



**HAL**  
open science

# Dynamique quantique dissipative dans les systèmes excitoniques auto-assemblés

Ambre Blanc

► **To cite this version:**

Ambre Blanc. Dynamique quantique dissipative dans les systèmes excitoniques auto-assemblés. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0133 . tel-04471520

**HAL Id: tel-04471520**

**<https://theses.hal.science/tel-04471520>**

Submitted on 21 Feb 2024

**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.



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Dynamique quantique dissipative dans les systèmes excitoniques auto-assemblés

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 18 septembre 2023

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université de Lorraine**

**Mention : Physique**

par

Ambre Blanc

sous la direction de

Jean Christophe Tremblay

### Composition du jury

<i>Président :</i>	Michaël Badawi	PR, Université de Lorraine
<i>Rapporteurs :</i>	Nadine Halberstad	DR CNRS, Université Toulouse III P. Sabatier
	Llinersy Uranga Piña	PR, Université de la Havane
<i>Examineurs :</i>	Emilie Gaudry	PR, Université de Lorraine
	Antonio Monari	PR, Université Paris Cité
<i>Directeur de thèse :</i>	Jean Christophe Tremblay	PR, Université de Lorraine



# Résumé

Le but de ce projet est de développer des modèles théoriques permettant d'étudier les transferts d'énergie à longue portée dans des systèmes biologiques auto-assemblés. Nous nous concentrons sur des empilements de phénanthrènes et de pyrènes encapsulés dans des brins d'ADN. Le choix de ces systèmes est motivé par de récentes expériences de spectroscopie à haute résolution spatio-temporelle, qui ont révélé le rôle important joué par le mécanisme de transfert excitonique. Les empilements de type  $\pi$  à base de phénanthrènes ont montré une capacité exceptionnelle pour le transport excitonique cohérent jusqu'à 150nm. À cette échelle, le transport est dû à un mécanisme mixte : d'une part à la délocalisation de l'exciton sur plusieurs unités de phénanthrènes et d'autre part aux sauts incohérents entre unités voisines. L'incorporation d'une unité de pyrène permet également de construire un système donneur-accepteur, dont l'unité pyrène terminale est désactivée par fluorescence. Ceci se produit à l'échelle de la nanoseconde et des processus comme l'absorption d'un photon menant le système hors d'équilibre, le transport d'excitons ou encore la fluorescence entrent en compétition avec la relaxation énergétique.

Une étude préliminaire a été effectuée sur le plus petit modèle réalisé expérimentalement, un dimère de phénanthrène et de pyrène, caractérisant un bout de chaîne. La compétition temporelle entre processus photo-induits a été évaluée par une étude dynamique. Elle a permis la simulation de spectres de fluorescence résolus en temps, mis en relation avec la dynamique expérimentale. Les observations théoriques ont ainsi été corroborées par des hypothèses expérimentales. A des temps courts après l'excitation d'un phénanthrène, des processus de fluorescence anti-Kasha et Kasha ont été mises en avant. A des temps plus longs, une décroissance de la population du phénanthrène a été observée en faveur du peuplement du pyrène. Un fort signal de fluorescence Kasha a été observé sur ce fragment. En revanche, les limites du modèle ont été questionnées. En effet, l'expérience pose l'hypothèse d'un comportement délocalisé et cohérent au niveau du pyrène. Cependant, c'est un mécanisme local et incohérent qui domine les observations théoriques en bout de chaîne.

Afin de faciliter l'interprétation de mécanismes cohérents dans des systèmes plus étendus, la recherche d'une caractérisation locale des excitations a été menée. Une méthode de diabatisation à partir d'états électroniques délocalisés a alors été élaborée. Une mesure de localisation a été développée, relatant l'efficacité de la méthode. Pour compléter la

---

description locale de l'effet des couplages vibroniques, une étude perturbative a permis de déterminer les vibrations dominantes dans la relaxation vibrationnelle au sein du système. Des modes squelettiques ont montré une contribution importante à l'accélération de la dissipation vers l'état fondamental. Celles-ci ont été couplées aux degrés de liberté électroniques locaux afin de compléter la base vibronique locale. Un hamiltonien excitonique a alors été paramétré sous forme de blocs dans cette base locale et minimale adaptée à la description des transitions intramoléculaires et intermoléculaires.

