analytiques implémentés dans les logiciels de chimie quantique¹.

Pour ces raisons, nous avons tout d'abord procédé à une exploration des surfaces au niveau CASSCF. Les géométries et structures électroniques obtenues ont ensuite servi de point de départ pour évaluer l'effet de la prise en compte de la corrélation dynamique par des méthodes perturbatives. Suite au choix de la méthode XMCQDPT2, nous avons procédé à une ré-optimisation complète des points critiques à ce niveau de calcul.

3.1.1 Choix des méthodes et logiciels

Comme abordé à la section 2.3, les méthodes de perturbation multi-références sont le choix usuel pour l'ajout de corrélation dynamique à une

1. Ceci était vrai pour la plupart des codes de chimie quantique jusqu'à l'implémentation récente des gradients analytiques au niveau XMS-CASPT2 dans le logiciel BAGEL [58, 95].

fonction d'onde CASSCF dans le cas de molécules de taille moyenne à l'image du benzopyrane.

Notre objectif étant la comparaison et l'utilisation de ces méthodes post-CASSCF perturbatives, c'est la disponibilité des implémentations de ces méthodes qui nous a guidée dans notre choix de logiciels. L'utilisation de ces méthodes s'est fortement développée au cours de la précédente décennie dans le cadre d'études de photochimie théorique mais leur implémentation complète dans les codes de chimie quantique reste encore en cours de développement.

Concernant le traitement perturbatif par les méthodes CASPT2 et MS-CASPT2, nous avons choisi le logiciel MOLCAS [96], celui-ci étant utilisé et développé en premier lieu pour ce type de calculs. L'implémentation actuelle des méthodes CASPT2 dans ce logiciel est réputée robuste et performante.

La méthode XMCQDPT2 est d'un grand intérêt pour ce travail puisque qu'elle est par construction plus adaptée à la description des régions de dégénérescence électronique (intersections coniques). Cette méthode n'était implémentée que dans le logiciel FIREFLY8 [57] à l'époque du démarrage de cette étude. Nous avons donc utilisé ce logiciel pour les calculs de type XMCQDPT2.

Comme, nous l'avons abordé en section 2.3, la méthode XMS-CASPT2, inspirée de XMCQDPT2, pourrait faire l'objet d'une comparaison systématique intéressante avec la méthode XMCQDPT2, les deux formalismes étant a priori adaptés à la description des intersections coniques. Cette méthode est implémentée dans le logiciel MOLPRO [58] et en cours d'implémentation dans le logiciel MOLCAS.

Cependant, la version MOLPRO2012 disponible à l'époque de cette étude présentait des difficultés pour utiliser des espaces actifs trop grands comme référence au traitement perturbatif. Nos tentatives d'utilisation s'étant révélées infructueuses, cette comparaison n'a pas pu être effectuée. L'implémentation des dernières versions semblant plus stable et robuste, ce pourrait être une piste intéressante à explorer par la suite.

3.1.2 Choix de la base d'orbitales

Une première exploration des surfaces d'énergie potentielle a été réalisée au niveau CASSCF avec optimisation des orbitales moléculaires par une approche "state-average" comprenant les deux premiers états (dénomé SA-2). Nous avons choisi d'utiliser la base 6-31G*, soit une base de Pople en split valence, double ζ , polarisée avec des orbitales d sur les carbones et l'oxygène. Ce choix présente un bon compromis entre taille de la base et performance et permet une comparaison directe avec la littérature existante.

Les calculs au niveau post-CASSCF ont été réalisés avec une base plus étendue, afin de rendre compte de l'augmentation de complexité de la fonction électronique du fait de l'ajout de corrélation dynamique. Nous avons utilisé des bases triple ζ avec ajout de fonctions de polarisation. Pour les calculs sous FIREFLY8, nous avons utilisé la base TZV de Dunning avec un jeu d'orbitales d de polarisation sur les carbones et l'oxygène. Pour les calculs réalisés sous MOLCAS, le logiciel étant optimisé pour les bases de type ANO nous avons choisi la base ANO-S-VTZP pour les carbones et l'oxygène, et ANO-S-VDZP pour les hydrogènes. Bien que ces bases ne soient pas strictement équivalentes, on peut estimer qu'elles se ressemblent suffisamment pour que les résultats soient comparables entre les différents logiciels.

3.1.3 Méthodes d'exploration des surfaces d'énergie

Les minima des surfaces d'énergie potentielle au niveau SA-2-CASSCF ont été optimisés en utilisant une méthode de type Newton-Raphson et un algorithme dit de mise à jour du hessien [97].

De façon usuelle, l'optimisation de l'état de transition dans l'état excité est réalisée par intégration d'une coordonnée de réaction intrinsèque (IRC) [98].

De nombreuses méthodes d'optimisation d'intersections coniques sont disponibles [99–102]. Leur usage dépend principalement de la disponibilité des couplages dérivatifs au niveau de calcul considéré. Au niveau CASSCF, nous avons utilisé une méthode d'optimisation d'intersection conique d'énergie minimale basée sur une projection du gradient hors de l'espace des couplage [103]².

L'optimisation des points critiques au niveau XMCQDPT2 a été réalisée avec des gradients numériques calculés par différences finies et une méthode de mise à jour du hessien, du fait de l'absence de dérivées analytiques pour cette méthode. Le temps de calcul important des méthodes perturbatives nous a poussé à faire un usage intensif du parallélisme permis par cette approche.

L'optimisation de l'intersection conique d'énergie minimale a été réalisée sans couplages dérivatifs, eux aussi indisponibles. Nous avons utilisé une approche basée sur la minimisation, par une méthode Newton-Raphson, d'une fonction de pénalité f dépendant des énergies ϵ_1 et ϵ_2 des deux états

2. La différence d'énergie est optimisée dans l'espace de branchement local, tandis qu'une minimisation de l'énergie est réalisée pour l'état le plus haut en énergie dans l'espace complémentaire. Cette méthode permet de localiser une intersection conique d'énergie minimale dans l'espace d'intersection (couture).

considérés [104].

$$f(\epsilon_1, \epsilon_2) = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} + \alpha \ln \left[1 + \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\beta} \right) \right] \quad (3.1)$$

De part notre expérience dans l'utilisation de cette méthode, nous préconisons comme valeur de paramètres $\alpha = 0.01 E_h$ et $\beta = 0.008 E_h$. Afin d'améliorer la précision de la localisation de l'intersection conique, ces paramètres peuvent être réajustés à $\alpha = 0.1 E_h$ et $\beta = 0.002 E_h$ lorsque l'optimisation converge.

Ces géométries optimisées seront utilisées par la suite pour générer des "scans" le long d'un « chemin réactionnel » obtenu par interpolation linéaire entre les différents points stationnaires.

3.2 Description au niveau CASSCF

Comme décrit précédemment, nous avons utilisé une base 6-31G* pour l'ensemble des calculs et optimisations au niveau SA-2-CASSCF soit en state-average sur l'état fondamental et le premier état excité singulet. Nous allons commencer par expliquer le choix de l'espace actif, puis nous décrirons les géométries d'équilibre obtenues après optimisation. Enfin, nous fournirons quelques éléments d'explication du mécanisme réactionnel.

Nous nous référerons aux atomes conformément à la numérotation de la figure 3.1.

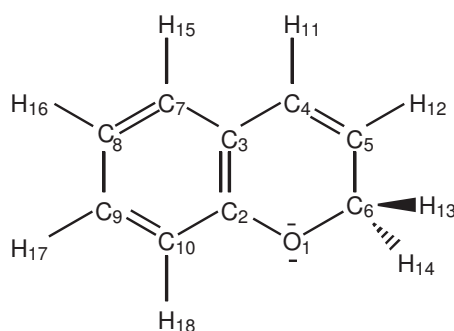


Figure 3.1 – Formule développée du benzopyrane et numérotation des atomes

3.2.1 Choix de l'espace actif

L'espace actif a été choisi conformément à celui utilisé dans l'étude de référence de Celani et al. [12].

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

Partant du constat que le mécanisme d'absorption/excitation dépend principalement du système π délocalisé sur la partie benzène et pyrane, l'ensemble du système π/π^* est inclus dans l'espace actif, soit les 9 orbitales liantes et non-liantes nécessaires à sa description. Afin de considérer la rupture de la liaison entre les atomes O_1 et C_6 au cours du processus d'isomérisation, les orbitales liante σ et antiliante σ^* correspondant à cette liaison sont également incluses dans l'espace actif.

Nous avons donc à considérer 11 orbitales et 12 électrons dans cet espace actif avec 6 orbitales doublement occupées et 5 vacantes. Nous noterons cet espace actif (12,11).

À ce stade, il est indispensable de rappeler que l'utilisation du benzopyrane comme composé modèle de la photo-isomérisation du BIPS repose sur l'approximation de découplage des systèmes électroniques du fait de l'orthogonalité des systèmes π . On voit que si l'on souhaite décrire par une approche CASSCF la totalité de la molécule utilisée expérimentalement, il faut rajouter l'intégralité du système π de l'indoline pour avoir un espace actif homogène. Nous reviendrons dans la conclusion de ce chapitre sur la faisabilité de cette approche.

3.2.2 Étude du mécanisme réactionnel

Pour la suite de ce manuscrit, nous noterons S_0 l'état fondamental électronique adiabatique, et S_1 le premier état électronique adiabatique excité singulet.

Les études précédentes portant sur le benzopyrane définissent un chemin réactionnel passant par 5 points caractéristiques des deux états considérés. La géométrie d'énergie minimale dans l'état fondamental en forme fermée est notée M_0 , on notera FC la même géométrie dans l'état excité S_1 , M_1 le minimum d'énergie dans l'état excité depuis FC, IC l'intersection conique d'énergie minimale, TS l'état de transition entre M_1 et IC, et CIS la géométrie d'énergie minimale dans l'état fondamental en forme ouverte correspondant à l'isomère cis de la liaison double liaison $C_4 = C_5$.

Les valeurs des énergies obtenues aux points stationnaires sont référencées dans le tableau 3.1. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues dans la littérature [12].

Les géométries obtenues après optimisation sont données en figure 3.2 et les orbitales moléculaires à la géométrie M_0 sont représentées sur la figure 3.3. À nouveau celles-ci sont en accord avec les résultats précédents.

L'observation des orbitales moléculaires de l'espace actif (figure 3.3) nous permet de confirmer la bonne cohérence de celui-ci :

	Hartree	eV
$M_0 S_0$	-420.43712	0.00
$M_0 S_1$	-420.26637	4.65
$M_1 S_1$	-420.27541	4.40
TS S_1	-420.26484	4.69
IC	-420.34006	2.64
CIS S_0	-420.40373	0.91

Table 3.1 – Énergies des points stationnaires optimisés au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*, énergie absolue en Hartree et différence avec l'énergie à M_0 en eV

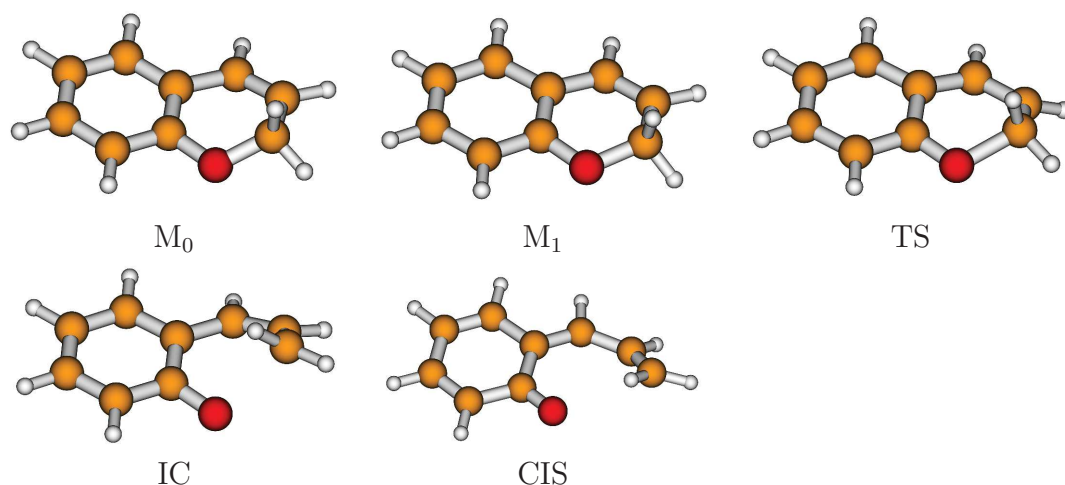


Figure 3.2 – Géométries optimisées au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*

- Les orbitales σ et σ^* forment la liaison entre l'oxygène et C_6 . On voit clairement apparaître la nature p de cette orbitale sur l'oxygène et le caractère hybride sp sur le carbone.
- Les orbitales π , π_x , π_y , π^* , π_x^* , π_y^* de la partie benzénique.
- Les orbitales π_{pyr} , π_{pyr}^* de la partie pyrane, localisées sur la double liaison du pyrane et en partie mélangées avec les orbitales π de la partie benzénique.
- L'orbitale π_O de l'oxygène.

Entrons plus en détail dans le mécanisme réactionnel suite à une excitation verticale à partir du minimum forme ouverte :

- En premier lieu, il convient de noter le mouvement dit de respiration du cycle benzénique, entre FC et M_1 . Celui-ci est cohérent avec la nature de l'état excité qui est principalement développé sur une configuration de type $\pi_x \rightarrow \pi_y^*$ antiliante. Celle-ci modifie par consé-

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

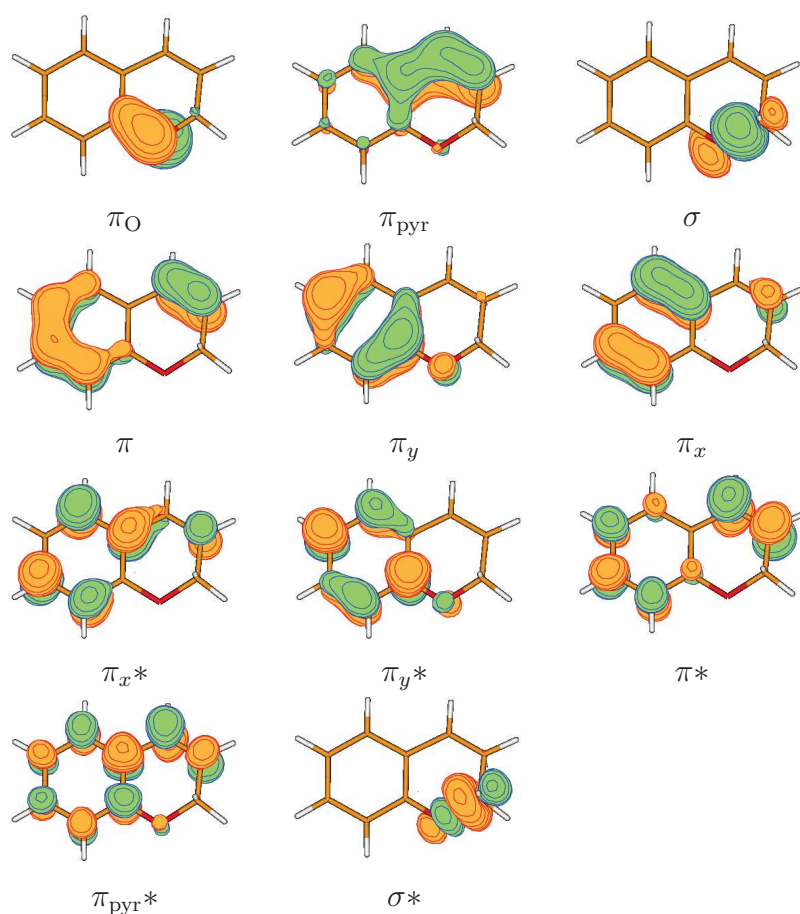


Figure 3.3 – Orbitales moléculaire au minimum de l'état fondamental S_0 au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*

quent la géométrie stable par un allongement des liaisons C – C du cycle benzénique.

- On observe ensuite la rotation progressive d'entrée dans le plan du groupement CH_2 du carbone C_6 au passage de l'état de transition. Ce passage s'accompagne d'un changement de nature de l'état électronique S_1 vers une forme $\pi \rightarrow \sigma^*$ antiliante pour la liaison photo-réactive. Ce changement de nature nous permet d'interpréter la présence de cette barrière de potentiel comme un croisement évité entre S_1 et un deuxième état excité S_2 .
- À l'approche de l'intersection conique la rotation du groupement CH_2 s'accompagne d'un mouvement de sortie du plan du carbone. Celui-ci est une des directions caractéristiques³ de l'espace de branchement

3. Il est intéressant de constater que même en l'absence de symétrie réelle dans le

de l'intersection conique du benzopyrane au niveau CASSCF [12].

- Le mouvement qui mène à la forme ouverte est celui d'un retour dans le plan amenant à une délocalisation plus importante du système π conforme à l'aspect photochromique de la molécule observée expérimentalement dans le cas du BIPS. À la géométrie ouverte, après l'intersection conique, on observe une configuration prédominante de type $n_O \rightarrow \pi^*$ pour l'état excité, correspondant à une excitation de l'orbitale p de l'oxygène vers le système π .

Pour conclure, il nous semble important de souligner l'aspect "en deux temps" de la réactivité. En premier lieu on observe une excitation électronique localisée sur le cycle benzène, puis celle-ci est transférée dans la partie pyrane. Nous verrons que ce mécanisme est amené à changer en partie de nature dans une description post-CASSCF.

3.3 Comparaisons des approches post-CASSCF perturbatives

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons des scans réalisés par interpolation linéaire entre les coordonnées des géométries M_0 - M_1 -TS-IC-CIS. Nous utiliserons ce chemin de réaction effectif comme base pour la comparaison des méthodes perturbatives.

Les coordonnées des points sur les courbes d'énergie potentielle sont les suivantes : M_0 (0), M_1 (5), TS(10), IC(15), CIS(20). Afin de permettre les comparaisons entre les méthodes, les énergies sont représentées comme une différence par rapport à la valeur de l'énergie en M_0 obtenue avec la même méthode.

On obtient au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G* le profil énergétique représenté sur la figure 3.4 qui nous servira de référence pour les comparaisons.

Notre comparaison des effets des méthodes post-CASSCF se fonde sur l'observation de l'évolution des énergies des différentes méthodes le long de la coordonnée de scan définie précédemment. Les points critiques ayant été optimisés au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*, nous commencerons par une comparaison des effets du changement de base afin de confirmer la validité de cette démarche, puis nous détaillerons les effets des différents traitements perturbatifs.

benzopyrane, ce mouvement est typiquement celui d'une coordonnée de couplage qui briserait la symétrie d'une molécule planaire.

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

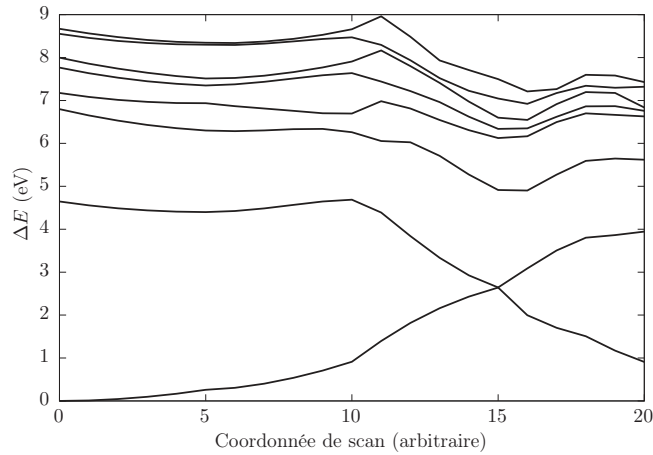


Figure 3.4 – Scan des énergies au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*

Plusieurs points seront considérés pour estimer l'apport de la corrélation dynamique :

- L'énergie de transition verticale à M_0 sera à comparer avec la valeur d'absorption maximale expérimentale de 310 nm soit approximativement 3.99 eV. Considérant le “gap” énergétique au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G* de 4.65 eV, on constate une énergie d'excitation beaucoup trop élevée. On s'attend à ce que l'effet de la corrélation dynamique réduise ce gap.
- La topographie générale et principalement la présence d'une barrière de potentiel dans l'état S_1 . En effet le blocage de transfert observé lors des approches antérieures est dû au piégeage de la population dans l'état excité. L'abaissement de la barrière de potentiel dans le cas d'un traitement amélioré de la corrélation dynamique a été constaté [14] et constitue un critère suggérant une dynamique du système plus conforme aux observations pour un potentiel construit à un niveau post-CASSCF.

Il sera important d'estimer le coût numérique et la convergence des méthodes utilisées en fonction du nombre d'états considérés dans l'hamiltonien effectif.

Pour la suite de ce chapitre, nous noterons SA- m -CASPT2 , MS- n -SA- m -CASPT2 , MS- n -SA- m -XMCQDPT2 les différentes méthodes de perturbation appliquées à une fonction d'onde SA-CASSCF à m états moyennés, avec n états cibles dans le cas des méthodes MS-MR-PT.

3.3.1 Convergence de la base au niveau CASSCF

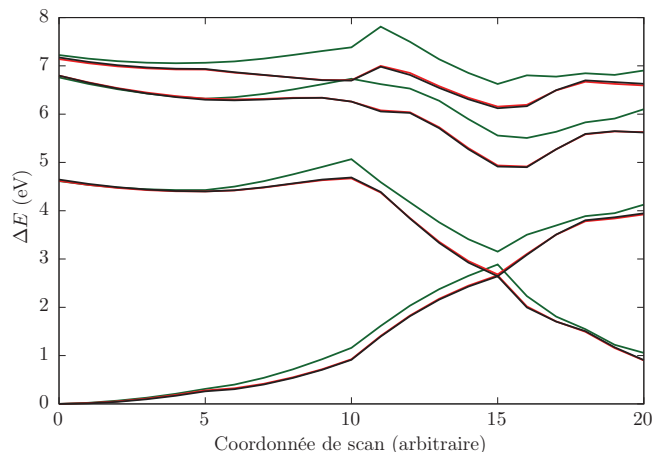


Figure 3.5 – Comparaison des différentes bases d'orbitales Scan d'après les géométries optimisées au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*, SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*(noir), SA-2-CASSCF(12,11)/TZVP (rouge), SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP (vert).

On observe sur la figure 3.5 les effets de changements de base sur les énergies de états. On constate que les surfaces d'énergie potentielle décrites avec une base 6-31G* et TZVP sont visuellement indiscernables. Des tentatives d'optimisation de géométrie menées avec une base TZVP ont montré une quasi-identité des géométries des points critiques. Concernant la comparaison avec la base ANO-S-VTZP, on constate des variations significatives ; c'est un résultat attendu étant donné que les bases ANO ne sont pas construites sur le même schéma de contraction. Toutefois, les coordonnées et les natures des points stationnaires restent proches, justifiant l'utilisation des mêmes géométries de scan pour les calculs avec la base ANO-S-VTZP.

3.3.2 Traitements CASPT2 et MS-CASPT2

Prise en compte des quatre premiers états

On observe sur la figure 3.6 l'effet d'un traitement perturbatif de type CASPT2 sur les états de référence SA-2-CASSCF. Suite à la perturbation, le troisième état excité S_3 se retrouve positionné énergétiquement entre les états S_1 et S_2 . La différence entre les énergies de S_1 et S_3 n'est alors plus que de 0.2 eV (la nomenclature des états est celle des références CASSCF).

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

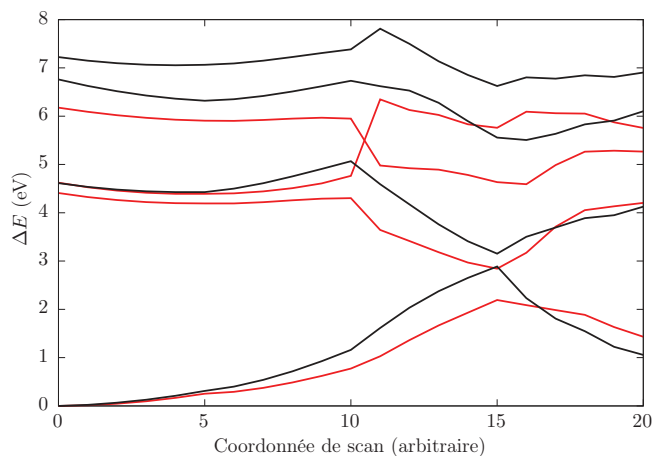


Figure 3.6 – Perturbation par méthode CASPT2 appliquée aux 4 premiers états. Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP(noir), SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP(rouge).

Cet “état intrus” est la marque d’une mauvaise description à l’ordre zéro qui peut s’expliquer par l’aspect zwitterionique de S_3 [93]. Cette mauvaise description d’ordre zéro est un premier argument pour l’utilisation de méthodes multi-références multi-états (cf. section 2.3) pour décrire la structure électronique du benzopyrane.

La figure 3.7 nous montre l’effet du traitement MS-CASPT2. La diagonalisation de l’hamiltonien effectif peut dans cette optique être considérée comme une interaction a posteriori entre les états inclus dans le traitement MS.

Comme on peut s’y attendre, le fait de ne considérer que les deux états les plus bas dans l’approche MS ne change quasiment pas l’allure des surfaces d’énergie potentielle puisqu’il n’y a pas d’interaction avec l’état excité S_3 (les courbes correspondant aux calculs sans MS et avec MS-2 sont superposées sur la figure 3.7). En revanche, les calculs en MS-4 montrent bien l’effet de l’interaction. Les états S_1 et S_3 interagissent et par conséquent se remélangent, ce qui a pour effet d’entraîner un fort abaissement de l’énergie de l’état S_1 .

Deux choses sont importantes dans cet effet, tout d’abord on observe que la diminution de l’énergie d’excitation à FC semble aller dans le bon sens puisqu’elle se rapproche de la valeur expérimentale. Ensuite, la modification de la forme des surfaces d’énergie potentielles suggère un important déplacement des points stationnaires.

On peut voir que la dégénérescence est levée au niveau de la géométrie

de l'intersection conique optimisée au niveau CASSCF, signe d'une modification de sa position induite par la prise en compte de la corrélation dynamique. Il faut surtout noter la disparition apparente de la barrière au point TS dans S_1 : celle-ci est remplacée par un simple épaulement. Ce résultat est important puisque la présence ou non d'une telle barrière conditionne une grande partie de la dynamique de photo-isomérisation.

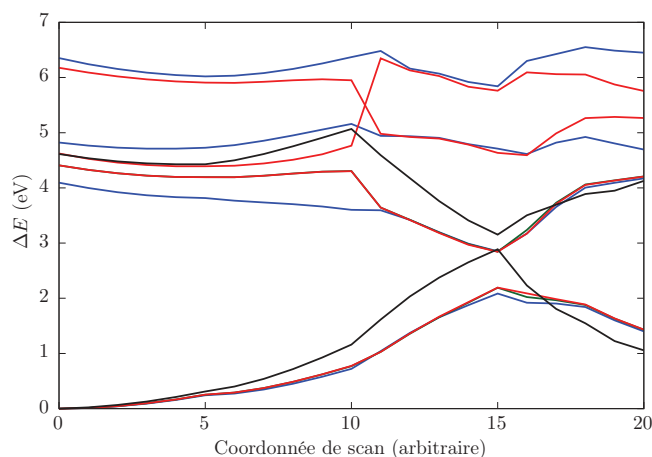


Figure 3.7 – Perturbation par méthode MS-CASPT2 appliquée aux 4 premiers états Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP (noir), SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (rouge), MS-2-SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (vert), MS-4-SA-4-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (bleu); les courbes SA-2-CASPT2 et MS-2-SA-2-CASPT2 sont confondues de M_0 à IC.

Élargissement aux autres états excités

Nous allons désormais étendre notre représentation aux états de plus haute excitation afin d'estimer l'effet de leur prise en compte dans la description des états d'intérêt S_0 et S_1 .

La figure 3.8 nous montre l'effet de la perturbation de type CASPT2 pour les 8 premiers états électroniques. Bien que les états de haute énergie soient de peu d'intérêt dans le cadre de notre étude, on voit apparaître un nouvel état intrus entre S_3 et S_2 à FC⁴. Cet état correspond à l'état S_6 du calcul CASSCF, sa nouvelle position suite à la perturbation le rend susceptible d'interagir avec l'état S_3 et donc avec l'état S_1 .

Nous choisissons donc de comparer trois types de calculs MS : MS-4, incluant les états S_0 , S_1 , S_2 et S_3 ; MS-5, auquel on ajoute le nouvel état

4. On rappelle que S_3 devient plus bas en énergie que S_2 après perturbation.

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

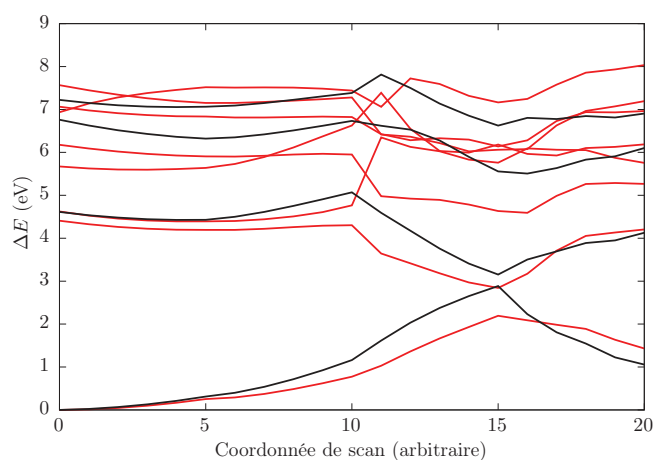


Figure 3.8 – Perturbation par méthode CASPT2 appliquée aux 8 premiers états. Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP (noir), SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (rouge).

intrus S_6 ; enfin, MS-8 que l'on peut considérer comme le calcul le plus précis, comprenant les états de S_0 à S_7 . Vu le nombre d'états impliqués, seules les énergies des états S_0 et S_1 sont représentées dans la figure 3.9 par souci de clarté.

Tout d'abord il semble que l'interaction de l'état supplémentaire seulement soit de peu d'effet au niveau de FC, alors que l'interaction avec l'ensemble des 8 états entraîne un faible décalage d'approximativement 0.1 eV. En revanche, l'allure des surfaces d'énergie potentielle est légèrement modifiée au niveau de la géométrie CIS pour les deux surfaces d'énergie potentielle (les résultats MS-5 et MS-8 sont quasiment identiques mais se distinguent de MS-4). A proximité de l'IC on constate des résultats différents dans les trois cas pour l'état S_0 . Bien que le changement de surface à la géométrie CIS ne soit a priori pas un point crucial dans le cadre de notre étude, un changement au niveau de l'intersection conique est d'une grande importance. Cependant, en considérant le coût prohibitif d'une interaction entre 8 états par rapport à une interaction entre 5 états⁵, il semble suffisant dans une première approche de considérer uniquement les 5 états 1,2,3,4 et 7 (S_0 , S_1 , S_2 , S_3 et S_6) dans l'espace de référence.

5. Approximativement le double de temps de calcul.

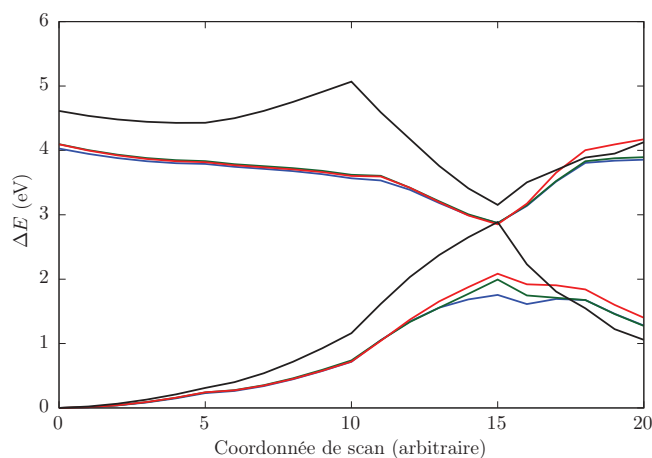


Figure 3.9 – Perturbation par méthode MS-CASPT2 appliquée aux 8 premiers états. Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP (noir), MS-4-SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (rouge), MS-5(12347)-SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (vert), MS-8-SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (bleu) ; par souci de clarté, seuls les deux premiers états sont représentés.

Amélioration des fonctions de référence

Nous avons jusqu'à présent considéré comme états de référence les états obtenus par une méthode SA-2-CASSCF. Ceci s'avère efficace pour observer les effets des différents traitements perturbatifs, mais en pratique il est plus cohérent, et conseillé, d'utiliser le même nombre d'états dans le state-average du calcul SA-CASSCF et dans la procédure MS du traitement perturbatif. Ceci revient à optimiser les orbitales moléculaires collectivement pour des ensembles d'états différents. Un calcul SA-4 correspond donc à des orbitales adaptées démocratiquement à la référence générée par les quatre états S_0 , S_1 , S_2 et S_3 susceptibles de se mélanger via la procédure MS-4.

Nous allons étudier cet effet dans le cas MS-4. On notera que pour le cas MS-5 décrit précédemment, la convergence difficile à obtenir pour 5 états (S_0 , S_1 , S_2 , S_3 et S_6) en state-average ne nous a pas permis d'obtenir de résultats satisfaisants.

On observe tout d'abord sur la figure 3.10 la différence entre les énergies obtenues par SA-2-CASSCF et SA-4-CASSCF avant perturbation (courbes noires et vertes). Ces différences sont peu importantes le long du chemin de réaction, à l'exception des alentours de l'intersection conique où l'on constate un léger effet. On retrouve un comportement semblable après application du traitement perturbatif (courbes rouges et bleues).

On peut noter l'apparition d'un minimum local sur le profil énergétique

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

de l'état S_1 correspondant à la méthode MS-4-SA-4-CASPT2 (deuxième courbe bleue). Ceci coïncide avec une discontinuité visible sur la courbe associée au dernier état S_3 au niveau SA-4-CASSCF (quatrième courbe verte) reflétant un changement de nature de la fonction d'onde de référence. Il est donc vraisemblable que ce résultat soit un artefact de la méthode sans origine physique.

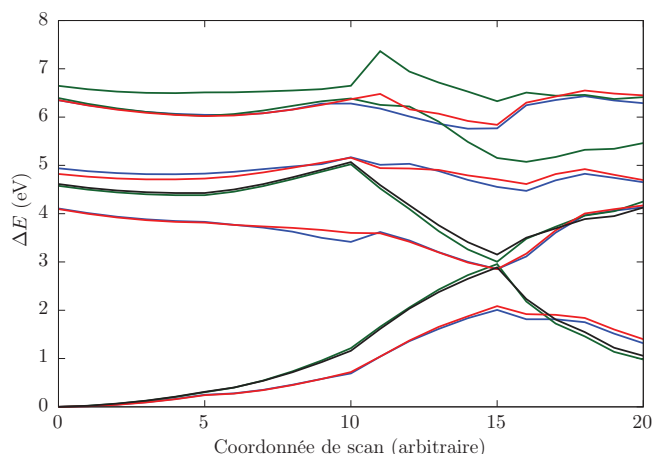


Figure 3.10 – Perturbation par méthode MS-4-SA-4-CASPT2 Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP(noir), MS-4-SA-2-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP(rouge), SA-4-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP(vert), MS-4-SA-4-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP(bleu).

3.3.3 Traitement XMCDPT2

Nous allons considérer à présent les résultats de profils énergétiques obtenus avec la méthode XMCQDPT2.

États de référence SA-2-CASSCF

Nous commencerons par observer sur la figure 3.11 les effets du traitement perturbatif sur des fonctions de référence obtenues par SA-2-CASSCF. À nouveau, on peut observer que la prise en compte d'un nombre de plus en plus élevé d'états dans le traitement multi-états (MS-2, MS-4 et MS-8) abaisse les niveaux S_0 et S_1 , et entraîne une disparition de la barrière le long du chemin de réaction dans S_1 . On constate cependant que chaque type d'interaction décrit de façon quasi identique l'intersection conique.

Ce comportement est extrêmement satisfaisant puisqu'il suggère la possibilité d'optimiser l'intersection conique avec précision sans utiliser un trop grand nombre d'états dans le traitement multi-états.

On observe de plus que contrairement aux méthodes MS-CASPT2 les surfaces d'énergie potentielle semblent décrites de façon identique par la prise en compte de 4 ou 8 états dans l'hamiltonien effectif. Cela suggère une convergence plus rapide et donc la possibilité d'obtenir des surfaces d'énergie potentielle précises pour un nombre réduit d'états en interaction et donc pour un temps de calcul réduit.

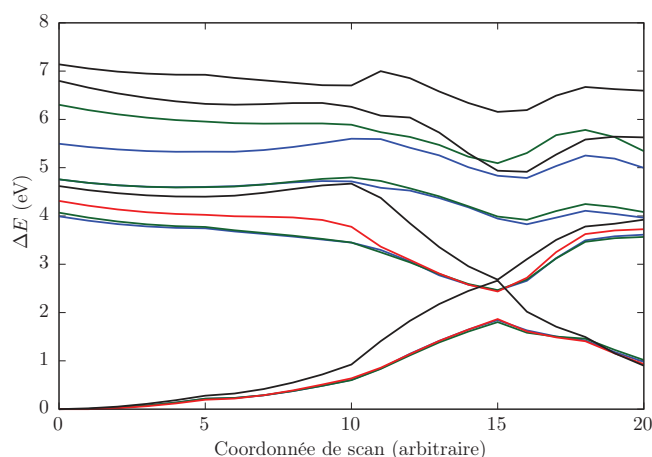


Figure 3.11 – Perturbation par méthode SA-2-XMCQDPT2
Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/TVZP(noir), MS-2-SA-2-XMCQDPT2(12,11)/TVZP(rouge), MS-4-SA-2-XMCQDPT2(12,11)/TVZP(vert), MS-8-SA-2-XMCQDPT2(12,11)/TVZP(bleu).

Amélioration des fonctions de référence

Observons à présent l'effet de l'amélioration des états de référence pour la méthode XMCQDPT2 représenté dans la figure 3.12.

On notera à nouveau qu'en certains points la convergence de la méthode SA-5-CASSCF échoue. Cependant, dans les cas testés, ce problème s'est avéré être moins fréquent pour FIREFLY8 que pour MOLCAS. Ceci peut être dû au fait que les points stationnaires des scans ont été optimisés avec une base d'orbitales différente de celle utilisée dans MOLCAS.

On constate dans ce cas une excellente adéquation entre les traitements MS-4-SA-2, MS-4-SA-4 et MS-5-SA-5. Ceci contraste encore une fois avec le traitement par la méthode MS-CASPT2 où l'amélioration des états de

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

référence avait entraîné des changements importants dans la forme des surfaces d'énergie potentielle, notamment au niveau du TS et de l'IC qui sont des points cruciaux pour la photo-réactivité.

On constate pour tous les niveaux de perturbation la disparition de la barrière de potentiel sur l'état S_1 .

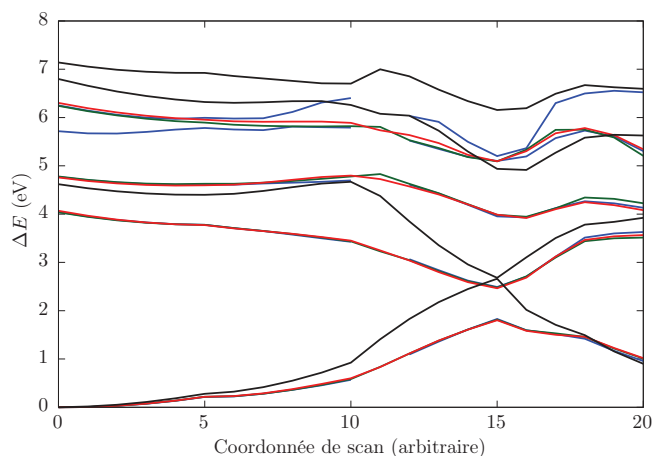


Figure 3.12 – Perturbation par méthode MS-4-XMCQDPT2 ou MS-5-XMCQDPT2 Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/TVZP (noir), MS-4-SA-2-XMCQDPT2(12,11)/TVZP (rouge), MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TVZP (vert), MS-5(12347)-SA-5-XMCQDPT2(12,11)/TVZP (bleu) ; certains points sont absents dans la courbe de MS-5-SA-5-XMCQDPT2 du fait d'un problème de convergence de la référence CASSCF associée.

3.3.4 Comparaison des résultats des méthodes XMCQDPT2 et MS-CASPT2

Nous terminerons cette étude comparative des méthodes perturbatives par une comparaison directe des profils énergétiques des méthodes XMCQDPT2 et MS-CASPT2, toutes les deux avec 4 états cibles dans l'hamiltonien effectif et des états de référence obtenus par un calcul SA-4-CASSCF. Avant d'étudier la figure 3.13, il est nécessaire de rappeler que les bases d'orbitales atomiques ne sont pas identiques ce qui empêche une comparaison rigoureuse, les références étant légèrement différentes.

On notera d'abord que les topographies des surfaces d'énergie potentielle XMCQDPT2 et MS-CASPT2 semblent identiques entre M_0 et TS pour S_1 et proches pour S_0 cependant on constate une différenciation brutale après le passage du point 10 (état de transition au niveau CASSCF). Cette séparation s'accroît par la suite jusqu'à la géométrie CIS.

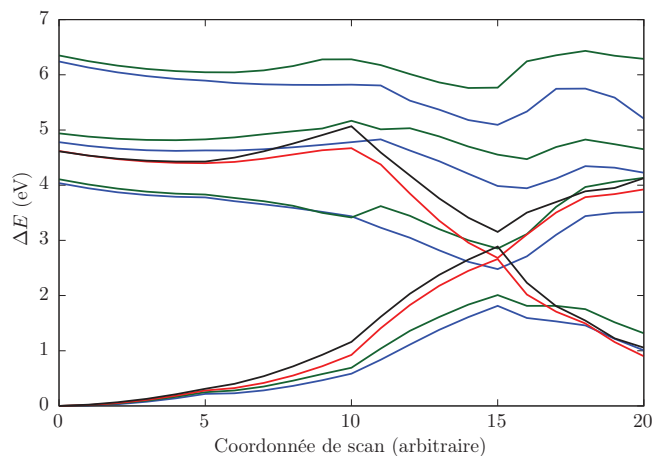


Figure 3.13 – Comparaison des méthodes MS-4-SA-4-XMCQDPT2 et MS-4-SA-4-CASPT2. Fonctions de référence SA-2-CASSCF(12,11)/TVZP (noir), fonctions de références SA-2-CASSCF(12,11)/ANO-S-VTZP (rouge), MS-4-SA-4-XMCQDPT2PT2(12,11)/TVZP (bleu), MS-4-SA-4-CASPT2(12,11)/ANO-S-VTZP (vert).

Sachant que nous avons observé des différences notables entre les résultats de la méthode MS-CASPT2 au niveau des géométries IC et CIS selon le nombre d'états interagissant dans le traitement perturbatif, il semble raisonnable de reconnaître à la méthode XMCQDPT2 l'avantage de converger plus rapidement avec l'augmentation du nombre de ces états.

Ces propriétés de convergence, en particulier à proximité de l'intersection conique sont le critère premier du choix de la méthode XMCQDPT2 pour la prise en compte des effets de corrélation dynamique dans ce travail. La transformation de la barrière de transition en épaulement quelque soit l'approche choisie semble bien confirmer que la présence de celle-ci au niveau CASSCF est une limitation de représentation plutôt qu'un effet physique.

3.4 Description finale au niveau XMCQDPT2

Compte tenu des résultats obtenus lors des comparaisons des méthodes précédentes, nous avons réalisé une réexploration du paysage énergétique au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TZVP.

Celle-ci a permis de confirmer le résultat supposé à la vue des coupes d'énergie potentielle passant par les géométries optimisées au niveau CASSCF,

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

à savoir l'absence de barrière de potentiel sur l'état excité S_1 . En effet, il n'a pas été possible de faire converger une optimisation de géométrie sur cet état sans atteindre de façon rapide la couture de l'intersection conique.

Ce point est un argument fort pour l'augmentation de la photo-réactivité simulée au niveau XMCQDPT2 par rapport aux résultats CASSCF.

Trois géométries critiques ont été localisées dans les états S_0 et S_1 : le minimum forme fermée, l'intersection conique et un minimum forme ouverte. Pour les distinguer des géométries optimisées au niveau CASSCF et par souci de cohérence avec leur désignation comme vecteurs de coordonnées dans le chapitre 4, nous les noterons respectivement Q_{FC} , Q_{MECI} et Q_{cis} .

Les énergies obtenues sont fournies dans la table 3.2 et les géométries associées sont représentées sur la figure 3.14 comparées aux géométries CASSCF des points correspondants.

On constate en premier lieu un important abaissement de l'énergie de transition verticale par rapport aux calculs au niveau CASSCF (cf. 3.1). La valeur obtenue de 4.02 eV correspond à une longueur d'onde de 308 nm, en excellent accord avec les 310 nm du maximum d'absorption.

	Hartree	eV
$Q_{FC} S_0$	-421.82563	0.00
$Q_{FC} S_1$	-421.67799	4.02
$Q_{FC} S_2$	-421.65001	4.78
$Q_{MECI} S_0/S_1$	-421.73801	2.38
$Q_{cis} S_0$	-421.78991	0.97

Table 3.2 – Énergies des points stationnaires optimisés au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TZVP Énergie absolue en Hartree et différence avec l'énergie à Q_{FC} en eV.

Concernant les géométries des points critiques obtenues, celles-ci sont qualitativement identiques aux résultats CASSCF. On constate cependant une tendance générale à des conformations plus "tordues"⁶ au niveau XMCQDPT2 en comparant les géométries équivalentes aux deux niveaux de calcul ((a), (b) et (c) figure 3.14).

Un point important concernant la géométrie Q_{cis} est l'instabilité du minimum associé. En effet les optimisations réalisées ont montré une convergence pathologique caractéristique d'une vallée plate dans le paysage énergétique. Par conséquent, cette géométrie est peu robuste et significative.

6. Ceci est probablement dû à la complexification de la description électronique qui tend à rendre la structure moins proche de la symétrie planaire.

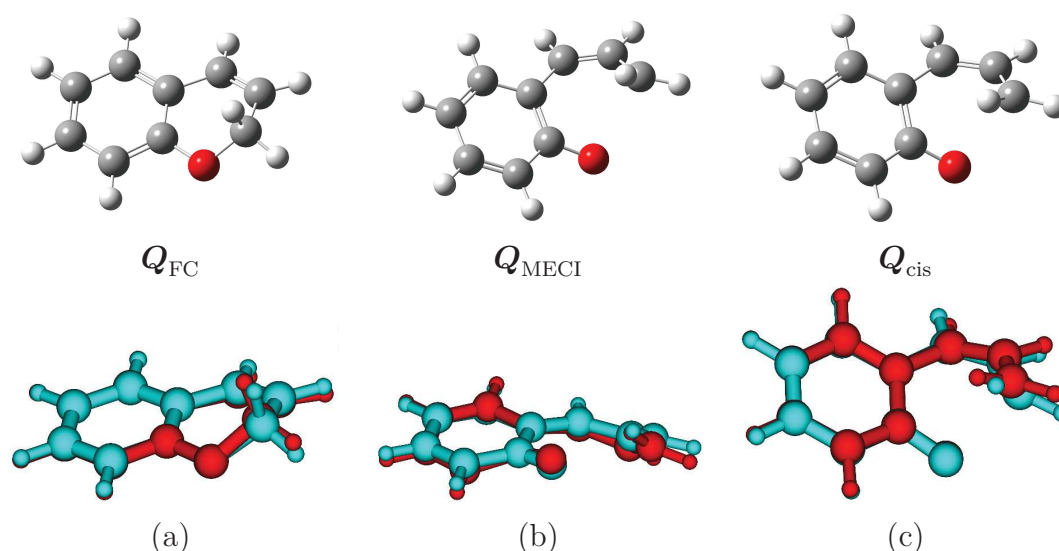


Figure 3.14 – Géométries optimisées au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2 (12,11) /TZVP Sur la deuxième ligne : superposition des géométries des points stationnaires obtenues au niveau CASSCF (bleu) et XMCQDPT2 (rouge). (a) Comparaison Q_{FC}/M_0 . (b) Comparaison Q_{MECl}/IC . (c) Comparaison Q_{cis}/CIS .