L'étude de systèmes réduits de phénanthrènes et de pyrènes ont permis de créer un modèle théorique pour l'étude du transfert d'énergie dans des polymères en chaîne. Son efficacité et sa pertinence ont été testées avec des calculs de dynamique cohérente d'excitons dans une base vibronique locale. Il comprend les outils préliminaires à l'étude de dynamique d'excitons dans des empilements étendus. Notamment, la description excitonique de l'hamiltonien facilite son extension à plus longue échelle. Celui-ci peut également être introduit dans un étude plus réaliste de dynamique quantique dissipative. Elle permet d'inclure divers effets menant à la décohérence et à la perte d'énergie, susceptibles d'impacter les transferts d'énergie.

# Abstract

The goal of this project is to develop theoretical models to allow the study of long-range energy transfers in self-assembled biological systems. We will focus on phenanthrene/pyrene  $\pi$ -stacks embedded in a DNA scaffold. The choice of these specific systems is motivated by recent time-resolved spectroscopic experiments, which revealed the important role of the excitonic transfer mechanism. Phenanthrene-based  $\pi$  stacks have demonstrated an exceptional capacity for coherent excitonic transport up to 150nm. At this scale, the transport is due to a mixed mechanism : on the one hand to the delocalization of the exciton on several phenanthrene units, and on the other hand to incoherent jumps between neighboring units. The addition of a pyrene unit also allows the construction of a donor-acceptor system, whose terminal pyrene unit is quenched by nanosecond-scale fluorescence and the photo-excitation leading the system out of equilibrium, exciton transport and fluorescence processes are in competition with the energy relaxation.

A preliminary study was carried out on the smallest model produced experimentally, a dimer of phenanthrene and pyrene, characterizing an end of an experimental chain. Temporal competition between photo-induced processes was evaluated by a dynamic study. It allowed the simulation of time-resolved fluorescence spectra, related to the dynamics observed experimentally. Then, theoretical observations were corroborated by experimental hypotheses. At short times after the excitation of a phenanthrene, processes of anti-Kasha and Kasha fluorescence on it were put forward. At longer time scales, a decrease in the population of phenanthrene was observed in favor of the population of pyrene. A strong Kasha fluorescence signal was observed for this fragment. On the other hand, the limits of the model were questioned. Indeed, the experiment poses the hypothesis of a delocalized and coherent behavior at the level of the pyrene. However, it is a local and incoherent mechanism that dominates theoretical observations at the end of the chain.

In order to facilitate the interpretation of coherent mechanisms in larger systems, the search for a local characterization of the excitations was carried out. A diabaticization method from delocalized electronic states has then been developed. A localization measure has been developed, reporting the effectiveness of the method. To complete the local description of the effect of vibronic couplings, a perturbative study made it possible to determine the dominant vibrations in the vibrational relaxation within the system. Skeletal vibrations of all the atoms of the same fragment showed an important contribution to the

---

acceleration of the dissipation towards the ground state. These were coupled to the local electronic degrees of freedom in order to complete the local vibronic basis. An excitonic Hamiltonian was then parameterized and composed of blocks in this local and minimal basis suitable for the description of intramolecular and intermolecular transitions.

The study of reduced stacks of phenanthrenes and pyrenes has made it possible to create a theoretical model for the study of energy transfer in chain polymers. Its efficiency and its relevance have been tested with calculations of coherent dynamics of excitons in a local vibronic base. It includes the preliminary tools for the study of exciton dynamics in extended stacks. In particular, the excitonic description of the Hamiltonian facilitates its extension on a longer scale. This can also be introduced into a more realistic study of dissipative quantum dynamics. It allows to include various effects leading to decoherence and energy loss, likely to impact energy transfers.