Le profil énergétique XMCQDPT2 le long d'une interpolation de Q_{FC} à Q_{MECl} est représenté sur la figure 3.15 en comparaison avec un profil CASSCF interpolé entre les points M_0 et CI. On constate l'écrasement complet de la barrière dans S_1 déjà évoqué précédemment.

Une caractéristique cruciale du paysage énergétique est la très forte anharmonicité de l'état fondamental qui, bien que présente au niveau CASSCF, est fortement accentuée par le traitement perturbatif. Il est difficile de rationaliser précisément cette anharmonicité en terme de structure électronique du fait de l'absence de disponibilité des fonctions d'onde perturbées dans les résultats de la méthode XMCQDPT2.

Néanmoins, une analyse rigoureuse des configurations prédominantes et des termes d'interaction de l'hamiltonien effectif laisse à penser qu'elle est la conséquence d'un mélange de configurations électroniques avec les états S_2 et S_3 à proximité de l'intersection conique.

Un autre effet important du point de vue de la réactivité, est le changement de nature électronique de l'état S_1 au niveau de la géométrie Franck-Condon. Bien qu'il reste un état de nature principalement $\pi \rightarrow \pi^*$ la nature des orbitales π impliquées est différente, puisque la configuration principale est de type $\pi_{pyr} \rightarrow \pi_{pyr}^*$.

Cette excitation plus localisée sur le cycle pyrane constitue une expli-

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

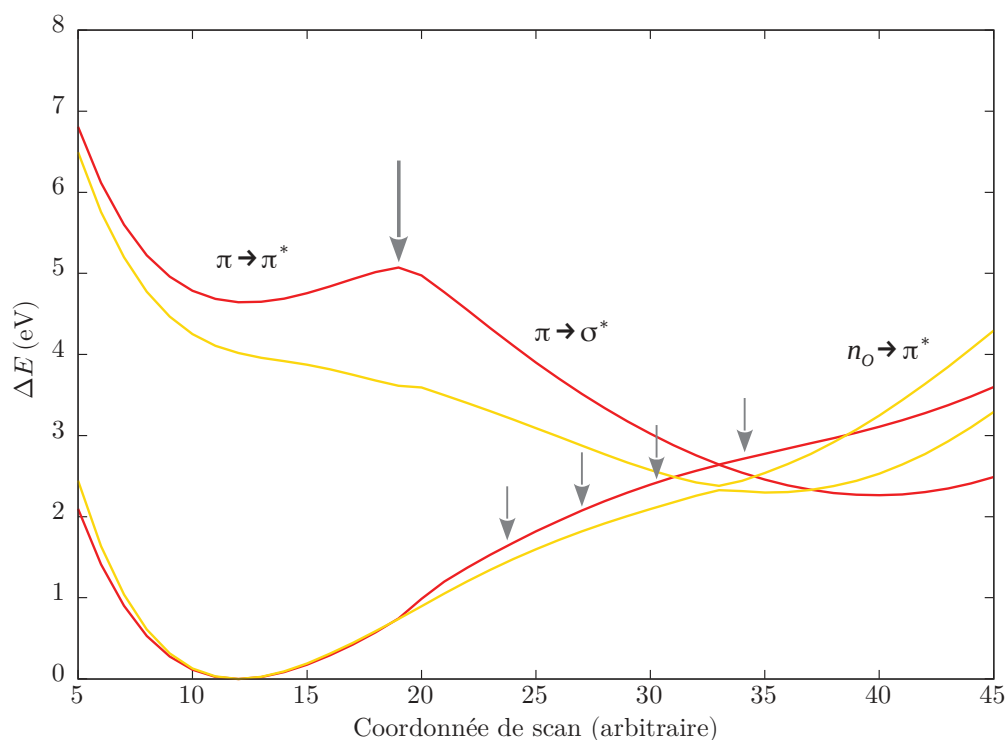


Figure 3.15 – Comparaison des profils énergétiques CASSCF et XMCQDPT2
 En rouge : énergies au niveau SA-4-CASSCF(12,11)/TZVP le long d’une coupe entre M_0 et CI. En jaune : énergies au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TZVP le long d’une coupe entre Q_{FC} et Q_{MECI} . Les minima sont positionnés au point 12 de la coordonnée de scan et les intersections coniques au point 34.

cation mécanistique à la disparition de la barrière de potentiel. En effet, le mouvement de respiration du cycle benzénique qui mène au minimum dans l’état excité est quasiment inexistant au niveau XMCQDPT2 comme en témoigne le gradient à Franck-Condon au niveau XMCQDPT2 représenté figure 3.16. Celui-ci se décompose principalement comme un mouvement d’alternance de liaisons localisées sur la partie pyrane. Il en découle un transfert d’excitation électronique et vibrationnelle plus localisé qui justifie l’abaissement de la barrière de potentiel et l’amélioration de la cinétique de la réaction.

Pour conclure, bien que les surfaces d’énergie potentielle puissent être considérées comme relativement similaires entre les niveaux CASSCF et XMCQDPT2, celles-ci présentent des différences suffisamment importantes pour justifier de la prise en compte des effets de corrélation dynamique.

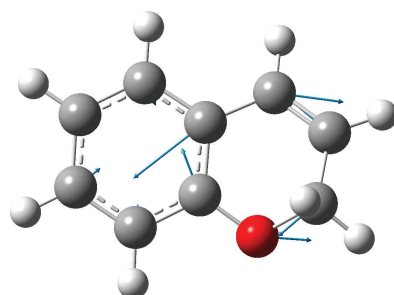


Figure 3.16 – Représentation du gradient g_{FC} de l'état excité à Q_{FC}

3.5 Calcul de l'espace de branchement au niveau XMCQDPT2

Nous avons constaté dans le reste de ce chapitre l'impact important des approches perturbatives multi-références sur le paysage énergétique du benzopyrane. D'un point de vue plus global, l'utilisation de méthodes de calcul post-CASSCF et TDDFT incluant une plus grande part de la corrélation électronique tend à se généraliser pour le calcul d'états excités pour la photochimie.

Une problématique récurrente de ces méthodologies est la disponibilité des dérivées analytiques et leur implémentation, sur laquelle de nombreux progrès ont été réalisés au cours des dernières années [58, 105].

Dans le contexte de la photochimie, le calcul des couplages dérivatifs permettant de localiser et de caractériser une intersection conique est de première importance mais s'avère lui aussi compliqué dans les approches fortement corrélées. À nouveau de nombreux développements sont menés afin d'obtenir ces couplages de façon analytique [106, 107].

Dans le cas du benzopyrane, l'utilisation de la méthode XMCQDPT2 ne permet pas le calcul de ces termes de façon analytique. Si les gradients et hessiens peuvent être obtenus facilement par différences finies, au prix d'importantes ressources numériques, le calcul de couplages dérivatifs et d'espace de branchement en l'absence de fonction d'onde semble difficile.

Nous présentons dans cette section, une méthode de calcul d'espace de branchement développée et utilisée lors de ce travail, en collaboration avec A. Perveaux et D. Lauvergnat (Laboratoire de Chimie-Physique d'Orsay).

Cette méthodologie ayant fait l'objet d'une publication [108], nous expliquerons rapidement le concept de cette méthode et renvoyons le lecteur à l'article joint en annexe A pour plus de détails. Nous concentrerons donc notre propos sur l'application de cette méthode au calcul des vecteurs d'espace de branchement du benzopyrane.

3.5.1 Méthodologie

La méthode proposée, valable pour le calcul de l'espace de branchement d'une intersection conique à deux états, repose sur le rôle prépondérant joué par les vecteurs d'espace de branchement dans l'évolution de la différence d'énergie au voisinage de l'intersection conique (cf. équation (2.38)). On rappelle qu'au premier ordre la levée de dégénérescence est complètement contenue dans l'espace de branchement à deux degrés de liberté.

Dans une publication datant de 2006, Köppel et al. [109] montrent dans un exemple à deux dimensions que les vecteurs de couplage dérivatif et de gradient de la différence peuvent être obtenus à partir des dérivées secondes de la différence d'énergie au carré. Cette exemple suggérait une possible extension à plus de dimensions qui est le cadre de la méthode présentée.

On rappelle l'équation (2.32) à partir de laquelle nous avons montré le problème de discontinuité des dérivées des énergies à l'intersection conique.

$$\Delta(\mathbf{R}) = \sqrt{D(\mathbf{R})^2 + W(\mathbf{R})^2} \quad (3.2)$$

En considérant un point d'intersection conique \mathbf{R}_X , on vérifie $\Delta(\mathbf{R}_X) = 0$. De façon évidente, la racine carrée de l'équation 3.2 pose un problème de définition des dérivées de $\Delta(\mathbf{R})$ en ce point.

Cependant, le carré de la différence d'énergie est défini et continu à l'intersection conique, de même que ses dérivées premières et secondes.

$$\Delta^2(\mathbf{R}_X) = 0 \quad (3.3)$$

$$\partial_{R_i} \Delta^2(\mathbf{R}_X) = 0 \quad (3.4)$$

$$\partial_{R_i} \partial_{R_j} \Delta^2(\mathbf{R}_X) = 2(x_i^{(1)} x_j^{(1)} + x_i^{(2)} x_j^{(2)}) \quad (3.5)$$

Dans le cas d'un comportement linéaire de la différence d'énergie à proximité de l'intersection conique l'équation (3.5) est identifiable à la décomposition spectrale de la matrice hessienne du carré de la différence d'énergie que nous noterons \mathbf{F} (cf. annexe A).

En pratique, après un calcul des valeurs propres de \mathbf{F} à proximité de l'intersection conique, on identifie deux valeurs propres positives significativement plus importantes que les autres. Les vecteurs propres associés sont assimilables, à une roto-réflexion près, aux vecteurs de l'espace de branchement $\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$.

Numériquement, le coût de cette méthode réside dans le calcul des éléments de matrice de \mathbf{F} . L'utilisation pour ce calcul de méthodes analytiques ou semi-analytiques est compliquée par les divergences des dérivées de l'énergie et les inversions d'états de part et d'autre de la couture de

l'intersection conique. Des diagnostics et solutions de ces problèmes ont été proposés dans l'article en annexe.

Au final, il est intéressant de relever qu'une approche purement numérique du calcul de hessien, par différences finies du carré de la différence d'énergie, est exempte de ces problèmes de continuité puisqu'elle ne se base que sur les énergies résultant des calculs *ab initio*. Le coût d'une telle approche en termes de ressources de calcul peut s'avérer très important du fait du nombre important de points d'échantillonnage à calculer. Cependant, elle profite de la scalabilité parfaite inhérente aux méthodes de différences finies.

En résumé, cette méthode présente l'avantage d'une implémentation simple dans le cas tout numérique et la possibilité de calculer les vecteurs d'espace de branchement sans fonction d'onde et donc indépendamment de la méthode utilisée pour obtenir les énergies. Elle illustre finalement bien l'interdépendance entre la topographie des surfaces d'énergie potentielle et les propriétés de l'intersection conique.

3.5.2 Application au benzopyrane

Cette méthode a été appliquée au calcul de l'espace de branchement de l'intersection conique entre S_0 et S_1 du benzopyrane à la géométrie Q_{MECI} au niveau XMCQDPT2. Les vecteurs obtenus sont représentés sur la figure 3.17.

La principale observation qui peut être faite est la décomposition de ces deux vecteurs en modes de vibration planaires pour le vecteur du gradient de la différence et hors plan pour le vecteur de couplage dérivatif. On constate que cette décomposition est cohérente avec la répartition des modes attendue dans le cas d'une molécule planaire. Cette quasi-symétrie est inattendue compte tenu du traitement numérique nécessaire à l'obtention de ces modes et l'éloignement important par rapport à la planéarité de la géométrie d'intersection conique au niveau XMCQDPT2.

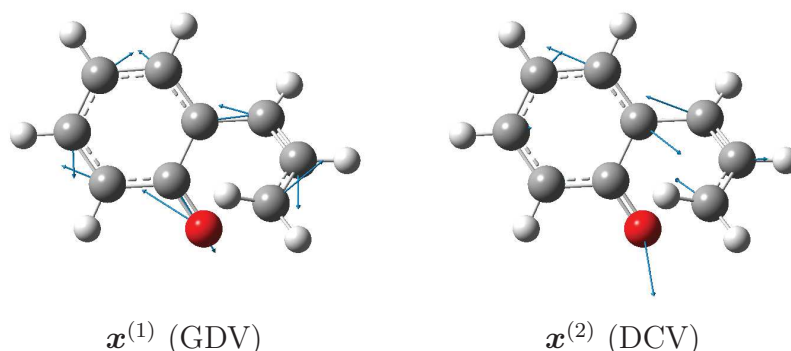


Figure 3.17 – Représentation des vecteurs d'espace de branchement obtenus numériquement au niveau XMCQDPT2. Dérivation en différences finies vers l'avant avec un pas de 0.005 Å à la géométrie Q_{MECI} . Énergies calculées au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TZVP.

3.6 Conclusions

Lors de ce chapitre, nous avons démontré l'importance et la pertinence d'une approche post-CASSCF dans la description de la structure électronique du benzopyrane. Celle-ci permet d'atteindre des énergies de transition verticale bien plus en accord avec les résultats expérimentaux mais induit aussi des changements de profil énergétique dont l'influence est cruciale sur la photo-réactivité.

Notons que de précédentes études ont tenté de fournir une description du mécanisme réactionnel au niveaux CASPT2 et MS-CASPT2 [110–113]. Celle-ci suggèrent des voies de désactivation parallèles à celle observé dans notre analyse. Il est important de noter que toute ces études ont basé leurs conclusions sur des calculs réalisés à des géométries optimisées au niveau CASSCF. Il nous a semblé important de réaliser une réoptimisation des points stationnaire avant de tirer des conclusions sur le mécanisme réactionnel.

Au niveau XMCQDPT2, les modifications dû à l'ajout de corrélation dynamique apportent une vision du mécanisme réactionnel de l'ouverture de cycle du benzopyrane différente de celle admise dans la littérature. L'excitation en deux temps des orbitales de la liaison carbone oxygène, marquée par la respiration du cycle benzénique puis le transfert d'excitation sur la liaison σ , fait place à une excitation plus locale, directement sur le cycle pyrane.

L'abaissement de la barrière de potentiel de l'état S_1 qui accompagne ce changement de nature des états électroniques est en accord avec la dynamique de conversion interne ultra-rapide mesurée expérimentalement.

L'accord des données expérimentales avec les résultats XMCQDPT2 motive la réalisation d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle basé sur ces nouvelles données pour décrire la dynamique réactionnelle du benzopyrane. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'augmentation de l'anharmonicité de l'état fondamental, conséquence des changements de nature électronique, doit être prise en compte dans la modélisation des surfaces d'énergie potentielle au niveau XMCQDPT2. Dans le cadre de ce travail, il s'agit d'un point crucial, qui, conjugué à l'absence de points stationnaires dans l'état S_1 , a fait de la mise en place d'un modèle adéquat de surfaces d'énergie potentielle la tâche la plus ardue de notre étude.

Quelques limitations et améliorations possibles de l'approche utilisée pour les calculs de structure électronique sont à souligner.

En premier lieu, une fois l'ouverture de cycle et l'arrivée dans le plan réalisée, l'approximation de découplage de la partie indoline n'est plus soutenable, du fait de la délocalisation de l'ensemble du système π . L'utilisation du benzopyrane comme composé modèle du BIPS n'est donc pas pertinente pour la forme ouverte.

Dans le cadre de notre étude, nous nous concentrerons sur la première partie de la dynamique où ce problème est moins présent. Cependant la prise en compte du composé expérimental dans sa totalité sera à terme nécessaire pour prétendre à une description quantitative de la photo-réactivité.

Le système considéré présente une taille très importante pour une approche CASSCF classique. Des approches plus "expérimentales" pourraient permettre de dépasser les limites imposées par l'espace actif à considérer. Deux pistes principales nous semblent intéressantes à explorer à ce sujet :

- L'utilisation de méthodes d'espaces actifs partitionnés de type ORMAS qui semblent adaptées à la description du système comme deux systèmes π couplés. Des approches perturbatives multi-références ayant été proposées pour ce type de fonctions d'ondes [114], cela permettrait une prise en compte de la corrélation dynamique cohérente avec celle utilisée pour le benzopyrane.
- L'utilisation de méthodes de TDDFT améliorée par des interactions de configuration [115]. Ce type d'approche, qui tend à concilier l'efficacité des méthodes de fonctionnelle de la densité avec une représentation multi-référence, pourrait être adaptée à des systèmes de la taille du BIPS.

Les effets de solvant n'ont pas été pris en compte dans notre étude. Bien que justifiée en partie par la faible polarité du toluène utilisé pour les expériences, cette approximation limite nécessairement l'aspect quantitatif des énergies calculées.

La prise en compte de solvants peu polaires est réalisée de façon usuelle

3. EXPLORATION DES SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

par l'utilisation de modèles PCM représentant le solvant comme une cavité polarisable. La méthode XMCQDPT2 avec utilisation d'un modèle de solvant polarisable a été récemment implémentée dans le logiciel GAMESS-US. Des tests pourraient être réalisés afin de comparer les implémentations et d'évaluer l'effet du solvant sur le paysage énergétique du benzopyrane.

Chapitre 4

Modèle de surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane



“ If you need some help with the math, let me know, but that should be enough to get you started! Huh ? No, I don't need to read your thesis, I can imagine roughly what it says. ”

xkcd 793 : Physicists

Comme il a été abordé au chapitre 2, l'utilisation d'une méthode de dynamique quantique sur grille impose la représentation préalable des énergies électroniques (surfaces d'énergie potentielle pour les noyaux), ainsi que celle des couplages vibroniques (couplages non-adiabatiques), sous forme de fonctions explicites, analytiques des coordonnées nucléaires (cette représentation mathématique sera souvent qualifiée de “modèle” dans ce manuscrit).

En représentation quasi-diabatique, ces fonctions sont les éléments de la matrice représentant l'hamiltonien électronique dans un espace modèle. Les éléments diagonaux représentent les énergies des états quasi-diabatiques

tandis que les éléments hors-diagonaux représentent les couplages potentiels entre ces états. Par abus de langage, nous emploierons le terme de “surfaces d'énergie potentielle” pour nous référer à la matrice des surfaces d'énergie et de couplages potentiels.

Dans le cadre d'une approche “premiers principes”, la construction des surfaces d'énergie potentielle consiste en pratique à ajuster les paramètres d'un modèle analytique aux données fournies par des calculs *ab initio* préliminaires. En d'autres termes, la problématique essentielle consiste en l'élaboration d'une expression utilisable de l'énergie potentielle induite par les électrons sur les noyaux. Cet aspect distingue, en pratique, la dynamique quantique de la chimie quantique ; en effet, les électrons sont régis par une énergie potentielle coulombienne universelle (deux corps au plus) alors que les énergies potentielles ressenties par les noyaux sont à déterminer et modéliser pour chaque nouveau système moléculaire.

Les mathématiques sous-jacentes à l'ajustement des paramètres d'un modèle sont particulièrement nombreuses, allant des problèmes d'optimisation à l'analyse de données et aux statistiques d'erreur. Cependant, l'application de telles méthodes à la modélisation de surfaces d'énergie potentielle est loin d'être triviale. Cette problématique est en fait le point central de la présente étude et la limitation principale des approches actuelles de dynamique quantique pour plusieurs raisons indispensables à considérer.

Le grand nombre de degrés de liberté nucléaires dont dispose un système moléculaire, même de taille modeste, constitue la première et principale difficulté. Sans même considérer les contraintes calculatoires que cela impose pour la méthode de dynamique quantique, cette dimensionalité implique une explosion possible du nombre de paramètres et de points d'échantillonnage nécessaires à l'élaboration de surfaces d'énergie potentielle. Contrairement à la chimie quantique, l'énergie potentielle entre noyaux n'est a priori pas une somme de termes à une ou deux particules au maximum.

Dans le cas du benzopyrane, avec 48 degrés de liberté internes, un simple développement quadratique de l'énergie électronique en fonction des coordonnées internes implique 1225 paramètres, et au minimum autant de points d'échantillonnage¹. Ce “fléau de la dimensionalité” ne fait qu'empirer à mesure qu'on augmente les ordres de développement et nous limite donc, dans le cadre d'approches dites “toutes dimensions”, à des expressions analytiques d'ordre peu élevé, typiquement quadratiques.

Ces limites pratiques, imposées par le nombre de degrés de liberté considéré et leurs corrélations éventuelles (d'origine physique ou artificielle) sont

1. en considérant par exemple une répartition de ceux-ci similaire à celle requise pour un calcul de dérivées secondes par différence finie vers l'avant

une contrainte dont l'importance dépend grandement du système étudié. Une approximation harmonique locale est en général adaptée pour décrire correctement les mouvements vibrationnels de faible amplitude, et elle est employée extensivement pour la simulation de spectres infrarouges. A contrario, elle s'avère insuffisante pour la description de mouvements de grande amplitude (e.g. ruptures de liaisons). En effet, de tels processus s'accompagnent en général d'un important changement de nature des états électroniques qui se traduit par un paysage énergétique accidenté induit par le mélange, voire la permutation, des états électroniques impliqués le long du chemin réactionnel.

Dans le cas du benzopyrane, nous montrerons (section 4.1) que le mouvement de grande amplitude accompagnant la réaction d'ouverture de cycle présente un aspect global et s'accompagne d'une forte corrélation entre les différents modes considérés. Ceci constitue un premier défi à la mise en place d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle pour décrire cette réaction.

La présence et la nécessité d'une description des couplages non-adiabatiques ajoute une nouvelle difficulté à ce problème. La modélisation s'accommodant mal des discontinuités des dérivées de l'énergie potentielle et des singularités des couplages à proximité des intersections coniques, l'approche choisie est généralement de mettre en place un modèle dit diabatique (cf. section 2.2 et sous-section 2.2.4). À nouveau, des approches fondées sur des développements locaux de type hamiltonien de couplage vibronique (VCH) permettent de prendre en compte un nombre parfois important de degrés de liberté. Encore faut-il ajuster les paramètres de ce modèle, quand les résultats d'un calcul *ab initio* sont des énergies adiabatiques.

Une fois de plus ces contraintes sont renforcées dans les cas où la complexité du paysage énergétique nécessite une approche non locale. L'augmentation du nombre de paramètres et/ou de la complexité des fonctions utilisées rend l'ajustement d'autant plus difficile qu'il devient bien plus compliqué d'approcher de façon analytique cette paramétrisation. Ce cas est typiquement celui du benzopyrane.

Au cours de précédents travaux [14, 116], plusieurs approches ont été proposées pour faire face à cette difficulté. Dans le cadre de ce travail, nous avons tenté d'appliquer celles-ci à la construction de surfaces d'énergie potentielle pour le benzopyrane au niveau XMCQDPT2. Nous détaillerons cette première approche section 4.2 et montrerons les limites de son applicabilité au benzopyrane.

Le travail présenté dans ce manuscrit débouche sur une approche originale afin de contourner en partie ces différents problèmes. Celle-ci repose sur la sélection rationnelle d'un nombre minimal de coordonnées et un choix d'états diabatiques permettant un ajustement semi-analytique utilisant des

fonctions d'ordre élevé. Cette méthodologie sera présentée section 4.3.

La mise en place de cette approche a permis d'obtenir des surfaces d'énergie potentielle en trois dimensions pour le benzopyrane à partir de données ab initio quantitatives au niveau de calcul XMCQDPT2. Les détails d'implémentation et une analyse de la qualité des surfaces d'énergie potentielle diabatiques obtenues seront données section 4.4.

4.1 Caractéristiques déterminantes des surfaces d'énergie potentielle

Le choix d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle et la difficulté de mettre en place celui-ci dépendent fortement du paysage énergétique et des points critiques considérés dans le modèle. Dans le cas de la réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane, deux aspects vont conditionner le choix d'un modèle et d'un jeu de coordonnées adapté pour décrire la réactivité.

Deux problèmes se posent ici : d'un côté, la forte anharmonicité des surfaces d'énergie potentielle et leur topographie et, de l'autre, la présence de mouvements de grande amplitude, et impliquant une grande partie des atomes. Nous allons détailler l'importance de ces deux aspects dans le choix d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle.

Dans cette section, nous concentrons notre analyse sur la première partie de la dynamique. Comme nous avons pu l'évoquer chapitre 3, notre espace actif est mal adapté à la description de la forme ouverte du benzopyrane. Par conséquent, nous avons fait le choix de négliger la description du chemin complet menant à Q_{cis} et de concentrer l'effort de modélisation sur la première partie de la dynamique.

4.1.1 Complexité du paysage énergétique

Pour la suite de manuscrit, nous définissons une coordonnée de réaction effective le long d'un vecteur \mathbf{X}_0 , correspondant au déplacement menant du point Franck-Condon Q_{FC} à l'intersection conique Q_{MECI} , soit :

$$\mathbf{X}_0 = \frac{Q_{\text{MECI}} - Q_{\text{FC}}}{\|Q_{\text{MECI}} - Q_{\text{FC}}\|} \quad (4.1)$$

Parmi les différentes spécificités du paysage énergétique déjà évoquées chapitre 3, deux points sont à souligner dans le cadre de l'établissement d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle.

En premier lieu, considérons la forte anharmonicité intrinsèque des énergies des états S_0 et S_1 (en dehors même de toute considération de croisement).

En ce qui concerne la surface associée à S_0 du côté du réactif, on constate déjà un fort changement de courbure à proximité de l'intersection conique par rapport au minimum de l'état fondamental. Ce changement reflète la modification intrinsèque de nature de l'état due à la rupture de liaison. Cela nous éloigne fortement du cas harmonique et tend à nous rapprocher du comportement d'une fonction typique d'une rupture de liaison de type Morse ou Lennard-Jones. La prise en compte de cette anharmonicité impose donc l'utilisation de fonctions spécifiques ou de polynômes d'ordre élevé le long de cette direction, qui doit être traitée de façon spécifique.

Concernant S_1 , l'anharmonicité observée s'explique par le changement de structure électronique $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ le long de la coordonnée de réaction effective \mathbf{X}_0 . Elle peut en effet être rationalisée dans le cadre d'une représentation par deux états diabatiques décrivant l'état de transition de l'état S_1 comme un croisement évité, en accord avec le changement de nature électronique de part et d'autre de la barrière.

Cette rationalisation avait servi de base à la mise en place d'un modèle de surfaces d'énergie potentiel au niveau CASSCF à trois états diabatiques pour deux états adiabatiques².

La première approche de mise en place d'un modèle de surfaces d'énergie potentielle, présentée à la section 4.2, consistait à utiliser cette représentation à trois états diabatiques pour deux adiabatiques. Cependant, au niveau XMCQDPT2, l'absence de minimum ou de barrière de transition dans S_1 laisse place à un simple épaulement. Ceci supprime les deux points critiques qui permettaient de fixer les paramètres diabatiques autour des minima de leurs surfaces d'énergie potentielle respectives. Bien que rendant l'ajustement des paramètres trivial, ce manque de points critiques pose un problème de précision et de bon comportement du fait du manque de données directement associées à la surface d'énergie potentielle de l'état S_1 .

4.1.2 Complexité du mouvement

Intéressons-nous en premier lieu au vecteur de déplacement \mathbf{X}_0 . Le mouvement représenté par la direction de ce vecteur est celui qui amène du minimum de l'état fondamental Q_{FC} à l'intersection conique d'énergie minimale Q_{MECI} .

2. Le troisième état adiabatique est présent formellement mais n'est pas supposé jouer de rôle dans la dynamique. Il n'est donc pas pris en compte dans les données à ajuster.

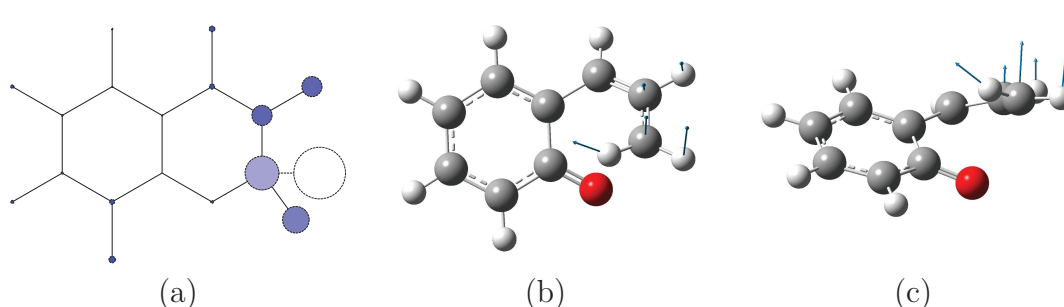


Figure 4.1 – Représentation du vecteur \mathbf{X}_0 ; coordonnée de réaction effective
 (a) Contribution individuelle de chaque atome ; le rayon et la couleur (bleu < blanc) de chaque disque sont proportionnels à $\|\mathbf{X}_{0,(i)}\|$; (b) et (c) représentation de \mathbf{X}_0 à la géométrie \mathbf{Q}_{MECI} .

On peut tout d’abord remarquer, sur la figure 4.1, l’aspect local du mouvement qui se concentre sur le “bras” du cycle pyrane. Ce mouvement est principalement hors plan et mêle dans un même temps la sortie du plan du carbone spiro C_5 et la rotation des deux hydrogènes terminaux H_{13} et H_{14} , qui correspond au passage d’une configuration sp^3 tétraédrique à sp^2 plane.

Ce mouvement accompagnant la rupture de liaison est d’une grande amplitude. On peut en effet observer des normes élevées pour les déplacements des carbones C_5 et C_6 et des hydrogènes $\text{H}_{12}, \text{H}_{13}$ et H_{14} allant jusqu’à 1.77Å (Tableau 4.1).

Il est intéressant d’observer la répartition des mouvements le long des directions d’intérêt pour la dynamique représentée figure 4.2. On considère :

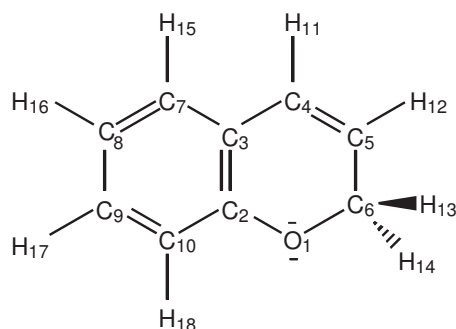
- Le gradient Franck-Condon \mathbf{g}_{FC} qui conditionne la première partie de la dynamique.
- Les vecteurs de l’espace de branchement $\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$ qui définissent les couplages et la levée de dégénérescence à l’intersection conique.

On peut observer encore une fois une réactivité qui se concentre plus spécifiquement sur le cycle pyrane du benzopyrane pour les trois directions considérées. Cependant la répartition est beaucoup moins nette que pour \mathbf{X}_0 . Le cycle benzénique contribue en effet de façon notable au mouvement, et on observe des normes importantes pour C_1 , C_2 et O_3 .

4.1.3 Difficulté du choix d’un jeu de coordonnées

L’analyse des principaux mouvements impliqués dans la réactivité démontre la superposition d’un mouvement ample, d’un aspect fortement local

4.1. Caractéristiques déterminantes des surfaces d'énergie potentielle



Atome	$\ D_{(i)}\ $ (Å)
O ₁	0.0906
C ₂	0.0000
C ₃	0.0457
C ₄	0.1750
C ₅	0.6909
C ₆	1.1610
C ₇	0.0461
C ₈	0.0578
C ₉	0.0738
C ₁₀	0.1680
H ₁₁	0.1921
H ₁₂	0.6909
H ₁₃	0.9114
H ₁₄	1.7734
H ₁₅	0.0507
H ₁₆	0.1176
H ₁₇	0.1064
H ₁₈	0.2209

Table 4.1 – Normes des composantes sur chaque atome du vecteur $D = Q_{\text{MECI}} - Q_{\text{FC}}$

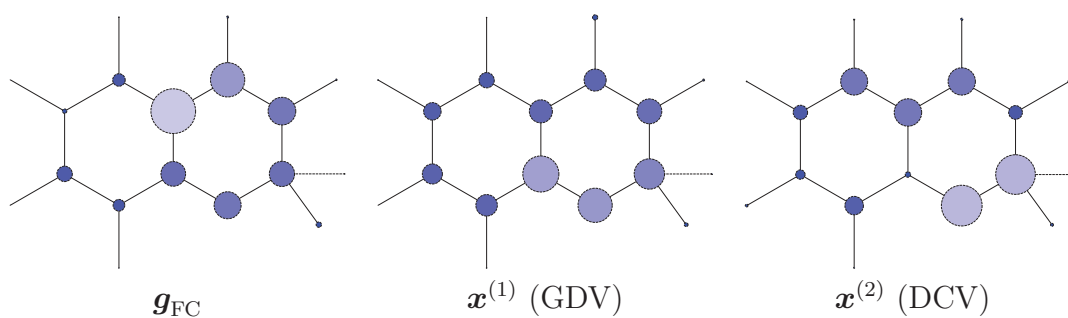


Figure 4.2 – Répartition du mouvement le long des principales directions d'intérêt. Contribution individuelle de chaque atome; le rayon et la couleur (bleu < blanc) de chaque disque sont proportionnels à $\|\mathbf{r}_{(i)}\|$ pour le vecteur \mathbf{r} . Tous les vecteurs sont normés.

selon \mathbf{X}_0 , et plutôt global selon \mathbf{g}_{FC} , $\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$. Ceci nous place loin des cas limites pour lesquels le choix d'un système de coordonnées est simplifié par un usage courant et raisonné. Considérons les deux principaux types de paramétrisation de coordonnées utilisés en dynamique quantique moléculaire.

Polysphériques avec sous-systèmes Cette approche est particulièrement adaptée à des mouvements localisés sur certaines liaisons ou angles. Elle présente de plus l'avantage de découpler les coordonnées entre elles tout en conservant un maximum de sens physique. Elle permet de décrire avec assez peu de coordonnées actives la mobilité du "bras" du cycle pyrane [93, 117].

Cependant, la description des mouvements délocalisés sur l'ensemble de la molécule nécessite la prise en compte d'un grand nombre de coordonnées et rend difficile la définition d'une paramétrisation optimale pour minimiser le nombre de DOF.

De plus, la direction de forte anharmonicité \mathbf{X}_0 présente un mouvement concerté de plusieurs atomes ce qui complexifie le découplage des coordonnées au niveau de l'énergie potentielle électronique. Cette difficulté peut en partie être contournée comme nous le verrons à la section 4.2.

Combinaisons linéaires de coordonnées rectilignes Ce genre de système de coordonnées de type modes normaux est très bien adapté à la description de mouvements délocalisés et de faibles amplitudes. La possibilité d'appliquer facilement des changements de base permet de choisir des coordonnées découplées localement d'un point de vue potentiel. L'exemple typique étant celui des modes normaux qui dans une approximation harmonique découplent totalement les différentes coordonnées à proximité d'un minimum choisi.³

Pour autant, dans le cas de mouvements de grande amplitude, comme pour la réaction considérée, ce découplage local au minimum n'a d'intérêt que pour le calcul des états vibrationnels de basse énergie.

De plus, l'aspect rectiligne de telles coordonnées peut faire apparaître des corrélations artificielles au niveau des surfaces d'énergie potentielle, puisqu'il ne permet pas de décrire de façon simple les mouvements courbes, par exemple les torsions et rotations. Dans le cas du

3. Numériquement, les modes normaux sont les vecteurs propres obtenus par la diagonalisation de la matrice hessienne, au point considéré, dans la base des coordonnées nucléaires pondérées de masse. Dans le cas de coordonnées rectilignes, la pondération de masse permet du même coup de s'affranchir des termes croisés dans l'expression de l'énergie cinétique.

benzopyrane, du fait que l'ouverture de cycle ne soit pas une simple rotation interne, ce problème ne semble pas apparaître, comme on peut le constater sur les profils énergétiques.

En principe, dans la limite où l'on prend en compte l'ensemble des degrés de liberté, toutes les paramétrisations sont équivalentes dans leur description du système. Bien que certaines puissent simplifier la mise en place d'un modèle, ou le rendre plus efficace en réduisant le nombre de termes utilisés, elle décrivent un même espace qui contient toutes les géométries moléculaires possibles. Cependant l'approche "toutes dimensions" est en pratique limitée par les contraintes de calcul.

Pour le modèle de surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane, on souhaite obtenir un modèle permettant de simuler de façon efficace des dynamiques de l'ordre de la picoseconde afin de pouvoir reproduire l'échelle de temps des expériences et ce en un temps de calcul suffisamment court pour permettre une exploration systématique des paramètres des pulses LASER utilisés. Il est donc pertinent de limiter la dimensionalité du modèle, en limitant le nombre de dimensions considérées comme actives.

Cette troncature de l'espace est importante à prendre en compte puisqu'elle impose le choix d'un nombre limité de coordonnées. Ce choix doit à la fois être fait dans l'objectif de limiter au maximum le nombre de DOFs mais aussi de conserver le maximum de la physique du problème dans un espace de géométries moléculaires restreint.

4.2 Première approche

Dans cette section, nous présenterons l'idée générale du premier modèle de surfaces d'énergie potentielle à treize dimensions établi dans ce travail. Comme, abordé précédemment, ce modèle est une adaptation au niveau XMCQDPT2 du modèle des travaux précédents au niveau CASSCF [93], afin de prendre en compte les effets de corrélation dynamique apportés par le traitement post-CASSCF.

Bien que le développement de ce premier type de modèle amélioré, fondé sur des données issues de calculs de structure électronique quantitatifs, ait représenté un investissement significatif en termes de modélisation et de calcul, il n'a pas apporté d'évolution méthodologique. Celui-ci n'est donc mentionné que pour des raisons historiques puisque son inapplicabilité vis-à-vis de la production de surfaces d'énergie potentielle au niveau XMCQDPT2 nous a mené au modèle effectif présenté en section 4.3. Le lecteur est invité à se référer aux articles en référence pour de plus amples détails.

4.2.1 Choix du système de coordonnées

Nous avons abordé dans la section précédente l'importance du choix d'un jeu de coordonnées adapté à la dynamique, afin de découpler au maximum les différents termes associés aux dites coordonnées d'un point de vue potentiel comme cinétique.

Un des grands atouts de l'approche proposée en référence [93] est l'utilisation de coordonnées polysphériques permettant une approche intuitivement très "chimique" vis-à-vis des mouvements qui dominent dans la coordonnée de réaction.

Nous avons choisi initialement un système de coordonnées dérivé de celui présenté en référence [117] afin de prendre en compte la plus grande mobilité du bras pyrane au niveau XMCQDPT2. Le nouveau jeu de coordonnées est présenté figure 4.3. Celui-ci emploie une formulation en termes de sous-systèmes de coordonnées de type sphérique, définis mutuellement par des rotations de référentiels intermédiaires paramétrées par des angles d'Euler α, β, γ . Cette construction en "poupées russes" permet d'obtenir un opérateur d'énergie cinétique analytique bien que très complexe [118]. La notation utilisée pour les coordonnées représentées sur la figure 4.3 est définie dans les références [119, 120].

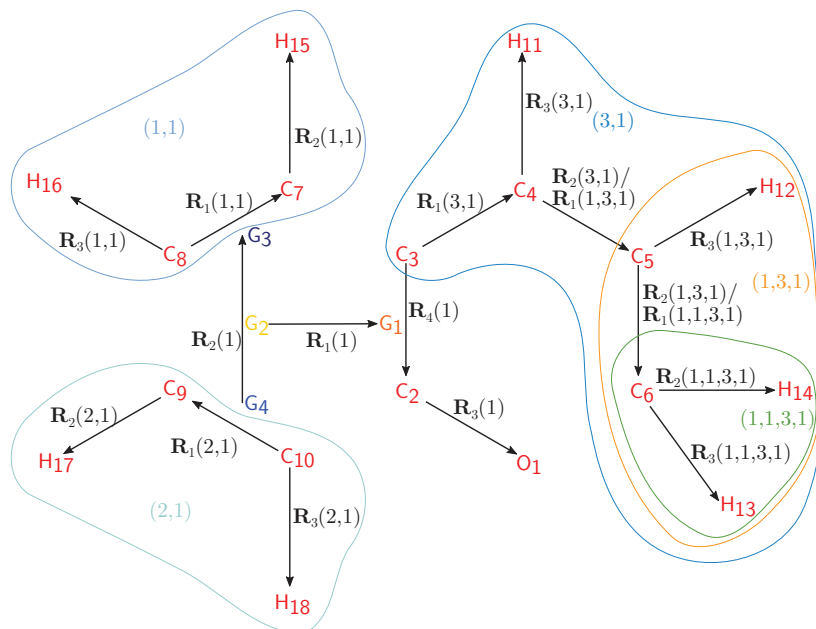


Figure 4.3 – Jeu de coordonnées curvilignes et sous-systèmes pour le benzopyrane

Cet opérateur a été obtenu en utilisant le logiciel TANA qui permet

de générer de façon automatique l'expression analytique d'un opérateur d'énergie cinétique dans une paramétrisation polysphérique [119, 120].

L'analyse des géométries moléculaires et des gradients nous ont permis de sélectionner un groupe de treize coordonnées actives, d'intérêt pour la dynamique, représentées en rouge sur la figure 4.4. Nous avons choisi de considérer les distances :

$$r_3(1), r_1(3, 1), r_1(1, 3, 1), r_1(1, 1, 3, 1)$$

les angles plans θ , dont certains définissent des angles d'Euler relatifs β

:

- $\theta_1(1, 3, 1) \equiv \beta(1, 3, 1)$
- $\theta_1(1, 1, 3, 1) \equiv \beta(1, 1, 3, 1)$
- $\theta_3(1, 1, 3, 1)$

et les angles de torsion ϕ , dont certains définissent des angles d'Euler relatifs α et γ :

- $\phi_3(1)$
- $\phi_1(3, 1) \equiv \alpha(3, 1)$
- $\phi_1(1, 3, 1) \equiv \alpha(1, 3, 1) \equiv \gamma(3, 1)$
- $\phi_1(1, 1, 3, 1) \equiv \alpha(1, 1, 3, 1) \equiv \gamma(1, 3, 1)$
- $\phi_2(1, 1, 3, 1) \equiv \gamma(1, 1, 3, 1)$
- $\phi_3(1, 1, 3, 1)$

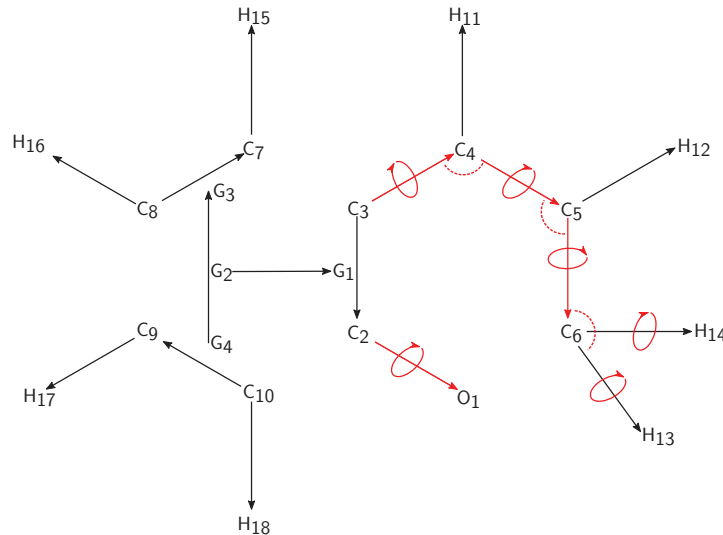


Figure 4.4 – Coordonnées actives utilisées pour la construction des SEPs Les coordonnées actives sont représentées en rouge. Les flèches représentent r , les arcs de cercle, les angles plans θ , et les cercles, les torsions ϕ .

4.2.2 Modèle à trois états quasi-diabatiques

En accord avec l'approche antérieure [93], nous avons mis en place un modèle à trois états quasi-diabatiques couplés, permettant de prendre en compte l'anharmonicité et le changement de nature électronique de l'état S_1 . Dans l'esprit d'un modèle de LVC (cf. 2.2.4), on développe trois états quasi-diabatiques, D_1 à partir de la géométrie Q_{FC} dans l'état fondamental S_0 , D_2 à partir du même point mais sur l'état excité S_1 , et D_3 à partir de Q_{cis} dans l'état fondamental. Les termes de couplage hors diagonaux H_{ij} de l'hamiltonien quasi-diabatique sont linéaires et développés à partir de l'intersection conique pour H_{13} et nuls pour H_{12} . Au niveau CASSCF, la présence d'un état de transition marqué par une barrière de potentiel sur S_1 offrait un point d'ancrage pour développer les couplages entre les deux états subissant ce croisement excité. Cette barrière n'étant plus présente au niveau XMCQDPT2, le terme de couplage H_{23} est choisi constant par commodité.

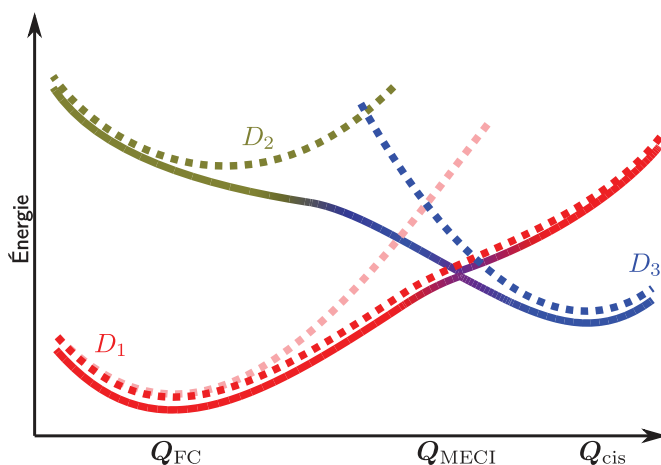


Figure 4.5 – Représentation schématique du modèle à trois états avec une anharmonicité effective le long de la coordonnée de réaction En rose, profil énergétique de l'état D_1 avant l'ajout d'anharmonicité.

Les paramètres du modèle sont ensuite déterminés par un ajustement des valeurs propres (modèles) de l'hamiltonien quasi-diabatique aux énergies adiabatiques (cibles) calculées sur des grilles de points déployées au voisinage des points critiques Q_{FC} , Q_{MECI} et Q_{FC} . Il s'agit d'un ajustement non-linéaire qui s'avère numériquement coûteux ($\approx 20h$ sur un ordinateur personnel) et dont la convergence dépend fortement du choix des paramètres initiaux.

Du fait de la forte anharmonicité de l'état S_0 au niveau XMCQDPT2, un développement harmonique des énergies de l'état D_1 est insuffisant pour décrire correctement le minimum forme fermée et l'intersection conique. Nous avons donc suivi une stratégie proposée dans les références [116, 121] consistant à ajouter une anharmonicité effective selon une direction définie comme une combinaison linéaire de coordonnées. Nous avons utilisé une combinaison d'une fonction de Morse et de termes quadratiques et cubiques centrés sur Q_{FC} afin de créer une anharmonicité effective selon la direction $Q_{FC} \rightarrow Q_{MECI}$. Ces fonctions sont ajustées le long d'une coupe à une dimension, puis les paramètres sont gelés lors de l'ajustement du reste des paramètres.

4.2.3 Résultats

Un exemple représentatif des résultats obtenus est présenté sur la figure 4.6. On peut en premier lieu observer une bonne description à proximité du minimum de la forme fermée (a) et de la région Franck-Condon (b), comme on peut s'y attendre d'un modèle quadratique dans des régions fortement harmoniques. La procédure utilisée pour la prise en compte d'anharmonicité s'est montrée efficace, comme en témoigne la courbe (c). Cependant, un résultat pathologique a été observé sur l'ensemble des coordonnées pour les gradients de l'énergie modèle à l'intersection conique. Comme on peut le constater sur la courbe (d), la description de l'intersection conique est très insatisfaisante, malgré l'utilisation de valeurs ajustées pour les termes de couplage, permettant a priori de compenser les erreurs de pente.

Ce problème, déjà constaté, mais avec un effet beaucoup plus réduit au niveau CASSCF [14], est dû au manque de flexibilité de l'ansatz de diabatisation utilisé. Bien que l'ajout d'anharmonicité permette d'obtenir une position correcte de l'intersection conique, la formulation utilisée est intrinsèquement trop restreinte pour assurer la description correcte de la zone Franck-Condon et de l'intersection conique simultanément.

Les limites inhérentes à ce type de modèle nécessiteraient pour être dépassées d'importants développements méthodologiques [116] ou une augmentation drastique du nombre de paramètres qui rendrait impraticable leur ajustement. Dans la suite ce chapitre, nous allons présenter une stratégie alternative de modélisation des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane que nous avons développée en réponse à ces difficultés.

4. MODÈLE DE SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

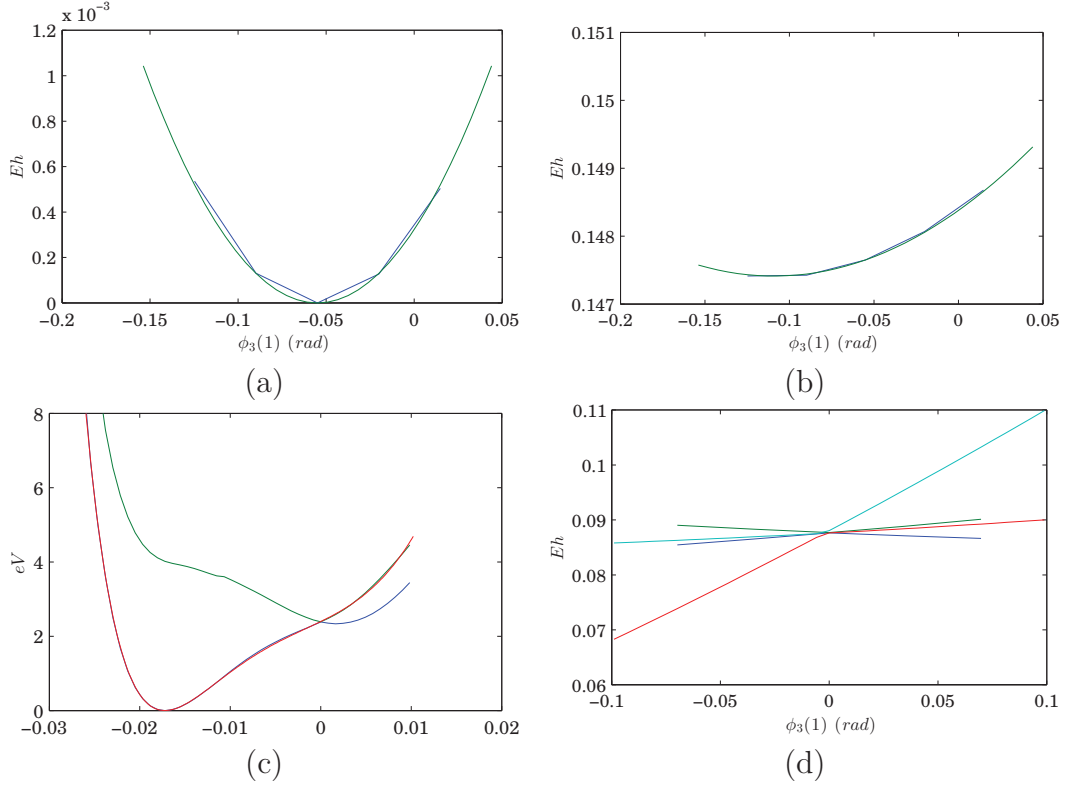


Figure 4.6 – Résultats du modèle à trois états diabatiques (a) et (b) : Énergies adiabatiques ab initio (vert) et modèles (bleu) à Q_{FC} pour les états fondamental et excité respectivement le long de la coordonnée $\phi_3(1)$. (c) : Énergies adiabatiques (bleu et vert) et modèle (rouge) des états S_0 , S_1 et D_1 respectivement le long de la direction $Q_{FC} \rightarrow Q_{MECI}$. (d) Énergies adiabatiques (bleu et vert) et modèle (rouge et bleu clair) des états S_0 , S_1 , D_1 et D_2 respectivement à Q_{MECI} .

4.3 Modèle

Nous avons pu constater dans la section précédente la difficulté de ré-employer l’approche antérieure pour la modélisation de surfaces d’énergie potentielle décrivant l’ouverture de cycle du benzopyrane au niveau XMC-QDPT2. Celle-ci réside dans la complexité de conjuguer la description de mouvements concertés et de grande amplitude avec une topographie complexe du paysage énergétique.

En premier lieu, cette approche impose un nombre important de paramètres du fait de la dimensionalité. Les expressions analytiques des surfaces d’énergie potentielle modèles sont cependant limitées à des développements au second ordre pour les termes diagonaux et linéaires pour les couplages, ce qui limite fortement la flexibilité du modèle. Dans le cas d’un ajustement

linéaire, ce nombre de paramètres n'est pas une limite, mais du fait des couplages, on doit impérativement "fitter sous la racine" (cf. sous-section 2.2.4). L'ajustement devient alors non-linéaire et par conséquent beaucoup plus coûteux numériquement, ce qui limite en pratique le nombre de paramètres.

De plus, du fait du nombre de dimensions considérées et du manque de données analytiques inhérent à la méthode de chimie quantique choisie, cette approche se limite à des échantillonnages de points locaux qui donnent une description appauvrie du chemin réactionnel.

Enfin, nous avons pu constater la difficulté du choix d'un espace de coordonnées nucléaires pertinent. Les choix du jeu de coordonnées et la sélection des modes actifs sont réalisés de façon raisonnée mais sans critère permettant une assertion rigoureuse du choix retenu.

Comme nous avons pu le voir dans la section 4.2, ces limitations ont rendu inefficace l'approche la plus directe. Face à ce constat, nous avons décidé un changement complet de stratégie. Nous avons concentré nos efforts sur l'obtention d'un modèle plus simple dans sa mise en œuvre tout en étant suffisamment pertinent pour pouvoir interagir efficacement avec l'équipe d'expérimentateurs pendant la durée qu'il restait à l'achèvement du présent projet.

En effet l'objectif global de ce travail de thèse était d'obtenir une description qualitative de la réaction, suffisante pour reproduire et expliquer les comportements observés expérimentalement. Comme abordé précédemment, il était nécessaire que les dynamiques puissent être réalisées en un temps raisonnable afin de permettre la simulation de nombreux types de pulses LASER comparables aux pulses expérimentaux. Au final, il était plus important dans notre cas d'avoir une bonne description générale de la topographie des surfaces d'énergie potentielle qu'une précision spectroscopique. Ainsi, nous avons choisi de nous concentrer sur la simplicité de mise en place du modèle et l'efficacité computationnelle de celui-ci.

Notre modèle repose sur le choix d'un espace physique minimal contenant par construction les propriétés physiques d'importance pour décrire l'excitation par pulse UV de S_0 vers S_1 et la conversion interne de S_1 vers S_0 qui sont l'objet de cette étude.

Nous avons choisi d'utiliser dans cet espace un jeu de coordonnées rectilignes afin de simplifier au maximum l'expression de l'opérateur d'énergie cinétique mais aussi de pouvoir réaliser simplement des combinaisons linéaires de coordonnées sans nécessité d'approximation numérique sur la métrique du système. Ceci nous permet en particulier de mettre à profit le choix arbitraire de l'angle de rotation des états diabatiques (cf. section 2.2) pour simplifier l'expression des couplages hors diagonaux de l'hamiltonien quasi-diabatique.

Cette dernière simplification nous permet d'utiliser un ajustement linéaire pour une partie des paramètres, et nous autorise donc le choix d'une représentation générale avec des ordres élevés pour les surfaces d'énergie potentielle. Comme notre espace est fortement réduit, il nous est possible de travailler sur des grilles complètes pour l'ajustement, ce qui, associé à des expressions permettant une plus grande flexibilité, nous permet de décrire avec précision le chemin de réaction inclus dans cet espace.

Les résultats de cette approche, présentés section 4.4, montrent que celle-ci permet d'atteindre à moindre coût une bonne précision pour l'ensemble des surfaces d'énergie potentielle.

4.3.1 Ingrédients

Notre approche se base sur l'idée qu'un nombre réduit de modes est en général suffisant pour décrire la dynamique sur des temps courts et à proximité de points de référence. Cette idée a été développée notamment dans les approches dites de modes effectifs [122–124].

Celles-ci se concentrent particulièrement sur la proximité de l'intersection conique et permettent de séparer les modes de vibrations du système en suite hiérarchisée de groupes de plusieurs modes. Les modes de moindre importance peuvent être traités comme un bain faiblement couplé au système des modes dominants. Plusieurs améliorations ont été apportées afin d'affiner ces modèles, notamment en décrivant l'effet du bain par une dynamique dissipative [125–128].

Nous travaillons dans cette même optique de partition du système en modes principaux et secondaires. Cependant, du fait de l'importante distance entre l'intersection conique et la géométrie au point Franck-Condon, notre approche se veut intermédiaire et par conséquent plus effective quant au choix des modes considérés.

Nous considérons en premier lieu un espace minimal composé des quatre directions présentées section 4.1. En effet, chacune présente un élément indispensable à la description de l'ouverture de cycle.

- La coordonnée de réaction effective \mathbf{X}_0 permet de relier le minimum de l'état fondamental à l'intersection conique d'énergie minimale.
- Le gradient Franck-Condon \mathbf{g}_{FC} détermine la vitesse d'échappement du paquet d'ondes au point Franck-Condon, ce qui a un effet sur la largeur du spectre d'absorption⁴. Il conditionne par conséquent le

4. Cet effet peut être compris assez intuitivement si l'on considère la fonction d'autocorrélation. Un gradient plus élevé aura tendance à accélérer l'échappement du paquet d'ondes et donc le déclin de la fonction d'autocorrélation. L'obtention du spectre par transformée de Fourier conduira donc à un élargissement spectral.

temps nécessaire pour atteindre l'intersection conique mais aussi la vitesse et l'étalement du paquet d'ondes à l'intersection conique.

- Les vecteurs de l'espace de branchement $\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$ qui définissent à la fois la topographie de l'intersection conique et la direction des couplages. Il conditionnent donc l'efficacité de la conversion interne.

Ces quatre directions composent un espace minimal, au sens nécessaire mais non suffisant, pour décrire correctement le phénomène d'ouverture de cycle.

$(\dots) \cdot (\dots)$	\mathbf{X}_0	\mathbf{g}_{FC}	$\mathbf{x}^{(1)}$ (GDV)	$\mathbf{x}^{(2)}$ (DCV)
\mathbf{X}_0	1.0000	<i>-0.0439</i>	<i>0.1240</i>	<i>-0.2130</i>
\mathbf{g}_{FC}	<i>-0.0439</i>	1.0000	-0.7448	-0.1767
$\mathbf{x}^{(1)}$ (GDV)	<i>0.1240</i>	-0.7448	1.0000	0.0000
$\mathbf{x}^{(2)}$ (DCV)	<i>-0.2130</i>	-0.1767	0.0000	1.0000

Table 4.2 – Recouvrements entre les différents vecteurs d'intérêt Tous les vecteurs sont normés.

Ces directions n'ont pas de raisons d'être a priori orthogonales en l'absence de symétrie moléculaire particulière⁵. En observant les recouvrements présentés sur le tableau 4.2, on peut constater que \mathbf{g}_{FC} se recouvre fortement avec $\mathbf{x}^{(1)}$ (gras). À l'inverse \mathbf{X}_0 ne se recouvre de façon significative avec aucun des autres vecteurs (italique).

Nous avons donc choisi de réduire l'espace utilisé à \mathbf{X}_0 , $\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$. Nous considérons que le recouvrement entre \mathbf{g}_{FC} et $\mathbf{x}^{(1)}$ est suffisant pour supposer que le gradient Franck-Condon est suffisamment contenu dans cet espace réduit en première approximation.

À nouveau, ce choix est dicté par une volonté de décrire la conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ (but de l'étude) avec un coût raisonnable plutôt que de simuler avec précision la spectroscopie vibrationnelle et électronique.

4.3.2 Choix du système de coordonnées

La base $\{\mathbf{X}_0, \mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}\}$ définit notre espace de coordonnées nucléaires minimal. Cependant cette base n'est pas orthogonale, ce qui complique inutilement la formulation de notre hamiltonien. Afin de générer une base adaptée à la mise en place d'un modèle, nous devons appliquer un certain nombre de transformations avec les objectifs suivants :

- Orthogonaliser les coordonnées.

⁵. À l'exception des vecteurs de l'espace de branchement qui sont par construction orthogonaux du fait de la procédure de calcul employée (cf. section 3.5).

- Conserver le même espace.
- Simplifier l'expression du modèle.

Concernant ce dernier point, nous avons choisi de définir une transformation de ces coordonnées afin de permettre une expression du terme de couplage hors diagonal H_{12} ne se décomposant au premier ordre que selon une seule coordonnée (la direction de son gradient). Ceci revient à isoler une “coordonnée de couplage”. Cette formulation garantit la nullité des couplages dans l'espace complémentaire à cette coordonnée et par conséquent l'identité des énergies diabatiques et adiabatiques. Ceci nous permet de simplifier le processus d'ajustement des paramètres du modèle dans ce sous-espace puisque les paramètres de chaque élément diagonal H_{ii} correspondant à l'état diabatique i pourront être ajustés directement sur les énergies adiabatiques ab initio (avec inversion des indices de part et d'autre de la couture).

Cette approche est possible du fait de la liberté de choix des états diabatiques définis à un angle de rotation près, constant et indépendant des coordonnées. Par conséquent, l'essence de notre approche réside dans un choix a priori des états diabatiques afin d'obtenir des termes de couplage simplifiant l'expression de l'hamiltonien quasi-diabatique dans le jeu de coordonnées choisi.

Considérons le cas général d'une intersection conique à deux états au point \mathbf{Q}_X , dont l'espace de branchement est défini par les vecteurs du gradient de la différence d'énergie $\mathbf{x}^{(1)}$ et de couplage dérivatif $\mathbf{x}^{(2)}$ entre les états adiabatiques Φ_1 et Φ_2 (cf. section 2.2)

$$\mathbf{x}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_2; \mathbf{Q}_X | \partial_{\mathbf{Q}} H^{\text{el}}(\mathbf{Q}_X) | \Phi_2; \mathbf{Q}_X \rangle - \langle \Phi_1; \mathbf{Q}_X | \partial_{\mathbf{Q}} H^{\text{el}}(\mathbf{Q}_X) | \Phi_1; \mathbf{Q}_X \rangle}{2} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{x}^{(2)} = \langle \Phi_1; \mathbf{Q}_X | \partial_{\mathbf{Q}} \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{Q}_X) | \Phi_2; \mathbf{Q}_X \rangle \quad (4.3)$$

À l'intersection conique \mathbf{Q}_X , on peut définir les états diabatiques Φ_i' à partir des états adiabatiques orthogonaux et dégénérés, par une rotation arbitraire d'un angle de mélange θ indépendant des coordonnées.

$$\begin{aligned} |\Phi_1'; \mathbf{Q}_X\rangle &= \cos \theta |\Phi_1; \mathbf{Q}_X\rangle + \sin \theta |\Phi_2; \mathbf{Q}_X\rangle \\ |\Phi_2'; \mathbf{Q}_X\rangle &= -\sin \theta |\Phi_1; \mathbf{Q}_X\rangle + \cos \theta |\Phi_2; \mathbf{Q}_X\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

Les vecteurs de l'espace de branchement correspondant à ces états s'obtiennent par une similitude associée à cette rotation :

$$\begin{bmatrix} -\mathbf{x}^{(1)'} & \mathbf{x}^{(2)'} \\ \mathbf{x}^{(2)'} & \mathbf{x}^{(1)'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\mathbf{x}^{(1)} & \mathbf{x}^{(2)} \\ \mathbf{x}^{(2)} & \mathbf{x}^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Soit :

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{(1)'} &= \cos 2\theta \mathbf{x}^{(1)} - \sin 2\theta \mathbf{x}^{(2)} \\ \mathbf{x}^{(2)'} &= \sin 2\theta \mathbf{x}^{(1)} + \cos 2\theta \mathbf{x}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Au premier ordre, les termes hors diagonaux de l'hamiltonien adiabatique dans cette base d'états s'expriment :

$$H_{12}(\mathbf{Q}) = \mathbf{x}^{(2)'} \cdot (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_X) \quad (4.7)$$

Le choix de l'angle de rotation peut se ramener en pratique au choix d'une géométrie de référence \mathbf{Q}_{ref} pour laquelle on souhaite un couplage nul.

$$H_{12}(\mathbf{Q}_{\text{ref}}) = 0 \quad (4.8)$$

On peut considérer ce choix comme le choix d'une direction $\mathbf{x}^{(0)}$ que l'on souhaite orthogonale à la direction du vecteur de couplage.

$$\mathbf{x}^{(0)} = \mathbf{Q}_X - \mathbf{Q}_{\text{ref}} \quad (4.9)$$

Ceci nous permet d'exprimer la contrainte formulée équation (4.8) sous la forme d'une contrainte d'orthogonalité :

$$\mathbf{x}^{(2)'} \cdot \mathbf{x}^{(0)} = 0 \quad (4.10)$$

En utilisant l'expression de $\mathbf{x}^{(2)'}$ en équation (4.6) on en déduit :

$$\sin 2\theta \mathbf{x}^{(1)} \cdot \mathbf{x}^{(0)} + \cos 2\theta \mathbf{x}^{(2)} \cdot \mathbf{x}^{(0)} = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{\sin 2\theta}{\cos 2\theta} = -\frac{\mathbf{x}^{(2)} \cdot \mathbf{x}^{(0)}}{\mathbf{x}^{(1)} \cdot \mathbf{x}^{(0)}} \quad (4.12)$$

$$2\theta = \arctan \left(-\frac{\mathbf{x}^{(2)} \cdot \mathbf{x}^{(0)}}{\mathbf{x}^{(1)} \cdot \mathbf{x}^{(0)}} \right) \quad (4.13)$$

On utilise cet angle θ dans l'équation (4.6) pour obtenir les vecteurs $\mathbf{x}^{(1)'}$ et $\mathbf{x}^{(2)'}$. Ces deux vecteurs ne sont a priori pas orthogonaux puisque

$\mathbf{x}^{(1)}$ et $\mathbf{x}^{(2)}$ ne sont pas normés. On génère donc un vecteur $\mathbf{x}^{(1)''}$ orthogonal à $\mathbf{x}^{(2)'}$ et $\mathbf{x}^{(0)}$ par orthogonalisation de Gram-Schmidt

$$\mathbf{x}^{(1)''} = \mathbf{x}^{(1)'} - \frac{\mathbf{x}^{(1)'} \cdot \mathbf{x}^{(2)'}}{\mathbf{x}^{(2)' \cdot \mathbf{x}^{(2)'}} \mathbf{x}^{(2)'} - \frac{\mathbf{x}^{(1)'} \cdot \mathbf{x}^{(0)}}{\mathbf{x}^{(0) \cdot \mathbf{x}^{(0)}} \mathbf{x}^{(0)} \quad (4.14)$$

En appliquant cette méthode à $\mathbf{Q}_X = \mathbf{Q}_{\text{MECI}}$ et $\mathbf{Q}_{\text{ref}} = \mathbf{Q}_{\text{FC}}$, on construit la base orthonormale $\mathcal{B} = \{\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2\}$ telle que

$$\mathbf{X}_0 = \frac{\mathbf{x}^{(0)}}{\|\mathbf{x}^{(0)}\|}, \quad \mathbf{X}_1 = \frac{\mathbf{x}^{(1)''}}{\|\mathbf{x}^{(1)''}\|}, \quad \mathbf{X}_2 = \frac{\mathbf{x}^{(2)'}}{\|\mathbf{x}^{(2)'}\|} \quad (4.15)$$

Les vecteurs de base obtenus sont représentés figure 4.7. On peut souligner que la transformation conserve par construction l'espace de branchement et la coordonnée de réaction effective \mathbf{X}_0 .

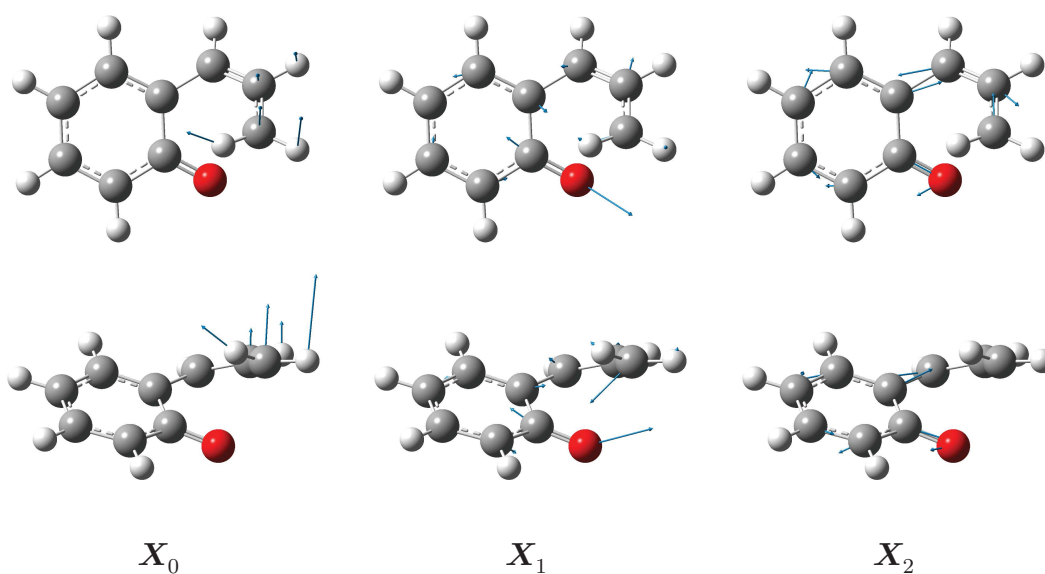


Figure 4.7 – Représentation des vecteurs de base du système de coordonnées réduit Vues dans le plan et latérale des vecteurs normés, représentés à la géométrie \mathbf{Q}_{MECI} .

Par la suite, nous exprimerons les géométries nucléaires dans cette base réduite, soit

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{X}_i \quad (4.16)$$

$$\mathbf{Q}_{\text{FC}} = (0, 0, 0)_B \text{ \AA} \quad (4.17)$$

$$\mathbf{Q}_{\text{MECI}} = (0, 0, 2.54)_B \text{ \AA} \quad (4.18)$$

4.3.3 Paramétrisation de l'hamiltonien quasi-diabatique

Afin de définir les paramètres de l'hamiltonien diabatique, nous mettons à profit la partition des coordonnées en un "sous-espace diabatique" accompagné d'une coordonnée de couplage.

Le changement de base qui définit notre jeu de coordonnées rend le vecteur de couplage dérivatif $\mathbf{x}^{(2)'}$ colinéaire au vecteur de base \mathbf{X}_2 . Notre modèle se limitant à des couplages vibroniques linéaires, les termes de couplage hors diagonaux sont entièrement définis par $\mathbf{x}^{(2)'}$ et par conséquent uniquement le long de la coordonnée \mathbf{X}_2 . On exprime donc la partie hors diagonale de notre hamiltonien comme :

$$H_{12}(\mathbf{X}) = x_2^{(2)'}(X_2 - Q_{\text{MECI},2}) \quad (4.19)$$

Pour les composantes diagonales de l'hamiltonien, notre choix de coordonnées définit deux sous-espaces distincts. Ainsi, dans le sous-espace $\{\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1\}$, complément orthogonal de \mathbf{X}_2 , on peut identifier les états quasi-diabatiques aux états adiabatiques, à une inversion des indices près de part et d'autre de la couture de l'intersection conique. Le choix du point Q_{FC} comme référence pour la nullité des couplages nous permet de nous affranchir de leur effet sur la topographie des surfaces d'énergie potentielle le long de la coordonnée de réaction effective.

Nous pouvons tirer avantage de cette séparation en deux espaces dans la formulation des termes diagonaux de notre hamiltonien :

$$H_{ii}(\mathbf{X}) = P_i^4(X_0, X_1)_{Q_{\text{MECI}}} \quad (4.20)$$

$$+ p_{i,5}(X_0 - Q_{\text{MECI},0})^5 + p_{i,6}(X_0 - Q_{\text{MECI},0})^6 \quad (4.21)$$

$$+ C_i(X_1, X_2) \quad (4.22)$$

Afin de mettre en avant la structure de l'hamiltonien, nous avons séparé son expression en plusieurs fonctions dépendant de sous-espaces de coordonnées différents. Détaillons ces différents termes et leur paramétrisation.

Selon X_0 et X_1 , on exprime H_{ii} comme un polynôme de degré quatre, noté $P_i^4(X_0, X_1)_{Q_{\text{MECI}}}$, développé à partir de l'intersection conique d'énergie minimum (4.20). On ajoute des termes d'ordre 5 et 6 selon X_0 afin de prendre en compte l'anharmonicité le long de la coordonnée de réaction effective (4.21). Ce développement contient 17 paramètres pour chaque état quasi-diabatique du modèle.

L'ajustement des termes diagonaux de l'hamiltonien, dans l'espace où $X_2 = 0$, est un ajustement direct des paramètres définissant les énergies

quasi-adiabatiques du modèle aux énergies adiabatiques ab initio. L'expression sous forme d'un polynôme permet une dépendance linéaire de l'ensemble des paramètres et résume donc l'ajustement à une régression linéaire au sens des moindres carrés.

	\mathbf{X}_0	\mathbf{X}_1	\mathbf{X}_2
Nombre de points	21	15	15
Taille des pas (Å)	0.2	0.05	0.05
Limites de la grille (Å)	[-0.6 ; 3.4]	[-0.35 ; 0.35]	[-0.35 ; 0.35]

Table 4.3 – Caractéristiques de la grille de points utilisée pour l'ajustement

Ces paramètres sont ajustés sur l'ensemble d'une grille bidimensionnelle de 315 points (voir tableau 4.3). Les régions d'intérêt ont bénéficié de poids plus élevés, particulièrement autour du point \mathbf{Q}_{FC} . De plus, dans le but de limiter l'apparition de trous à longue portée dans les surfaces d'énergie potentielle⁶, des contraintes ont été ajoutées sur le terme $p_{i,6}$ et le terme d'ordre 4 selon X_1 de sorte qu'ils soient strictement supérieurs à zéro.

Les termes dépendants de X_2 , regroupés dans les fonctions C_i , équations (4.23) et (4.24), sont quant à eux déduits directement de données locales au point \mathbf{Q}_{FC} , selon une approche semi-analytique.⁷ Cette approche semi-analytique repose sur l'idée d'une relative simplicité du paysage énergétique selon la direction \mathbf{X}_2 . Par conséquent, elle suppose et nécessite des expressions à des ordres moins élevés pour X_2 . Ce choix répond à plusieurs critères :

- Dans l'optique d'éviter un ajustement "sous la racine" du fait des couplages, on cherche une expression la plus simple possible des paramètres dépendants de X_2 , rendue possible par un développement limité à l'ordre 2.
- Au premier ordre, l'espace de branchement est complètement décrit par $\mathbf{x}^{(1)'}$ et $\mathbf{x}^{(2)'}$. X_2 étant complètement inclus dans l'espace de branchement, les termes de premier ordre selon \mathbf{X}_2 sont directement déduits des vecteurs de l'espace de branchement.

6. Cette caractéristique est particulièrement présente dans le cas de l'utilisation de polynômes de degré élevé. La présence de trous est souvent difficile à vérifier mais amène d'importantes erreurs numériques du fait de la difficulté de convergence lors de la dynamique, à proximité des ces points pathologiques.

7. Bien que les termes hors diagonaux soient intégralement selon \mathbf{X}_2 , cela ne signifie pas pour autant l'absence de termes diagonaux selon cette coordonnée puisque les vecteurs de l'espace de branchement ne sont pas orthogonaux.

$$C_1(X_1, X_2) = \check{f}_{1,12}(X_1 - Q_{\text{MECI},1})(X_2 - Q_{\text{MECI},2}) + \check{f}_{1,22}(X_2 - Q_{\text{MECI},2})^2 \quad (4.23)$$

$$C_2(X_1, X_2) = 2x_2^{(1)'}(X_2 - Q_{\text{MECI},2}) + \check{f}_{2,12}(X_1 - Q_{\text{MECI},1})(X_2 - Q_{\text{MECI},2}) + \check{f}_{2,22}(X_2 - Q_{\text{MECI},2})^2 \quad (4.24)$$

On fait le choix d'une paramétrisation sous la forme d'un compromis entre la description précise à \mathbf{Q}_{FC} et à \mathbf{Q}_{MECI} . On suppose donc des changements de courbure relativement faibles entre ces deux géométries.

Le point \mathbf{Q}_{FC} ayant été choisi comme référence lors du choix de l'angle de rotation θ , le couplage y est nul par définition et les états diabatiques et adiabatiques y sont définis comme identiques. Ceci nous permet d'obtenir les paramètres $\check{f}_{i,ab}$ à partir des courbures adiabatiques⁸ en prenant en compte l'effet du couplage par des corrections de l'effet Jahn-Teller au second ordre [129].

$$\check{f}_{1,ab} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_{11}(\mathbf{Q}_{\text{FC}})}{\partial X_a \partial X_b} = \frac{\partial^2 \epsilon_1(\mathbf{Q}_{\text{FC}})}{\partial X_a \partial X_b} - 2 \frac{x_a^{(2)'} x_b^{(2)'}}{\epsilon_2(\mathbf{Q}_{\text{FC}}) - \epsilon_1(\mathbf{Q}_{\text{FC}})} \quad (4.25)$$

$$\check{f}_{2,ab} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_{22}(\mathbf{Q}_{\text{FC}})}{\partial X_a \partial X_b} = \frac{\partial^2 \epsilon_2(\mathbf{Q}_{\text{FC}})}{\partial X_a \partial X_b} + 2 \frac{x_a^{(2)'} x_b^{(2)'}}{\epsilon_2(\mathbf{Q}_{\text{FC}}) - \epsilon_1(\mathbf{Q}_{\text{FC}})} \quad (4.26)$$

Dans l'esprit d'un hamiltonien de chemin de réaction [130, 131], on choisit de ne pas inclure de termes croisés $X_0 X_2$ pour conserver le caractère de fond de vallée au chemin réactionnel décrit par \mathbf{X}_0 . Concernant les termes croisés $X_1 X_2$ ceux-ci sont obtenus à partir des courbures adiabatiques à Franck-Condon, supposant encore une fois une faible évolution des courbures entre \mathbf{Q}_{FC} et \mathbf{Q}_{MECI} .

Concernant les termes linéaires, la non-orthogonalité de $\mathbf{x}^{(1)'}$ et $\mathbf{x}^{(2)'}$ impose $x_2^{(1)'}$ comme terme linéaire selon \mathbf{X}_2 au premier ordre pour décrire la différence d'énergie. Au point Franck-Condon $Q_1^{\text{FC}} = Q_1^{\text{MECI}} = 0$ et $Q_2^{\text{FC}} = Q_2^{\text{MECI}} = 0$, en l'absence de termes croisés $X_0 X_2$ la pente selon \mathbf{X}_2 est la même à ces deux points, mais S_0 est présente un minimum donc un gradient nul à \mathbf{Q}^{FC} . On choisit donc d'imposer le terme de premier ordre $x_2^{(1)'}$ uniquement sur l'état quasi-diabatique 2 correspondant à S_1 au point Franck-Condon.

8. Les courbures adiabatiques sont calculées par différence finie à partir des énergies ab initio.

4.4 Résultats

La mise en place et l'ajustement du modèle de surfaces d'énergie potentielle pour la description de l'ouverture de cycle du benzopyrane ont été réalisés en suivant la méthodologie détaillée section 4.3. L'ensemble des calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel d'algèbre linéaire MATLAB.

La partie nécessitant le plus de ressources numériques est indéniablement le calcul des 4725 points de grille qui représente approximativement 5000 heures de calculs. Cependant la parallélisation de cette tâche est triviale et permet une réduction du temps de calcul limitée principalement par les ressources disponibles.

Concernant l'ajustement lui-même, du fait des simplifications apportées et de l'utilisation d'une méthode d'ajustement linéaire, celui-ci peut se réaliser en quelques secondes sur un ordinateur personnel. Cette économie de moyen est un grand avantage de notre stratégie.

Nous allons détailler dans cette section les résultats obtenus et discuter de la précision de notre approche.

Nous désignons par les termes "énergies adiabatiques du modèle", les énergies $\epsilon'_{1,2}(\mathbf{X})$ obtenues comme valeurs propres de l'hamiltonien diabatique modèle $\mathbf{H}(\mathbf{X})$ au point \mathbf{X} . Celles-ci sont à comparer directement aux énergies calculées ab initio. Les énergies quasi-diabatiques du modèle sont les termes diagonaux de l'hamiltonien modèle $H_{ii}(\mathbf{X})$ au point \mathbf{X} . Elles sont à considérer essentiellement pour juger de l'effet des couplages sur la topographie des surfaces d'énergie potentielle.

4.4.1 Description des points critiques

Le premier critère à évaluer est la capacité de notre modèle à reproduire l'anharmonicité le long de la coordonnée de réaction effective \mathbf{X}_0 . Une coupe le long de cette coordonnée est présentée figure 4.8.

On peut constater que les états S_0 et S_1 sont très bien reproduits, comme on peut s'y attendre du fait de l'utilisation de polynômes d'ordre élevé. L'ajout de poids importants le long, et autour, de cette direction de coupe rend l'ajustement précis pour les points critiques Q_{FC} et Q_{MECI} ainsi que pour les épaulements et inversions de courbures entre ces points. Le développement polynomial étant centré sur la géométrie de l'intersection conique, on constate une dégénérescence exacte en ce point par construction, bien qu'elle ne soit pas strictement atteinte dans les données ab initio.

Les coupes réalisées figure 4.9 nous permettent de vérifier la précision du modèle autour de ces deux points critiques.

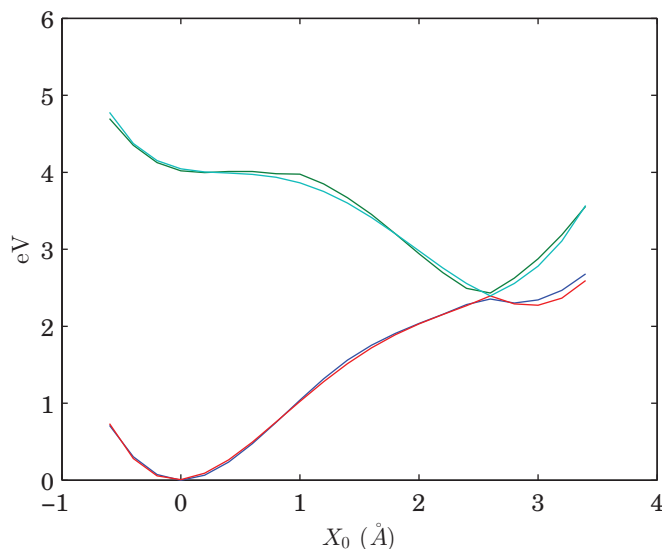


Figure 4.8 – Comparaison des énergies adiabatiques ab initio et modèles le long de la coordonnée de réaction effective X_0 En vert et bleu : énergies adiabatiques ab initio calculées au niveau XMCQDPT2. En rouge et bleu clair : énergies adiabatiques du modèle. $X_1 = 0$; $X_2 = 0$.

On peut constater la très bonne précision des énergies modèles selon X_1 et selon X_2 autour des deux géométries et ce pour les deux états.

La prise en compte des couplages par les corrections Jahn-Teller et l'absence de termes d'ordre 1 selon X_2 , permet de conserver un minimum dans S_0 à \mathbf{Q}_{FC} . À proximité de l'intersection conique, on constate que malgré la simplicité des expressions utilisées le long de X_2 , on reproduit efficacement la topographie de l'intersection conique, la pente est bien décrite, tout comme la levée de dégénérescence. Cette précision est un bon indicateur de l'efficacité de la méthode de calcul d'espace de branchement utilisée (cf. section 3.5).

4.4.2 Propriétés globales des surfaces d'énergie potentielle

Le comportement à longue portée des surfaces d'énergie potentielle représenté figure 4.10 a fait l'objet de contraintes imposées aux paramètres. On peut constater l'efficacité de cette approche par un comportement asymptotique satisfaisant. Les potentiels ne présentent pas de trou ou d'inversion de pente à longue portée et ce pour des énergies bien supérieures à celles accessibles par la dynamique.

4. MODÈLE DE SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

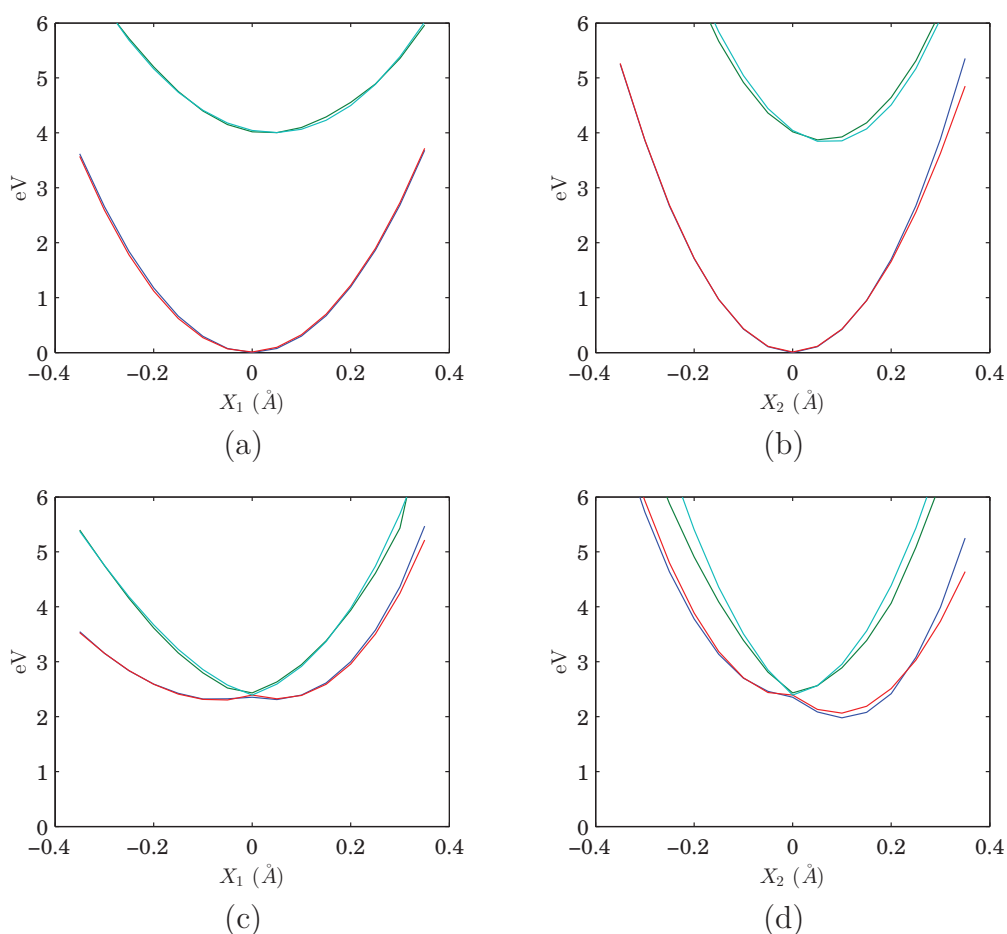


Figure 4.9 – Comparaison des énergies adiabatiques ab initio et du modèle le long des coordonnées X_1 et X_2 En vert et bleu : énergies adiabatiques ab initio calculées au niveau XMCQDPT2. En rouge et bleu clair : énergies adiabatiques du modèle. (a) et (b) géométrie de référence Q_{FC} (c) et (d) géométrie de référence Q_{MECI} .

On peut observer le long de X_1 la présence de nouveaux croisements des surfaces d'énergie potentielle adiabatiques du modèle. Ces croisements, bien que n'ayant pas de justification physique, ne sont pas problématiques puisqu'ils se situent dans des gammes d'énergies très élevées, bien loin des énergies accessibles lors de la dynamique.

L'écart quadratique moyen minimisé dans les processus d'ajustement de type moindre carré est un bon indicateur de la qualité globale des surfaces d'énergie potentielle⁹. Celui-ci est représenté tableau 4.4, calculé sur l'en-

9. Strictement parlant, l'ajout de poids sur une partie des points de grilles et de contraintes sur certains paramètres font que ce n'est pas la valeur minimisée en pra-

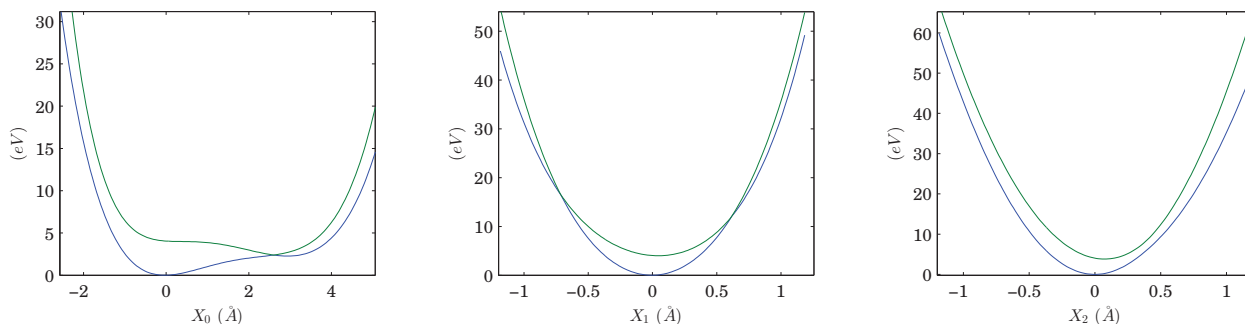


Figure 4.10 – Comportement à longue portée des énergies adiabatiques du modèle Pour chaque direction, la géométrie de référence est \mathbf{Q}_{FC} . En vert et bleu : énergies adiabatiques du modèle.

semble de la grille, et sur une sous-grille réduite plus resserrée sur les régions d'intérêt. Pour rappel, pour un ensemble de N points \mathbf{X}_i :

$$\text{E.Q.M.} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(\epsilon_1(\mathbf{X}_i) - \epsilon'_1(\mathbf{X}_i))^2 + (\epsilon_2(\mathbf{X}_i) - \epsilon'_2(\mathbf{X}_i))^2]}{N}} \quad (4.27)$$

On constate pour la grille réduite un écart quadratique moyen de l'ordre de 0.1 eV, ce qui est une valeur particulièrement satisfaisante pour une approche globale. Sur l'ensemble de la grille, cet écart est beaucoup plus élevé, ce qui cohérent avec la pondération d'importance lors de l'ajustement et l'aspect non significatif des énergies trop élevées.

	eV
S_0	0.8580
S_1	0.6876
S_0 (grille réduite)	0.0880
S_1 (grille réduite)	0.1230

Table 4.4 – Écart quadratique moyen entre les énergies adiabatiques ab-initio et modèles L'écart est calculé sur l'ensemble de la grille utilisée pour l'ajustement entre les énergies adiabatiques ab-initio et les énergies adiabatiques du modèle. Pour la grille réduite, le même calcul est réalisé sur une sous-grille $\{[-0.4; 2.8], [-0.15; 0.15], [-0.15; 0.15]\}$ centrée sur les parties les plus accessibles des surfaces d'énergie potentielle.

Au final, la qualité de l'ajustement est quasi-spectroscopique dans la région d'intérêt.

tique dans notre ajustement. Il reste cependant un bon indicateur d'un point de vue topographique.

4.4.3 Topographie des surfaces d'énergie potentielle

Une comparaison plus fine des énergies modèles et ab initio est menée en observant des coupes selon deux dimensions. On peut ainsi constater l'efficacité de notre modèle à reproduire la topographie générale des surfaces d'énergie potentielle.

En premier lieu, on peut observer sur figure 4.11 la reproduction correcte du fond de vallée le long de X_0 et X_1 . Son aspect particulièrement courbe et couplant fortement les deux coordonnées est très bien décrit par notre modèle. De plus, on constate que le minimum local après le passage de l'intersection conique apparaît bien comme appartenant à l'état diabatique 2 de la forme ouverte. On peut observer la bonne reproduction de la couture adiabatique. Cette coupe étant effectuée à $X_2 = 0$, on n'observe pas d'effet du couplage autre que l'inversion d'indice des états.

Les coupes figure 4.12 selon X_0 et X_2 permettent d'observer la bonne qualité de la description des couplages et des termes selon X_2 . On peut constater la bonne qualité des surfaces adiabatiques et la bonne reproduction de la courbure du fond de vallée. Parallèlement, on observe que cet effet est dû principalement au couplage entre les états puisque qu'il n'y a aucune courbure du fond de vallée des états diabatiques. Ce résultat justifie à posteriori notre choix d'une description simplifiée de la coordonnée \mathbf{X}_2 .

Enfin, on peut observer figure 4.13 une reproduction qualitativement correcte de la topographie de l'intersection conique selon X_0 et X_1 . Pour rappel, les termes d'ordre 2 selon X_0 et X_1 ont été ajustés à des données locales à proximité de Franck-Condon. Cet accord relatif n'est donc pas évident a priori mais tout à fait satisfaisant. On peut à nouveau constater la qualité de la description des couplages, en observant la forte différence entre les coupes des énergies quasi-diabatiques et adiabatiques du modèle, qui amène à un bon accord avec les coupes ab initio.

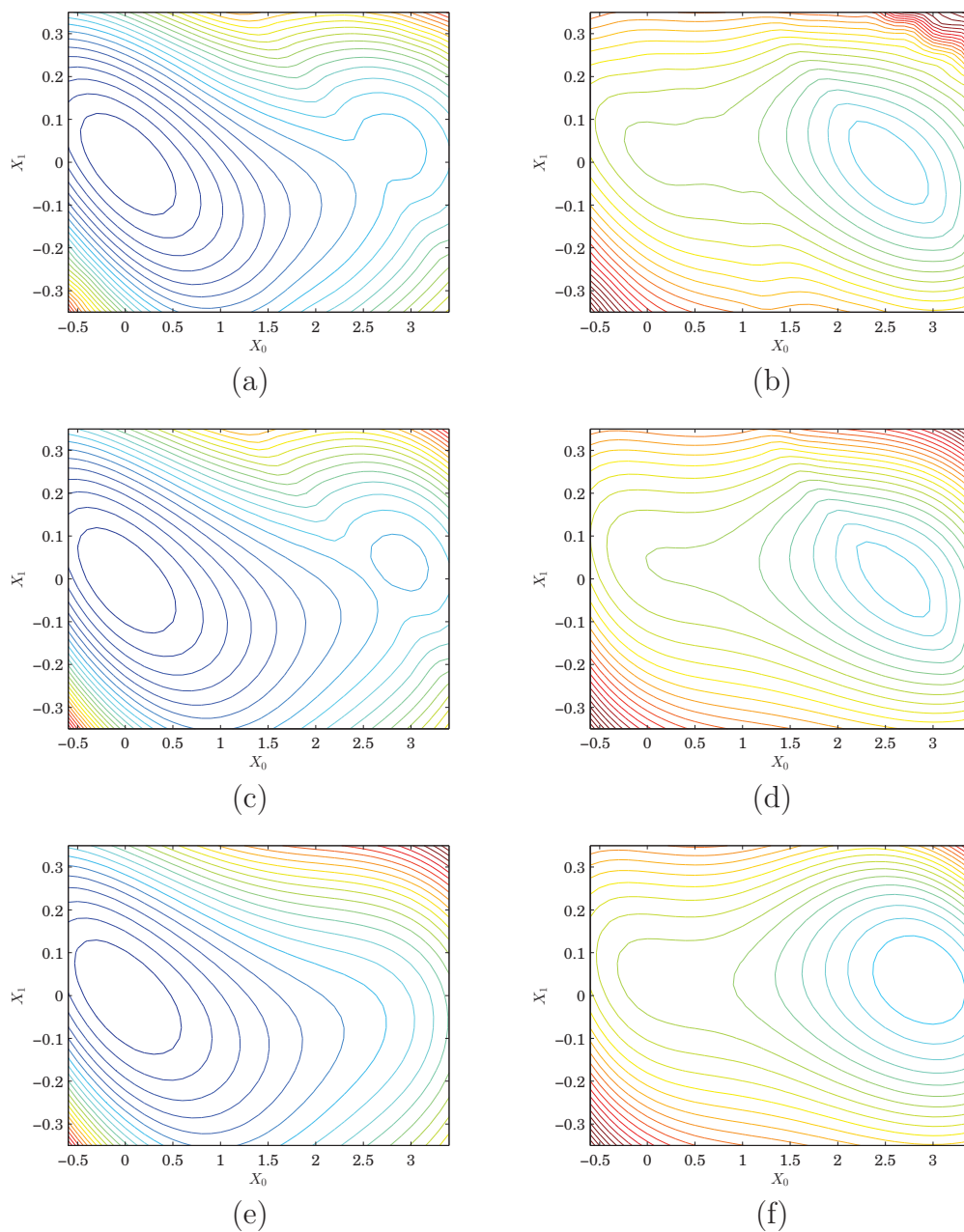


Figure 4.11 – Comparaison des SEPs ab initio et du modèle selon X_0 et X_1
 (a) et (b) énergies adiabatiques ab initio calculées au niveau XMCQDPT2, S_0 et S_1 respectivement. (c) et (d) énergies adiabatiques du modèle, S_0 et S_1 respectivement. (e) et (f) énergies quasi-adiabatiques du modèle, états 1 et 2 respectivement. $X_2 = 0$, 0.307 eV d'espacement entre les iso-niveaux, de 0 eV (bleu) à 8 eV (rouge).

4. MODÈLE DE SURFACES D'ÉNERGIE POTENTIELLE DU BENZOPYRANE

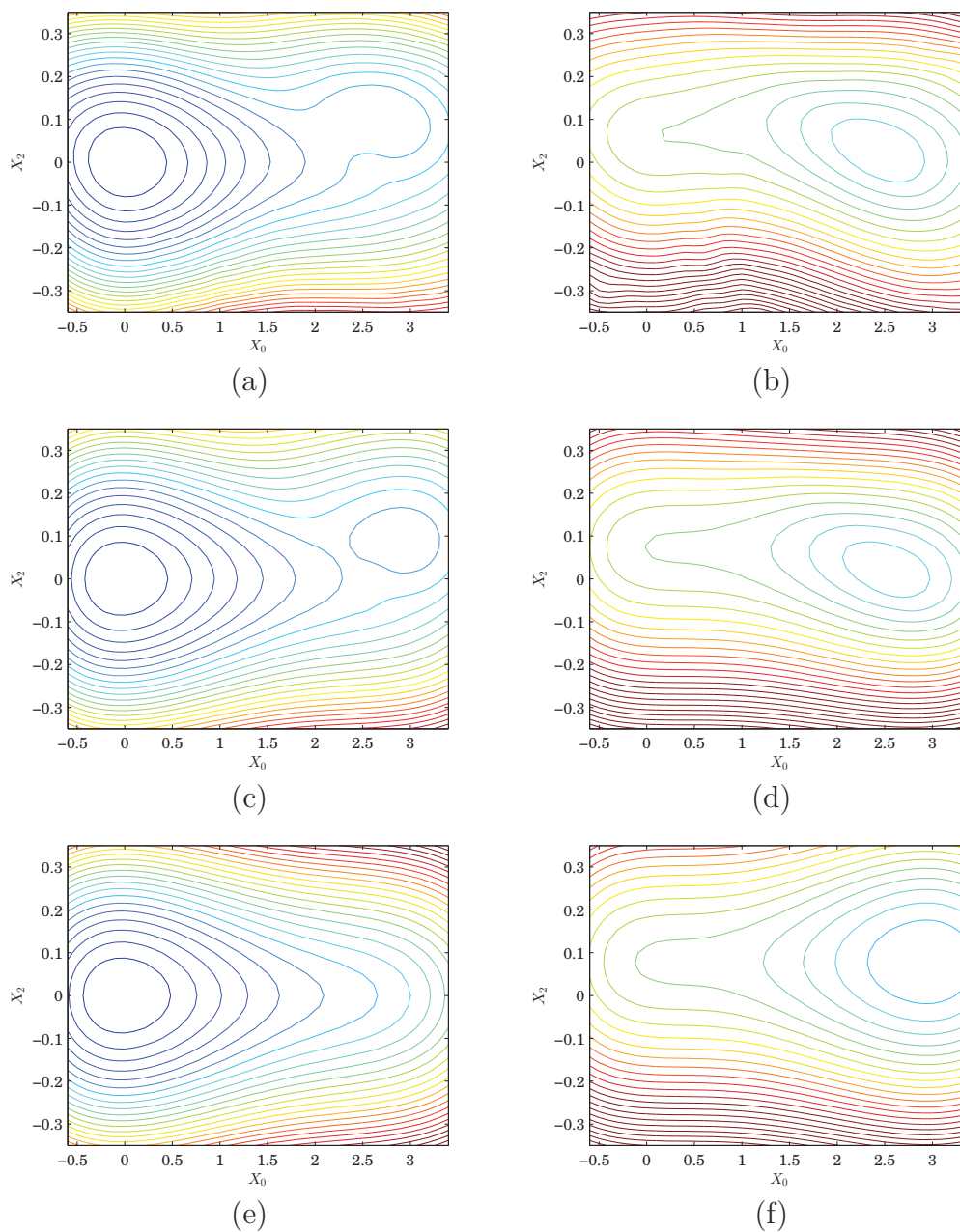


Figure 4.12 – Comparaison des SEPs ab initio et du modèle selon X_0 et X_2
 (a) et (b) énergies adiabatiques ab initio calculées au niveau XMCQDPT2, S_0 et S_1 respectivement. (c) et (d) énergies adiabatiques du modèle, S_0 et S_1 respectivement. (e) et (f) énergies quasi-diabatiques du modèle, états 1 et 2 respectivement. $X_1 = 0$, 0.307 eV d'espacement entre les iso-niveaux, de 0 eV (bleu) à 8 eV (rouge).

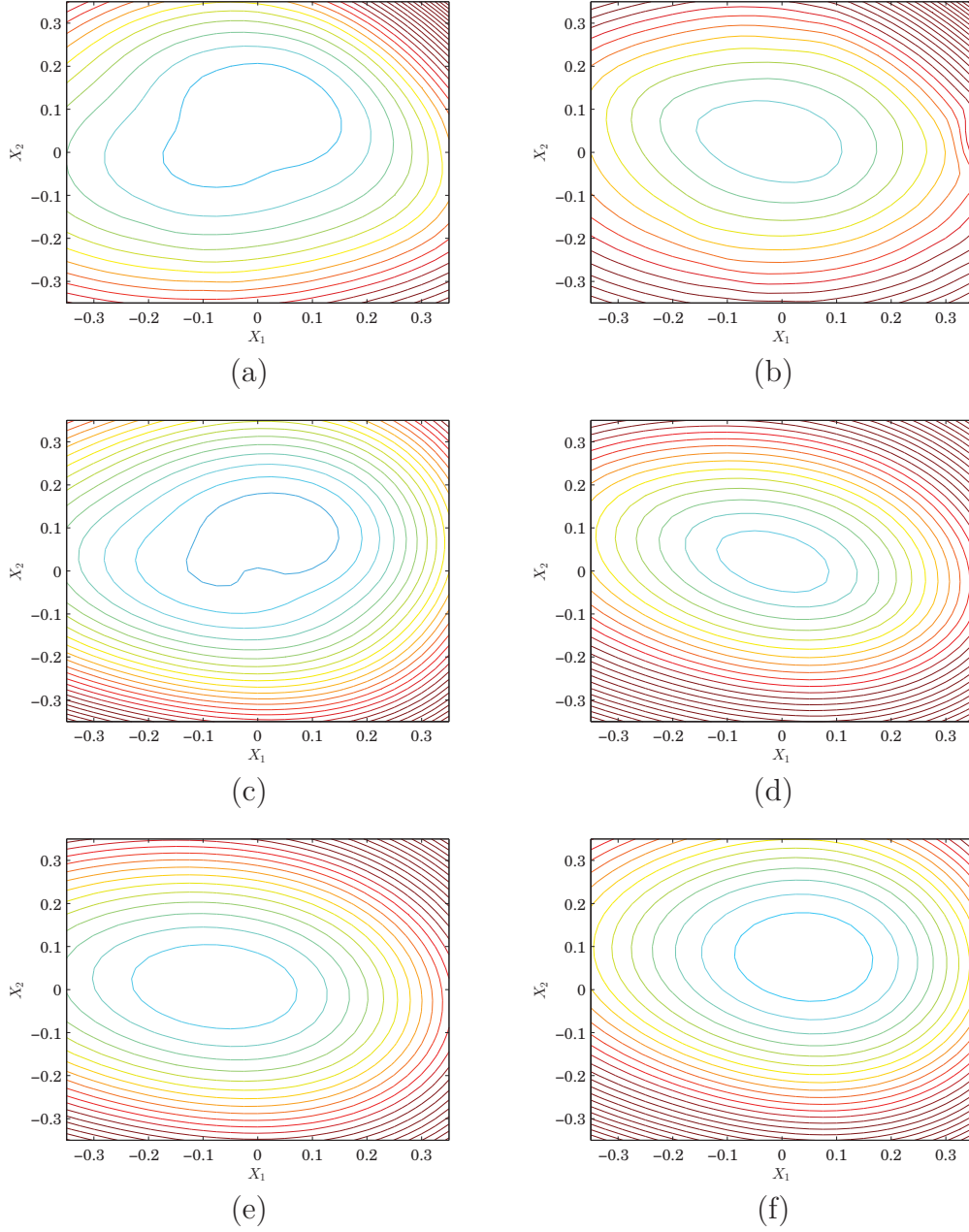


Figure 4.13 – Comparaison des SEPs ab initio et du modèle selon X_1 et X_2
 (a) et (b) énergies adiabatiques ab initio calculées au niveau XMCQDPT2, S_0 et S_1 respectivement. (c) et (d) énergies adiabatiques du modèle, S_0 et S_1 respectivement. (e) et (f) énergies quasi-adiabatiques du modèle, états 1 et 2 respectivement. $X_0 = Q_{\text{MECI},0}$, 0.307 eV d'espacement entre les iso-niveaux, de 0 eV (bleu) à 8 eV (rouge).

4.5 Conclusions et perspectives

Nous avons exploré deux approches aux philosophies radicalement différentes pour la modélisation des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane.

En premier lieu, nous avons tenté une adaptation d'un modèle préexistant fondé sur des données ab initio obtenues au niveau CASSCF. Ce modèle est caractérisé par un nombre important de coordonnées curvilignes, et une prise en compte implicite de l'anharmonicité des états via une description à trois états diabatiques couplés pour deux états adiabatiques. Du fait de son manque de flexibilité, compte tenu de la très forte anharmonicité de l'état fondamental, cette méthode échoue dans la description de l'intersection conique et n'a pas permis d'établir un modèle satisfaisant de surfaces d'énergie potentielle basé sur des données ab initio XMCQDPT2.

La seconde méthode utilisée prend le contrepied de la première, en se basant sur le choix volontaire d'un espace restreint de coordonnées et de paramètres. Cette approche nous recentre sur le contexte initial de ce travail, à savoir la description d'une dynamique de contrôle qui tend naturellement à une forte délocalisation du paquet d'ondes et à l'exploration d'une grande partie des surfaces d'énergie potentielle. Ceci impose une efficacité numérique garantie par le faible nombre de degrés de liberté et le sacrifice partiel de la précision locale pour une description plus globale du paysage énergétique. Cette approche est limitée à un sous-espace de degrés de liberté les plus pertinents pour la dynamique.

Le choix de coordonnées rectilignes et peu nombreuses simplifie grandement la manipulation des données ab initio pour l'ajustement et permet d'effectuer celui-ci sur des grilles globales. De plus, l'espace de branchement et la coordonnée de réaction effective \mathbf{X}_0 sont inclus explicitement dans le modèle, ce qui garantit un certain contenu physique. Le choix de vecteurs de base ramenant les couplages sur une seule coordonnée et fixant un point de référence à Franck-Condon permet de simplifier grandement l'ajustement des paramètres. Celui-ci est effectué de façon semi-analytique pour la coordonnée de couplage et par un ajustement linéaire peu coûteux pour les autres modes. Enfin, ces simplifications nous permettent de "payer le prix" d'une prise en compte explicite de l'anharmonicité, en termes de paramètres et de complexité des fonctions.

Cette méthode s'est montrée efficace pour reproduire la topographie des surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane au niveau XMCQDPT2.

La limitation la plus évidente de cette approche, réside dans le manque d'effets de dissipation d'énergie par redistribution interne d'énergie vibrationnelle, du fait de la taille réduite de l'espace considéré. Plusieurs pistes

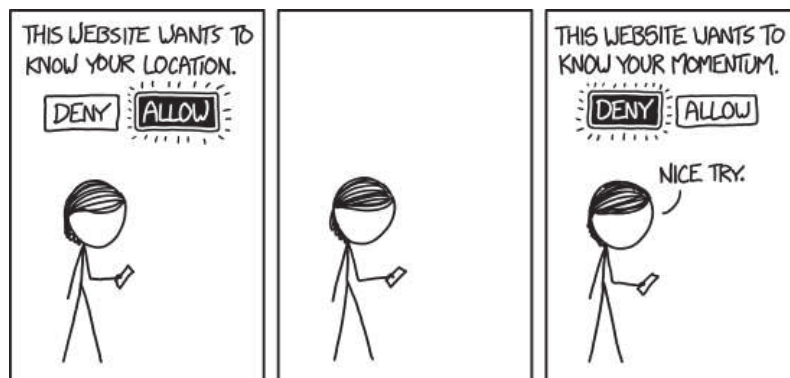
sont à explorer pour pallier ce problème sans augmenter la taille du système de façon drastique. En particulier l'utilisation d'une friction effective du type non-adiabatique pourrait permettre d'ajouter à moindre coût un effet de dissipation. Une approche plus rigoureuse serait la mise en place d'une dynamique dissipative via un couplage avec un bain.

D'un autre côté, ce problème peut être résolu de façon plus triviale par l'ajout d'autres modes non considérés dans ce modèle. En particulier, il serait intéressant d'ajouter explicitement le gradient à Franck-Condon, le gradient de la moyenne de l'énergie à l'intersection conique, ainsi que la direction menant à une forme ouverte plus physique et stable. L'approche la plus simple serait d'ajouter de façon itérative les nouveaux modes par une orthogonalisation de type Gram-Schmidt. Un parallèle intéressant pourrait sans doute être fait entre l'augmentation de cet espace modèle et les approches systématiques locales de types modes effectifs qui permettent de hiérarchiser l'importance des modes, et de corrélérer celle-ci avec l'échelle de temps des dynamiques [122–128].

Enfin, il est important de souligner la transférabilité de cette approche. En effet, celle-ci est applicable directement à d'autres systèmes d'intérêt photochimique, sa force et son intérêt résidant dans sa relative simplicité de mise en œuvre.

Chapitre 5

Simulations de dynamique quantique



“ Our phones must have great angular momentum sensors because the compasses really suck. ”

xkcd 1473 : Location Sharing

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de simulation de la réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane avec le modèle quasi-diabatique tridimensionnel, basé sur des données *ab initio* XMCQDPT2, mis en place au chapitre 4.

Dans le cadre de ce projet, notre analyse portera principalement sur l'étude de la photo-réactivité et des possibilités de contrôle de celle-ci par la modulation des paramètres d'impulsion LASER utilisée.

Nous essayerons autant que possible de mettre en perspective les résultats numériques ainsi obtenus avec les résultats expérimentaux d'absorption transitoire résolue en temps réalisés sur le BIPS (cf. chapitre 1).

Dans un premier temps, nous évaluerons la pertinence du modèle que nous avons élaboré en le confrontant aux données spectroscopiques et aux échelles de temps de dynamique mesurées expérimentalement.

Nous étudierons ensuite l'effet d'une impulsion LASER pompe courte, comparable à celle utilisée expérimentalement. Nous explorerons l'espace des paramètres d'impulsion en fréquence et en intensité en faisant un parallèle avec les explorations expérimentales correspondantes.

Enfin, une première approche de contrôle par mise en forme temporelle d'impulsion sera étudiée. Celle-ci a été réalisée expérimentalement par modulation des phases dans le domaine des fréquences. Nous avons reproduit

cette mise en forme dans nos simulations et réaliserons un comparatif avec les résultats expérimentaux.

Nous montrerons que les résultats sont globalement en bon accord et discuterons des limites du modèle théorique utilisé le cas échéant.

5.1 Méthodologie

5.1.1 Considérations générales

L'ensemble des calculs de dynamique quantique ont été réalisés en utilisant la suite de logiciels MCTDH [83, 132]. Le modèle 3D de surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane au niveau XMCQDPT2 étant sous une forme "somme de produits", celui-ci a été implémenté sans modification.

Le système est considéré dans un référentiel inertiel "body fixed". On fera l'hypothèse d'un moment angulaire total nul qui nous permet de négliger les termes de couplage de Coriolis dus à la rotation d'ensemble. L'orientation de la molécule sera décrite de manière classique en supposant une orientation spatiale fixe et non quantifiée selon un axe.

La molécule étant de taille relativement importante et les manipulations étant réalisées en solvant cette approximation semble raisonnable dans la mesure où l'inertie rotationnelle et la décohérence due au solvant sont prépondérantes sur l'aspect quantique du moment angulaire aux échelles de temps considérées.

L'opérateur d'énergie cinétique associé au jeu de coordonnées dans ce référentiel est simple bien que non diagonal. Son développement est exposé dans l'annexe B.

Comme discuté en section 2.4, la méthode de propagation MCTDH est particulièrement adaptée aux systèmes de grande taille. Avec trois degrés de liberté, une expansion complète dans la base primitive serait envisageable. Cependant le choix de la méthode et du logiciel nous semble pertinent compte tenu du grand nombre d'algorithmes et d'outils d'analyse associés.

5.1.2 Inclusion du champ électrique

L'interaction de la molécule avec le champ LASER est considérée comme un potentiel externe \hat{V}^{ext}

$$\hat{H}^{\text{tot}} = \hat{H}^{\text{mol}} + \hat{V}^{\text{ext}} \quad (5.1)$$

On décrit de façon classique l'interaction d'un champ électrique $\mathcal{E}(t)$ polarisé selon une direction de vecteur unitaire \mathbf{e} . Au premier ordre, le potentiel est défini par ce champ et l'opérateur de moment dipolaire $\hat{\boldsymbol{\mu}}$

$$V_{ij}^{\text{ext},(1)} = -\boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot (\mathcal{E}(t)\mathbf{e}) \quad (5.2)$$

Dans le cadre de notre travail, nous ne considérons pas les effets d'orientation moléculaire. Nous choisissons donc d'utiliser un moment dipolaire effectif en supposant un alignement parallèle optimal du moment dipolaire de transition avec la direction de polarisation du champ afin de maximiser le couplage. Soit :

$$\mu_{12} = \|\boldsymbol{\mu}_{12}\| \quad (5.3)$$

On fait l'approximation d'un moment dipolaire constant avec comme référence les valeurs obtenues ab initio au niveau XMCQDPT2 au point Q_{FC} .

$$\mu_{12} = 0.881860 \text{ D}$$

$$\mu_{11} = 1.282179 \text{ D}$$

$$\mu_{22} = 0.872737 \text{ D}$$

Concernant le champ utilisé, celui-ci est considéré homogène du fait des longueurs d'onde considérées, entre 300 et 400 nm. L'amplitude du champ s'exprime de façon générale par

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \Lambda(t) e^{i(\Omega(t) - \theta)} \quad (5.4)$$

avec \mathcal{E}_0 l'amplitude du champ, $\Lambda(t)$ l'enveloppe temporelle et $e^{i(\Omega(t) - \theta)}$ la porteuse. L'onde porteuse est définie par sa fréquence instantanée $\omega(t) = \dot{\Omega}(t)$ et une phase de référence θ .

Nous reviendrons plus en détail sur la formulation exacte de ce potentiel dans les sections 5.3 et 5.4.

5.1.3 Détails de calcul

Dans le cadre de la méthode MCTDH, le choix d'une base de fonction à une particule s (SPFs) adaptée aux besoins d'une simulation de dynamique quantique est une problématique complexe dans le cas de grands systèmes, avec un certain nombre de degrés de liberté fortement corrélés. L'observation de l'évolution des populations des SPFs au cours de la dynamique est un indicateur du choix d'une base adaptée [133].

Le maximum de population au cours du temps de la fonction la moins peuplée est censé rester au-dessous d’une valeur seuil, sans quoi la convergence de la dynamique n’est pas atteinte. Dans notre étude, il est intéressant de constater que la base requise est particulièrement grande comme on peut le constater dans le tableau 5.1.

Puisque nous décrivons une dynamique quantique sur plusieurs états électroniques couplés, la dispersion et la localisation du paquet d’ondes sont susceptibles de varier fortement d’un état électronique à l’autre. Nous employons donc une représentation “multi-set”, avec un ensemble de SPFs propre à chaque état.

	X_0	X_1	X_2
Base primitive d’O.H.	150	70	60
Limites de la grille (Å)	-2 : 4.6	-0.8 : 0.8	-0.7 : 0.7
Nombre de SPFs (set 1, set 2)	90 , 90	65 , 65	50 , 50

Table 5.1 – Paramètres et tailles de la base primitive et de SPFs utilisé pour la représentation du paquet d’ondes La base primitive est composée de fonctions propres d’oscillateurs harmoniques (O.H.).

Ce besoin d’une large base de SPFs est une conséquence de la forte dispersion du paquet d’ondes nucléaire lors des dynamiques avec impulsion LASER (cf. sections 5.3 et 5.4). C’est un argument notable pour la nécessité d’une approche explicitement quantique de la dynamique nucléaire pour l’étude de la photochimie réactionnelle du benzopyrane sous l’effet d’un champ LASER.

Malgré cette base de taille importante, du fait de la faible dimensionalité du modèle utilisé et de sa relative simplicité, les simulations sont réalisées dans des temps de calcul assez courts¹.

À titre indicatif :

- La préparation du paquet d’ondes initial dans l’état D_1 par relaxation améliorée prend moins d’une minute.
- La propagation d’un paquet d’ondes sans champ externe après promotion de type Franck-Condon a une efficacité approximative de 25fs/h
- La propagation d’un paquet d’ondes avec champ externe a une efficacité comparable de 25fs/h

1. On utilise la parallélisation openmp mono-nœud de MCTDH sur des nœuds de 16 cœurs. Cette parallélisation présente une efficacité autour de 0.4 ce qui est assez bon compte tenu de la taille réduite de l’opérateur et des bases par rapport à la charge de calcul usuelle de MCTDH.

Compte tenu de ces temps de calcul, la production de plusieurs picosecondes de dynamique est réalisée en quelques jours et permet donc de travailler à des échelles de temps de quelques picosecondes, comparables à celles des expériences.

5.1.4 Quantités observées

Dans ce chapitre, on utilisera les appellations S_0 et S_1 pour se référer aux états adiabatiques modèles, fondamental et premier excité respectivement, et les notations D_1 et D_2 pour se référer aux états quasi-diabatiques modèles correspondant à l'état fondamental à Franck-Condon et au premier état excité au même point respectivement.

Au cours des simulations, plusieurs données seront suivies et étudiées. La plupart sont issues d'intégrations multi-dimensionnelles afin de ramener la description de la structure complexe, délocalisée et multidimensionnelle du paquet d'ondes nucléaire à quelques variables.

Au cours de ce chapitre, nous utiliserons des notations abrégées pour simplifier les expressions des intégrales. Soit :

- $\Psi_{D_i}(\mathbf{X}, t) \equiv \Psi_{D_i}(X_0, X_1, X_2, t)$ le paquet d'ondes nucléaire dépendant du temps, en base diabatique pour l'état D_i ,
- $\Psi_{S_i}(\mathbf{X}, t) \equiv \Psi_{S_i}(X_0, X_1, X_2, t)$ le paquet d'ondes nucléaire dépendant du temps, en base adiabatique pour l'état S_i ,
- $d^3X \equiv dX_0 dX_1 dX_2$ l'élément de volume pour les trois variables X_0, X_1 et X_2 ,
- $X_{M,i} \equiv Q_{\text{MECI},i}$ la position de l'intersection conique,
- $X_{\min,i}, X_{\max,i}$ les bornes inférieures et supérieures de la grille de fonctions de base primitive pour la coordonnée considérée (avec le raccourci implicite $f \equiv \int_{X_{\min,i}}^{X_{\max,i}}$).

Populations des états diabatiques et adiabatiques

Les populations des états diabatiques et adiabatiques, respectivement $P_{D_i}(t)$ et $P_{S_j}(t)$,

$$P_{D_i}(t) = \int \int \int \Psi_{D_i}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{D_i}(\mathbf{X}, t) d^3X \quad (5.5)$$

$$P_{S_i}(t) = \int \int \int \Psi_{S_i}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{S_i}(\mathbf{X}, t) d^3X \quad (5.6)$$

nous servirons d'indicateur de l'efficacité des transferts de population :

- Dans le sens de la promotion du paquet d'ondes dans l'état excité, P_{S_1} augmente. Dans le cas de l'excitation initiale depuis la forme fermée, du fait de l'identité des états à Q_{FC} , P_{D_2} augmente.

- Le mécanisme de déclin non-radiatif à proximité de l'intersection conique est caractérisé par un transfert de P_{S_1} vers P_{S_0} .

Du fait de la description de la portion de l'état excité proche de Franck-Condon et du minimum forme ouverte apparent par un même état diabatique, ces descripteurs n'offrent pas une vision de la dynamique assez détaillée pour suivre la réactivité.

Descripteurs géométriques diabatiques

Nous utiliserons quatre descripteurs géométriques diabatiques, correspondant chacun à des populations dans une portion limitée de l'espace des coordonnées :

$P_s(t)$: population partielle de D_1 dans la région initiale forme fermée, utilisée comme indicateur de photo-stabilité.

$$P_s(t) = \int_{X_{\min,0}}^{X_{M,0}} \int \int \Psi_{D_1}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{D_1}(\mathbf{X}, t) d^3X \quad (5.7)$$

$P_a(t)$: population partielle de D_1 dans la région "post intersection conique", utilisée comme indicateur de la population transférée de D_2 à D_1 à proximité de l'intersection conique dans le sens \mathbf{Q}_{FC} vers \mathbf{Q}_{MECI} . C'est donc la part du paquet d'ondes qui reste dans l'état excité adiabatique après l'intersection conique.

$$P_a(t) = \int_{X_{M,0}}^{X_{\max,0}} \int \int \Psi_{D_1}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{D_1}(\mathbf{X}, t) d^3X \quad (5.8)$$

$P_r(t)$: population partielle de D_2 dans la région de photo-réactivité, zone restreinte autour du minimum forme ouverte apparent, utilisée comme indicateur de photo-réactivité. C'est la population qui "a traversé" l'intersection conique dans le sens \mathbf{Q}_{FC} vers \mathbf{Q}_{MECI} .

$$P_r(t) = \int_{X_{M,0}}^{X_{\max,0}} \int_{X_{M,1}}^{X_{\max,1}} \int_{X_{M,2}}^{X_{\max,2}} \Psi_{D_2}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{D_2}(\mathbf{X}, t) d^3X \quad (5.9)$$

$P_t(t)$: population partielle de D_2 dans la région Franck-Condon, utilisée comme un indicateur du transfert depuis l'état initial.

$$P_t(t) = \int \int \int \Psi_{D_2}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{D_2}(\mathbf{X}, t) d^3X - P_r(t) \quad (5.10)$$

La somme de ces indicateurs correspond à la population totale donc à l'unité.

À titre indicatif, la partition spatiale de l'état D_2 est représenté sur la figure 5.1.

De manière générale la “cible” pour le contrôle de photo-réactivité sera donc la maximisation de $P_r(t)$.

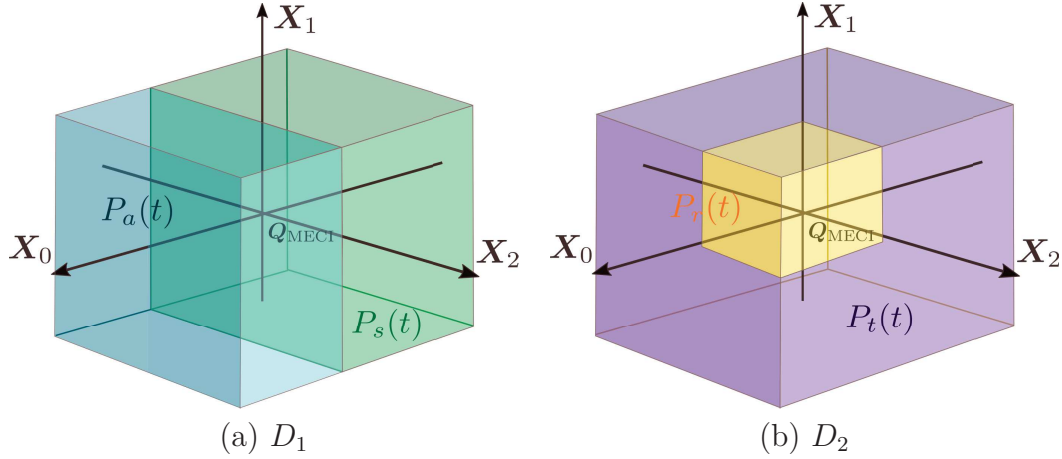


Figure 5.1 – Représentation schématique des descripteurs géométriques diabatiques

Densité réduite diabatique

Enfin, une vision plus qualitative mais plus spatiale de la dynamique est offerte par la représentation des densités de population réduites en fonction du temps $\rho_{D_i}(X_j, t)$. Celles-ci sont obtenues pour un état diabatique i et une coordonnée X_j par une intégration sur les autres coordonnées. Soit :

$$\rho_{D_i}(X_j, t) = \int \int \Psi_{D_i}^*(\mathbf{X}, t) \Psi_{D_i}(\mathbf{X}, t) dX_{k \neq j} dX_{l \neq \{j, k\}} \quad (5.11)$$

La représentation de cette densité permet d'évaluer visuellement la dispersion et la localisation spatiale du paquet d'ondes.

Limites des descripteurs

L'utilisation de descripteurs géométriques et de densités réduites en représentation diabatique peut s'avérer contre-intuitive du fait de la gymnastique mentale nécessaire pour faire le lien avec la représentation adiabatique. En particulier à proximité de la couture de l'intersection conique, la représentation diabatique est beaucoup moins intuitive pour représenter le

déclin non-radiatif du fait de l'inversion des états de part et d'autre de la couture².

Le choix de représentation obéit cependant à des contraintes techniques. MCTDH travaillant en représentation diabatique, l'obtention de descripteurs et de densités réduites adiabatiques nécessite d'intégrer la transformation diabatique vers adiabatique sur tout l'espace à chaque pas de temps. Bien que réalisable en principe, cette intégration s'avère numériquement très coûteuse et nécessite l'usage de méthodes stochastiques d'intégration pour être réalisée en des temps raisonnables, même dans le cas de notre système restreint. Cette approche bien que permettant d'obtenir des résultats en un temps réduit est malheureusement peu précise.

Il serait sans doute nécessaire de pousser plus avant l'évaluation des méthodes disponibles pour obtenir des descripteurs et densités adiabatiques, plus intuitives et permettant une meilleure analyse de la dynamique à proximité de l'intersection conique.

5.2 Validation du modèle

Afin de valider la qualité et l'implémentation du modèle développé, nous avons réalisé une étude détaillée de la dynamique et du spectre suite à une promotion électronique dans l'approximation de Franck-Condon.

Le paquet d'ondes initial est obtenu par relaxation améliorée à proximité du minimum de S_0 , puis est promu dans l'état S_1 et propagé durant 200 fs.

5.2.1 Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption vibronique est obtenu de façon usuelle par transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation après application d'une fonction de "damping" permettant de simuler la dissipation vibrationnelle ou thermique [134]. On applique un décalage énergétique au résultat pour tenir compte de l'énergie vibrationnelle de point zéro.

Le spectre obtenu est représenté sur la figure 5.2. Le spectre expérimental utilisé pour comparaison³ est celui d'un dérivé du benzopyrane, éthylé sur les deux hydrogènes terminaux du cycle pyrane H_{13} et H_{14} . Cette variation ne devrait apporter que des différences minimales au niveau de la structure électronique de la forme fermée. Il est par contre fort probable

2. La vision schématique de "passer dans l'état d'en dessous" qui facilite la visualisation en représentation adiabatique est remplacée par "traverser et rester sur le même état" et/ou "changer d'état sans traverser" en représentation diabatique.

3. Extrait de l'article référence [13].

que la masse des éthyles, importante relativement aux hydrogènes, ait un effet d'inertie sur la dynamique, et puisse avoir un impact sur le spectre.

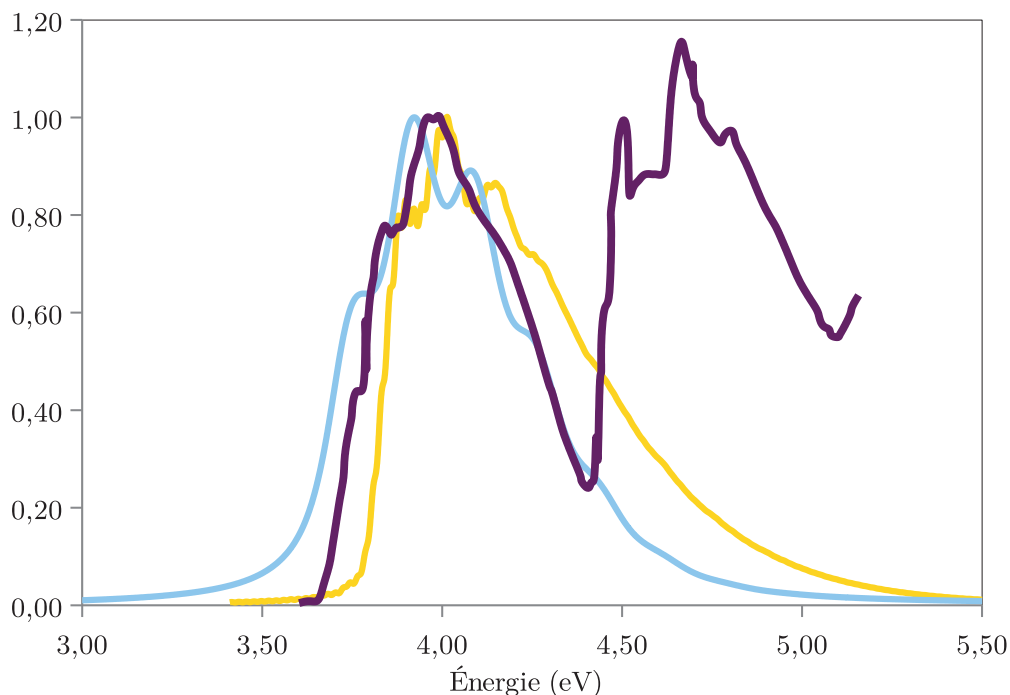


Figure 5.2 – Comparaison des spectres d’absorption normalisés théoriques et expérimentaux En bleu foncé : spectre expérimental de référence du 2,2-diethyl-2H-chromene à 77 K en solvant apolaire 3-methylpentane (composé VI Réf.[13]) En bleu clair : spectre théorique du modèle 3D du benzopyrane, MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TVZP, damping $\tau = 10$ fs. En jaune : spectre théorique modèle 12D du benzopyrane, SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*, damping $\tau = 40$ fs, avec décalage d’énergie ad hoc (Réf. [93]).

Par construction notre modèle n’est adéquat que pour décrire le premier massif, entre 3.5 et 4.5 eV, le second massif correspondant vraisemblablement au second état excité n’est donc pas à considérer⁴. Le spectre théorique montre un bon accord au niveau de la largeur de spectre, liée au temps d’échappement de la zone d’excitation. La structure vibrationnelle est fortement simplifiée par rapport au spectre expérimental mais reste qualitativement correcte avec un maximum d’absorption autour de 3.95 eV et une queue de spectre élargie entre 4 et 4.5 eV.

Pour comparaison, le spectre expérimental obtenu avec le modèle précédent de surfaces d’énergie potentielle au niveau CASSCF en 12 dimensions

⁴. On peut cependant constater un excellent accord de l’énergie de transition verticale $S_0 \rightarrow S_2$ calculée à 4.78 eV au niveau XMCQDPT2

[93] est représenté. Pour ce spectre, la référence des énergies est décalée artificiellement pour tenir compte de la différence d'énergie de transition verticale entre les descriptions CASSCF et post-CASSCF de la structure électronique.

On peut constater que la structure vibrationnelle est d'une qualité comparable à celle de notre modèle réduit malgré la faible dimensionalité de notre approche. Ceci est un bon indicateur de la pertinence des choix de développement de notre modèle.

5.2.2 Échelle de temps

Bien qu'étant un indicateur de la bonne description vibrationnelle à proximité de la région de Franck-Condon, le spectre reste une donnée locale dépendant essentiellement de la dynamique initiale. Dans notre cas, l'éloignement de l'intersection conique en fait une donnée insuffisante pour juger de la qualité de la description du mécanisme de déclin non-radiatif.

Comme évoqué dans le chapitre 3, le modèle précédent de l'ouverture de cycle du benzopyrane, malgré un spectre correct présentait un effet de piégeage de la dynamique dans l'état excité après une promotion Franck-Condon [94], en désaccord avec la conversion ultra rapide observée expérimentalement.

Dans notre cas, l'évolution des populations adiabatiques, représentée sur la figure 5.3, indique un retour de plus de 80% de la population totale dans l'état fondamental après 80 fs. Le mécanisme de déclin est donc particulièrement efficace. Cette dynamique ultra rapide est en accord avec les mesures expérimentales indiquant une réactivité en des temps inférieurs à 300 fs.

On peut décomposer cette dynamique en quatre étapes d'intérêt :

1. Le paquet d'ondes progresse sur l'état excité en direction de l'intersection conique selon la direction \mathbf{X}_0 . Les oscillations selon \mathbf{X}_2 , observées sur la courbe (f) figure 5.5, étant la conséquence du décalage de minimum entre la surface fondamentale et excitée selon cette coordonnée (cf. figure 4.9), le mouvement le long de cette coordonnée de couplage est générateur d'un léger transfert de population à 15 et 30 fs.
2. Entre 50 et 70 fs, on observe une forte croissance de population sur le descripteur P_r suite au passage de l'intersection conique. Les densités réduites diabatiques montrent dans la même période un élargissement important du paquet d'ondes selon \mathbf{X}_0 visible sur la courbe (b) figure 5.5. L'augmentation du descripteur P_a est cohérente avec l'apparition d'une densité de population dans l'état D_1 observée sur

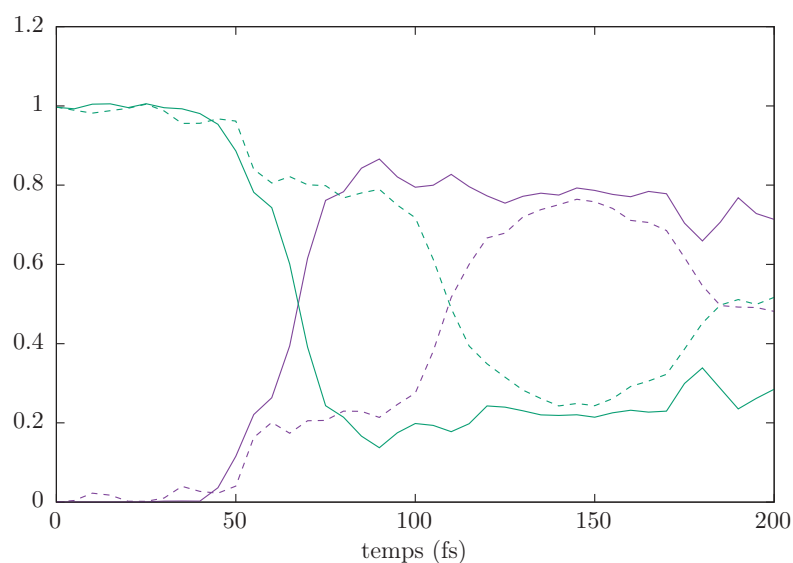


Figure 5.3 – Évolution des populations des états adiabatiques et quasi-adiabatiques après une excitation Franck-Condon En violet et vert, continu : populations des états adiabatiques S_0 et S_1 respectivement. En violet et vert, tiré : populations des états quasi-adiabatiques D_1 et D_2 respectivement.

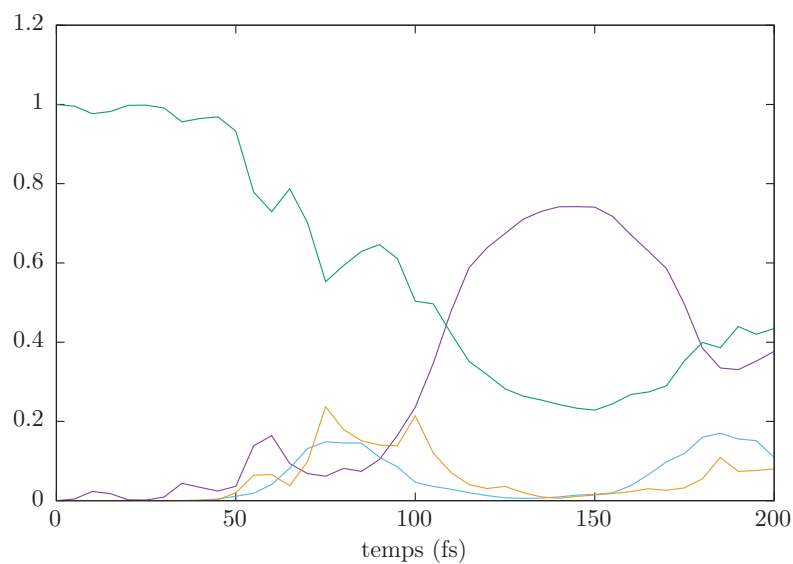


Figure 5.4 – Évolution des descripteurs géométriques diabatiques après une excitation Franck-Condon En violet : $P_s(t)$ population dans la région initiale D_1 . En vert : $P_t(t)$ population dans la région Franck-Condon D_2 . En bleu clair : $P_a(t)$ population dans la région post-intersection conique D_1 . En orange : $P_r(t)$ population dans la région de photo-réactivité D_2 .

5. SIMULATIONS DE DYNAMIQUE QUANTIQUE

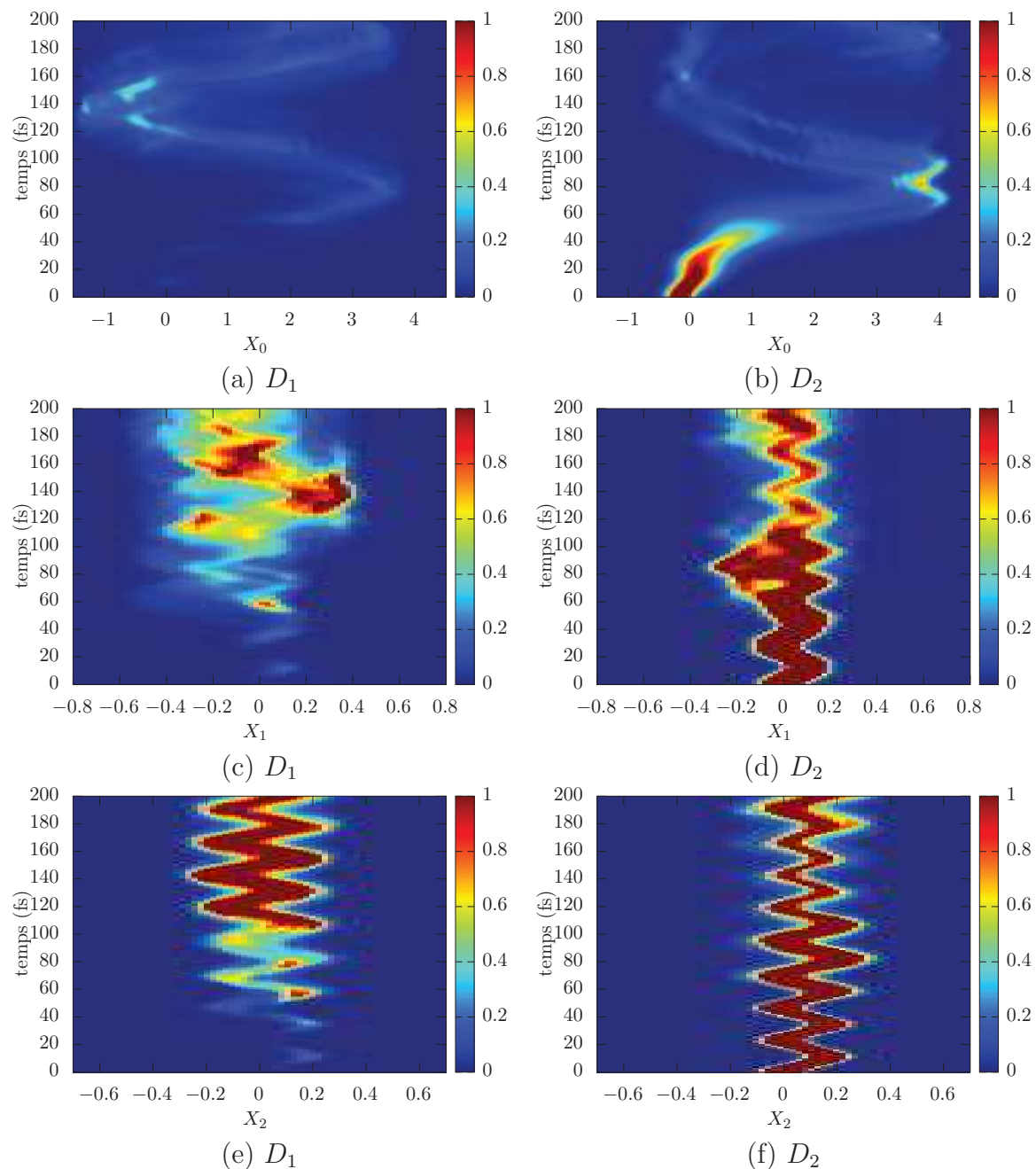


Figure 5.5 – Évolution des densités réduites de population après une excitation Franck-Condon Pour rappel, $\mathbf{Q}_{\text{FC}} = (0, 0, 0)$ et $\mathbf{Q}_{\text{MECI}} = (2.54, 0, 0)$.

la figure 5.5 (a). Ceci correspond à la part du paquet d’ondes qui n’est pas transférée d’un point de vue adiabatique.

3. Après 80 fs, on observe une diminution puis un sursaut de P_r accompagné d’une décroissance de P_a . Les courbes (a) et (b) figure 5.5 nous montre une oscillation de la densité le long de \mathbf{X}_0 . Ceci est caractéristique d’une réflexion de la densité par le mur de potentiel du bord de surface d’énergie.
4. Enfin on constate une forte croissance de P_s caractéristique d’un retour d’une grande partie de la densité dans la forme fermée, qui s’observe particulièrement bien à partir de 120 fs sur les courbes (a) et (c) figure 5.5. On voit une relocalisation importante de la densité selon \mathbf{X}_0 à proximité du minimum de D_1 , qui s’accompagne d’une oscillation de grande amplitude de \mathbf{X}_1 qui s’explique par la courbure du fond de vallée qui corrèle fortement ces deux modes (cf. figure 4.11).

Deux points importants se dégagent de cette dynamique.

En premier lieu, un important déclin non-adiabatique a lieu en un temps court et la région de photo-réactivité est significativement peuplée suite à ce transfert. Ceci semble indiquer une réactivité en accord avec les observations d’une dynamique ultra rapide résultant d’une conversion interne via une intersection conique.

En second, une part importante du paquet d’ondes est reflétée suite au retour dans l’état fondamental adiabatique, et retourne dans la région de photo-stabilité.

Une part de cet effet est indéniablement une conséquence de la basse dimensionalité de notre modèle qui présente un minimum apparent pour la forme ouverte proche en énergie de l’intersection conique. Ceci limite la localisation du paquet d’ondes dans cette forme. De plus, l’absence d’une vallée d’échappement du côté du réactif rend le processus thermodynamiquement instable en l’absence de dissipation.

Mais, d’un autre côté, on relève la présence non-artificielle d’un “mur” de potentiel après le passage de l’intersection conique dans l’état S_1 , qui est bien reproduit par notre modèle. Ceci suggère que cette photo-stabilité par réflexion est un phénomène qui, bien qu’amplifié par la basse dimensionalité du modèle semble jouer un rôle important dans la stabilité du benzopyrane.

5.3 Dynamique avec pulse gaussien

Nous allons à présent nous concentrer sur la simulation de l’effet d’une impulsion LASER comparable au pulse expérimental sur la dynamique du système.

Expérimentalement, le pulse est considéré comme gaussien avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) $T_{\text{in,FWHM}}$ de 100 fs. L'intensité moyenne utilisée est de $8\text{TW}/\text{cm}^2$ ce qui correspond à une amplitude maximale de l'enveloppe \mathcal{E}_0 de 0.015098 ua.

Le pulse gaussien initial \mathcal{E}_{in} avant mise en forme est représenté dans notre dynamique comme :

$$\mathcal{E}_{\text{in}}(t) = \mathcal{E}_{0,\text{in}} A_{\text{in}}(t) e^{i(\omega_{\text{in}} t - \theta)} \quad (5.12)$$

avec la pulsation⁵ constante ω_{in} et l'enveloppe gaussienne $A_{\text{in}}(t)$ centrée au temps $t = 0$

$$A_{\text{in}}(t) = e^{-(t/T_{\text{in}})^2}, \quad T_{\text{in}} = \frac{T_{\text{in,FWHM}}}{\sqrt{2 \ln 2}} \quad (5.13)$$

Dans cette section nous allons détailler l'effet de la fréquence de la porteuse, ω_0 (en pratique nous considérerons la valeur associée de la longueur d'onde centrale ou porteuse, notée λ) sur la dynamique simulée et l'accord des résultats obtenus avec les données expérimentales.

5.3.1 Influence de la longueur d'onde centrale

Lors des expériences sur le BIPS, un balayage systématique en longueur d'onde a été effectué de 245 à 400 nm, afin de juger de la dépendance de la réactivité à ce paramètre, les résultats sont reportés figure 5.6.

Le spectre d'absorption (théorique ou expérimental, voir la figure 5.2) du benzopyrane place le maximum d'absorption autour de 4 eV soit 310 nm. L'absorption devient très faible en dessous de 3.6 eV soit 344 nm. On peut donc supposer que le champ sera trop loin de la résonance au-delà de cette limite pour produire un transfert de population significatif.

Les simulations de balayage en longueur d'onde⁶ ont confirmé cette supposition, comme on peut le déduire des populations adiabatiques représentées figure 5.7. À partir d'un paquet d'ondes relaxé dans l'état fondamental vibrationnel, le pulse produit un transfert de l'état S_0 à S_1 avec un temps de montée approximatif de 60 fs pour des longueurs d'onde de la porteuse de 310 à 330 nm. À partir de 340 nm, il n'y a pas de transfert significatif hormis les oscillations entre états dues à l'intensité du pulse.

Expérimentalement le choix de longueur d'onde de travail s'est porté sur 400 nm bien que celle-ci soit située en queue de spectre pour le BIPS (cf.

5. Par abus de langage, conformément à l'usage, nous emploierons désormais le terme de fréquence pour pulsation (fréquence angulaire).

6. Un balayage systématique de 310 à 400 nm par pas de 10 nm a été réalisé. L'amplitude de pulse est fixée à $100\text{TW}/\text{cm}^2$ afin que celle-ci ne constitue pas un facteur limitant.

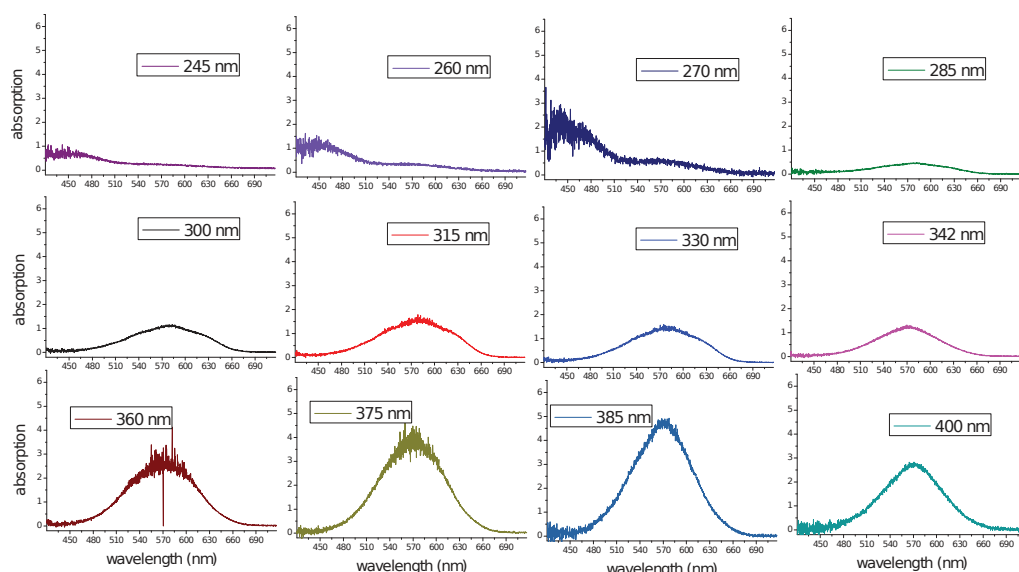


Figure 5.6 – Absorption pour différentes longueurs d’onde de pompe Mesures réalisées en continu, avec une sonde lumière blanche ; impulsion pompe de FWHM de 100 fs.

figure 1.3) comme pour le benzopyrane. En effet, le choix de longueur d’onde de pompe fait l’objet de contraintes empêchant l’utilisation triviale de la longueur d’onde d’excitation verticale. Les deux limites principales sont l’absorption du solvant toluène dans les longueurs d’onde inférieures à 350 nm, et la contrainte plus pragmatique de disponibilité des LASER pour les manipulations. L’objectif étant de réaliser une mise en forme des impulsions, toutes les longueurs d’onde ne sont pas utilisables avec les mêmes facilités.

Malgré cette faible absorbance 400nm, la sensibilité des dispositifs de mesure et le rapport signal/bruit sont suffisamment bons pour obtenir de données expérimentales précises.

D’un point de vue des simulations, nous avons choisi de travailler avec deux longueurs d’onde 310 et 330 nm. Le choix de 310 nm est celui trivial associé à l’énergie d’excitation par transition verticale depuis le minimum forme fermée. La longueur d’onde 330 nm étant la plus élevée à laquelle on observe un transfert de population lors des simulations, elle est la plus proche de la longueur d’onde expérimentale.

La comparaison systématique de ces deux longueurs d’onde nous permettra d’estimer la robustesse des résultats obtenus.

5. SIMULATIONS DE DYNAMIQUE QUANTIQUE

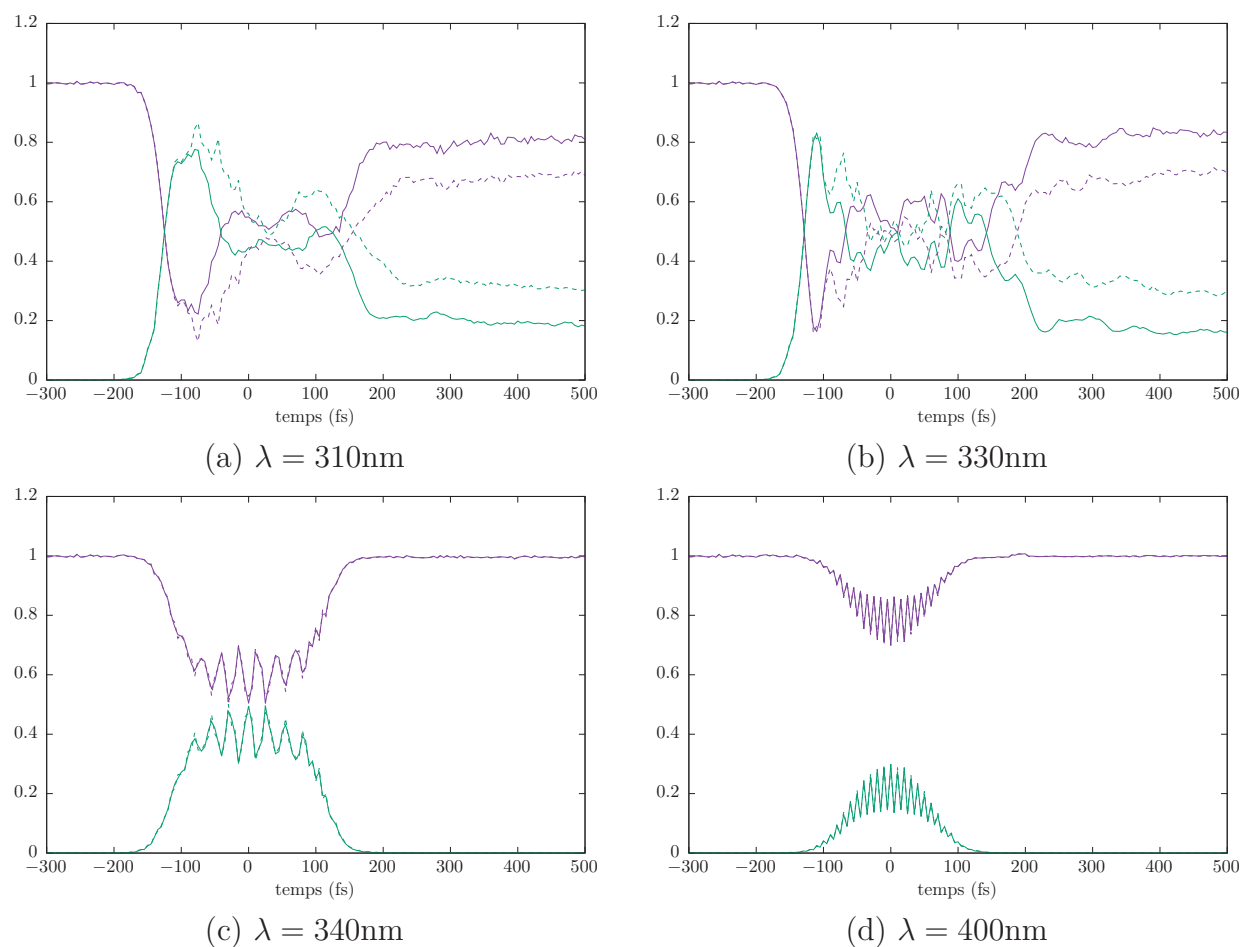


Figure 5.7 – Évolution des populations des états adiabatiques et quasi-adiabatiques pour différentes longueurs d’onde de pulse En violet et vert, continu : populations des états adiabatiques S_0 et S_1 respectivement. En violet et vert, tireté : populations des états diabatiques D_1 et D_2 respectivement. Pulse gaussien de $100\text{TW}/\text{cm}^2$, FWHM = 100fs.

5.3.2 Analyse de la dynamique

Analysons plus en détail la dynamique pour les deux longueurs d'onde de travail considérées.

On observe sur la figure 5.8 l'évolution des descripteurs géométriques pour les deux longueurs d'onde avec un pulse d'une intensité de $8\text{TW}/\text{cm}^2$ correspondant à celle utilisée lors des expériences.

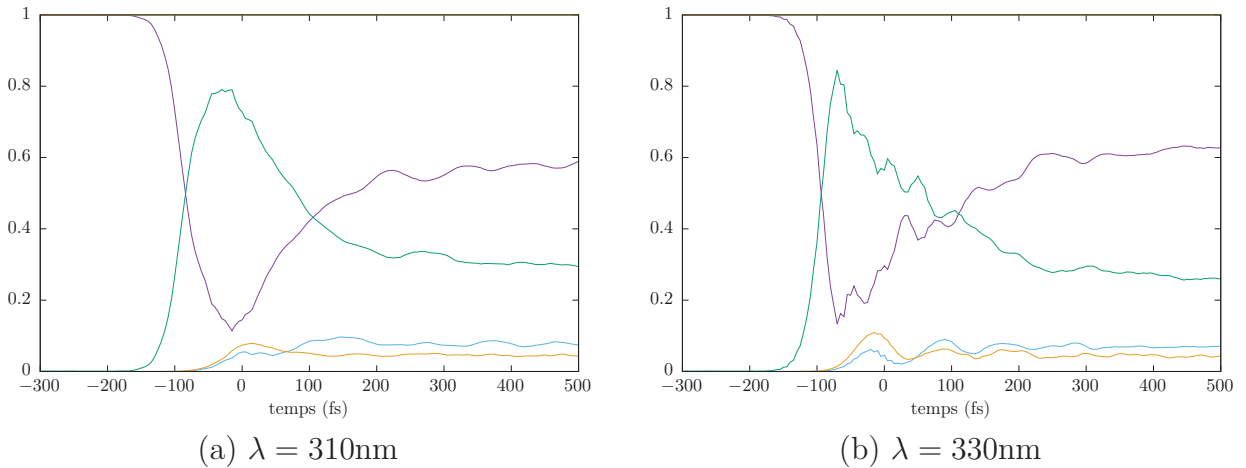


Figure 5.8 – Évolution des descripteurs géométriques diabatiques pour des longueurs d'onde de pulse de 310 et 330 nm En violet : $P_s(t)$ population dans la région initiale D_1 . En vert : $P_t(t)$ population dans la région Franck-Condon D_2 . En bleu clair : $P_a(t)$ population dans la région post-intersection conique D_1 . En orange : $P_r(t)$ population dans la région de photo-réactivité D_2 . Pulse gaussien de $8\text{TW}/\text{cm}^2$, FWHM = 100fs.

Les dynamiques sont qualitativement identiques avec un transfert de population rapide autour de 100 fs, marqué par l'augmentation brusque de P_t . Celui-ci est très efficace avec un maximum à 80% de population. On constate un léger retard dans le transfert à 310 nm de l'ordre de 20 fs.

Les temps de déclin sont cohérents avec la dynamique Franck-Condon puisqu'on observe une augmentation des populations P_r et P_a environ 70 fs après le début du transfert.

On peut noter une photo-réactivité accrue pour 330 nm marqué par une population maximale P_r de 10% contre 8% pour 310 nm.

Passé 100 fs, on peut observer une stabilisation notable de la dynamique, due à la diminution d'amplitude du pulse, en accord avec l'évolution des populations des états observée en (a) et (b) sur la figure 5.7 qui montre un repeuplement progressif de l'état S_0 .

En observant les densités réduites le long des modes \mathbf{X}_0 et \mathbf{X}_1 , on peut constater une localisation plus importante du paquet d'ondes pour l'emploi

d'un pulse d'une longueur d'onde de 330 nm. La dispersion spatiale au fil du temps est beaucoup plus lente et on peut observer la présence de relocalisations de population périodiques autour du minimum de S_1 ((b) figure 5.9).

En conclusion, la description de la réactivité obtenue par l'application d'une impulsion LASER comparable à celle utilisée expérimentalement est en bon accord avec les résultats théoriques. On constate un transfert de population rapide dans la région de photo-réactivité. Bien que dépendant de la longueur d'onde du pulse, on peut voir que l'efficacité de ce processus reste qualitativement proche aux deux longueurs d'onde considérées.

La différence d'efficacité des deux pulses peut s'expliquer par la plus forte localisation du paquet d'ondes dans le cas du pulse à 330 nm. Le transfert est plus rapide et le paquet d'ondes reste donc plus localisé, ce qui tend à rendre son comportement plus balistique.

Du fait d'un retour de densité important par photo-stabilité, on peut envisager une réexcitation de la part de population photo-stable dans les temps de la dynamique. Une part de cet effet étant due au manque de stabilité de la forme ouverte, ceci peut constituer un biais de modélisation.

Enfin, du fait de la dispersion du paquet d'ondes en l'absence d'effets de décohérence, la dynamique aux temps longs est peu susceptible d'être significative pour une observation détaillée. On peut le constater dans les derniers temps de la propagation, où le paquet d'ondes commence à se disperser selon la coordonnée \mathbf{X}_0 . La pertinence des descripteurs géométriques est donc vraisemblablement moindre dans les temps longs de la dynamique.

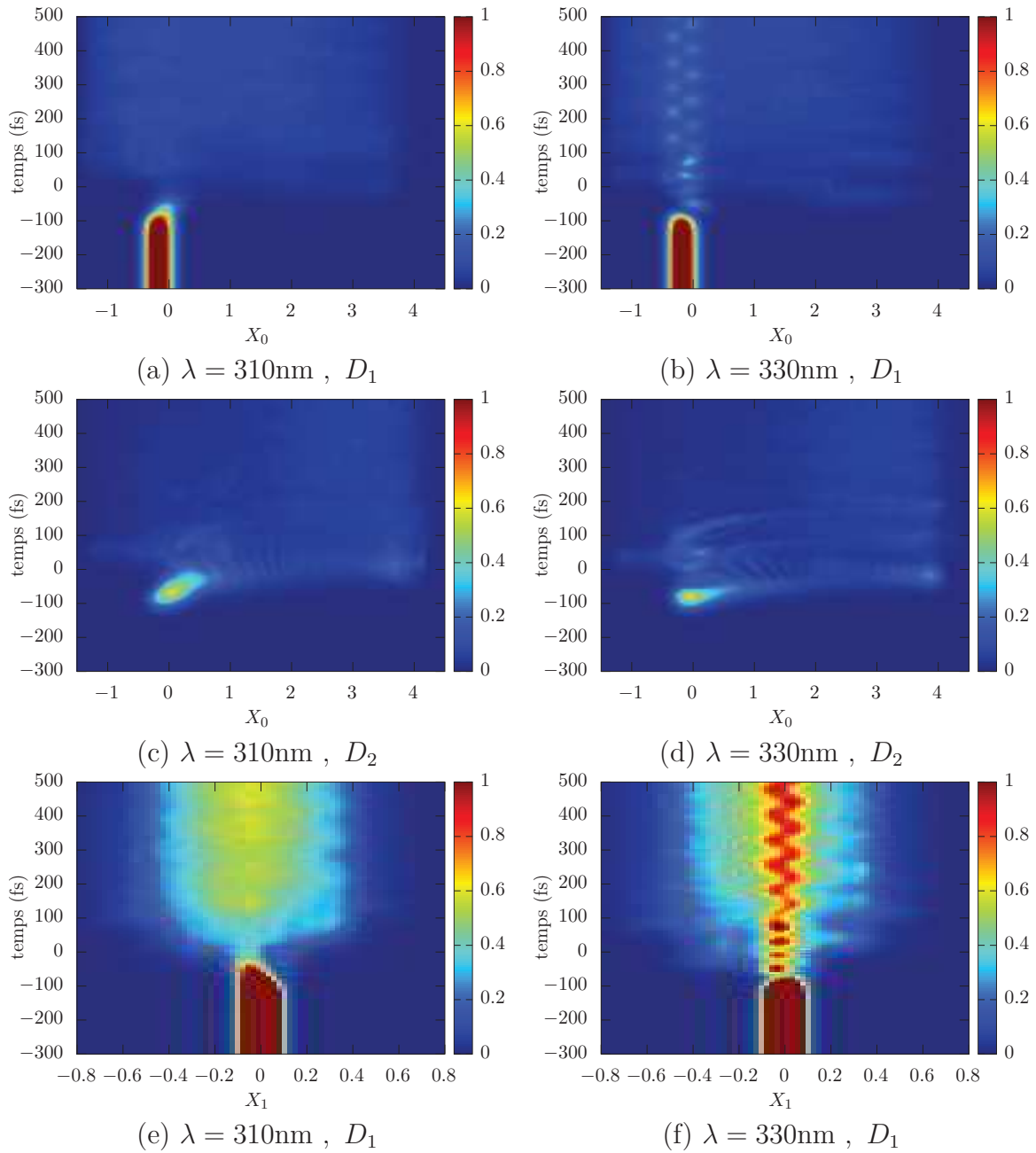


Figure 5.9 – Évolution des densités réduites de population pour des longueurs d'onde de pulse de 310 et 330 nm

5.4 Contrôle par mise en forme de phase

Dans les sections précédentes, nous avons évalué l'effet d'un pulse LASER gaussien "standard" utilisé pour sonder la dynamique. Dans cette section, nous étudierons une première tentative de contrôle de la réactivité du BIPS par la mise en forme d'impulsion ou "shaping". En particulier, nous tenterons de reproduire et expliquer les résultats obtenus expérimentalement par mise en forme de la phase spectrale.

5.4.1 Mise en forme de phase et chirp linéaire

À l'inverse d'une mise en forme basée sur la modification du spectre du pulse, celle-ci est réalisée en modifiant uniquement la phase relative de ses composantes spectrales et permet d'obtenir des enveloppes complexes tout en conservant le spectre et l'énergie du pulse utilisé.

La modification de phase $\varphi(\omega)$ agit comme une fonction multiplicative $e^{i\varphi(\omega)}$ du champ dans le domaine des fréquences. Soit :

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\text{out}}(\omega) = \tilde{\mathcal{E}}_{\text{in}}(\omega)e^{i\varphi(\omega)} \quad (5.14)$$

Ramenée dans le domaine temporel, elle a un effet sur l'amplitude crête, l'enveloppe et la fréquence de l'impulsion du pulse de sortie \mathcal{E}_{out} , par rapport au pulse initial (équation (5.12)), d'où :

$$\mathcal{E}_{\text{out}}(t) = \mathcal{E}_{0,\text{out}}\mathcal{A}_{\text{out}}(t)e^{i(\omega_{\text{in}}t+\phi(t)-\theta)} \quad (5.15)$$

Il est intéressant de souligner que l'utilisation de cette technique pour les manipulations expérimentales a donné lieu à un développement méthodologique d'intérêt par l'équipe d'expérimentateurs associée au projet [135].

La mise en forme est réalisée par un masque après transformée de Fourier optique d'un pulse infrarouge à 800 nm. Puis les composantes du pulse à 400 nm sont obtenues par génération de seconde harmonique dans le domaine des fréquences avant transformée de Fourier optique inverse.

De nombreuses mises en forme ont été réalisées et leur effet sur la réactivité testé. Il en ressort que l'élargissement temporel du pulse, de façon indépendante du détail de son enveloppe, a pour effet de diminuer l'absorption de la sonde, ce qui reflète une diminution de la photo-réactivité.

Dans cette étude, nous nous concentrons sur la mise en forme par une fonction quadratique $\varphi(\omega) = \gamma(\omega - \omega_0)^2$. On obtient un champ de sortie gaussien avec un décalage linéaire de fréquence, dit "chirp" linéaire. Ce chirp permet de produire un pulse robuste pour un transfert de population par

passage adiabatique [136] et est communément obtenu par mise en forme de phase.

La modification du pulse par rapport au pulse de base est fonction du paramètre γ et du choix d'une fréquence de référence ω_0 fixée dans notre cas à 0. Il en découle les paramètres de champ suivant [136]

$$A_{\text{out}}(t) = \sqrt{\frac{T_{\text{in}}}{T}} e^{-(t/T)^2} \quad (5.16)$$

$$T = \frac{4\gamma}{T_{\text{in}}} \sqrt{1 + \left(\frac{T_{\text{in}}^2}{4\gamma}\right)^2} = \frac{1}{T_{\text{in}}} \sqrt{16\gamma^2 + T_{\text{in}}^4} \quad (5.17)$$

$$\phi(t) = \alpha t^2 \quad (5.18)$$

$$\alpha = -\frac{4\gamma}{T_{\text{in}}^4 + 16\gamma^2} \quad (5.19)$$

$$(5.20)$$

L'effet de cette mise en forme sera un élargissement temporel de l'impulsion, associé à une baisse de l'amplitude maximale, puisqu'à énergie constante. Un effet de décalage linéaire des fréquences s'applique à la fréquence instantanée.

$$\omega(t) = \omega_{\text{in}} + \dot{\phi}(t) = \omega_{\text{in}} + 2\alpha t \quad (5.21)$$

L'effet d'atténuation de la réactivité est observable sur la figure 5.10 pour la mise en forme de phase quadratique. On note l'aspect robuste de cet effet, et son indépendance au signe du paramètre de chirp.

5.4.2 Influence de la phase quadratique

Nous travaillons avec trois paramètres de chirp γ correspondant à des étirements temporels croissants, indiqués dans le tableau 5.2

γ	FWHM (fs)	$\Delta\lambda$ (nm)
$1.0 \times 10^6 \text{ua}$	105.1	0.44
$5.0 \times 10^6 \text{ua}$	190.6	1.24
$1.0 \times 10^7 \text{ua}$	339.5	1.35

Table 5.2 – Effet du paramètre de chirp γ sur la durée de pulse et la longueur d'onde porteuse $\Delta\lambda = \lambda(T_{\text{FWHM}}/2) - \lambda(-T_{\text{FWHM}}/2)$ variation de longueur d'onde entre les deux mi hauteur de l'enveloppe.

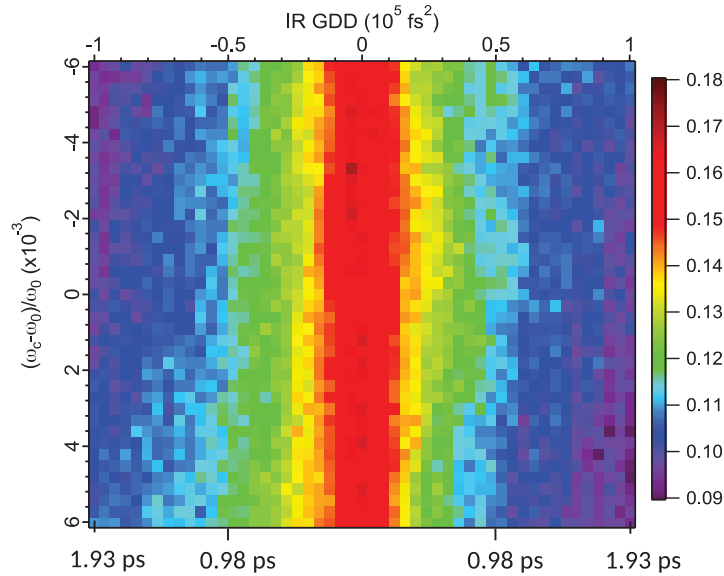


Figure 5.10 – Absorption transitoire en fonction des paramètre d’une mise en forme de phase quadratique Mesures réalisées à 50 ps de délai, avec une sonde à 540 nm. Abscisse : paramètre de chirp γ utilisé expérimentalement. Ordonnées : rapport de centrage de la fonction de chirp ($\omega_c \equiv \omega_{in}$), dans cette étude nous considérons $\omega_0 = \omega_{in}$.

Chirp linéaire à 330 nm

Nous observons en premier lieu, les effets de la mise en forme de phase quadratique pour un pulse à 330 nm.

Les populations adiabatiques représentées sur la figure 5.11, montrent un important effet de *blocage du déclin non-radiatif* comme en témoigne la population présente dans S_1 en fin de dynamique qui croît avec l’intensité du chirp.

Celui-ci est combiné à une excitation initiale de S_0 vers S_1 plus faible. Cette diminution peut être due à un effet d’intensité mais peut aussi simplement être relative à l’étalement temporel du pulse qui entraîne un étalement temporel de la dynamique comme en témoigne la largeur des pics de population progressant avec l’intensité du chirp.

L’effet le plus considérable sur les descripteurs géométriques est la diminution de la population maximale de P_r pour les valeurs de chirp élevées, visible sur la figure 5.12. Celle-ci est nettement marquée pour le premier pic de population, avec une diminution d’environ 30% entre le pulse le plus court et le plus allongé.

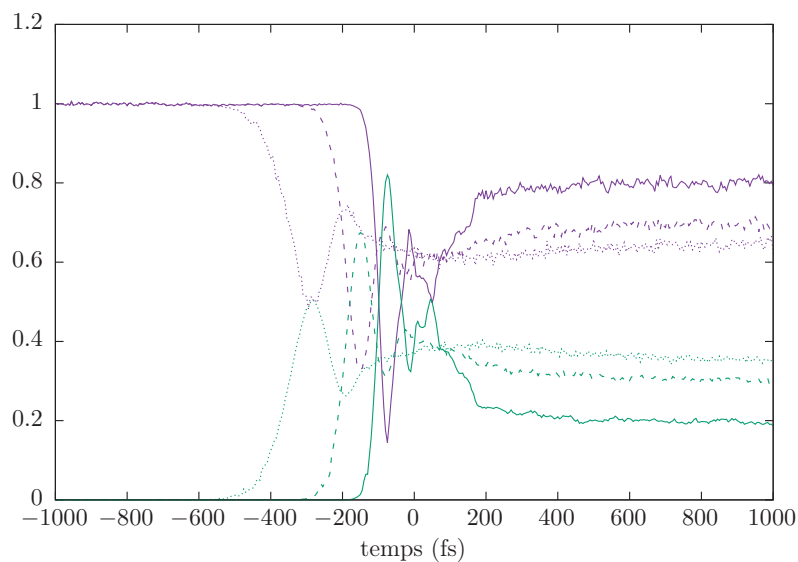


Figure 5.11 – Évolution des populations des états adiabatiques pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm En violet et vert : populations des états adiabatiques S_0 et S_1 respectivement. Continu : $\gamma = 1.0 \times 10^6$ ua. Tiré : $\gamma = 5.0 \times 10^6$ ua. Pointillé : $\gamma = 1.0 \times 10^7$ ua. Pulse gaussien initial de 8 TW/cm^2 , FWHM = 100fs.

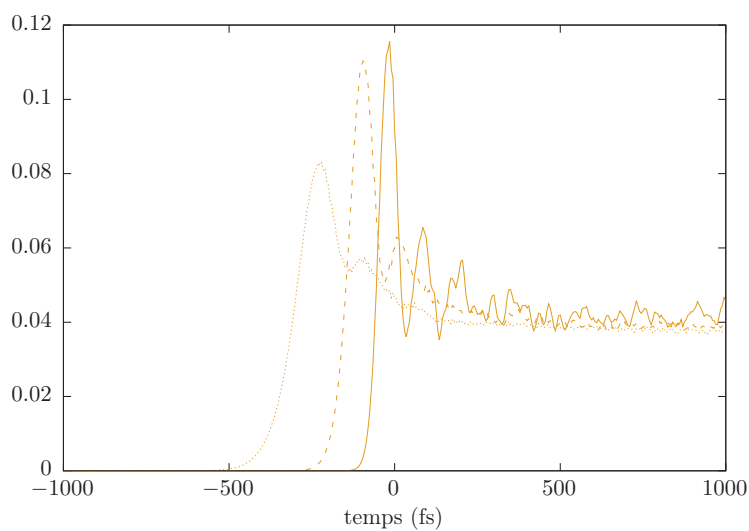


Figure 5.12 – Évolution du descripteur géométrique diabatique $P_r(t)$ pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm Continu : $\gamma = 1.0 \times 10^6$ ua. Tiré : $\gamma = 5.0 \times 10^6$ ua. Pointillé : $\gamma = 1.0 \times 10^7$ ua. Pulse gaussien initial de 8 TW/cm^2 , FWHM = 100fs.

À 310 nm

Pour le pulse à 310nm, dont les populations au long de la dynamique sont représentées figure 5.13, on constate un même effet de blocage du déclin non-radiatif aux temps longs. Ce phénomène nous semble d'une grande importance puisque bien qu'intervenant aux temps longs de la dynamique, il semble assez stable et présente des amplitudes similaires pour les deux fréquences de travail.

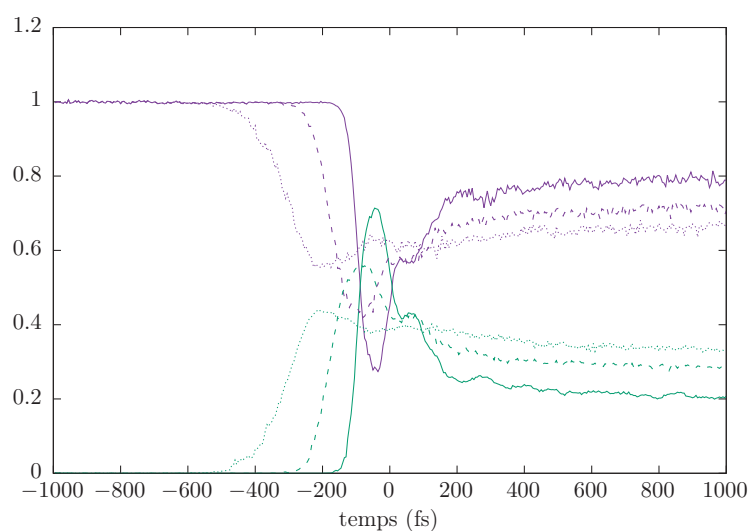


Figure 5.13 – Évolution des populations des états adiabatiques pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 310 nm En violet et vert : populations des états adiabatiques S_0 et S_1 respectivement. Continu : $\gamma = 1.0 \times 10^6$ ua. Tireté : $\gamma = 5.0 \times 10^6$ ua. Pointillé : $\gamma = 1.0 \times 10^7$ ua. Pulse gaussien initial de 8 TW/cm^2 , FWHM = 100fs.

Le descripteur de photo-réactivité représenté figure 5.14 présente la même diminution consécutive à la mise en forme du pulse, bien que celle-ci soit moins marquée pour le pulse à 310 nm.

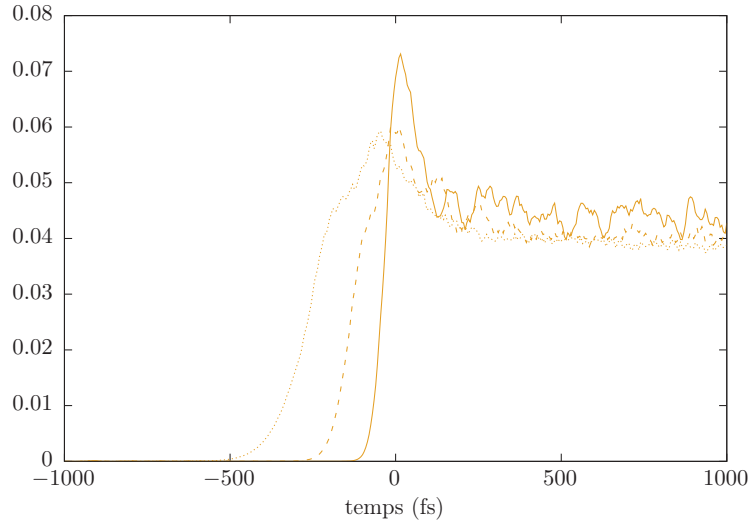


Figure 5.14 – Évolution du descripteur géométrique adiabatique $P_r(t)$ pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 310 nm Continu : $\gamma = 1.0 \times 10^6$ ua. Tireté : $\gamma = 5.0 \times 10^6$ ua. Pointillé : $\gamma = 1.0 \times 10^7$ ua. Pulse gaussien initial de $8\text{TW}/\text{cm}^2$, FWHM = 100fs.

Chirp inverse

Afin de vérifier la dépendance des résultats au signe du paramètre γ nous avons simulé la dynamique d'un pulse avec $\gamma = -1.0 \times 10^7$ ua.

Ce pulse étant celui présentant le plus grand décalage de longueur d'onde, l'inversion de sens de décalage nous permet d'évaluer son effet sur la dynamique.

À 330 nm, on constate sur les courbes (a) et (b) de la figure 5.15 un léger retard des inversions de population initiales à -300 fs pour le chirp inverse. Malgré cela, les dynamiques restent assez similaires aux temps courts et identiques aux temps longs.

Cette ressemblance est encore plus nette pour les pulses à 310 nm, représentés figure 5.16. La dynamique semble tout à fait insensible au sens du décalage de fréquence ce qui suggère un effet non relié à ce décalage.

5. SIMULATIONS DE DYNAMIQUE QUANTIQUE

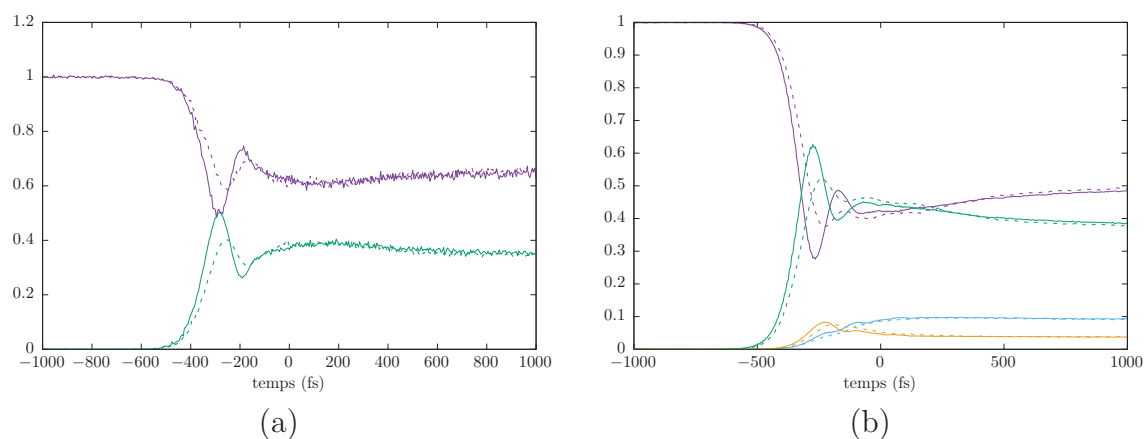


Figure 5.15 – Effet d’un paramètre de chirp négatif sur la dynamique avec un pulse à 330 nm Continu : $\gamma = 1.0 \times 10^7$ ua. Tiré : $\gamma = -1.0 \times 10^7$ ua. (a) En violet et vert, continu : populations des états adiabatiques S_0 et S_1 respectivement (b) En violet : $P_s(t)$ population dans la région initiale D_1 . En vert : $P_t(t)$ population dans la région Franck-Condon D_2 . En bleu clair : $P_a(t)$ population dans la région post-intersection conique D_1 . En orange : $P_r(t)$ population dans la région de photo-réactivité D_2 . Pulse gaussien initial de $8\text{TW}/\text{cm}^2$, FWHM = 100fs.

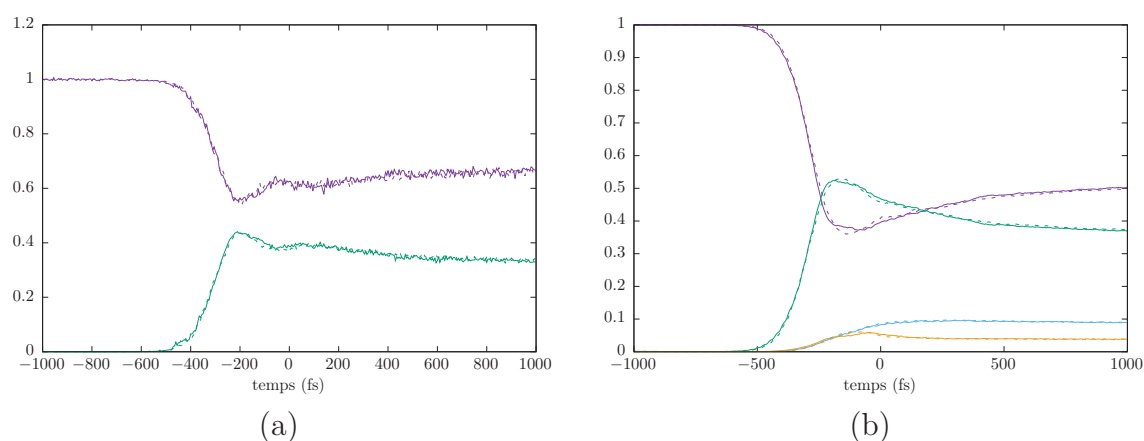


Figure 5.16 – Effet d’un paramètre de chirp négatif sur la dynamique avec un pulse à 310 nm Continu : $\gamma = 1.0 \times 10^7$ ua. Tiré : $\gamma = -1.0 \times 10^7$ ua. (a) En violet et vert, continu : populations des états adiabatiques S_0 et S_1 respectivement (b) En violet : $P_s(t)$ population dans la région initiale D_1 . En vert : $P_t(t)$ population dans la région Franck-Condon D_2 . En bleu clair : $P_a(t)$ population dans la région post-intersection conique D_1 . En orange : $P_r(t)$ population dans la région de photo-réactivité D_2 . Pulse gaussien initial de $8\text{TW}/\text{cm}^2$, FWHM = 100fs.

5.4.3 Hypothèse explicative

Au vu de l'indépendance des tendances au signe du chirp, nous pouvons formuler l'hypothèse que la baisse de photo-réactivité et de conversion interne avec l'application d'une mise en forme de phase est principalement un effet d'étalement temporel et spatial de la dynamique. Les conséquences de cet effet sont peu sensibles aux variations puisque l'effet observé est qualitativement identique pour les deux fréquences de travail.

À l'observation des densités réduites sur les figures 5.17 et 5.18, on constate bien en effet une dispersion du paquet d'ondes qui perd sa structure et s'étale spatialement avec l'étirement du pulse.

Cet effet est nettement visible le long de la coordonnée \mathbf{X}_2 . Dans une vision adiabatique, un étalement sur la coordonnée de couplage suppose une part moins importante du paquet d'ondes à proximité de l'intersection conique et entraîne logiquement la diminution du transfert [137]. Cet effet permet d'expliquer la baisse de réactivité et le blocage du transfert de S_1 à S_0 .

Cette interprétation est compatible avec les observations expérimentales qui montrent l'universalité de la diminution d'absorption de la forme ouverte pour l'étirement des pulses quelque soient les détails de l'enveloppe.

5. SIMULATIONS DE DYNAMIQUE QUANTIQUE

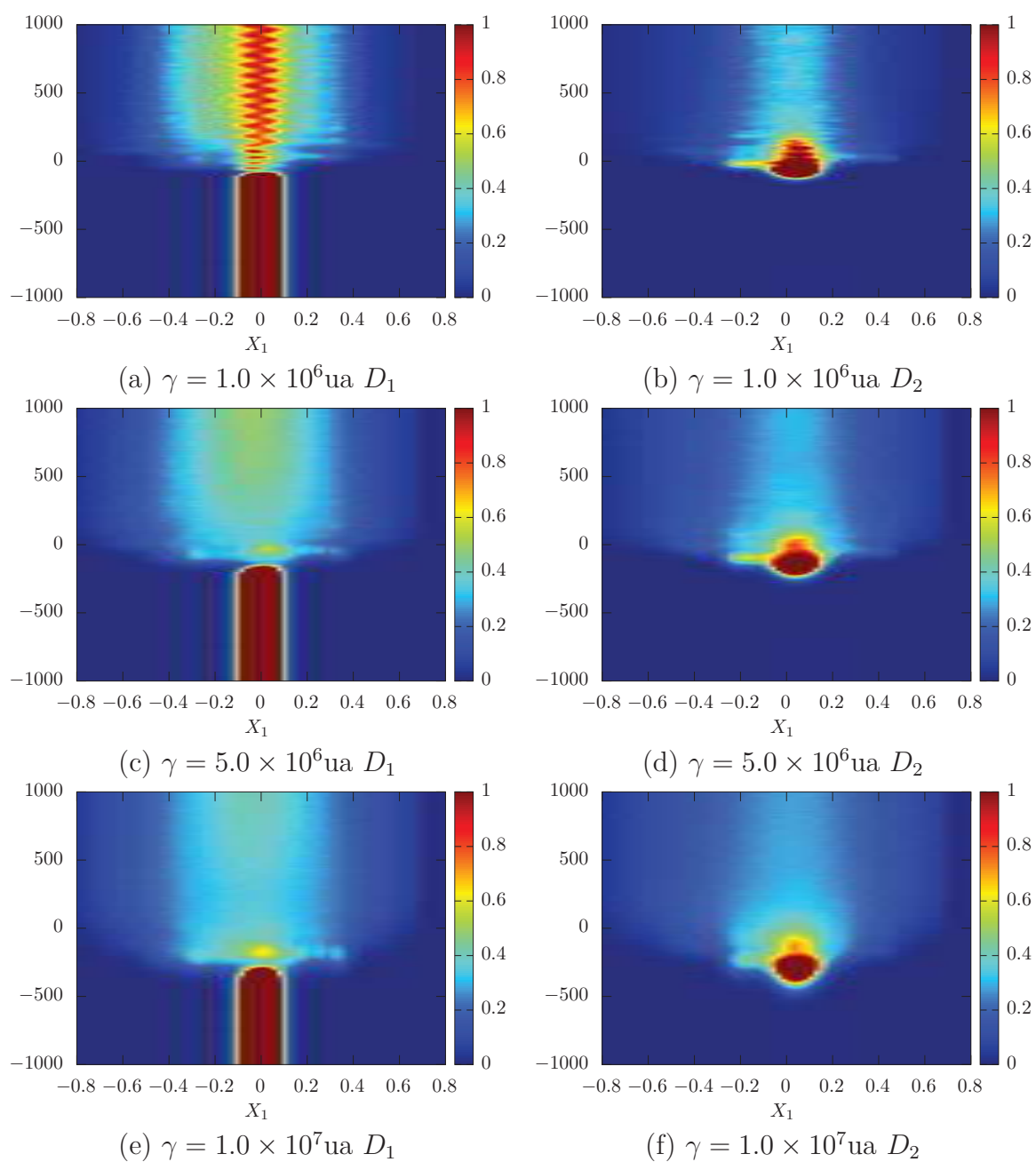


Figure 5.17 – Évolution des densités réduites de population selon la coordonnée X_1 pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm

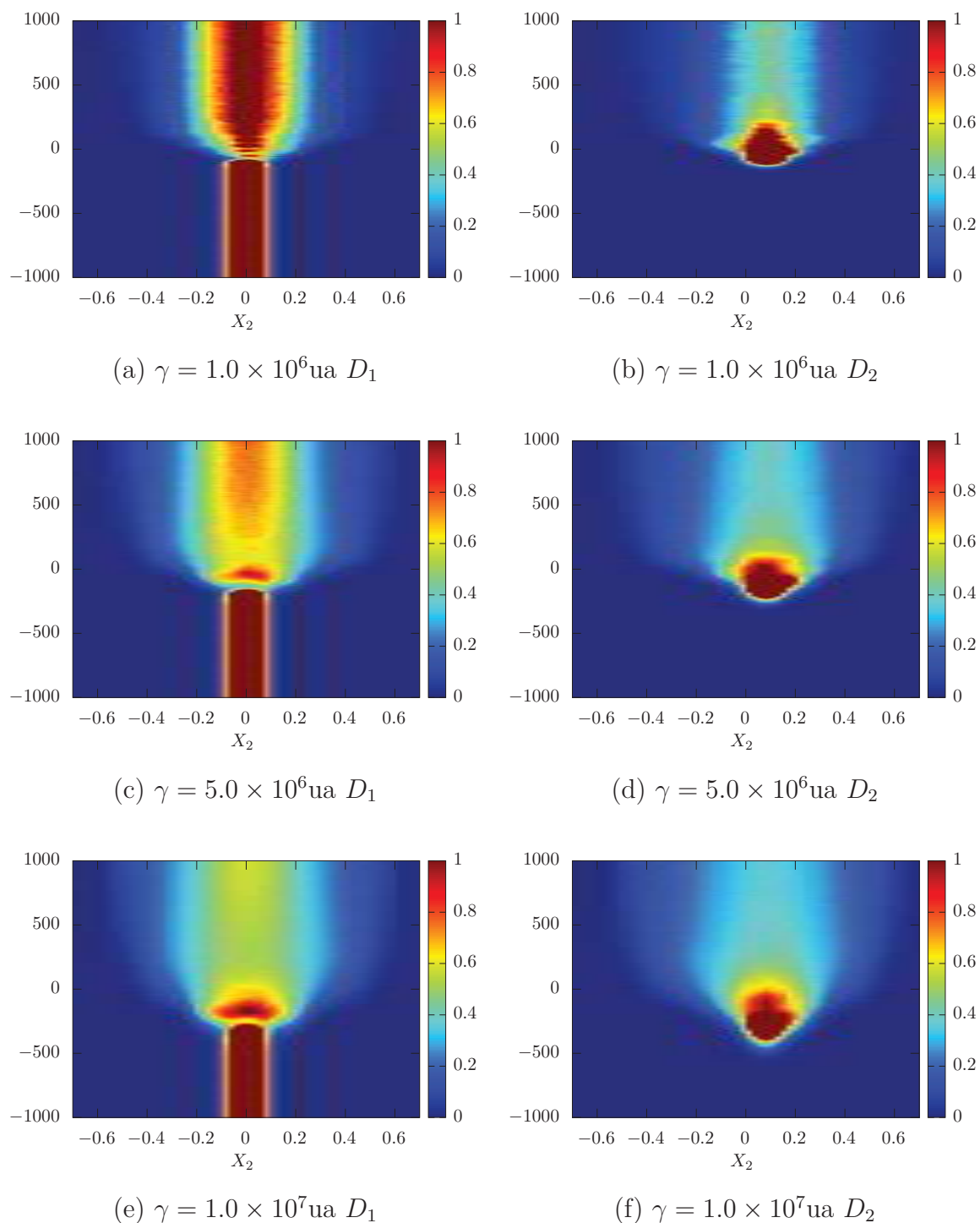


Figure 5.18 – Évolution des densités réduites de population selon la coordonnée X_2 pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm

5.5 Conclusion et perspectives

5.5.1 Conclusion

Malgré l'aspect minimaliste du modèle utilisé, les simulations de dynamique quantique montrent un bon accord sur le spectre et les temps caractéristiques de la dynamique.

L'implémentation d'un pulse fidèle aux paramètres expérimentaux semble permettre une approche qualitative de la photo-réactivité observée expérimentalement.

Une première approche des effets de contrôle a été réalisée à travers l'analyse de la préparation de pulse par mise en forme de phase dans le cas d'une phase quadratique.

Les résultats obtenus expérimentalement vont dans le sens d'une photo-réactivité réduite lorsque la mise en forme allonge le pulse temporellement. Cet effet est bien reproduit dans nos simulations et semble trouver son origine dans un blocage du transfert de population à l'intersection conique dû à la dispersion spatiale du paquet d'ondes.

Ces premiers résultats de simulation sont encourageants malgré les limitations inhérentes au modèle.

Nous avons déjà souligné le manque de dissipation interne comme externe. Celle-ci s'accompagne du manque d'un minimum stable et d'une vallée d'échappement pour la forme ouverte qui entraîne une périodicité artificielle de la dynamique. Ces points nécessitent d'améliorer la description du système par une dynamique dissipative et/ou l'augmentation du nombre de modes considérés, comme évoqué en conclusion du chapitre 4.

Deux améliorations à moindre frais du modèle semblent possibles.

En premier lieu, la masse de l'indoline n'est pas du tout prise en compte dans les simulations alors qu'elle entraîne vraisemblablement un effet d'inertie dans la dynamique. Une amélioration simple du modèle pourrait être une modification de l'énergie cinétique afin d'ajouter cette masse de façon effective sur les hydrogènes terminaux du cycle pyrane H_{13} et H_{14} . Cette manipulation pourrait être effectuée de la même façon afin de considérer la masse des éthylènes substitués à ces hydrogènes dans le spectre expérimental utilisé pour comparaison.

Une autre amélioration concerne le raffinement des moments dipolaires utilisés. En l'absence de moments dipolaires dépendants des coordonnées, le modèle utilisé n'est pas apte à décrire l'effet Herzberg-Teller. De plus, du fait du changement de nature de l'état S_1 le long de la coordonnée de réaction, le moment dipolaire varie fortement et son influence sur le spectre pourrait être importante.

L'ajustement de surfaces de moments dipolaires a été réalisé pour permettre d'améliorer ce point et des simulations sont en cours afin de vérifier l'impact de leurs variations avec la géométrie moléculaire sur le spectre et la dynamique.

5.5.2 Perspectives de contrôle

La mise en forme d'impulsion n'est qu'une partie des multiples essais de contrôle réalisés par l'équipe des expérimentateurs.

Des manipulations exploratoires ont été réalisées sur l'utilisation d'un pulse infrarouge non-résonant afin d'induire des modifications de réactivité par effet Stark. Les résultats suggèrent un effet d'augmentation de la photo-réactivité pour une gamme robuste de paramètres de pulse.

Le contrôle de la dynamique aux intersections coniques par effet Stark est un effet relevé dans la littérature [2, 138] et s'interprète de façon statique par l'analyse des surfaces d'énergie potentielle habillées par le champ LASER. L'augmentation de la photo-réactivité se traduit dans ce cadre par une modification de la position de l'intersection conique, en général un abaissement énergétique, la rendant plus accessible et augmentant le moment cinétique du paquet d'ondes dans cette région et par conséquent l'efficacité du transfert à l'intersection conique.

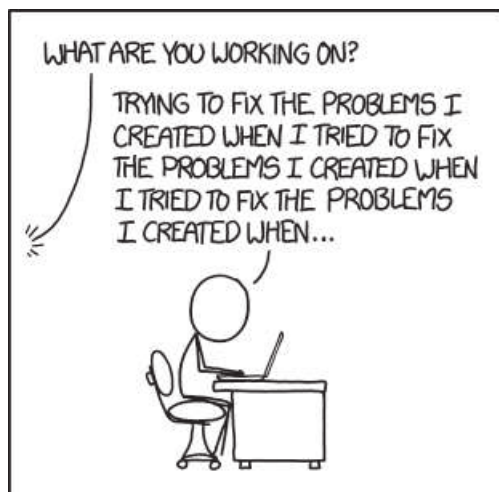
L'obtention des surfaces de polarisabilité au niveau XMCQDPT2 est un travail en cours de réalisation qui devrait permettre de modéliser et rationaliser cet effet.

Enfin, dans le cadre d'un travail préparatoire réalisé durant ce projet, sur les stratégies de contrôle de photo-réactivité dans des systèmes modèles, la piste de la préparation vibrationnelle du paquet d'ondes avait été explorée. L'ingénierie d'état initial[139] nous semble une approche intéressante puisqu'accessible expérimentalement par de la mise en forme de pulse infrarouge.

Le principal frein à l'utilisation de cette méthode est son manque vraisemblable de robustesse. Ceci suppose une amélioration importante de la description de la structure vibrationnelle de notre modèle pour la rendre pertinente d'un point de vue prédictif.

Chapitre 6

Conclusion



“ What was the original problem you were trying to fix ?” ’Well, I noticed one of the tools I was using had an inefficiency that was wasting my time. ”

xkcd 1739 : Fixing Problems

6.1 Résumé du travail effectué

L’objectif initial de ce travail était de permettre, par une amélioration du modèle établi dans les approches précédentes, de faire converger les approches théoriques et expérimentales sur la compréhension et le contrôle de la dynamique ultra-rapide aux intersections coniques appliqué au cas de l’ouverture de cycle des spiropyranes.

De manière générale, nous avons suivi une stratégie entièrement ab initio, non paramétrée par les expériences, en essayant à chaque étape de nous concentrer sur l’objectif de la mise en place de simulations de dynamique quantique non-adiabatique de l’ouverture de cycle du benzopyrane permettant une description au moins qualitative, voir quantitative, de la réaction étudiée.

Nous avons montré au chapitre 3 l’importance de la prise en compte de la corrélation dynamique par des méthodes de structure électronique adaptées à la description des dégénérescences d’états à l’intersection conique. La méthode perturbative multi-références multi-états XMCQDPT2 s’est montrée adaptée au cadre de notre étude.

L'exploration du paysage énergétique du benzopyrane à ce niveau de calcul a montré des variations importantes par rapport aux résultats CASSCF et CASPT2 reportés dans la littérature. Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales et les différences constatées ont justifié la mise en place d'un nouveau modèle de surfaces d'énergie potentielle diabatiques présenté au chapitre 4.

Avec ces nouvelles données *ab initio*, nous avons tenté de suivre l'approche antérieure et de l'appliquer sur le benzopyrane mais l'anharmonicité des surfaces d'énergie potentielles et le manque de points critiques se sont avérés être des verrous mettant intrinsèquement hors de portée l'approche semi-locale à haute dimensionalité utilisée dans les études antérieures.

Cet échec nous a conduit à envisager le problème sous un angle nouveau, afin de parvenir à une collaboration effective avec l'équipe expérimentale dans la limite de temps imposée pour ce projet. Nous avons choisi de procéder à un changement de stratégie complet, axé sur le développement d'un modèle à dimensionalité réduite, plus simple mais plus rationnel dans sa conception. Cette approche originale, a permis de mettre en place un modèle tridimensionnel précis, et a priori extensible, de surfaces d'énergie potentielles du benzopyrane.

La qualité de ce modèle a été validée par la réalisation de simulations de dynamique quantique, présentées au chapitre 5, et l'obtention d'un spectre et de temps caractéristiques de réaction en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le dialogue théorie/expérience mis en place à la fin de ce travail s'est montré fructueux, par un début d'interprétation et de rationalisation de l'important travail exploratoire réalisée par l'équipe expérimentale du groupe PFL à Dijon. En particulier, une première application de contrôle par mise en forme de phase implémentée dans les simulations a permis de reproduire de façon qualitative une partie des résultats expérimentaux.

Plusieurs pistes d'amélioration et de poursuite du travail de modélisation ont été soulevées dans les conclusions respectives de ces trois chapitres, et l'exploitation du modèle actuel se poursuit en collaboration étroite avec l'équipe expérimentale.

Parallèlement à cette thématique générale, d'autres travaux ont été réalisés dans le cadre de cette thèse.

En premier lieu, l'implémentation "tout numérique" et l'étalonnage sur d'autres systèmes moléculaires de la méthode de calcul d'espace de branchement présentée en annexe A et employée en section 3.5 pour le calcul des vecteurs de branchement de l'intersection conique d'énergie minimale du benzopyrane.

Un travail exploratoire sur les stratégies de contrôle LASER de systèmes moléculaires modèles avec une intersection conique par des méthodologies issues de la photophysique a été entrepris au sein du DQNL à Dijon en collaboration avec Matthieu Sala et dans le cadre de la co-direction de la présente thèse par Stéphane Guérin.

Ce travail avait pour but la recherche de stratégies de contrôle robustes et rationnelles, et par conséquent applicables du façon systématique et ciblée au contrôle de la photo-réactivité chimique. Nous avons étudié en particulier l'application du passage adiabatique Raman stimulé (STIRAP) et la préparation d'états vibrationnels ciblés.

Bien que ces deux approches aient permis d'obtenir des augmentations de photo-réactivité, celles-ci n'ont été constatées qu'en des points très précis de l'espace des paramètres de pulse, de sorte qu'il ne nous a pas été possible de rationaliser ces résultats ou d'obtenir un effet robuste par rapport aux paramètres du modèle et de l'impulsion.

De nombreuses pistes restent à explorer sur cette thématique, et il nous semble que des développements cruciaux sont encore à réaliser pour adapter les méthodes de contrôle quantique de la photophysique - par ailleurs très efficaces pour le contrôle de systèmes avec un nombre d'états limité ou une structure de spectre particulière - aux systèmes moléculaires de taille moyenne et leurs quasi-continua vibrationnels.

6.2 Perspectives

À travers les thématiques abordées dans ce travail, nous avons pu voir l'importance et la pertinence d'une approche "tout quantique" des systèmes photochimiques en interaction avec un champ.

L'utilisation d'une dynamique quantique sur grille, comme dans le cadre de ce travail, permet de prendre en compte de façon explicite les effets de phase dans le paquet d'ondes et la délocalisation importante de la densité sous l'effet du pulse LASER et du passage à travers une intersection conique. Cependant, elle impose la mise en place de modèles d'hamiltoniens diabatiques pour la description des énergies potentielles et des couplages non-adiabatiques.

Dans un cadre général, la problématique du développement de modèles de surfaces d'énergie potentielle nous semble être actuellement la principale, et peut-être la dernière, limitation à une utilisation plus généralisée de la dynamique quantique non-adiabatique moléculaire, comme celle que connaît actuellement la dynamique moléculaire classique. Pour ce faire, il est nécessaire dans les approches futures de parvenir à s'affranchir de cette

problématique. En conclusion finale de ce manuscrit, nous allons évoquer quelques-unes des pistes qui nous semblent les plus prometteuse pour parvenir à cette fin.

Construction automatique de surfaces d'énergie potentielle

De manière générale, la construction de surfaces d'énergie potentielle, particulièrement à haute dimensionalité, est limitée par le besoin d'effectuer des choix subjectifs, bien que raisonnés, des coordonnées à impliquer et des fonctions à utiliser. Comme nous avons pu le voir au chapitre 4, cette tâche nécessite de prendre en compte un grand nombre de contraintes.

La pertinence d'un choix de coordonnées est à juger par sa capacité à décrire correctement et simplement un mécanisme, ce qui se traduit par une décorrélation maximale des termes d'énergie potentielle et/ou cinétique. Des approches locales ont été développées pour rationaliser ce choix, notamment autour d'une intersection conique [122–128] ou au point Franck-Condon [140]. Par nature celles-ci fournissent une représentation adaptée à la topographie locale du paysage énergétique. Une généralisation d'intérêt pourrait être réalisée via des méthodes d'optimisation multi-critères afin d'obtenir un jeu de coordonnées globalement optimal, adapté aux multiples étapes d'un chemin réactionnel.

Au sujet de la représentation des surfaces d'énergie potentielle, l'utilisation de données analytiques locales, bien qu'adaptées aux systèmes fortement harmoniques, ne permet pas d'obtenir suffisamment d'information sur la topographie générale des surfaces d'énergie potentielle et suppose implicitement une expression de l'énergie à un ordre de développement limité et préétabli. D'un autre côté, le calcul de grilles globales est inenvisageable pour des systèmes avec un grand nombre de degrés de liberté et suppose toujours une étape laborieuse de modélisation pour ajuster les surfaces obtenues.

Dans ce cadre, certaines approches récentes visent à ajuster des modèles avec des ordres de développement croissant de façon systématique. Celles-ci nous semblent prometteuses à la fois pour une application à des données analytiques locales [141] ou pour l'ajustement et la génération d'un nombre minimal de points d'échantillonnage [142, 143].

A plus long terme, l'utilisation de telles méthodes, combinées aux récents développements dans le domaine de l'exploration automatique des paysages énergétiques [144, 145] ouvrent la voie à une possible construction systématique et automatique des surfaces d'énergies potentielle globales offrant une représentation efficace et objective des mécanismes réactionnels.

Vers la fin des modèles de surfaces d'énergie potentielle ?

Une alternative à l'automatisation de la construction de surfaces d'énergie potentielle consiste plus pragmatiquement à se passer de celles-ci (en tant que fonctions mathématiques globales) par le calcul à la volée des énergies électroniques et de leurs dérivées premières, voire d'ordre supérieur quand elles sont disponibles. Cette stratégie a été implémentée de façon évidente pour la dynamique moléculaire *ab initio* (trajectoires classiques ou semiclassiques) mais n'est pas transférable de façon triviale aux approches de dynamique sur grille qui nécessiteraient le calcul d'un très grand nombre de points d'échantillonnage à chaque pas de temps.

Cependant, elle est particulièrement adaptée à des applications de dynamique quantique en base locale et a été implémentée avec succès dans le cas de la représentation du paquet d'ondes nucléaire dans une base paramétrée de fonctions gaussiennes [146, 147]. Cette méthodologie offre la perspective de simulations de dynamique quantique en "boîte noire".

Bien que son efficacité dépende fortement des temps de calcul et de la précision des méthodes de structure électronique employées, cette approche est aujourd'hui pertinente y compris pour des molécules de taille importante du fait du parallélisme massif employé dans les codes de chimie quantique les plus récents [148, 149]. L'exploitation des moyens de calculs disponibles rend réaliste le calcul à la volée de surfaces d'énergie potentielle à un niveau de précision élevé.

Pour autant cela signifie-t-il l'obsolescence à moyen terme des modèles de surfaces d'énergie potentielle ?

Outre l'importance de la modélisation dans la compréhension des mécanismes réactionnels, la description même d'un paquet d'ondes subissant des effets d'interférence importants, donc fortement structuré et délocalisé, nécessite une base très importante et l'évaluation d'opérateurs dans de grandes régions du paysage énergétique. Pour une approche en base locale, cela peut impliquer un nombre de calculs d'énergies électroniques qui explose et ainsi rendre cette approche inefficace en comparaison à une dynamique sur grille.

Cependant, dans les circonstances usuelles, la dynamique réactionnelle, même quantique, n'explore de façon significative qu'une portion relativement restreinte de l'espace complet des géométries moléculaires. Ceci semble être un excellent argument pour considérer cette problématique dans le cadre des méthodes d'apprentissage profond par réseaux de neurones très en vogue actuellement et récemment appliquées à la modélisation de surfaces d'énergie potentielle [150–152]. L'accumulation d'informations dans les régions précédemment explorées du paysage énergétique permet ainsi d'éliminer une partie du coût de calcul et rend chaque simulation plus pré-

6. CONCLUSION

cise et efficace que la précédente.

Les méthodologies couplant plusieurs niveaux de dynamique – par trajectoires classiques, puis quantiques, puis quantiques sur grilles – semblent une perspective prometteuse pour la construction itérative de surfaces d'énergie potentielle concentrant la description sur les régions-clés de la dynamique réactionnelle.

Annexes



" No, it started long before that. "

xkcd What-if? 59 : Updating a Printed Wikipedia

Annexe A

Calcul d'espace de branchement sans fonction d'onde

On the applicability of a wavefunction-free, energy-based procedure for generating first-order non-adiabatic couplings around conical intersections

Benjamin Gonon,¹ Aurelie Perveaux,^{1,2} Fabien Gatti,^{1,3} David Lauvergnat,² and Benjamin Lasorne^{1,a)}

¹*Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253), CNRS, Université de Montpellier, F-34095 Montpellier, France*

²*Laboratoire de Chimie Physique (UMR 8000), CNRS, Université Paris-Sud/Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France*

³*Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214), CNRS, Université Paris-Sud/Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France*

(Received 22 June 2017; accepted 5 September 2017; published online 21 September 2017)

The primal definition of first-order non-adiabatic couplings among electronic states relies on the knowledge of how electronic wavefunctions vary with nuclear coordinates. However, the non-adiabatic coupling between two electronic states can be obtained in the vicinity of a conical intersection from energies only, as this vector spans the branching plane along which degeneracy is lifted to first order. The gradient difference and derivative coupling are responsible of the two-dimensional cusp of a conical intersection between both potential-energy surfaces and can be identified to the non-trivial eigenvectors of the second derivative of the square energy difference, as first pointed out in Köppel and Schubert [*Mol. Phys.* **104**(5-7), 1069 (2006)]. Such quantities can always be computed in principle for the cost of two numerical Hessians in the worst-case scenario. Analytic-derivative techniques may help in terms of accuracy and efficiency but also raise potential traps due to singularities and ill-defined derivatives at degeneracies. We compare here two approaches, one fully numerical, the other semianalytic, where analytic gradients are available but Hessians are not, and investigate their respective conditions of applicability. Benzene and 3-hydroxychromone are used as illustrative application cases. It is shown that non-adiabatic couplings can thus be estimated with decent accuracy in regions of significant size around conical intersections. This procedure is robust and could be useful in the context of on-the-fly non-adiabatic dynamics or be used for producing model representations of intersecting potential energy surfaces with complete obviolation of the electronic wavefunctions. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.4991635>

I. INTRODUCTION

The concept of conical intersection is central to rationalise photochemical and photophysical processes involving radiationless decay between electronic states.^{1,2} Describing internal conversion between same-spin states around such degeneracy points requires a formulation of the molecular Schrödinger equation beyond the Born-Oppenheimer approximation whereby several electronic states are coupled together through the nuclear motion. The basic quantities that govern this phenomenon are termed the non-adiabatic couplings (NACs).³

The formal definition of NACs essentially reflects the local variations of the adiabatic electronic wavefunctions with respect to the nuclear coordinates. The latter play the role of external parameters with respect to the electronic Schrödinger equation that is the focus of quantum chemistry. However, the Hellmann-Feynman theorem in its matrix

form allows this dependence to be displaced to that of the clamped-nucleus electronic Hamiltonian, provided the electronic eigenstates are known at the corresponding geometry, much as in first-order perturbation theory. As a consequence, it can be shown that the NAC vector around a conical intersection rotates together with the adiabatic gradient difference within the plane tangent to the branching space (BS). This plane is formed by two directions that lift degeneracy to first order known as the gradient-difference (GD) and derivative-coupling (DC) vectors.^{4,5} These are defined up to an arbitrary rotation angle that becomes determined when specifying the pair of degenerate states among all equivalent possibilities.

Both BS vectors (GD and DC) compose the NAC around a conical intersection and are thus the central quantities required for rationalising non-adiabatic processes around intersection seams. From a static perspective, they are used in standard algorithms that optimise minimum-energy conical intersections along intersection seams.⁶⁻⁸ They also are essential in non-adiabatic, trajectory-based, molecular dynamics simulations where they usually are calculated on-the-fly, as well as in grid-based quantum dynamics simulations

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: benjamin.lasorne@umontpellier.fr

where they serve to define quasidiabatic, vibronic Hamiltonian models.^{9–16}

The GD vector can always be evaluated, at least numerically, but preferentially using analytic-derivative techniques when available. However, the DC vector remains elusive for many electronic-structure methods. Indeed, the GD vector is merely the half-difference between two energy gradients and is thus calculated with no difficulty. In contrast, the DC vector requires in principle to produce the first derivatives of the electronic wavefunctions with respect to the nuclear coordinates. It may be calculated via finite differences when wavefunctions are known explicitly. However, efficiency and accuracy press for extending analytic-gradient techniques to the production of DC vectors. Their formal expressions have been derived and implemented for the following wavefunction methods: MCSCF;^{17–19} MRCI;²⁰ EOM-CC;^{21,22} and MRPT.^{23,24} Off-diagonal Hellmann-Feynman-type expressions and direct differentiation of the wavefunction ansatz are intimately related thereby, as exemplified, for example, in Ref. 25.

Unfortunately, wavefunction methods applied to excited states are tractable only for relatively small molecules. For larger systems, time-dependent density functional theory (TD-DFT) is affordable but wavefunctions are no longer explicit. This does not prevent the existence of a formally exact expression for NACs within the TD-DFT formalism, as shown by Chernyak and Mukamel in Ref. 26. Approximate treatments have been proposed, based on auxiliary many-electron wavefunctions—between the ground state and an excited state²⁷ or between any pair of excited states.²⁸ Exact analytic techniques have been derived recently but are only starting to become available. They are essentially based on response theory involving time-dependent Kohn-Sham determinants, either between the ground state and an excited state^{29,30} or between any pair of excited states;^{31–34} however, the latter case may suffer from spurious poles occasionally. Note also an implementation within spin-flip TD-DFT.³⁵ The latter approach corrects the imbalance in the description of ground- against excited-state electron correlation upon including double-excitation effects. In this respect, TD-DFT in its standard implementations is similar to single-reference wavefunction methods such as CIS and EOM-CC. All are known to fail at describing the correct topography of potential-energy surfaces around conical intersections due to the Brillouin theorem or its extension within the context of DFT.^{36–40}

In any case, there are various ways to circumvent the lack of availability of NACs or DC vectors. For example, optimisation schemes of minimum-energy conical intersections based on a penalty function^{41,42} have been proposed, which require neither GD nor DC vectors (for a comparison of NAC-based and penalty-based methods, see, e.g., Ref. 43). Also, it is possible to generate approximate BS vectors according to an update scheme based on considering the propagation of the GD vector along the optimisation path.⁴⁴ Such treatments make use of the effect of both BS vectors on the topography of potential energy surfaces near conical intersections. Indeed, the BS vectors not only occur in the expression of the numerator of the NAC but also in that of the energy gradients at a conical intersection as

well as in the Hessians at points where the energy gap does not vanish; the latter aspect is known as the second-order (or pseudo-) Jahn-Teller effect.^{45–47}

Although somewhat overlooked, it is well-known that the energy difference is not smooth along both BS vectors around a conical intersection but that its square is regular, as pointed out in Ref. 6 where this property was used to define the length of the optimisation step. This has led to the design of a procedure for generating BS vectors, hence NACs, from energies and their derivatives only, with no direct involvement of wavefunctions. It is based on an eigenvector analysis of the square energy difference around a conical intersection.⁴⁸ This strategy was first proposed by Köppel and Schubert in Ref. 49 for a two-dimensional model and further exploited in general situations in Ref. 44 as a way of producing approximate BS vectors when approaching a conical intersection. In fact, this procedure generates “exact” BS vectors when carried out at a conical intersection. In the present work, we reinvestigate various formulations of this approach and discuss potential traps that may occur when dealing with ill-defined derivatives. Benzene and 3-hydroxychromone are used as illustrative examples, showing that the wavefunction-free NACs thus produced are valid approximations in regions of decent size around conical intersections. If due precautions are taken against pitfalls, this procedure is robust and could be useful in the context of on-the-fly non-adiabatic dynamics or be used in concert with machine-learned or fitting procedures for producing intersecting potential energy surfaces with complete obviation of the electronic wavefunctions.

II. CONCEPTUAL BACKGROUND

In this section, we recall the formal definitions of first-order non-adiabatic couplings and branching-space vectors and how such quantities can be recast in terms of analytic derivatives within a Hellmann-Feynman picture.

A. Analytic gradients and NACs

Let us first consider the ideal situation where $\{|\Psi_\alpha; \mathbf{Q}\rangle, V_\alpha(\mathbf{Q})\}$, the exact eigensolutions of the clamped-nucleus electronic Hamiltonian $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$, are known at any geometry \mathbf{Q} . The case of approximate solutions will be discussed briefly in Appendix A. If \mathbf{Q} is a regular point (no degeneracy), the matrix Hellmann-Feynman theorem is derived upon differentiating the criteria of adiabaticity,

$$\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle = \delta_{\alpha\beta} V_\alpha(\mathbf{Q}), \quad (1)$$

and orthonormality,

$$\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

where $\delta_{\alpha\beta}$ is the Kronecker symbol. This yields

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle + (V_\alpha(\mathbf{Q}) - V_\beta(\mathbf{Q})) D_K^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) \\ = \delta_{\alpha\beta} \partial_K V_\alpha(\mathbf{Q}), \end{aligned} \quad (3)$$

where $\partial_K \dots(\mathbf{Q}) \equiv \left(\frac{\partial \dots}{\partial Q^K} \right)_{\mathbf{Q}}$ stands for the local partial derivative with respect to a given coordinate Q^K at point \mathbf{Q} .

The components of the first-order NAC vectors are defined as

$$D_K^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) = \langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle = - \langle \partial_K \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle. \quad (4)$$

Diagonal terms ($\alpha = \beta$) are not couplings as such but reflect arbitrary \mathbf{Q} -dependent phase variations of the electronic wavefunctions. Assuming that \mathbf{Q} is not the locus of any phase discontinuity and that the eigenstates are real-valued implies that all $D_K^{(\alpha\alpha)}(\mathbf{Q})$ can be set to zero safely (this convention is somewhat equivalent to intermediate normalisation in perturbation theory, i.e., $\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q}_0 | \Psi_\alpha; \mathbf{Q}_0 + \delta\mathbf{Q} \rangle = 0$ to first order in $\delta\mathbf{Q}$ from \mathbf{Q}_0). This yields two types of relationships,

$$\partial_K V_\alpha(\mathbf{Q}) = \langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle, \quad (5)$$

$$D_K^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) \frac{\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle}{V_\beta(\mathbf{Q}) - V_\alpha(\mathbf{Q})}, \quad (6)$$

known as the diagonal and off-diagonal Hellmann-Feynman theorems. Such expressions reflect how gradients and NACs can be obtained analytically from the knowledge of the eigenstates at \mathbf{Q} and from the explicit expression of $\partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$. This derivation can be rephrased in terms of first-order

perturbation theory whereby the zero-order Hamiltonian is $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_0)$ and the perturbation operator is $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_0 + \delta\mathbf{Q}) - \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_0) = \sum_K \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_0) \delta Q^K$.

Of course, exact solutions are never achieved in practice. A short discussion is provided in [Appendix A](#) in the practical case of a multiconfigurational approach. In the rest of this paper, we will keep a formulation based on ideal, exact eigensolutions for the sake of simplicity.

B. Analytic BS vectors

In what follows, we will focus on a pair of states, $\alpha, \beta \in \{0, 1\}$, and will simply denote $D_K(\mathbf{Q}) = D_K^{(01)}(\mathbf{Q})$. The (positive) energy half-difference will be denoted as

$$\Delta(\mathbf{Q}) = \frac{V_1(\mathbf{Q}) - V_0(\mathbf{Q})}{2}. \quad (7)$$

At a regular point where $V_1(\mathbf{Q}) \neq V_0(\mathbf{Q})$, the GD and DC vectors are defined as

$$x_K^{(1)}(\mathbf{Q}) = \partial_K \Delta(\mathbf{Q}), \quad (8)$$

$$x_K^{(2)}(\mathbf{Q}) = 2\Delta(\mathbf{Q})D_K(\mathbf{Q}). \quad (9)$$

Another common notation for $(\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)})$ in the literature is (\mathbf{g}, \mathbf{h}) . From Eqs. (5) and (6), their Hellmann-Feynman expressions are

$$x_K^{(1)}(\mathbf{Q}) = \frac{\langle \Psi_1; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_1; \mathbf{Q} \rangle - \langle \Psi_0; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_0; \mathbf{Q} \rangle}{2}, \quad (10)$$

$$x_K^{(2)}(\mathbf{Q}) = \langle \Psi_0; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_1; \mathbf{Q} \rangle. \quad (11)$$

Again, such expressions are valid for exact eigenstates only but can be extended in practice within analytic-gradient machinery^{17,25} or response theory.^{18,26}

Now, when $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_X$ is a singular point [the locus of a conical intersection where $\Delta(\mathbf{Q}_X) = 0$], $\Delta(\mathbf{Q})$ is no longer differentiable at \mathbf{Q}_X and $D_K(\mathbf{Q})$ diverges as $\mathcal{O}(\Delta^{-1}(\mathbf{Q}))$ when approaching \mathbf{Q}_X . The GD and DC vectors in Eqs. (8) and (9) are thus ill-defined because of the two-dimensional cusp at the apex of the cone and of the arbitrariness of the degenerate eigenstates. However, the matrix Hellmann-Feynman theorem

can be made valid again provided local derivatives are changed for directional derivatives, as shown, for example, in Ref. 50. This is somewhat equivalent to degenerate perturbation theory.^{51,52} Such aspects are further discussed in [Appendix B](#) in terms of a diabatic model.

It must be understood that, in practice, any actual calculation will always produce some given pair of orthonormal degenerate states, $\{|\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle, |\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle\}$, and there is no prescription against calculating the following two vectors (see, e.g., Ref. 17):

$$x_K^{X(1)} = \frac{\langle \Psi_1; \mathbf{Q}_X | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_X) | \Psi_1; \mathbf{Q}_X \rangle - \langle \Psi_0; \mathbf{Q}_X | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_X) | \Psi_0; \mathbf{Q}_X \rangle}{2}, \quad (12)$$

$$x_K^{X(2)} = \langle \Psi_0; \mathbf{Q}_X | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_X) | \Psi_1; \mathbf{Q}_X \rangle. \quad (13)$$

Both are well-defined and finite because $\partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$ is a well-behaved function of \mathbf{Q} everywhere (first derivative of the nucleus-electron and nucleus-nucleus electrostatic terms). Formally, $\mathbf{x}^{X(1)}$ identifies to $\mathbf{x}^{(1)}(\mathbf{Q}_X)$ and $\mathbf{x}^{X(2)}$ to $\mathbf{x}^{(2)}(\mathbf{Q}_X)$ of Eqs. (10) and (11) for a given choice of

$|\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle$ and $|\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle$. They form a possible pair of BS vectors.

Any linear combination of degenerate states is another possible eigenstate; for example, the following rotated states:

$$|\tilde{\Psi}_0; \mathbf{Q}_X\rangle = \cos \theta |\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle + \sin \theta |\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle, \quad (14)$$

$$|\tilde{\Psi}_1; \mathbf{Q}_X\rangle = -\sin \theta |\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle + \cos \theta |\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle \quad (15)$$

form another orthonormal set equally acceptable as the original one (note that we considered a rotation but a roto-reflection—or any unitary transformation—is possible too). The corresponding BS vectors are simply related to the former ones via a rotation through -2θ ,

$$\tilde{\mathbf{x}}_K^{X(1)} = \cos 2\theta x_K^{X(1)} - \sin 2\theta x_K^{X(2)}, \quad (16)$$

$$\tilde{\mathbf{x}}_K^{X(2)} = \sin 2\theta x_K^{X(1)} + \cos 2\theta x_K^{X(2)}. \quad (17)$$

When varying θ , $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(1)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(2)})$ rotate within the branching plane spanned by $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$. Any value of θ thus yields a possible pair of BS vectors that lift degeneracy to first order. In practice, $\theta = 0$ is attributed to the specified, but arbitrary, pair of degenerate states $\{|\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle, |\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle\}$ and corresponding BS vectors $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$ that are produced from the calculation actually made. Introducing a \mathbf{Q} -dependent angle for describing the effect of a first-order displacement from \mathbf{Q}_X within the branching plane is formulated rigorously within degenerate perturbation theory.^{51,52}

III. PROCEDURE FOR GENERATING WAVEFUNCTION-FREE, ENERGY-BASED BS VECTORS

Here, we investigate various formulations of the procedure that gives access to branching-space vectors without using wavefunctions and mention potential traps due to manipulating ill-defined derivative quantities at degeneracies.

A. Central formula

As recalled in Appendix B (see also Refs. 44, 48, and 49), if \mathbf{Q}_X is the locus of a conical intersection, although $\Delta(\mathbf{Q})$ is not well-behaved around \mathbf{Q}_X , $\Delta^2(\mathbf{Q})$ is continuous and differentiable and satisfies

$$\Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 0, \quad (18)$$

$$\partial_K \Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 0, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X) &= 2 \left(\tilde{x}_K^{X(1)} \tilde{x}_L^{X(1)} + \tilde{x}_K^{X(2)} \tilde{x}_L^{X(2)} \right) \\ &= 2 \left(x_K^{X(1)} x_L^{X(1)} + x_K^{X(2)} x_L^{X(2)} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

These properties hold at any point of the crossing seam, not only at the minimum-energy conical intersection. Remarkably, the second derivative is invariant through the arbitrary mixing angle θ , which is easily proved from Eqs. (16) and (17). Its expression is central in the present work.

B. Practical implementation

Let us now consider the problem from a practical perspective, starting from the available data to produce the yet-unknown BS vectors $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(1)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(2)})$. Quantum-chemistry calculations are to be run first to determine the geometry of a conical intersection, \mathbf{Q}_X , and to compute the Hessian matrix of the

square energy half-difference at this point, $\mathbf{F} = [\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X)]$ (various strategies are compared below, Sec. III C). From Eq. (20), \mathbf{F} is a sum of two symmetric dyads. Diagonalising it should then produce eigenvectors among which only two, denoted $\mathbf{u}^{(\pm)}$, have non-vanishing eigenvalues (within some tolerance threshold),

$$\sum_L F_{KL} u_L^{(\pm)} = f_{\pm} u_K^{(\pm)}, \quad (21)$$

where $f_+ \geq f_- \geq 0$. The quality of this description, hence the validity of the present approach, somewhat relies on the extent to which the conditions stated in Eqs. (18) and (19) are satisfied numerically. As discussed in Appendix B, these are not strict conditions as long as a linear regime dominates for the variation of $\Delta(\mathbf{Q})$ around \mathbf{Q}_X such that $[\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q})]$ can be evaluated at a point near \mathbf{Q}_X quite safely.

Note that the number of non-vanishing eigenvalues of \mathbf{F} may, by accident, be lesser than two (for instance, when both BS vectors are parallel). In addition, as in a standard normal-mode analysis, invariance through translation and rotation should result in six eigenvalues that are very close to zero. The reverse magnitude of the remaining $3n - 8$ ones (where n is the number of atoms) is an indicator of the accuracy of the description.

Standard diagonalisation procedures will produce orthonormal eigenvectors,

$$\sum_L u_L^{(+)} u_L^{(-)} = 0, \quad (22)$$

$$\sum_L (u_L^{(\pm)})^2 = 1. \quad (23)$$

The spectral decomposition of \mathbf{F} thus reads

$$F_{KL} = f_+ u_K^{(+)} u_L^{(+)} + f_- u_K^{(-)} u_L^{(-)}. \quad (24)$$

This can be recast as

$$F_{KL} = 2 \left(\tilde{x}_K^{X(+)} \tilde{x}_L^{X(+)} + \tilde{x}_K^{X(-)} \tilde{x}_L^{X(-)} \right), \quad (25)$$

where

$$\tilde{x}_K^{(\pm)} = \sqrt{\frac{f_{\pm}}{2}} u_K^{(\pm)}. \quad (26)$$

These two eigenvectors satisfy

$$\sum_L \tilde{x}_L^{(+)} \tilde{x}_L^{(-)} = 0, \quad (27)$$

$$2 \sum_L (\tilde{x}_L^{(\pm)})^2 = f_{\pm}. \quad (28)$$

Comparison of Eqs. (20) and (25) shows that $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(+)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(-)})$ is a possible pair of BS vectors. They are ordered according to the magnitude of their respective eigenvalues. This is why superscripts $+$ and $-$ are used in place of 1 and 2. $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(+)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(-)})$ are specifically orthogonal whereas generic $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$ have no reason to be so (unless for symmetry reasons when both $|\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle$ and $|\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle$ belong to distinct irreducible representations). The rotation (or roto-reflection) that relates $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(+)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(-)})$ and $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$ always exists in principle (see Appendix B) but does not have to be determined

explicitly since $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$ themselves can be known only up to an arbitrary mixing angle and unphysical signs, which are of no consequence on \mathbf{F} . In other words, the objective is reached.

When gradients are available but not derivative couplings (i.e., $\mathbf{x}^{X(1)}$ is known but $\mathbf{x}^{X(2)}$ is not), it is possible to rotate the orthogonal $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(+)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(-)})$ so as to align one of them with $\mathbf{x}^{X(1)}$. The second vector will then be $\pm\mathbf{x}^{X(2)}$, not necessarily orthogonal to $\mathbf{x}^{X(1)}$. They can be further rotated at convenience through any -2θ within the branching plane to produce alternative $\tilde{\mathbf{x}}^{X(1)}$ and $\pm\tilde{\mathbf{x}}^{X(2)}$. In the case where the conical intersection is due to symmetry and when the geometry \mathbf{Q}_X is “clean,” the two degenerate states obtained from the actual calculation belong to two distinct irreducible representations. The corresponding $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$ are already orthogonal and can be directly identified (up to their signs) to either $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(+)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(-)})$ or $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(-)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(+)})$: being essentially a half-difference of energy gradients, $\mathbf{x}^{X(1)}$ is the totally symmetric one, whereas $\mathbf{x}^{X(2)}$ should belong to the product of the irreducible representations of both states (for a Jahn-Teller crossing, the two orthogonal partners making the degenerate irreducible representation may be discriminated in some Abelian subgroup).

Let us stress that such a rotation must not be applied to the normalised eigenvectors of \mathbf{F} , $(\mathbf{u}^{(+)}, \mathbf{u}^{(-)})$, but rather to the dimensional BS vectors $(\tilde{\mathbf{x}}^{X(+)}, \tilde{\mathbf{x}}^{X(-)})$. Indeed, this transformation [Eqs. (16) and (17)] is justified only because of the arbitrary mixing of degenerate states [Eqs. (14) and (15)]. Rotating $(\mathbf{u}^{(+)}, \mathbf{u}^{(-)})$ together would, of course, produce two other orthonormal vectors that span the same plane but they would no longer be related to the GD and DC vectors of two orthogonal electronic states such as defined in Eqs. (12) and (13).

Finally, it must be noted that, so far, orthonormality has been considered with respect to a unit metric, which means that the coordinates \mathbf{Q} are rectilinear and equipped with the standard scalar product (Euclidean space). By analogy with a normal-mode analysis, a more natural choice could be to choose mass-weighted Cartesian coordinates for their isoinertial character. However, non-mass-weighted Cartesian coordinates are equally valid for our purpose and only result in different orthonormality relationships among vector components. In contrast, curvilinear coordinates would involve explicit use of the metric tensor \mathbf{G} and a generalised \mathbf{FG} eigenproblem (see, e.g., Refs. 53 and 54).

C. Analytic vs. numerical Hessians

As shown in Sec. III B, the two eigenvectors associated with the two non-zero eigenvalues of the Hessian matrix of the square energy half-difference, $\mathbf{F} = [\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X)]$, are directly related to the directions of the BS vectors and the corresponding eigenvalues are related to their lengths. The computation of the \mathbf{F} matrix can be achieved in various ways. The basic option is fully numerical and consists in sampling the values of $\Delta(\mathbf{Q})$ in the vicinity of \mathbf{Q}_X , squaring them, and using a finite-difference technique. Despite a

potentially large number of energy points to be calculated, this energy-based approach can be used with any quantum-chemistry method, especially those with no analytic derivatives. The error is controlled by the extent to which the conditions in Eqs. (18) and (19) are fulfilled and by the trust radius within which a linear regime is dominant for $\Delta(\mathbf{Q})$. The latter condition implies implicitly that the influence of other states (non-degenerate with those of interest) is negligible, as it only arises at second order and beyond. Such a procedure thus gives access to BS vectors, in particular DC, at conical intersections with no explicit use of electronic wavefunctions or densities. The result will be consistent by construction with the topography (shape) and topology (dimensionality) of the actual conical intersection between the two potential-energy surfaces. In particular, for single-reference descriptions such as CIS and TD-DFT, it is well-known that conical intersections involving the ground state will not be correctly described, and \mathbf{F} can only provide a single BS vector in this context.

The cost of computing \mathbf{F} is essentially that of two numerical Hessians in the worst-case scenario. In order to make the calculation less prohibitive for large molecules, Kammeraad and Zimmerman in Ref. 48 have recently proposed a gradient-based algorithm that makes use of a finite-difference Davidson iterative approach and avoids building the full Hessian. Such a promising strategy should open the way to estimating DC vectors at conical intersections for large molecules and with methods where they are not available directly. Note that “derivative couplings” in their work stands for $D_K^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q})$, which we call “non-adiabatic couplings”, while “derivative couplings” for us is reserved to the well-behaved numerators $\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{el}(\mathbf{Q}) | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle$ [see Eqs. (6), (9), and (11)].

In the present work, we assume a situation where the full \mathbf{F} matrix can be constructed and its eigensolutions obtained. In contrast with a fully numerical procedure (based on energies only), approaches that make use of analytic derivatives may bring potential traps that are further investigated below.

Quantum-chemistry programs are not equipped with any algorithm aimed at providing $\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q})$ analytically [this would imply the implementation of derivatives of the matrix elements of the square Hamiltonian $\hat{H}_{el}^2(\mathbf{Q})$]. However, at a regular point, it can be expanded in terms of $\Delta(\mathbf{Q})$ and its first and second derivatives,

$$\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}) = 2\Delta(\mathbf{Q})\partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}) + 2\partial_K \Delta(\mathbf{Q})\partial_L \Delta(\mathbf{Q}). \quad (29)$$

So, $\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q})$ can in principle be post-processed from differences of energies, gradients, and Hessians. Note that the second term directly identifies to $2x_K^{(1)}(\mathbf{Q})x_L^{(1)}(\mathbf{Q})$; see Eq. (8). Such an expression is well-defined but made of ill-defined terms at a conical intersection. In this context, it is instructive to analyse the first term in Eq. (29) from a Hellmann-Feynman-like perspective (see Sec. II A). Using the same type of derivation but extended to second order, we get an expression for the Hessian of $V_\alpha(\mathbf{Q})$ somewhat equivalent to second-order perturbation theory,

$$\begin{aligned}
\partial_K \partial_L V_\alpha(\mathbf{Q}) &= \langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle - \sum_{\beta} (V_\alpha(\mathbf{Q}) - V_\beta(\mathbf{Q})) (D_K^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) D_L^{(\beta\alpha)}(\mathbf{Q}) + D_L^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) D_K^{(\beta\alpha)}(\mathbf{Q})) \\
&= \langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle \langle \Psi_\beta; \mathbf{Q} | \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle}{V_\beta(\mathbf{Q}) - V_\alpha(\mathbf{Q})} \\
&\quad - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\beta; \mathbf{Q} \rangle \langle \Psi_\beta; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle}{V_\beta(\mathbf{Q}) - V_\alpha(\mathbf{Q})}. \tag{30}
\end{aligned}$$

This formula also is the basis for what is known as the second-order (or pseudo-) Jahn-Teller effect (see, e.g., Refs. 45–47). Now, neglecting the contribution of other states than $\alpha = 0$ or 1—which is a decent approximation when the energy gaps are large compared to $\Delta(\mathbf{Q})$ —and assuming real-valued wavefunctions, we get

$$\partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}) = \frac{\langle \Psi_1; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_1; \mathbf{Q} \rangle - \langle \Psi_0; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_0; \mathbf{Q} \rangle}{2} + \frac{x_K^{(2)}(\mathbf{Q}) x_L^{(2)}(\mathbf{Q})}{\Delta(\mathbf{Q})}. \tag{31}$$

The first term is always well-behaved, reminiscent of Hellmann-Feynman gradients [see Eq. (5)], i.e., based on crude adiabatic states, while the second one diverges when approaching conical intersections due to a change of regime from second to first order. Recasting Eq. (29) in terms of Eq. (31) yields

$$\begin{aligned}
\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}) &= \Delta(\mathbf{Q}) (\langle \Psi_1; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_1; \mathbf{Q} \rangle \\
&\quad - \langle \Psi_0; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_0; \mathbf{Q} \rangle) \\
&\quad + 2x_K^{(2)}(\mathbf{Q}) x_L^{(2)}(\mathbf{Q}) + 2x_K^{(1)}(\mathbf{Q}) x_L^{(1)}(\mathbf{Q}). \tag{32}
\end{aligned}$$

The first term vanishes when approaching a conical intersection such that this expression should in principle become identical to that of \mathbf{F} in Eq. (20).

There is no computational gain in using Eq. (29) when no analytic gradient—*a fortiori*, no analytic Hessian—is available and a much safer option is to estimate \mathbf{F} numerically from the values of $\Delta^2(\mathbf{Q})$ around \mathbf{Q}_X . This will be illustrated in the case of benzene in Sec. IV A. In contrast, using analytic derivatives to form $[\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q})]$ from Eq. (29) is expected to be more efficient and potentially more accurate. In principle, this seems straightforward if analytic Hessians—*a fortiori*, analytic gradients—are available. Unfortunately, as already pointed out, $[\partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q})]$ is meant to diverge at a conical intersection along the direction of the DC vector as shown in Eq. (31). This makes this quantity hazardous to manipulate from a numerical point of view and potentially dependent on software and hardware regarding how such singularities are handled. Further, methods for which excited-state analytic Hessians have been implemented are likely to also have derivative couplings available, as the machineries are similar (e.g., coupled-perturbed equations in MCSCF methods).

A semianalytic approach (analytic gradients and numerical Hessians formed upon finite-differentiating the former)

is thus recommended. It should circumvent this issue, as displaced gradients will stay finite; see Eqs. (8) and (10). However, this raises some other specific subtleties, as discussed below and exemplified in the case of 3-hydroxychromone in Sec. IV B.

If \mathbf{Q}_M is found in practice as the approximate locus of a conical intersection, $\mathbf{Q}_M \approx \mathbf{Q}_X$ [which it always is numerically; typical values are $\Delta(\mathbf{Q}_M) \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ hartree], the almost-degenerate states are not undetermined at this point. Here, we assume that derivative couplings are not available but analytic gradients are and can be used to form $\mathbf{x}^{M(1)} = \partial_K \Delta(\mathbf{Q}_M)$. This vector is an approximation of $\mathbf{x}^{X(1)}$ defined according to Eq. (12). Its negative is parallel to the direction that leads from \mathbf{Q}_M to \mathbf{Q}_X , the nearest point where the energy gap is exactly zero [steepest-descent path of $\Delta(\mathbf{Q})$]. From Eq. (31), second derivatives will take very large values along a single direction that is to be identified to $\mathbf{x}^{M(2)} \approx \mathbf{x}^{X(2)}$. In other words, $\Delta(\mathbf{Q}_M) \partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M) \approx x_K^{M(2)} x_L^{M(2)}$ such that $\mathbf{x}^{M(2)} \approx \mathbf{x}^{X(2)}$ stands out as the only eigenvector of $[2\Delta(\mathbf{Q}_M) \partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M)]$ with a significant eigenvalue. Note that $\mathbf{x}^{M(1)}$ and $\mathbf{x}^{M(2)}$ obtained this way may not be orthogonal, but the eigenvectors of $\mathbf{F} \approx [2\Delta(\mathbf{Q}_M) \partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M)] + [2x_K^{M(1)}(\mathbf{Q}) x_L^{M(1)}(\mathbf{Q})]$ will.

Now, numerical derivatives require special attention along the direction of $\mathbf{x}^{M(1)}$ because this direction leads from \mathbf{Q}_M to the intersection seam by definition. As such, the quasidiabatic character of both states at \mathbf{Q}_M will be swapped if the step $\delta\mathbf{Q}$ leads to a point $\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q}$ beyond the real crossing \mathbf{Q}_X (see Fig. 1). The problem comes from the meaning of $\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle$ and $\langle \Psi_\alpha; \mathbf{Q} | \partial_K \partial_L \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Psi_\alpha; \mathbf{Q} \rangle$ in Eqs. (5) and (30). When calculated at a given \mathbf{Q} , such terms assume “frozen” states (essentially quasidiabatic; see Appendix B) and variations of $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$ only. For example, a finite-difference expression of the ground-state gradient at \mathbf{Q}_M should read

$$\langle \Psi_0; \mathbf{Q}_M | \partial_K \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M) | \Psi_0; \mathbf{Q}_M \rangle \approx \frac{\langle \Psi_0; \mathbf{Q}_M | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) | \Psi_0; \mathbf{Q}_M \rangle - \langle \Psi_0; \mathbf{Q}_M | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M) | \Psi_0; \mathbf{Q}_M \rangle}{h}, \tag{33}$$

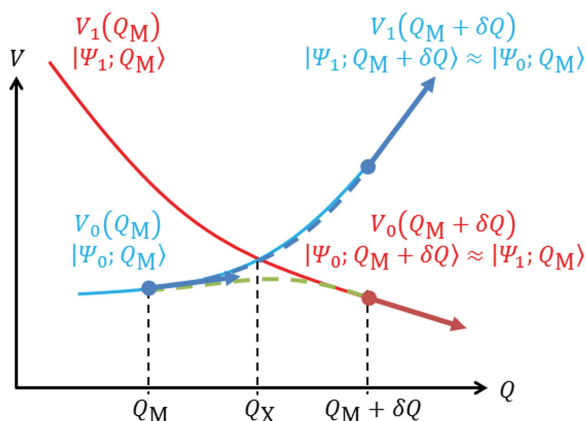


FIG. 1. Illustration of the issue that may occur when using finite differences near a conical intersection. The wrong attribution yields a negative curvature (dashed green) for the ground-state energy curve instead of a positive one (dashed blue).

where \mathbf{e}_K is a unit vector along Q^K and h is the step size. In practice, the term $\langle \Psi_0; \mathbf{Q}_M | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) | \Psi_0; \mathbf{Q}_M \rangle$ is evaluated as $V_0(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K)$, which identifies to $\langle \Psi_0; \mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) | \Psi_0; \mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K \rangle$. This is correct only if $|\Psi_0; \mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K\rangle \approx |\Psi_0; \mathbf{Q}_M\rangle$, i.e., if the step keeps the point on the same side of the crossing seam. In the reverse situation, one should consider $|\Psi_1; \mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K\rangle \approx |\Psi_0; \mathbf{Q}_M\rangle$ instead (up to a phase), hence $V_1(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) = \langle \Psi_1; \mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) | \Psi_1; \mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K \rangle \approx \langle \Psi_0; \mathbf{Q}_M | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) | \Psi_0; \mathbf{Q}_M \rangle$. The same issue arises for Hessians based on the differentiation of analytic gradients. This is summarised in Fig. 1 where the wrong attribution yields a negative curvature instead of a positive one. The situation is probably worse when evaluating second derivatives from energies only (if analytic gradients are not available). However, as already pointed out, a safer option is then to use the fully numerical second derivative of $\Delta^2(\mathbf{Q})$ directly rather than the expanded formula [Eq. (29)].

The semianalytic procedure cannot be used blindly upon post-processing the Hessians produced by the quantum-chemistry program to form $\partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M) = \frac{\partial_K \partial_L V_1(\mathbf{Q}_M) - \partial_K \partial_L V_0(\mathbf{Q}_M)}{2}$. The displaced gradients $\partial_L V_1(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K)$ and $\partial_L V_0(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K)$ must be tested first and possibly swapped according to the nature (quasidiabatic character) of the two states at \mathbf{Q}_M and at each displaced point around. The simplest test consists in choosing the highest overlap between the displaced gradient for both states with the central gradient of a given state. For TD-DFT calculations between two excited states, another useful indicator can be the oscillator strength of each transition from the ground state, as illustrated in the case of 3-hydroxychromone in Sec. IV B. In cases where both oscillator strengths are zero or almost equal, other indicators of the nature of the states can be proposed, such as the permanent dipole moments, for example.

Note that a small gradient overlap or a large mixing of oscillator strengths reflects that the displacement involves essentially the coupling direction $\mathbf{x}^{M(2)}$. The displaced point is then unlikely to have crossed the seam, as this is precisely the role of $\mathbf{x}^{M(1)}$. Having states of different

symmetries may greatly help in this context since $\mathbf{x}^{M(1)}$ and $\mathbf{x}^{M(2)}$ are orthogonal and their respective effects can thus be better discriminated.

IV. APPLICATION CASES

A. Benzene

Calculations were performed using the SA-2-CASSCF (6,6)/6-31G* level of theory (state-averaged orbitals with weights 0.5:0.5 on S_0 and S_1) with the Gaussian09 package, Revision D.01.⁵⁵ The well-known prefulvenoid minimum-energy conical intersection of benzene (see, e.g., Ref. 56) was optimised and the GD and DC vectors were produced analytically. We purposefully did not consider a “clean” C_s geometry for \mathbf{Q}_M in order to check how the procedure behaves when the BS vectors are not orthogonal to start with. The S_0 and S_1 energies at \mathbf{Q}_M are -230.57037 and -230.57035 hartree, hence the half-difference $\Delta(\mathbf{Q}_M) = 1 \times 10^{-5}$ hartree (their values are -230.57038 and -230.57036 hartree at the nearest C_s geometry, which is thus virtually the same point, only with cleaner numerics).

The analytic BS vectors, $(\mathbf{x}^{M(1)}, \mathbf{x}^{M(2)})$, are depicted in Fig. 2. They are not orthogonal because C_s symmetry was slightly broken numerically. Their norms are $\|\mathbf{x}^{M(1)}\| = 0.1408$ and $\|\mathbf{x}^{M(2)}\| = 0.1093$ hartree bohr $^{-1}$, with an angle of 76.51° between them. When considering symmetry, S_0 is A' and S_1 is A'' so that the symmetry-adapted GD vector $\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}$ should be A' (half-envelope motion), while the symmetry-adapted DC vector $\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}$ should be A'' (Kékulé-like motion). Such orthogonal vectors can be obtained upon rotating $(\mathbf{x}^{M(1)}, \mathbf{x}^{M(2)})$ through an angle based on overlaps [see, e.g., Eq. (B29) in Appendix B]. Using $-2\theta = 21.20^\circ$ and further swapping the two vectors produces $(\tilde{\mathbf{x}}^{M(-)}, \tilde{\mathbf{x}}^{M(+)})$ that can be identified to $(A'\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}, A''\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)})$. These are depicted in Fig. 3. They have the same norms as the analytic BS vectors calculated at the nearest “clean” C_s geometry: $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}\| = 0.1028$ and $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}\| = 0.1456$ hartree bohr $^{-1}$. We remind that the GD vector considered here is the halved gradient difference [see Eq. (10)].

The fully numerical BS vectors were obtained upon estimating $\mathbf{F} = [\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X)] \approx [\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_M)]$ with a forward finite-difference formula,

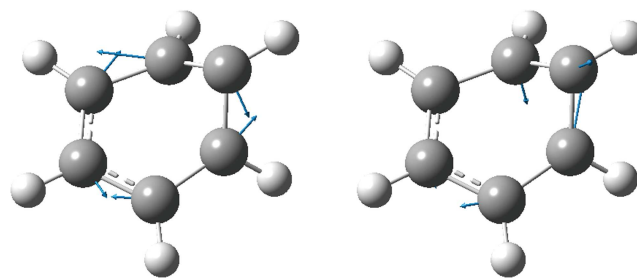


FIG. 2. Analytic GD (left) and DC (right) vectors at the minimum-energy conical intersection of benzene (geometry slightly distorted with respect to C_s symmetry).

$$\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_M) \approx \frac{\Delta^2(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K + h\mathbf{e}_L) - \Delta^2(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) - \Delta^2(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_L) + \Delta^2(\mathbf{Q}_M)}{h^2}, \quad (34)$$

where \mathbf{e}_K is a unit vector along coordinate Q^K . This involved 703 geometries. The resulting BS vectors are plotted in Fig. 4, using $h = 0.005 \text{ \AA}$. They are orthogonal by construction and are identical to their analytic counterparts from visual inspection (see Fig. 3).

We analysed the sensitivity of the numerical method with respect to the value of the step size, h , in Eq. (34). For each BS vector, the absolute value of the relative error on the norms, $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}\|$ and $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}\|$ (see Fig. 5, where the signed error is plotted), stays very small for h ranging from 10^{-4} to 10^{-2} \AA and stays moderate, $\sim 5\%$, even for $h = 0.1 \text{ \AA}$, which is already quite a large step for computing numerical second derivatives. As can be observed, the largest values of h tend to underestimate the vector norms (negative errors).

Another indicator is the angle between each numerical BS vector and each analytic one. The four angles are plotted in Fig. 6 (reference value: 0°) and Fig. 7 (reference value: 90°). An optimal step size is found for $h = 0.005 \text{ \AA}$ where the angle between the numerical vector and its analytic counterpart is less than 1° . Note that very small step sizes are likely to induce variations of the energies that may be too small for staying significant, which could be the explanation for the discontinuity observed around $h = 0.0005 \text{ \AA}$. Again, the error stays moderate even with large step sizes: for example, the angles that should be zero take values of about 5° , for $h = 0.1 \text{ \AA}$. The numerical approach is thus robust with respect to finite differentiation.

For all values of h below 0.005 \AA , the largest among the small eigenvalues of \mathbf{F} are two to three orders of magnitude smaller than the two significant ones, f_\pm [Eq. (28)]. When $h = 0.1 \text{ \AA}$, they are only one order of magnitude smaller, which is consistent with a larger error. The contrast between small and large eigenvalues is thus a direct measure of the validity of the calculation, as expected.

A linear regime for $\Delta(\mathbf{Q})$ from the conical intersection assumes $\Delta(\mathbf{Q}_M) \approx 0$ and $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q}) \approx \sqrt{(\sum_K \tilde{x}_K^{M(1)} \delta Q^K)^2 + (\sum_K \tilde{x}_K^{M(2)} \delta Q^K)^2}$. As already pointed out, the validity of the procedure investigated in the present work requires such a linear regime, hence a quadratic regime

for $\Delta^2(\mathbf{Q})$ within the branching plane. As illustrated in Fig. 8, this assumption extends to substantial values of $\Delta(\mathbf{Q})$. The relative deviation with respect to a linearly extrapolated $\Delta(\mathbf{Q})$ is small: $\sim 1\%$ for a displacement of 0.1 \AA along $\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}$, $\sim 1\%$ for a displacement of the same length along $\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}$ (note that the two directions are orthogonal); $\Delta(\mathbf{Q})$ is of the order of magnitude of 0.01 hartree for such shifts. For the slopes of the linear extrapolations, we used $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}\| = 0.1028$ and $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}\| = 0.1456$ hartree bohr $^{-1}$, the lengths calculated by the numerical procedure and matching the analytic ones for orthogonal BS vectors.

We finally checked the robustness of this approach with respect to the proximity of the central point \mathbf{Q}_M to the actual conical intersection \mathbf{Q}_X . To this end, we took displacements $\delta\mathbf{Q}$ along $\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}$ from the original point \mathbf{Q}_M , so as to make the value of $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ increase to first order within the branching plane without rotating the BS vectors. We recall that $\Delta(\mathbf{Q}_M) = 1 \times 10^{-5}$ hartree. We used $h = 0.005 \text{ \AA}$ for the finite difference around each displaced point. The relative errors on the norms and the angles between old and new BS vectors are given in Table I. As expected, the accuracy decreases while moving the central geometry away from the actual conical intersection. Note that angles that should be close to 90° for symmetry reasons stay so. For the smallest displacement corresponding to a total shift of 0.01 \AA , we remain within a reasonable tolerance threshold. The energy half-difference $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ is of the order of magnitude of 10^{-3} hartree, thus proving that the procedure can be used even for conical intersections that have not been tightly optimised with respect to the energy difference.

The example of benzene thus shows that the numerical procedure discussed here is capable of providing BS vectors in the vicinity of a conical intersection with excellent agreement against analytic ones. The Hessian of the energy half-difference can be evaluated safely with a decent step size $h \sim 10^{-4} - 10^{-2} \text{ \AA}$, and proximity to the conical intersection does not have to be fulfilled drastically: the range $\Delta(\mathbf{Q}_M) \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ hartree is expected to provide reliable results.

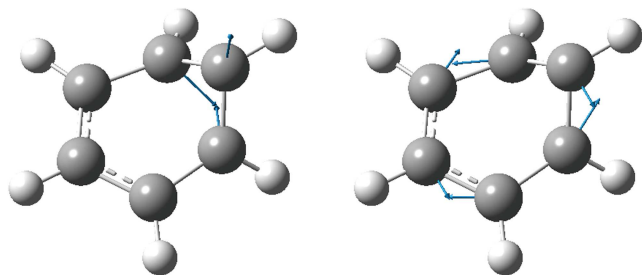


FIG. 3. Orthogonal GD (left) and DC (right) vectors obtained upon rotating the original analytic vectors shown in Fig. 2 through about -21° and swapping them according to C_s symmetry.

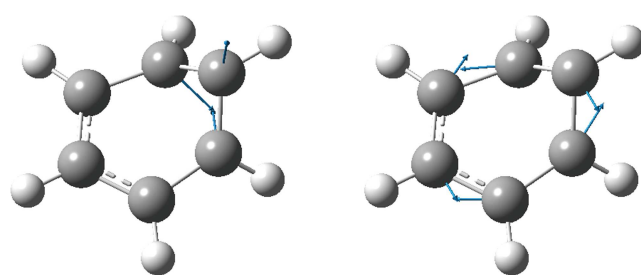


FIG. 4. Numerical GD (left) and DC (right) vectors at the minimum-energy conical intersection of benzene (geometry slightly distorted with respect to C_s symmetry).

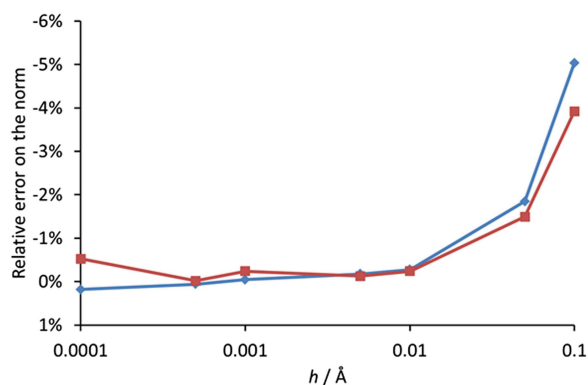


FIG. 5. Effect of the step size, h , on the relative error on the norm, both for the GD (blue diamonds) and DC (red squares) vectors.

B. 3-hydroxychromone

In a recent paper, we investigated the excited-state intramolecular proton transfer in 3-hydroxychromone,⁵⁷ suggesting the possible involvement in this mechanism of a conical intersection between the bright state S_1 and a dark state S_2 in the vicinity of the Franck-Condon point. TD-DFT calculations were performed with the PBE0 functional and the cc-pVDZ basis set, using the Gaussian09 package, Revision D.01.⁵⁵ Here, we use this example to assess the validity of the semianalytic approach based on the explicit use of Eq. (29).

At the Franck-Condon point (S_0 minimum), the geometry is C_s . The S_1 state is A' ($\pi\pi^*$ character) and bright with an oscillator strength $f_{01} = 0.0868$, while the S_2 state is A'' and dark ($n\pi^*$ character) with $f_{02} = 0.0000$. We located a crossing point \mathbf{Q}_M in the vicinity of the Franck-Condon point involving essentially the same pair of states ($f_{01} = 0.0861, f_{02} = 0.0000$). The S_0 and S_1 energies at \mathbf{Q}_M are -571.48820 and -571.48800 hartree, hence the half-difference $\Delta(\mathbf{Q}_M) = 1 \times 10^{-4}$ hartree. Further information can be found in Ref. 57. In what follows, we shall focus on the A'' DC vector, as the A' GD vector can be calculated analytically with no difficulty.

The semianalytic approach based on Eq. (29) suggests to form $\partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M)$ as $\frac{\partial_K \partial_L V_1(\mathbf{Q}_M) - \partial_K \partial_L V_0(\mathbf{Q}_M)}{2}$ where the two Hessians are calculated directly, using a numerical differentiation of analytic gradients, such as implemented, for example,

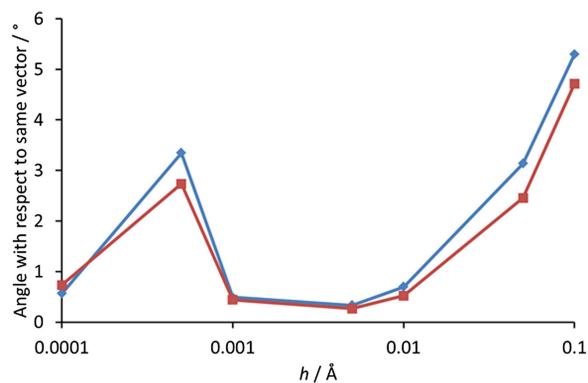


FIG. 6. Effect of the step size, h , on the angles between numerical GD and analytic GD (blue diamonds) and between numerical DC and analytic DC (red squares) vectors.

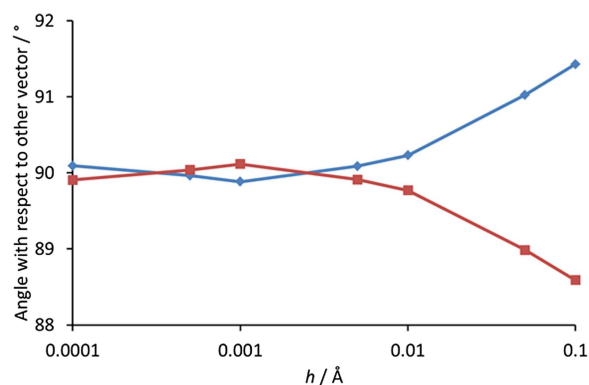


FIG. 7. Effect of the step size, h , on the angles between numerical GD and analytic DC (blue diamonds) and between numerical DC and analytic GD (red squares) vectors.

in Gaussian09 for TD-DFT calculations. However, as pointed out in Sec. III C, this raises potential traps that are further illustrated below. Also, let us stress again that fully analytic Hessians, if available, are not recommended around conical intersections because they are ill-behaved quantities by construction (they are meant to diverge along the BS vectors). Finite differences of well-behaved analytic gradients are much safer in the present context.

The procedure implemented in Gaussian09 uses a two-point finite-difference formula, accounting here for 109 points and corresponding gradients. Within this sample of points, f_{01} ranges from 0.0858 to 0.0862 and f_{02} from 0.0000 to 0.0004. This proves that all points were generated on the same side of the intersection seam as \mathbf{Q}_M . As a consequence, the procedure is safe in principle. The overlap between the normalised GD vectors obtained either directly or as an eigenvector of \mathbf{F} is unity up to the sixth decimal place and the relative difference between their norms is about 0.01%, which means that there is no contamination with directions that lift degeneracy to second order. The norms of the resulting BS vectors are $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(1)}\| = 0.07093$ and $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}\| = 0.01243$ hartree bohr⁻¹. They belong to A' and A'' irreducible representations, respectively, as expected. The largest among the small eigenvalues of \mathbf{F} are one order of magnitude smaller than the two significant ones, f_{\pm} [Eq. (28)]. Both BS vectors are plotted in Fig. 9. We

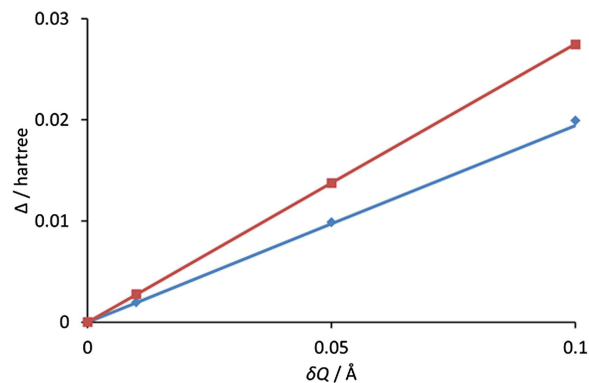


FIG. 8. Energy half-difference along displacements parallel to the GD vector (blue diamonds) or to the DC vector (red squares). Full lines are linear extrapolations using the norms of the BS vectors as slopes.

TABLE I. Relative variations of the BS vectors at points displaced along GD.

$\ \delta\mathbf{Q}\ $ (Å)	0.01	0.05	0.1
GD norm error (%)	1.12	4.50	4.40
DC norm error (%)	-1.16	-5.16	-9.52
New GD, old GD angle (deg)	1.7	6.7	12.0
New GD, old DC angle (deg)	90.1	90.0	89.8
New DC, old GD angle (deg)	89.9	90.0	90.2
New DC, old DC angle (deg)	0.7	3.5	8.8
$\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ (hartree)	0.002	0.01	0.02

compared the DC vector to the result of a fully numerical calculation using the same procedure as for benzene and observed a good agreement (overlap: 0.98; relative error on the norm: 0.1%).

In order to test the sensitivity of the method with respect to the value of the energy gap, we considered a small displacement along the GD vector so as to reach a tighter point \mathbf{Q}'_M where $\Delta(\mathbf{Q}'_M) = 6 \times 10^{-6}$ hartree ($f_{01} = 0.0862$, $f_{02} = 0.0000$). The new S_0 and S_1 energies are $-571.488\ 124$ and $-571.488\ 135$ hartree. As explained below, we are now too close to the crossing seam to use the Hessians directly provided by the quantum-chemistry program. Some displaced points generate gradients that are labelled according to the wrong energy order, i.e., such that $V_1(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q}) > V_2(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q})$. This is not systematic and may be due to numerics when the energy gap is too small to be significant or to some effect of the internal machinery that propagates the solution from the previous point to the next to serve as a guess.

As already explained in Sec. III C, a reverse energy order may be required indeed along the direction of the GD vector when the displaced point ends up on the other side of

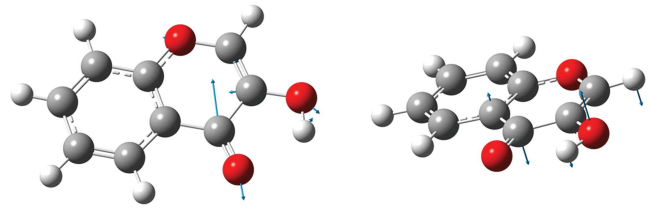


FIG. 9. Semianalytic GD (left) and DC (right) vectors at the conical intersection of 3-hydroxychromone.

the intersection seam (see Fig. 1). Examining the Hessians directly provided by the quantum-chemistry program at \mathbf{Q}'_M , we observe that a reverse energy order occurs along 21 points out of the 72 points displaced along A' distortions. In all cases, this happens to be consistent with the oscillator strengths, hence with the quasidiabatic character of the states. In other words, the program occurs to do automatically what is required but there is no guarantee that this will always be the case. As a consequence, the A' GD vector obtained this way is perfectly correct (overlap: 0.9998; relative error on the norm: 0.04%). However, there also are 4 points out of the 36 points displaced along A'' distortions that occur with a reverse energy order. This is now inconsistent with the oscillator strengths. Worse, the mirror images of these points with respect to the molecular plane are ordered correctly. The resulting A'' DC vector is thus completely wrong (overlap: 0.87; relative variation of the norm: 45%).

Owing to this issue, the Hessians have to be reconstructed “by hand,” according to the scheme detailed in Sec. III C. To this end, we used a forward finite-difference formula applied to gradients with symmetrisation with respect to differentiation order (K and L indices),

$$\partial_K \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M) \approx \frac{\partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_K) - \partial_L \Delta(\mathbf{Q}_M) + \partial_K \Delta(\mathbf{Q}_M + h\mathbf{e}_L) - \partial_K \Delta(\mathbf{Q}_M)}{2h}, \quad (35)$$

coupled to a test determining the nature of the states at each displaced point according to their respective oscillator strengths. There are now 55 gradients to be calculated. A calculation around the loose central point \mathbf{Q}_M , where $\Delta(\mathbf{Q}_M) = 1 \times 10^{-4}$ hartree, provides virtually the same BS vectors as previously, with a step size $h = 1 \times 10^{-3}$ Å (see Fig. 9). The values of $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ are always positive, ranging from 4×10^{-5} to 2×10^{-4} hartree. The oscillator strength does not reach values greater than a few 10^{-4} for the dark state S_2 along A'' distortions that induce state mixing. The oscillator strength of the bright state S_1 is decreased by about the same amount.

Around the tight central point \mathbf{Q}'_M , where $\Delta(\mathbf{Q}'_M) = 6 \times 10^{-6}$ hartree, the values of $\Delta(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q})$ range from 6×10^{-8} to 7×10^{-5} hartree. Oscillator strengths are kept in the same order for all 12 A'' out-of-plane distortions. A few of them tend to mix the states strongly: the oscillator strengths vary from about 0.09:0.00 to 0.06:0.03 in accordance with

the largest variations of $\Delta(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q}) - \Delta(\mathbf{Q}'_M)$. However, among the 36 A' in-plane displacements, 12 correspond to reverse oscillator strengths. The corresponding points are on the other side of the crossing seams and gradients have to be labelled in reverse order. This procedure yields GD vectors that are almost identical at the loose and at the tight central points (overlap: 0.99999; relative variation of the norm: 0.02%). Not reordering the gradients would alter the quality of the GD vector, as expected (overlap: 0.99; relative variation of the norm: 8%). However, if the direction of the DC vector is much similar (overlap: 0.99), the norm is altered by about 25%.

It is unlikely for the norm of the DC vector to vary so much over such a small displacement while the direction is almost unchanged. In fact, using $\|\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}\| = 0.01243$ hartree bohr $^{-1}$ (norm calculated at the loose central point \mathbf{Q}_M) instead of 0.00728 hartree bohr $^{-1}$ (norm calculated at the tight central point \mathbf{Q}'_M) reproduces perfectly the slope of

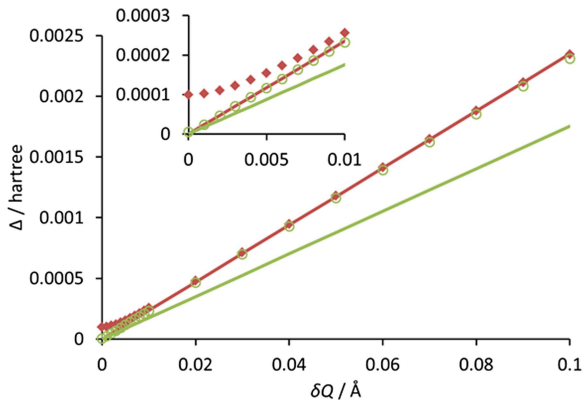


FIG. 10. Energy half-difference along a displacement parallel to the DC vector calculated at the loose point (red diamonds) or at the tight point (green circles). Full lines are linear extrapolations using the norms of the DC vectors as slopes with the same colour code.

$\Delta(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q}) - \Delta(\mathbf{Q}'_M)$ when considering a displacement $\delta\mathbf{Q}$ parallel to $\tilde{\mathbf{x}}^{M(2)}$, as illustrated in Fig. 10.

The issue is thus numerical. The eigenvalues of \mathbf{F} , hence the value of the norm of the DC vector, largely depend on the magnitude of the scaling factor $\Delta(\mathbf{Q})$ in Eq. (29). Here, $\Delta(\mathbf{Q}'_M) = 6 \times 10^{-6}$ hartree is a very small value compared to the number of significant digits that can be trusted for such a calculation. The same value would have been obtained at both the tight and the loose points if the value of $\Delta(\mathbf{Q}'_M)$ had been 10×10^{-6} instead of 6×10^{-6} hartree. In contrast, $\Delta(\mathbf{Q}_M) = 1 \times 10^{-4}$ hartree appears to be significant enough so as to provide reliable results.

Let us now examine the range of validity of the linear regime. As can be observed in Fig. 10, starting with a significantly non-zero value $\Delta(\mathbf{Q}_M) = 1 \times 10^{-4}$ hartree only alters the behaviour of $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ in a very short range (parabolic shape instead of the typical cusp at the conical intersection). The shape of $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ tends to the more linear behaviour of $\Delta(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q})$ quite rapidly. The quadratic bottom of $\Delta(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q})$ in the close vicinity of the conical intersection almost vanishes once considering the squared function, as it becomes quartic. This is illustrated in Fig. 11 where $\Delta^2(\mathbf{Q}'_M + \delta\mathbf{Q}) - \Delta^2(\mathbf{Q}'_M)$ and $\Delta^2(\mathbf{Q}_M + \delta\mathbf{Q}) - \Delta^2(\mathbf{Q}_M)$ appear almost superimposed. Using a central point where the energy

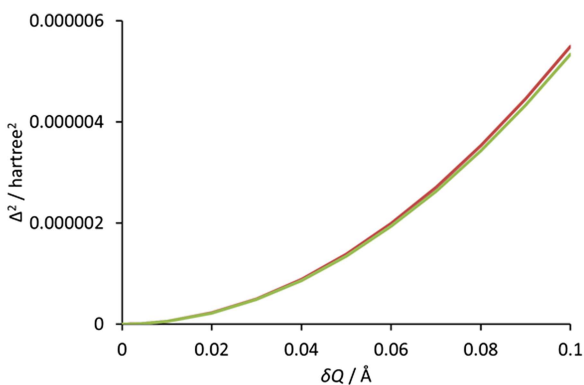


FIG. 11. Square energy half-difference along a displacement parallel to the DC vector calculated at the loose point (red) or at the tight point (green). Both curves are shifted to zero so as to magnify their similar quadratic behaviour.

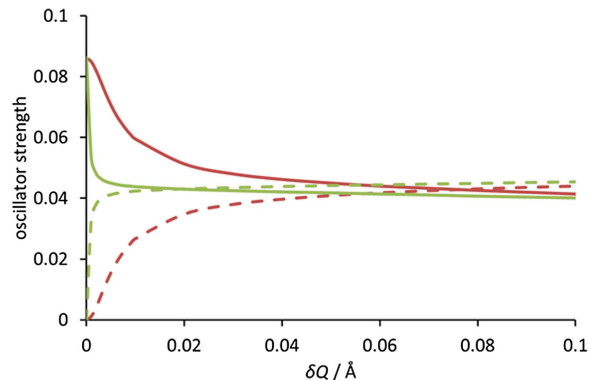


FIG. 12. Oscillator strengths from the ground to the first-excited (plain lines) and second-excited (dashed lines) states along a displacement parallel to the DC vector calculated at the loose point (red) or at the tight point (green).

gap is very small thus seems more accurate in principle but may occur to be counterproductive, owing to the issue raised by the strong influence of the value of the energy gap on the vector norms.

As a final check, let us consider the effect of a displacement along the DC vector on the oscillator strengths f_{01} and f_{02} . As already stated, the geometry of the conical intersection considered here is C_s and lies in the vicinity of the Franck-Condon point. The $\pi\pi^* S_1$ state is A' and bright and the $n\pi^* S_2$ state is A'' and dark. A displacement along the A' GD vector does not change such properties, which means that both electronic states remain essentially quasidiabatic and do not mix. In contrast, the A'' DC vector is by definition the direction that mixes the two states the most. The resulting adiabatic states will thus tend toward $\left\{ \frac{|\psi_0:\mathbf{Q}_X\rangle \pm |\psi_1:\mathbf{Q}_X\rangle}{\sqrt{2}} \right\}$ along the DC vector. Indeed, this is what we observe in Fig. 12. The oscillator strengths tend rapidly to the same value, halfway through the original ones. This behaviour is more pronounced when the energy gap at the origin is smaller (tight point \mathbf{Q}'_M), but the other case (loose point \mathbf{Q}_M) reaches the same regime once the displacement becomes larger than about 0.05 Å along the DC vector.

V. CONCLUSIONS

The applicability of an energy-based, wavefunction-free procedure for generating the BS vectors at a conical intersection was investigated. Two versions were compared: one fully numerical, the other partly analytic. The first approach relies on the calculation of a large number of single points but is expected to work in all types of situations with no prescription (provided the quantum-chemistry method used to generate energy points is able to describe the topography and topology of a conical intersection correctly). We showed that it is much robust with respect to numerical differentiation, as illustrated on the case of benzene. The second approach is semi-analytic, based on finite derivatives of analytic gradients. It seems more efficient but raises specific issues and cannot be used blindly. The nature of the electronic states at each displaced point must be checked and possibly reordered consistently with the central point before forming Hessians. Such precautions are illustrated on the case of 3-hydroxychromone. From our experience, we

recommend the method to be applied first to a loose conical intersection where the energy gap is not too small ($\sim 10^{-4}$ hartree) so as to avoid too much dependence on non-significant numerics, then to check that the result stays consistent upon analysing how the energy gap varies within the branching plane from a tighter point ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} hartree).

The present procedure is meant to provide exact BS vectors at a conical intersection. It could be used as a diagnostic tool for testing the development of new approaches for calculating analytic DC vectors around conical intersections for quantum-chemistry methods where they are still to be implemented. Further, the energy difference often varies according to a linear regime over a range of significant size within the branching plane. As a consequence, NACs could be estimated with decent accuracy in the vicinity of conical intersections, i.e., where they have a decisive influence on the dynamics of non-adiabatic processes. This procedure can thus be used as a way of providing approximate NACs when using quantum-chemistry methods where such quantities are not available yet, for example, in the context of on-the-fly non-adiabatic dynamics.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support from the French National Research Agency (ANR) through the CoConicS Project (No. ANR-13-BS08-0013-03). B.L. thanks Professor Michael A. Robb for helpful discussions about the implementation of analytic Hessians within the SA-CASSCF approach.

APPENDIX A: ANALYTIC BRANCHING-SPACE VECTORS WITHIN MULTICONFIGURATIONAL APPROACHES

As already pointed out in the main text, exact eigensolutions are never achieved in practice. However, any approximate formulation in terms of a multiconfigurational expansion of the wavefunction in a finite Hilbert space of N Slater determinants (or configuration-state functions contracted with respect to spin-space symmetry for convenience), $\{|\Phi_J; \mathbf{Q}\rangle\}$,

$$|\Psi_\alpha^{\text{CI}}; \mathbf{Q}\rangle = \sum_{J=1}^N C_J^{(\alpha)}(\mathbf{Q}) |\Phi_J; \mathbf{Q}\rangle, \quad (\text{A1})$$

ultimately relies on the diagonalisation of the $(N \times N)$ -matrix representing $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$ in this truncated basis set,

$$H_{IJ}^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) = \langle \Phi_I; \mathbf{Q} | \hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q}) | \Phi_J; \mathbf{Q} \rangle, \quad (\text{A2})$$

$$\mathbf{C}^{(\alpha)\dagger}(\mathbf{Q}) \mathbf{H}^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) \mathbf{C}^{(\beta)}(\mathbf{Q}) = \delta_{\alpha\beta} V_\alpha^{\text{CI}}(\mathbf{Q}), \quad (\text{A3})$$

$$\mathbf{C}^{(\alpha)\dagger}(\mathbf{Q}) \mathbf{C}^{(\beta)}(\mathbf{Q}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{A4})$$

where $|\Psi_\alpha^{\text{CI}}; \mathbf{Q}\rangle \approx |\Psi_\alpha; \mathbf{Q}\rangle$ and $V_\alpha^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) \approx V_\alpha(\mathbf{Q})$. In place of $|\Psi_\alpha; \mathbf{Q}\rangle$, we can thus consider their corresponding column vectors of configuration-interaction (CI) coefficients, $\mathbf{C}^{(\alpha)}(\mathbf{Q})$, which now are the exact eigenvectors of the Hamiltonian matrix $\mathbf{H}^{\text{CI}}(\mathbf{Q})$. In other words, the matrix Hellmann-Feynman

theorem can be applied formally to $\mathbf{H}^{\text{CI}}(\mathbf{Q})$ instead of $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$ and is valid for $\mathbf{C}^{(\alpha)}(\mathbf{Q})$ but not for $|\Psi_\alpha^{\text{CI}}; \mathbf{Q}\rangle$. It yields

$$\begin{aligned} \partial_K V_\alpha^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) &= \mathbf{C}^{(\alpha)\dagger}(\mathbf{Q}) \left(\partial_K \mathbf{H}^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) \right) \mathbf{C}^{(\alpha)}(\mathbf{Q}), \quad (\text{A5}) \\ D_K^{\text{CI}(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) &= \mathbf{C}^{(\alpha)\dagger}(\mathbf{Q}) \partial_K \mathbf{C}^{(\beta)}(\mathbf{Q}) \\ &= (1 - \delta_{\alpha\beta}) \frac{\mathbf{C}^{(\alpha)\dagger}(\mathbf{Q}) \left(\partial_K \mathbf{H}^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) \right) \mathbf{C}^{(\beta)}(\mathbf{Q})}{V_\beta^{\text{CI}}(\mathbf{Q}) - V_\alpha^{\text{CI}}(\mathbf{Q})}. \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

The terms $D_K^{\text{CI}(\alpha\beta)}(\mathbf{Q})$ are called the CI-coefficient contributions to the first-order NAC vectors. Contributions accounting for $\{|\partial_K \Phi_J; \mathbf{Q}\rangle\}$ (due to molecular-orbital relaxations and changes in the atomic-orbital overlaps) can be calculated too. In most situations, the latter are much smaller than the former such that $D_K^{\text{CI}(\alpha\beta)}(\mathbf{Q}) \approx \langle \Psi_\alpha^{\text{CI}}; \mathbf{Q} | \partial_K \Psi_\beta^{\text{CI}}; \mathbf{Q} \rangle \approx D_K^{(\alpha\beta)}(\mathbf{Q})$ is a safe approximation. The actual computation of $\partial_K \mathbf{H}^{\text{CI}}(\mathbf{Q})$, in Eqs. (A5) and (A6), upon differentiation of Eq. (A2), depends on the flavour of the multiconfigurational method used and the corresponding machinery to get various contributions from orbital derivatives. Such computational aspects are out of the scope of the present work and we refer, for example, to Ref. 17.

APPENDIX B: INTERPRETATION IN TERMS OF A DIABATIC MODEL

We show here how Eq. (20) can be interpreted in terms of a diabatic model. Degenerate perturbation theory shows that a two-state representation is enough to reproduce the expansion of $\Delta(\mathbf{Q})$ to first order around a two-state conical intersection \mathbf{Q}_X , hence the expansion of $\Delta^2(\mathbf{Q})$ to second order. In order to get an intuitive picture of the problem at hand, let us start by assuming that there pre-exists a two-state Hamiltonian matrix that plays the role of an effective representation of the electronic Hamiltonian for the two adiabatic target states, $|\Psi_0; \mathbf{Q}\rangle$ and $|\Psi_1; \mathbf{Q}\rangle$. The eigenvalues of this matrix are assumed to be identical to the adiabatic energies, $V_1(\mathbf{Q}) \geq V_0(\mathbf{Q})$.

The underlying model states, $|\Phi_a; \mathbf{Q}\rangle$ and $|\Phi_b; \mathbf{Q}\rangle$, can be taken as real-valued and orthonormal such that the matrix representation of $\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{Q})$ is real symmetric. It is conveniently recast as follows:

$$\mathbf{H}(\mathbf{Q}) = \frac{H_{bb}(\mathbf{Q}) + H_{aa}(\mathbf{Q})}{2} \mathbf{1} + \begin{bmatrix} -D(\mathbf{Q}) & W(\mathbf{Q}) \\ W(\mathbf{Q}) & D(\mathbf{Q}) \end{bmatrix}, \quad (\text{B1})$$

where

$$D(\mathbf{Q}) = \frac{H_{bb}(\mathbf{Q}) - H_{aa}(\mathbf{Q})}{2}, \quad (\text{B2})$$

$$W(\mathbf{Q}) = H_{ab}(\mathbf{Q}) = H_{ba}(\mathbf{Q}). \quad (\text{B3})$$

The adiabatic energy half-difference reads

$$\Delta(\mathbf{Q}) = \sqrt{D^2(\mathbf{Q}) + W^2(\mathbf{Q})}. \quad (\text{B4})$$

We assume $|\Phi_a; \mathbf{Q}\rangle$ and $|\Phi_b; \mathbf{Q}\rangle$ to be (quasi)diabatic. They depend smoothly on \mathbf{Q} and so do $D(\mathbf{Q})$ and $W(\mathbf{Q})$. Considering

the following Taylor expansions around \mathbf{Q}_X ,

$$D(\mathbf{Q}) = \delta + \sum_K \kappa_K (Q^K - Q_X^K) + \frac{1}{2} \sum_K \sum_L (\kappa_K \kappa_L + \lambda_K \lambda_L) (Q^K - Q_X^K) (Q^L - Q_X^L) + \dots, \quad (\text{B5})$$

$$W(\mathbf{Q}) = \varepsilon + \sum_K \lambda_K (Q^K - Q_X^K) + \frac{1}{2} \sum_K \sum_L (\lambda_K \lambda_L + \eta_{KL}) (Q^K - Q_X^K) (Q^L - Q_X^L) + \dots, \quad (\text{B6})$$

yields

$$\Delta^2(\mathbf{Q}) = \delta^2 + \varepsilon^2 + 2 \sum_K (\delta \kappa_K + \varepsilon \lambda_K) (Q^K - Q_X^K) + \sum_K \sum_L (\kappa_K \kappa_L + \lambda_K \lambda_L) (Q^K - Q_X^K) (Q^L - Q_X^L) + \delta \gamma_{KL} + \varepsilon \eta_{KL} (Q^L - Q_X^L) + \dots. \quad (\text{B7})$$

In other words,

$$\Delta^2(\mathbf{Q}_X) = \delta^2 + \varepsilon^2, \quad (\text{B8})$$

$$\partial_K \Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 2(\delta \kappa_K + \varepsilon \lambda_K), \quad (\text{B9})$$

$$\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 2(\kappa_K \kappa_L + \lambda_K \lambda_L + \delta \gamma_{KL} + \varepsilon \eta_{KL}). \quad (\text{B10})$$

In particular, if \mathbf{Q}_X is a conical intersection ($\delta = \varepsilon = 0$), we get

$$\Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 0, \quad (\text{B11})$$

$$\partial_K \Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 0, \quad (\text{B12})$$

$$\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X) = 2(\kappa_K \kappa_L + \lambda_K \lambda_L). \quad (\text{B13})$$

The last relationship will be used to identify the plane spanned by $(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda})$ to the branching plane.

Note that Eq. (B13) is unchanged if $\gamma_{KL} = \eta_{KL} = 0$ even if $\delta \neq 0$ or $\varepsilon \neq 0$, i.e., at a point \mathbf{Q}_M near \mathbf{Q}_X such that $\Delta(\mathbf{Q}_M) \neq 0$. In other words, the approach discussed in this work is valid also in the vicinity of a conical intersection, provided a linear regime is still valid. The condition for this can be summarised as $\delta \gamma_{KL} + \varepsilon \eta_{KL} \ll \kappa_K \kappa_L + \lambda_K \lambda_L$; in other words, the second derivatives γ_{KL} and η_{KL} are small and/or the energy gap is small compared to the effect of first-order terms.

The Hessian matrix of the square energy difference at \mathbf{Q}_X , $\mathbf{F} = [\partial_K \partial_L \Delta^2(\mathbf{Q}_X)]$, is a sum of two symmetric dyads. Thus, for any vector \mathbf{v} ,

$$\sum_L F_{KL} v_L = 2 \left(\sum_L \kappa_L v_L \right) \boldsymbol{\kappa}_K + 2 \left(\sum_L \lambda_L v_L \right) \boldsymbol{\lambda}_K. \quad (\text{B14})$$

As a consequence, any vector orthogonal to the plane spanned by $(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda})$ corresponds to a zero eigenvalue. If this plane is not accidentally a line (which happens when both vectors are parallel), the matrix is of rank 2. Any pair of eigenvectors of \mathbf{F} with non-vanishing eigenvalues thus span the same plane as $(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda})$.

At the conical intersection, $|\Phi_a; \mathbf{Q}_X\rangle$ and $|\Phi_b; \mathbf{Q}_X\rangle$ form a possible pair of degenerate adiabatic states by construction [$\Delta(\mathbf{Q}_X) = 0$ implies $D(\mathbf{Q}_X) = W(\mathbf{Q}_X) = 0$]. They can be identified at this point to the adiabatic states produced by the actual calculation [those corresponding to $\theta = 0$; see Eqs. (14) and

(15)]: $|\Phi_a; \mathbf{Q}_X\rangle \equiv |\Psi_0; \mathbf{Q}_X\rangle$ and $|\Phi_b; \mathbf{Q}_X\rangle \equiv |\Psi_1; \mathbf{Q}_X\rangle$. These so-called crude adiabatic states are often assumed not to vary with \mathbf{Q} in the vicinity of \mathbf{Q}_X . In fact, they can vary smoothly:⁵² if $\langle \Phi_c; \mathbf{Q}_X | \partial_K \Phi_d; \mathbf{Q}_X \rangle$ are finite ($c, d \in \{a, b\}$), a Hellmann-Feynman-type derivation [see Eq. (3)] shows that $(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda})$ are identical to the adiabatic BS vectors $(\mathbf{x}^{X(1)}, \mathbf{x}^{X(2)})$ discussed in Sec. II, Eqs. (12) and (13),

$$\kappa_K = \partial_K D(\mathbf{Q}_X) \equiv x_K^{X(1)}, \quad (\text{B15})$$

$$\lambda_K = \partial_K W(\mathbf{Q}_X) \equiv x_K^{X(2)}. \quad (\text{B16})$$

The model states can be rotated through any arbitrary angle θ to produce another degenerate pair of states,

$$|\tilde{\Phi}_a; \mathbf{Q}_X\rangle = \cos \theta |\Phi_a; \mathbf{Q}_X\rangle + \sin \theta |\Phi_b; \mathbf{Q}_X\rangle \equiv |\tilde{\Psi}_0; \mathbf{Q}_X\rangle, \quad (\text{B17})$$

$$|\tilde{\Phi}_b; \mathbf{Q}_X\rangle = -\sin \theta |\Phi_a; \mathbf{Q}_X\rangle + \cos \theta |\Phi_b; \mathbf{Q}_X\rangle \equiv |\tilde{\Psi}_1; \mathbf{Q}_X\rangle. \quad (\text{B18})$$

The corresponding first-order parameters satisfy

$$\tilde{\kappa}_K = \cos 2\theta \kappa_K - \sin 2\theta \lambda_K \equiv \tilde{x}_K^{X(1)}, \quad (\text{B19})$$

$$\tilde{\lambda}_K = \sin 2\theta \kappa_K + \cos 2\theta \lambda_K \equiv \tilde{x}_K^{X(2)}. \quad (\text{B20})$$

The arbitrariness of θ is of no consequence on \mathbf{F} , owing to the following identity [see also Eq. (20)]:

$$\tilde{\kappa}_K \tilde{\kappa}_L + \tilde{\lambda}_K \tilde{\lambda}_L = \kappa_K \kappa_L + \lambda_K \lambda_L. \quad (\text{B21})$$

Now, if the angle θ is chosen such that $(\tilde{\boldsymbol{\kappa}}, \tilde{\boldsymbol{\lambda}})$ are made orthogonal,

$$\sum_L \tilde{\kappa}_L \tilde{\lambda}_L = 0, \quad (\text{B22})$$

these vectors happen to be two eigenvectors of \mathbf{F} with non-zero eigenvalues,

$$\sum_L F_{KL} \tilde{\kappa}_L = 2 \sum_L (\tilde{\kappa}_K \tilde{\kappa}_L + \tilde{\lambda}_K \tilde{\lambda}_L) \tilde{\kappa}_L = \left(2 \sum_L \tilde{\kappa}_L^2 \right) \tilde{\kappa}_K, \quad (\text{B23})$$

$$\sum_L F_{KL} \tilde{\lambda}_L = 2 \sum_L (\tilde{\kappa}_K \tilde{\kappa}_L + \tilde{\lambda}_K \tilde{\lambda}_L) \tilde{\lambda}_L = \left(2 \sum_L \tilde{\lambda}_L^2 \right) \tilde{\lambda}_K. \quad (\text{B24})$$

Reciprocally, diagonalising \mathbf{F} produces a pair of orthogonal vectors parallel to $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ and $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$, the eigenvalues of which are twice the square lengths of $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ and $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$ (the other eigenvectors of \mathbf{F} correspond to zero eigenvalues).

Now, for θ to make $(\tilde{\boldsymbol{\kappa}}, \tilde{\boldsymbol{\lambda}})$ orthogonal, it must satisfy⁴⁹

$$\sin 4\theta \frac{S^{aa} - S^{bb}}{2} + \cos 4\theta S^{ab} = 0, \quad (\text{B25})$$

where the overlap matrix, \mathbf{S} , is defined as

$$S^{aa} = \sum_L \kappa_L^2, \quad (\text{B26})$$

$$S^{ab} = \sum_L \kappa_L \lambda_L = \sum_L \lambda_L \kappa_L = S^{ba}, \quad (\text{B27})$$

$$S^{bb} = \sum_L \lambda_L^2. \quad (\text{B28})$$

A value of 4θ that satisfies the orthogonality criterion of Eq. (B25) always exists. If $S^{bb} \neq S^{aa}$, it is unique within the interval $]-\frac{\pi}{8}, +\frac{\pi}{8}[$ such that the unique value of θ within $]-\frac{\pi}{8}, +\frac{\pi}{8}[$ reads

$$\theta = \frac{1}{4} \arctan \frac{2S^{ab}}{S^{bb} - S^{aa}}. \quad (\text{B29})$$

If $S^{bb} = S^{aa}$, either $S^{ab} \neq 0$ and $\theta = \pm\frac{\pi}{8}$ or $S^{ab} = 0$ and θ is undetermined [any value is acceptable since $(\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\lambda})$ are already orthogonal and of equal lengths, which occurs at Jahn-Teller crossings]. The square lengths of the rotated vectors read

$$\sum_L \tilde{\kappa}_L^2 = \frac{S^{aa} + S^{bb}}{2} - \varepsilon \sqrt{\left(\frac{S^{bb} - S^{aa}}{2}\right)^2 + (S^{ab})^2}, \quad (\text{B30})$$

$$\sum_L \tilde{\lambda}_L^2 = \frac{S^{aa} + S^{bb}}{2} + \varepsilon \sqrt{\left(\frac{S^{bb} - S^{aa}}{2}\right)^2 + (S^{ab})^2}, \quad (\text{B31})$$

where $\varepsilon = \text{sgn}(S^{bb} - S^{aa})$ if $S^{bb} \neq S^{aa}$ (when the latter are equal, $\varepsilon = \pm 1$ and $\theta = \varepsilon\frac{\pi}{8}$). Note that, despite the identity shown in Eq. (B21), $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ and $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$ are eigenvectors of \mathbf{F} , while $\boldsymbol{\kappa}$ and $\boldsymbol{\lambda}$ are not unless they are already orthogonal; now, if $\boldsymbol{\kappa}$ and $\boldsymbol{\lambda}$ are orthogonal and of equal lengths, they are degenerate eigenvectors of \mathbf{F} and can be rotated with no prescription. Diagonalising \mathbf{F} will thus produce a pair of vectors $(\tilde{\boldsymbol{\kappa}}, \tilde{\boldsymbol{\lambda}})$ that can be identified to $(\tilde{\boldsymbol{x}}^{X(1)}, \tilde{\boldsymbol{x}}^{X(2)})$ up to unphysical signs for a value of θ that makes them orthogonal. Their directions are those of the major and minor axes of the ellipse formed by a constant value of $\Delta(\mathbf{Q})$ expanded to first order around the apex of the cone; their lengths are related to the eccentricity.

- ¹W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy* (World Scientific, Singapore, 2004).
- ²W. Domcke, D. Yarkony, and H. Köppel, *Conical Intersections: Theory, Computation and Experiment* (World Scientific, Hackensack, NJ, 2011).
- ³M. Baer, *Beyond Born-Oppenheimer: Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections* (Wiley, Hoboken, NJ, 2006).
- ⁴E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **99**(2), 397–402 (1977).
- ⁵G. J. Atchity, S. S. Xantheas, and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **95**(3), 1862–1876 (1991).
- ⁶M. J. Bearpark, M. A. Robb, and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **223**(3), 269–274 (1994).
- ⁷S. Ruiz-Barragan, M. A. Robb, and L. Blancafort, *J. Chem. Theory Comput.* **9**(3), 1433–1442 (2013).
- ⁸S. Ruiz-Barragan, K. Morokuma, and L. Blancafort, *J. Chem. Theory Comput.* **11**(4), 1585–1594 (2015).
- ⁹H. Köppel, W. Domcke, and L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59–246 (1984).
- ¹⁰G. A. Worth and L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127–158 (2004).
- ¹¹G. A. Worth, M. A. Robb, and B. Lasorne, *Mol. Phys.* **106**(16-18), 2077–2091 (2008).
- ¹²G. A. Worth, H. D. Meyer, H. Köppel, L. S. Cederbaum, and I. Burghardt, *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**(3), 569–606 (2008).
- ¹³H.-D. Meyer, F. Gatti, and G. Worth, *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- ¹⁴B. Lasorne, G. A. Worth, and M. A. Robb, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **1**(3), 460–475 (2011).
- ¹⁵F. Gatti, *Molecular Quantum Dynamics: From Theory to Applications* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014).
- ¹⁶F. Gatti, B. Lasorne, H.-D. Meyer, and A. Nauts, *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry* (Springer International Publishing, Cham, 2017).

- ¹⁷B. H. Lengsfeld and D. R. Yarkony, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 1–71 (1992).
- ¹⁸K. L. Bak, P. Jorgensen, H. J. A. Jensen, J. Olsen, and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **97**(10), 7573–7584 (1992).
- ¹⁹I. F. Galvan, M. G. Delcey, T. B. Pedersen, F. Aquilante, and R. Lindh, *J. Chem. Theory Comput.* **12**(8), 3636–3653 (2016).
- ²⁰H. Lischka, M. Dallos, P. G. Szalay, D. R. Yarkony, and R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **120**(16), 7322–7329 (2004).
- ²¹T. Ichino, J. Gauss, and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **130**(17), 174105 (2009).
- ²²A. Tajti and P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **131**(12), 124104 (2009).
- ²³T. Mori, W. J. Glover, M. S. Schuurman, and T. J. Martinez, *J. Phys. Chem. A* **116**(11), 2808–2818 (2012).
- ²⁴T. Mori and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.* **476**(1-3), 97–100 (2009).
- ²⁵S. Fatehi, E. Alguire, Y. H. Shao, and J. E. Subotnik, *J. Chem. Phys.* **135**(23), 234105 (2011).
- ²⁶V. Chernyak and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **112**(8), 3572–3579 (2000).
- ²⁷I. Tavernelli, E. Tapavicza, and U. Rothlisberger, *J. Chem. Phys.* **130**(12), 124107 (2009).
- ²⁸I. Tavernelli, B. F. E. Curchod, A. Laktionov, and U. Rothlisberger, *J. Chem. Phys.* **133**(19), 194104 (2010).
- ²⁹R. Send and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **132**(4), 044107 (2010).
- ³⁰E. Tapavicza, G. D. Bellchambers, J. C. Vincent, and F. Furche, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**(42), 18336–18348 (2013).
- ³¹Q. Ou, S. Fatehi, E. Alguire, Y. H. Shao, and J. E. Subotnik, *J. Chem. Phys.* **141**(2), 024114 (2014).
- ³²Q. Ou, G. D. Bellchambers, F. Furche, and J. E. Subotnik, *J. Chem. Phys.* **142**(6), 064114 (2015).
- ³³Z. D. Li and W. J. Liu, *J. Chem. Phys.* **141**(1), 014110 (2014).
- ³⁴Z. D. Li, B. B. Suo, and W. J. Liu, *J. Chem. Phys.* **141**(24), 244105 (2014).
- ³⁵X. Zhang and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **141**(6), 064104 (2014).
- ³⁶B. G. Levine, C. Ko, J. Quenneville, and T. J. Martinez, *Mol. Phys.* **104**(5-7), 1039–1051 (2006).
- ³⁷J. Schirmer and A. Dreuw, *Phys. Rev. A* **75**(2), 022513 (2007).
- ³⁸S. Gozem, F. Melaccio, A. Valentini, M. Filatov, M. Huix-Rotllant, N. Ferre, L. Manuel Frutos, C. Angeli, A. I. Krylov, A. A. Granovsky, R. Lindh, and M. Olivucci, *J. Chem. Theory Comput.* **10**(8), 3074–3084 (2014).
- ³⁹B. F. E. Curchod, U. Rothlisberger, and I. Tavernelli, *ChemPhysChem* **14**(7), 1314–1340 (2013).
- ⁴⁰F. Cordova, L. J. Doriol, A. Ipatov, M. E. Casida, C. Filippi, and A. Vela, *J. Chem. Phys.* **127**(16), 164111 (2007).
- ⁴¹C. Ciminelli, G. Granucci, and M. Persico, *Chem. - Eur. J.* **10**(9), 2327–2341 (2004).
- ⁴²B. G. Levine, J. D. Coe, and T. J. Martinez, *J. Phys. Chem. B* **112**(2), 405–413 (2008).
- ⁴³T. W. Keal, A. Koslowski, and W. Thiel, *Theor. Chem. Acc.* **118**(5-6), 837–844 (2007).
- ⁴⁴S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **6**(5), 1538–1545 (2010).
- ⁴⁵R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**(18), 4947–4955 (1969).
- ⁴⁶L. Salem, *Chem. Phys. Lett.* **3**(2), 99–101 (1969).
- ⁴⁷I. B. Bersuker, N. B. Balabanov, D. Pekker, and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **117**(23), 10478–10486 (2002).
- ⁴⁸J. A. Kammaaad and P. M. Zimmerman, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**(24), 5074–5079 (2016).
- ⁴⁹H. Köppel and B. Schubert, *Mol. Phys.* **104**(5-7), 1069–1079 (2006).
- ⁵⁰O. E. Alon and L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. B* **68**(3), 033105 (2003).
- ⁵¹C. A. Mead, *J. Chem. Phys.* **78**(2), 807–814 (1983).
- ⁵²D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **101**(23), 4263–4270 (1997).
- ⁵³E. B. Wilson, P. C. Cross, and J. C. Decius, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1955).
- ⁵⁴G. Pasin, F. Gatti, C. Iung, and H. D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **124**(19), 194304 (2006).
- ⁵⁵M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi,

J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman,

J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, GAUSSIAN 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

⁵⁶I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **115**(2), 673–682 (1993).

⁵⁷A. Perveaux, M. Lorphelin, B. Lasorne, and D. Lauvergnat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(9), 6579–6593 (2017).

Annexe B

Opérateur d'énergie cinétique du modèle 3D

Définition du référentiel

On se place dans un référentiel “Body-Fixed” $\{\mathbf{R}_{\text{CM}}, \mathbf{e}_x^{\text{BF}}, \mathbf{e}_y^{\text{BF}}, \mathbf{e}_z^{\text{BF}}\}$ paramétré par le centre de masse de la molécule et deux vecteurs de référence $\mathbf{v}_1^{\text{SF}}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{v}_2^{\text{SF}}(\mathbf{R})$, non colinéaires et attachés aux positions de certains noyaux. Dans ce référentiel on a le vecteur de position des noyaux \mathbf{R}^{BF} dont les composantes $R_{(j,i)}, i \in \{x, y, z\}$ pour chaque atome j sont exprimées dans la base des vecteurs $\{\mathbf{e}_x^{\text{BF}}, \mathbf{e}_y^{\text{BF}}, \mathbf{e}_z^{\text{BF}}\}$ définis par :

$$\mathbf{e}_x^{\text{BF}} = \frac{\mathbf{v}_1^{\text{BF}}}{\|\mathbf{v}_1^{\text{BF}}\|} \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{e}_y^{\text{BF}} = \frac{\bar{\mathbf{v}}_2^{\text{BF}}}{\|\bar{\mathbf{v}}_2^{\text{BF}}\|}, \quad \bar{\mathbf{v}}_2^{\text{BF}} = \mathbf{v}_2^{\text{BF}} - \frac{\mathbf{v}_1^{\text{BF}} \cdot \mathbf{v}_2^{\text{BF}}}{\|\mathbf{v}_1^{\text{BF}}\|^2} \mathbf{v}_1^{\text{BF}} \quad (\text{B.2})$$

$$\mathbf{e}_z^{\text{BF}} = \frac{\mathbf{v}_1^{\text{BF}} \wedge \mathbf{v}_2^{\text{BF}}}{\|\mathbf{v}_1^{\text{BF}} \wedge \mathbf{v}_2^{\text{BF}}\|} \quad (\text{B.3})$$

Pour le benzopyrane nous avons choisi $\mathbf{v}_1(\mathbf{R}) = \mathbf{R}_{\text{C}_2} - \mathbf{R}_{\text{C}_3}$ et $\mathbf{v}_2(\mathbf{R}) = \mathbf{R}_{\text{C}_7} - \mathbf{R}_{\text{C}_3}$. Cela revient à dire que le vecteur \mathbf{e}_x^{BF} est aligné selon la liaison $\text{C}_3 - \text{C}_2$, et \mathbf{e}_y^{BF} orthogonal à \mathbf{e}_x^{BF} dans le plan $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_7$. D'un point de vue géométrique, les géométries nucléaires sont centrées par rapport au centre de masse et alignées selon un choix d'atomes de référence.

Dans ce référentiel, en supposant le moment angulaire nul, l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux \hat{T}^{BF} peut s'exprimer par

$$\hat{T}^{\text{BF}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial R_{(j,i)}^2} \quad (\text{B.4})$$

avec M_j masse du noyau j

Transformation de coordonnées

En considérant un sous espace \mathcal{B} de l'espace des $3N$ coordonnées nucléaire défini par l'ensemble de vecteurs orthogonaux $\{\mathbf{B}_1, \dots, \mathbf{B}_k\}, k < 3N - 1$ et son complément orthogonal $\{\mathbf{C}_{k+1}, \dots, \mathbf{C}_{3N}\}$, on définit une ma-

trice de transformation

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1^\top \\ \vdots \\ \mathbf{B}_k^\top \\ \mathbf{C}_{k+1}^\top \\ \vdots \\ \mathbf{C}_{3N}^\top \end{bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

tel que le vecteur $\mathbf{Q} = \mathbf{A}\mathbf{R}^{\text{BF}}$ représente la géométrie nucléaire \mathbf{R}^{BF} dans un jeu de coordonnées rectilignes $(B_1, \dots, B_k, C_{k+1}, \dots, C_{3N})$.

Si l'on considère à présent \mathbf{m} la matrice diagonale des masses nucléaires avec l'indice I tel que m_{II} soit la masse de l'atome du I -ème élément de \mathbf{R} , on peut obtenir la matrice inverse des masses réduites \mathbf{G} pour les coordonnées Q_i par

$$\mathbf{G} = \mathbf{A}\mathbf{m}^{-1}\mathbf{A}^\top \quad (\text{B.6})$$

On peut alors réécrire l'expression de l'énergie cinétique BF de l'équation (B.4)

$$\hat{T}^{\text{BF}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} G_{ij} \frac{\partial^2}{\partial Q_i \partial Q_j} \quad (\text{B.7})$$

En ne considérant que les modes du sous espace \mathcal{X} on obtient donc

$$\hat{T}_{\mathcal{X}}^{\text{BF}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^k G_{ij} \frac{\partial^2}{\partial B_i \partial B_j} \quad (\text{B.8})$$

Pour le modèle 3D de surfaces d'énergie potentielle du benzopyrane, on considère le sous espace $\{\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{Q}_3\} \equiv \{\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2\}$. On obtient la matrice suivante comme paramètres de l'opérateur d'énergie cinétique.

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} 0.7245 & 0.1410 & -0.0253 \\ 0.1410 & 0.1138 & -0.0053 \\ -0.0253 & -0.0053 & 0.0886 \end{bmatrix} \text{ uma}^{-1} \quad (\text{B.9})$$

On note que la représentation matricielle de l'opérateur d'énergie cinétique dans notre choix de coordonnées n'est pas diagonale. La formulation du modèle en coordonnées pondérées de masse permettrait de la diagonaliser et réduire ainsi le nombre de termes. Cette optimisation n'a pas été réalisée dans ce travail eut égard au nombre réduit de termes mais devrait être envisagée pour une extension de dimensionalité.

Table des figures

1.1	Représentation schématique du mécanisme de conversion interne à une intersection conique	3
1.2	Photo-isomérisation du spiropyrane (BIPS) en merocyanine . . .	4
1.3	Spectres d'absorptions des deux formes du système photochromique	5
1.4	Chemins optiques des impulsions pompe et sonde du dispositif expérimental de mesure d'absorption transitoire	6
1.5	Résultat des mesures d'absorption transitoire à 560 nm suite à une excitation par un pulse court à 400 nm	6
1.6	Justification de la réduction à un composé modèle par l'orthogonalité des systèmes π	7
1.7	Réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane	7
1.8	Représentation du chemin réactionnel de la réaction d'ouverture de cycle du benzopyrane	8
2.1	Illustration de la levée de dégénérescence à une intersection conique en fonction de $W(\mathbf{Q})$ et $D(\mathbf{Q})$	19
2.2	Illustration des partitions de l'hamiltonien d'ordre zéro des méthodes MS-MR-PT	33
2.3	Les deux premières fonctions (sinus) pour le problème quantique d'une particule dans une boîte.	36
2.4	Deux fonctions sinus DVR centrées autour de deux points de grille.	37
3.1	Formule développée du benzopyrane et numérotation des atomes	45
3.2	Géométries optimisées au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*	47
3.3	Orbitales moléculaire au minimum de l'état fondamental S_0 au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G*	48
3.4	Scan des énergies au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G* . . .	50
3.5	Comparaison des différentes bases d'orbitales	51
3.6	Perturbation par méthode CASPT2 appliquée aux 4 premiers états	52
3.7	Perturbation par méthode MS-CASPT2 appliquée aux 4 premiers états	53
3.8	Perturbation par méthode CASPT2 appliquée aux 8 premiers états	54
3.9	Perturbation par méthode MS-CASPT2 appliquée aux 8 premiers états	55
3.10	Perturbation par méthode MS-4-SA-4-CASPT2	56
3.11	Perturbation par méthode SA-2-XMCQDPT2	57
3.12	Perturbation par méthode MS-4-XMCQDPT2 ou MS-5-XMCQDPT2	58

TABLE DES FIGURES

3.13	Comparaison des méthodes MS-4-SA-4-XMCQDPT2 et MS-4-SA-4-CASPT2	59
3.14	Géométries optimisées au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2 (12,11) /TZVP	61
3.15	Comparaison des profils énergétiques CASSCF et XMCQDPT2	62
3.16	Représentation du gradient \mathbf{g}_{FC} de l'état excité à \mathbf{Q}_{FC}	63
3.17	Représentation des vecteurs d'espace de branchement obtenus numériquement au niveau XMCQDPT2	66
4.1	Représentation du vecteur \mathbf{X}_0 ; coordonnée de réaction effective	74
4.2	Répartition du mouvement le long des principales directions d'intérêt	75
4.3	Jeu de coordonnées curvilignes et sous-systèmes pour le benzopyrane	78
4.4	Coordonnées actives utilisées pour la construction des SEPs . .	79
4.5	Représentation schématique du modèle à trois états avec une anharmonicité effective le long de la coordonnée de réaction . .	80
4.6	Résultats du modèle à trois états diabatiques	82
4.7	Représentation des vecteurs de base du système de coordonnées réduit	88
4.8	Comparaison des énergies adiabatiques ab initio et modèles le long de la coordonnée de réaction effective \mathbf{X}_0	93
4.9	Comparaison des énergies adiabatiques ab initio et du modèle le long des coordonnées \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2	94
4.10	Comportement à longue portée des énergies adiabatiques du modèle	95
4.11	Comparaison des SEPs ab initio et du modèle selon \mathbf{X}_0 et \mathbf{X}_1 .	97
4.12	Comparaison des SEPs ab initio et du modèle selon \mathbf{X}_0 et \mathbf{X}_2 .	98
4.13	Comparaison des SEPs ab initio et du modèle selon \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 .	99
5.1	Représentation schématique des descripteurs géométriques diabatiques	109
5.2	Comparaison des spectres d'absorption normalisés théoriques et expérimentaux	111
5.3	Évolution des populations des états adiabatiques et quasi-diabatiques après une excitation Franck-Condon	113
5.4	Évolution des descripteurs géométriques diabatiques après une excitation Franck-Condon	113
5.5	Évolution des densités réduites de population après une excitation Franck-Condon	114
5.6	Absorption pour différentes longueurs d'onde de pompe	117

5.7	Évolution des populations des états adiabatiques et quasi-adiabatiques pour différentes longueurs d'onde de pulse	118
5.8	Évolution des descripteurs géométriques diabatiques pour des longueurs d'onde de pulse de 310 et 330 nm	119
5.9	Évolution des densités réduites de population pour des longueurs d'onde de pulse de 310 et 330 nm	121
5.10	Absorption transitoire en fonction des paramètre d'une mise en forme de phase quadratique	124
5.11	Évolution des populations des états adiabatiques pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm	125
5.12	Évolution du descripteur géométrique diabatique $P_r(t)$ pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm	125
5.13	Évolution des populations des états adiabatiques pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 310 nm	126
5.14	Évolution du descripteur géométrique diabatique $P_r(t)$ pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 310 nm	127
5.15	Effet d'un paramètre de chirp négatif sur la dynamique avec un pulse à 330 nm	128
5.16	Effet d'un paramètre de chirp négatif sur la dynamique avec un pulse à 310 nm	128
5.17	Évolution des densités réduites de population selon la coordonnée \mathbf{X}_1 pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm	130
5.18	Évolution des densités réduites de population selon la coordonnée \mathbf{X}_2 pour différents paramètres de chirp d'un pulse à 330 nm	131

Liste des tableaux

3.1	Énergies des points stationnaires optimisés au niveau SA-2-CASSCF(12,11)/6-31G* , énergie absolue en Hartree et différence avec l'énergie à M_0 en eV	47
3.2	Énergies des points stationnaires optimisés au niveau MS-4-SA-4-XMCQDPT2(12,11)/TZVP	60
4.1	Normes des composantes sur chaque atome du vecteur $\mathbf{D} = \mathbf{Q}_{\text{MECI}} - \mathbf{Q}_{\text{FC}}$	75
4.2	Recouvrements entre les différents vecteurs d'intérêt	85
4.3	Caractéristiques de la grille de points utilisée pour l'ajustement	90
4.4	Écart quadratique moyen entre les énergies adiabatiques ab-initio et modèles	95
5.1	Paramètres et tailles de la base primitive et de SPFs utilisé pour la représentation du paquet d'onde	106
5.2	Effet du paramètre de chirp γ sur la durée de pulse et la longueur d'onde porteuse	123

Glossaire

- BIPS** nitro-indolino spirobenzopyrane
- CASPT2** *Complet Active Space Perturbation Theory* à l'ordre 2
- CASSCF** *Complet Active Space Self Consistent Field*
- CI** interaction de configuration (*Configuration Interaction*)
- CIS** forme ouverte du benzopyrane en configuration cis de la liaison $C_4 - C_5$
- DCV** vecteur de couplage dérivatif (*Derivative Coupling Vector*)
- DOF** degré de liberté (*Degree Of Freedom*)
- FC** Franck-Condon
- FWHM** largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum*)
- GDV** vecteur du gradient de la différence (*Gradient Difference Vector*)
- LASER** *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*
- LVC** hamiltonien de couplage vibronique linéaire (*Linear Vibronic Coupling Hamiltonian*)
- M₀** minimum forme fermée du benzopyrane dans l'état fondamental
- M₁** minimum forme fermée du benzopyrane dans l'état excité
- MCTDH** *Multi-Configuration Time-Dependent Hartree*
- MECI** intersection conique d'énergie minimale (*Minimum Energy Conical Intersection*)
- SEP** Surface d'Énergie Potentielle
- SPF** fonction à une particule (*Single Particle Function*)
- VCH** hamiltonien de couplage vibronique (*Vibronic Coupling Hamiltonian*)
- XMCQDPT2** *eXtended Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory* à l'ordre 2
- CTMM** L'équipe "Chimie Théorique, Méthodologies, Modélisation" à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier
- DQNL** L'équipe "Dynamique Quantique et Non-Linéaire" au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot De Bourgogne de Dijon
- PFL** L'équipe "Processus Femtosecondes et Lasers Intenses" au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot De Bourgogne de Dijon

Bibliographie

- [1] D. R. YARKONY, *Rev. Mod. Phys.* **1996**, *68*, 985–1013.
- [2] M. SALA, M. SAAB, B. LASORNE, F. GATTI, S. GUÉRIN, en, *The Journal of Chemical Physics* **mai 2014**, *140*, 194309.
- [3] M. FILATOV, M. OLIVUCCI, en, *The Journal of Organic Chemistry* **avr. 2014**, *79*, 3587–3600.
- [4] I. S. PARK, Y.-S. JUNG, K.-J. LEE, J.-M. KIM, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2859–2861.
- [5] E. MALIC, C. WEBER, M. RICHTER, V. ATALLA, T. KLAMROTH, P. SAALFRANK, S. REICH, A. KNORR, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 097401.
- [6] M. HAMMARSON, J. ANDERSSON, S. LI, P. LINCOLN, J. ANDRÉASSON, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7130–7132.
- [7] M. TANAKA, Y. YONEZAWA, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 5160–5162.
- [8] J. KOHL-LANDGRAF, M. BRAUN, C. ÖZÇOBAN, D. P. N. GONÇALVES, A. HECKEL, J. WACHTVEITL, en, *Journal of the American Chemical Society* **août 2012**, *134*, 14070–14077.
- [9] M. RINI, A.-K. HOLM, E. T. J. NIBBERING, H. FIDDER, en, *Journal of the American Chemical Society* **mar. 2003**, *125*, 3028–3034.
- [10] J. Z. ZHANG, B. J. SCHWARTZ, J. C. KING, C. B. HARRIS, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10921–10927.
- [11] L. POISSON, K. D. RAFFAEL, B. SOEP, J.-M. MESTDAGH, G. BUNTINX, en, *Journal of the American Chemical Society* **mar. 2006**, *128*, 3169–3178.
- [12] P. CELANI, F. BERNARDI, M. OLIVUCCI, M. A. ROBB, *Journal of the American Chemical Society* **nov. 1997**, *119*, 10815–10820.
- [13] N. W. TYER JR, R. S. BECKER, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 1289–1294.
- [14] L. JOUBERT-DORIOL, thèse de doct., **2012**.
- [15] M. SAAB, thèse de doct., **2014**.
- [16] C. LEFORESTIER, *Introduction à la chimie quantique*, Dunod, **2005**.
- [17] M. DESOUTER-LECOMTE, Y. JUSTURM, X. CHAPUISAT, *Introduction à la théorie quantique : concepts pratiques et applications*, Ellipses, **2017**.

- [18] F. GATTI, B. LASORNE, H.-D. MEYER, A. NAUTS, *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry*, Springer, **2017**.
- [19] B. H. LENGFIELD, D. R. YARKONY, *Adv. Chem. Phys.* **1992**, *82* (part 2), 1–71.
- [20] O. E. ALON, L. S. CEDERBAUM, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 033105.
- [21] *Conical Intersections : Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, (éds. : W. DOMCKE, D. R. YARKONY, H. KÖPPEL), World Scientific, New Jersey, **2004**.
- [22] *Conical Intersections : Theory, Computation and Experiment*, (éds. : W. DOMCKE, D. R. YARKONY, H. KÖPPEL), World Scientific, New Jersey, **2004**.
- [23] M. BAER, *Beyond Born-Oppenheimer : Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*, Wiley, Hoboken, NJ, **2006**.
- [24] F. SICILIA, L. BLANCAFORT, M. J. BEARPARK, M. A. ROBB, en, *The Journal of Physical Chemistry A* **mar.** **2007**, *111*, 2182–2192.
- [25] F. SICILIA, M. J. BEARPARK, L. BLANCAFORT, M. A. ROBB, en, *Theoretical Chemistry Accounts* **juin** **2007**, *118*, 241–251.
- [26] C. A. MEAD, D. G. TRUHLAR, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 6090–6098.
- [27] M. DESOUTER-LECOMTE, D. DEHARENG, B. LEYH-NIHANT, M.-T. PRAET, A. J. LORQUET, J.-C. LORQUET, *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 214–222.
- [28] N. KHELIFI, W. ZRAFI, B. OUJIA, F. X. GADEA, en, *Physical Review A* **avr.** **2002**, *65*, DOI 10.1103/PhysRevA.65.042513.
- [29] M. BARBATTI, *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 620–633.
- [30] H. KÖPPEL, *Conical Intersections. Series : Advanced Series in Physical Chemistry ISBN : 978-981-238-672-4. WORLD SCIENTIFIC Edited by Wolfgang Domcke David R Yarkony and Horst Köppel vol. 15 pp. 175-204* **2004**, *15*, 175–204.
- [31] M. DESOUTER-LECOMTE, D. DEHARENG, J.-C. LORQUET, *The Journal of chemical physics* **1987**, *86*, 1429–1436.
- [32] F SPIEGELMANN, J. MALRIEU, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **1984**, *17*, 1235.
- [33] F. GADÉA, M PELISSIER, *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 545–551.

- [34] G. J. ATCHITY, K. RUEDENBERG, *Theoretical Chemistry Accounts : Theory Computation and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1997**, *97*, 47–58.
- [35] H. NAKAMURA, D. G. TRUHLAR, en, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 10353.
- [36] H. NAKAMURA, D. G. TRUHLAR, en, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 6816.
- [37] G. WORTH, R. CARLEY, H. FIELDING, *Chemical Physics* **2007**, *338*, 220–227.
- [38] O. VENDRELL, F. GATTI, H.-D. MEYER, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 352–355.
- [39] H. NAKAMURA, D. G. TRUHLAR, en, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 5576.
- [40] K. R. YANG, X. XU, D. G. TRUHLAR, en, *Chemical Physics Letters* **juin 2013**, *573*, 84–89.
- [41] S. L. LI, D. G. TRUHLAR, M. W. SCHMIDT, M. S. GORDON, en, *The Journal of Chemical Physics* **fév. 2015**, *142*, 064106.
- [42] C. E. HOYER, X. XU, D. MA, L. GAGLIARDI, D. G. TRUHLAR, en, *The Journal of Chemical Physics* **sept. 2014**, *141*, 114104.
- [43] H KÖPPEL, W DOMCKE, L. CEDERBAUM, *Advances in Chemical Physics Volume 57* **1984**, 59–246.
- [44] G. A. WORTH, L. S. CEDERBAUM, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 127–158.
- [45] H KÖPPEL, J GRONKI, S MAHAPATRA, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 2377–2388.
- [46] A. SZABO, N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry : Intro to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, **1996**.
- [47] T. HELGAKER, P. JORGENSEN, J. OLSEN, *Molecular electronic-structure theory*, John Wiley & Sons, **2000**.
- [48] M. W. SCHMIDT, M. S. GORDON, *Annual review of physical chemistry* **1998**, *49*, 233–266.
- [49] S. KELLER, K. BOGUSLAWSKI, T. JANOWSKI, M. REIHER, P. PULAY, en, *The Journal of Chemical Physics* **juin 2015**, *142*, 244104.
- [50] L. VOGT, R. OLIVARES-AMAYA, S. KERMES, Y. SHAO, C. AMADOR-BEDOLLA, A. ASPURU-GUZIĆ, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 2049–2057.

- [51] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS, *The Journal of chemical physics* **1992**, *96*, 1218–1226.
- [52] K HIRAO, *Chemical physics letters* **1992**, *190*, 374–380.
- [53] C ANGELI, R CIMIRAGLIA, S EVANGELISTI, T LEININGER, J.-P. MALRIEU, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [54] J. FINLEY, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS, L. SERRANO-ANDRÉS, *Chemical physics letters* **1998**, *288*, 299–306.
- [55] H. NAKANO, *The Journal of chemical physics* **1993**, *99*, 7983–7992.
- [56] C. ANGELI, S. BORINI, M. CESTARI, R. CIMIRAGLIA, *The Journal of chemical physics* **2004**, *121*, 4043–4049.
- [57] A. A. GRANOVSKY, *The Journal of chemical physics* **2011**, *134*, 214113.
- [58] T. SHIOZAKI, W. GYÖRFFY, P. CELANI, H.-J. WERNER, en, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 081106.
- [59] L. SERRANO-ANDRÉS, M. MERCHÁN, R. LINDH, *The Journal of chemical physics* **2005**, *122*, 104107.
- [60] I. N. IOFFE, A. A. GRANOVSKY, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* **nov. 2013**, *9*, 4973–4990.
- [61] M. QUICK, F. BERNDT, A. L. DOBRYAKOV, I. N. IOFFE, A. A. GRANOVSKY, C. KNIE, R. MAHRWALD, D. LENOIR, N. P. ERNSTING, S. A. KOVALENKO, en, *The Journal of Physical Chemistry B* **fév. 2014**, *118*, 1389–1402.
- [62] S. GOZEM, M. HUNTRESS, I. SCHAPIRO, R. LINDH, A. A. GRANOVSKY, C. ANGELI, M. OLIVUCCI, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* **nov. 2012**, *8*, 4069–4080.
- [63] S. GOZEM, F. MELACCIO, A. VALENTINI, M. FILATOV, M. HUIX-ROTLANT, N. FERRÉ, L. M. FRUTOS, C. ANGELI, A. I. KRYLOV, A. A. GRANOVSKY, R. LINDH, M. OLIVUCCI, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* **août 2014**, *10*, 3074–3084.
- [64] F. GATTI, B. LASORNE, H.-D. MEYER, A. NAUTS in *Applications of Quantum Dynamics in Chemistry*, Springer, **2017**, p. 201–285.
- [65] D. J. TANNOR, *Introduction to Quantum Dynamics : A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito, Cal, **2007**.
- [66] M. H. BECK, A. JÄCKLE, G. A. WORTH, H.-D. MEYER, *Phys. Rep* **2000**, *324*, 1–105.
- [67] T. J. PARK, J. C. LIGHT, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5870.

- [68] W. E. ARNOLDI, *Q. Appl. Math.* **1951**, *9*, 17.
- [69] Y. SAAD, *Lin. Alg. Appl.* **1980**, *34*, 269.
- [70] R. A. FRIESNER, L. S. TUCKERMAN, B. C. DORNBLASER, T. V. RUSSO, *J. Sci. Comp.* **1989**, *4*, 327.
- [71] J. C. LIGHT, I. P. HAMILTON, J. V. LILL, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1400.
- [72] J. C. LIGHT, T. CARRINGTON JR., *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *114*, 263–310.
- [73] D. O. HARRIS, G. G. ENGERHOLM, G. W. GWINN, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1515.
- [74] J. C. TREMBLAY, T. CARRINGTON, JR., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 094311.
- [75] J. M. BOWMAN, T. CARRINGTON JR., H.-D. MEYER, *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 2145–2182.
- [76] X. WANG, T. CARRINGTON, JR., *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194109.
- [77] X.-G. WANG, T. CARRINGTON, JR., R. DAWES, A. W. JASPER, *J. Mol. Spec.* **2011**, *268*, 53–65.
- [78] X.-G. WANG, T. CARRINGTON, JR., *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 104106.
- [79] X.-G. WANG, T. CARRINGTON, JR., *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 204306.
- [80] J. M. BOWMAN, S. CARTER, X. HUANG, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 533–549.
- [81] D. BÉGUÉ, N. GOHAUD, C. POUCHAN, P. CASSAM-CHENAÏ, J. LIÉVIN, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164115.
- [82] S. HEISLBETZ, G. RAUHUT, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 124102.
- [83] M. H. BECK, A. JÄCKLE, G. A. WORTH, H. D. MEYER, *Physics Reports* **jan. 2000**, *324*, 1–105.
- [84] H.-D. MEYER, U. MANTHE, L. S. CEDERBAUM, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73–78.
- [85] H. WANG, M. THOSS, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1289–1299.
- [86] H. WANG, M. THOSS, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034114.
- [87] H. WANG, D. E. SKINNER, M. THOSS, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 174502.

- [88] H. WANG, M. THOSS, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10369.
- [89] U. MANTHE, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164116.
- [90] H. WANG, M. THOSS, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024114.
- [91] O. VENDRELL, H.-D. MEYER, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044135.
- [92] H. WANG, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 7951.
- [93] L. JOUBERT-DORIOL, B. LASORNE, D. LAUVERGNAT, H.-D. MEYER, F. GATTI, en, *The Journal of Chemical Physics* **jan. 2014**, *140*, 044301.
- [94] M. SAAB, L. J. DORIOL, B. LASORNE, S. GUÉRIN, F. GATTI, en, *Chemical Physics* **oct. 2014**, *442*, 93–102.
- [95] B. VLAISAVLJEVICH, T. SHIOZAKI, *Journal of chemical theory and computation* **2016**, *12*, 3781–3787.
- [96] F. AQUILANTE, L. DE VICO, N. FERRÉ, G. GHIGO, P.-å. MALMQVIST, P. NEOGRÁDY, T. B. PEDERSEN, M. PITOŇÁK, M. REIHER, B. O. ROOS et al., *Journal of computational chemistry* **2010**, *31*, 224–247.
- [97] H. B. SCHLEGEL, en, *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* **sept. 2011**, *1*, 790–809.
- [98] K. FUKUI, *Accounts of chemical research* **1981**, *14*, 363–368.
- [99] T. W. KEAL, A. KOSLOWSKI, W. THIEL, en, *Theoretical Chemistry Accounts* **nov. 2007**, *118*, 837–844.
- [100] S. MAEDA, K. OHNO, K. MOROKUMA, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* **mai 2010**, *6*, 1538–1545.
- [101] B. G. LEVINE, J. D. COE, T. J. MARTÍNEZ, en, *The Journal of Physical Chemistry B* **jan. 2008**, *112*, 405–413.
- [102] W. QUAPP, J. M. BOFILL, M. CABALLERO, en, *Chemical Physics Letters* **juil. 2012**, *541*, 122–127.
- [103] M. J. BEARPARK, M. A. ROBB, H. B. SCHLEGEL, *Chemical physics letters* **1994**, *223*, 269–274.
- [104] C. CIMINELLI, G. GRANUCCI, M. PERSICO, en, *Chemistry - A European Journal* **mai 2004**, *10*, 2327–2341.
- [105] D. CHEN, J. LIU, H. MA, Q. ZENG, W. LIANG, en, *Science China Chemistry* **jan. 2014**, *57*, 48–57.
- [106] J. W. PARK, T. SHIOZAKI, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* **juin 2017**, *13*, 2561–2570.

-
- [107] X. ZHANG, J. M. HERBERT, en, *The Journal of Chemical Physics* août 2014, 141, 064104.
- [108] B. GONON, A. PERVEAUX, F. GATTI, D. LAUVERGNAT, B. LASORNE, *The Journal of Chemical Physics* 2017, 147, 114114.
- [109] H. KÖPPEL, B. SCHUBERT, en, *Molecular Physics* mar. 2006, 104, 1069–1079.
- [110] F. LIU, Y. KURASHIGE, T. YANAI, K. MOROKUMA, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* oct. 2013, 9, 4462–4469.
- [111] F. LIU, K. MOROKUMA, en, *Journal of the American Chemical Society* juil. 2013, 135, 10693–10702.
- [112] S.-L. MARTA, E. CARLOS MANUEL, H.-R. JOSE, S.-A. LUIS, en, *The Journal of Physical Chemistry A* août 2011, 115, 9128–9138.
- [113] I. GÓMEZ, M. REGUERO, M. A. ROBB, en, *The Journal of Physical Chemistry A* mar. 2006, 110, 3986–3991.
- [114] L. ROSKOP, M. S. GORDON, *The Journal of chemical physics* 2011, 135, 044101.
- [115] A. KAZARYAN, J. HEUVER, M. FILATOV, *The Journal of Physical Chemistry A* 2008, 112, 12980–12988.
- [116] A. PERVEAUX, thèse de doct., 2015.
- [117] L. JOUBERT-DORIOL, B. LASORNE, F. GATTI, M. SCHRÖDER, O. VENDRELL, H.-D. MEYER, en, *Computational and Theoretical Chemistry* juin 2012, 990, 75–89.
- [118] F. GATTI, C. IUNG, en, *Physics Reports* nov. 2009, 484, 1–69.
- [119] M. NDONG, L. JOUBERT-DORIOL, H.-D. MEYER, A. NAUTS, F. GATTI, D. LAUVERGNAT, *The Journal of chemical physics* 2012, 136, 034107.
- [120] M. NDONG, A. NAUTS, L. JOUBERT-DORIOL, H.-D. MEYER, F. GATTI, D. LAUVERGNAT, *The Journal of chemical physics* 2013, 139, 204107.
- [121] A. PERVEAUX, M. LORPHELIN, B. LASORNE, D. LAUVERGNAT, en, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 6579–6593.
- [122] L. S. CEDERBAUM, E. GINDENSPERGER, I. BURGHARDT, en, *Physical Review Letters* mar. 2005, 94, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.113003.
- [123] E. GINDENSPERGER, I. BURGHARDT, L. S. CEDERBAUM, en, *The Journal of Chemical Physics* avr. 2006, 124, 144103.

- [124] E. GINDENSPERGER, I. BURGHARDT, L. S. CEDERBAUM, en, *The Journal of Chemical Physics* **avr. 2006**, *124*, 144104.
- [125] E. GINDENSPERGER, H. KÖPPEL, L. S. CEDERBAUM, en, *The Journal of Chemical Physics* **jan. 2007**, *126*, 034106.
- [126] E. GINDENSPERGER, L. S. CEDERBAUM, en, *The Journal of Chemical Physics* **sept. 2007**, *127*, 124107.
- [127] M. BASLER, E. GINDENSPERGER, H.-D. MEYER, L. S. CEDERBAUM, en, *Chemical Physics* **mai 2008**, *347*, 78–96.
- [128] A. VIBÓK, A. CSEHI, E. GINDENSPERGER, H. KÖPPEL, G. J. HALÁSZ, en, *The Journal of Physical Chemistry A* **mar. 2012**, *116*, 2629–2635.
- [129] I. BERSUKER, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, **2006**.
- [130] E. V. GROMOV, A. B. TROFIMOV, F. GATTI, H. KÖPPEL, en, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 164309.
- [131] E. V. GROMOV, V. S. REDDY, F. GATTI, H. KÖPPEL, en, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 234306.
- [132] G. A. WORTH, M. H. BECK, A. JÄCKLE, H.-D. MEYER, The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). Current version : 8.4.12 (2016). See <http://mctdh.uni-hd.de/>, University of Heidelberg, Germany.
- [133] D. MENDIVE-TAPIA, T. FIRMINO, H.-D. MEYER, F. GATTI, *Chemical Physics* **2017**, *482*, 113–123.
- [134] *Multidimensional Quantum Dynamics : MCTDH Theory and Applications*, (éds. : H.-D. MEYER, F. GATTI, G. A. WORTH), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [135] E. HERTZ, F. BILLARD, G. KARRAS, P. BÉJOT, B. LAVOREL, O. FAUCHER, *Optics express* **2016**, *24*, 27702–27714.
- [136] S. GUÉRIN, V. HAKOBYAN, H. R. JAUSLIN, en, *Physical Review A* **juil. 2011**, *84*, DOI 10.1103/PhysRevA.84.013423.
- [137] P. KRAUSE, S. MATSIKA, M. KOTUR, T. WEINACHT, *The Journal of chemical physics* **2012**, *137*, 22A537.
- [138] S. RUIZ-BARRAGAN, L. BLANCAFORT, en, *Faraday Discussions* **2013**, *163*, 497.
- [139] B. Y. CHANG, S. SHIN, I. R. SOLA, *arXiv preprint arXiv :1503.00956* **2015**.

-
- [140] B. LASORNE, F. SICILIA, M. J. BEARPARK, M. A. ROBB, G. A. WORTH, L. BLANCAFORT, en, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 124307.
- [141] X. ZHU, D. R. YARKONY, en, *The Journal of Chemical Physics* **jan. 2014**, *140*, 024112.
- [142] F RICHTER, P CARBONNIERE, A DARGELOS, C POUCHAN, *The Journal of chemical physics* **2012**, *136*, 224105.
- [143] F. RICHTER, P. CARBONNIERE, C. POUCHAN, *International Journal of Quantum Chemistry* **2014**, *114*, 1401–1411.
- [144] S. MAEDA, E. ABE, M. HATANAKA, T. TAKETSUGU, K. MOROKUMA, en, *Journal of Chemical Theory and Computation* **déc. 2012**, *8*, 5058–5063.
- [145] S. MAEDA, Y. HARABUCHI, T. TAKETSUGU, K. MOROKUMA, en, *The Journal of Physical Chemistry A* **déc. 2014**, *118*, 12050–12058.
- [146] G. WORTH, M. ROBB, B. LASORNE, *Molecular Physics* **2008**, *106*, 2077–2091.
- [147] G. RICHINGS, I. POLYAK, K. SPINLOVE, G. WORTH, I. BURGHARDT, B. LASORNE, *International Reviews in Physical Chemistry* **2015**, *34*, 269–308.
- [148] T. SHIOZAKI, *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* **2015**.
- [149] K. AIDAS, C. ANGELI, K. L. BAK, V. BAKKEN, R. BAST, L. BOMAN, O. CHRISTIANSEN, R. CIMIRAGLIA, S. CORIANI, P. DAHLE et al., *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science* **2014**, *4*, 269–284.
- [150] G. W. RICHINGS, S. HABERSHON, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, PMID : 28719206, 4012–4024.
- [151] J. BEHLER, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 17930–17955.
- [152] S. LORENZ, M. SCHEFFLER, A. GROSS, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 115431.