*À Maurice Gerl,  
Qui serait sûrement ravi de me voir devenir docteur 55 ans après lui  
Et à toutes les discussions passionnantes que nous aurions pu partager.*

*À François Blanc, mon grand-père paternel,  
Qui depuis le début de cette thèse avait tant hâte de lire ce manuscrit  
Et à son insatiable curiosité scientifique qui me manque désormais.*

*À mes parents et mes grands frères,  
À mes grands-parents,  
Qui ont été essentiels dans cette aventure, chacun à sa manière.  
Ils sont ces personnes qui me suivent avec amour depuis 25 ans  
Et qui, sans jamais douter, m'ont toujours épaulée.*

*Ce travail vous est dédié.*

## Remerciements

C'était une sacrée aventure!... Je tiens avant tout à remercier sincèrement Nadine Halberstad et Llinersy Uranga Piña d'avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que Michaël Badawi, Emilie Gaudry et Antonio Monari pour leur présence dans le jury.

Pour ma part, il ne s'agit pas que de trois ans intenses de recherche. J'aimerais remonter le fil bien plus tôt, il y a presque dix ans, en remerciant les membres du lycée Saint-Joseph à Epinal où mon amour de la science s'est attisé. Je remercie notamment Anne Gaydon qui a su me guider en me faisant découvrir la filière CPU qui m'a tant apporté méthodiquement et personnellement. Un grand merci également à Vincent Falcoz-Vigne qui a fait grimper en un « éclair de génie » (il comprendra!) mon intérêt pour la physique. Plus que ça, il est devenu un ami avec qui j'échange toujours avec plaisir. À peine arrivée dans le supérieur, je rencontrais Antonio sans me douter que nos chemins se recroiseront cinq ans plus tard. C'est lui qui m'a encadrée avec Jean Christophe pendant mon stage de M2 et je le remercie pour la confiance offerte dès le départ. Malgré presque deux mois de confinement, il a toujours été disponible pour répondre à mes nombreuses questions. Merci de m'avoir donné envie de continuer le travail en thèse avec Jean Christophe tout en me suivant avec Benoît Guillot, que je remercie aussi pour son implication.

Ces remerciements seraient évidemment incomplets sans parler de toi Jean Christophe, mon « papa scientifique ». J'ai rarement connu quelqu'un de si bienveillant et patient que toi. Tu m'as toujours accompagnée dans mon travail pour que j'en sois la plus fière possible. Merci pour les rires et les nombreuses sessions de « placotage » : je ne pensais pas travailler avec quelqu'un d'encore plus bavard que moi! Merci d'avoir ponctué mon quotidien de ces moments simples mais essentiels et d'avoir été là pour me rappeler de faire des pauses, toujours autour d'un café. En bref, merci de ton investissement pour que chaque détail de ma thèse se passe au mieux et de ta confiance en moi. Désolée pour les fois où j'ai été négative, j'espère que tu garderas malgré tout un bon souvenir de mon passage, plus riche que celui d'une doctorante angoissée qui ne sait pas s'asseoir correctement sur une chaise! De mon côté, je serai toujours reconnaissante d'avoir vécu ce chapitre de ma vie avec toi, il n'y aurait pas pu avoir pour moi, un meilleur directeur de thèse que toi.

Merci aux membres du LPCT de m'avoir accueillie avec beaucoup d'amitié et d'enthousiasme il y a plus de trois ans. Merci à Séverine qui est pour tous les doctorants, une oreille précieuse et attentive. J'ai une pensée également pour Christian, que je remercie pour les problèmes pratiques réglés et toutes les discussions dont je me souviendrai encore longtemps. Enfin, je remercie sincèrement Fabien, qui a toujours résolu mes quelques soucis techniques, avec une implication et une rapidité à toute épreuve.

Merci à Thibaud Etienne et Béatrice George pour la confiance accordée pendant deux ans afin que je puisse bénéficier de monitorats. J'ai pu (avec beaucoup d'amusement) récupérer les TD d'atomistique que j'avais moi-même suivis en L1 et être intégrée à

une super équipe pédagogique de TP. Un grand merci à Nadia, mon binôme originel ; Almudena et sa joie solaire communicative ; Salma, ma voisine de bureau avec qui j'ai beaucoup ri et qui se rappellera, entre autres, de la fois où l'on n'a pas su ouvrir la fiole de l'examen final... et évidemment mon ami Hubert pour les rires et les confidences échangés.

Je tiens à remercier mes amis, toujours présents pour me sortir de mon quotidien de thésarde. Ma première pensée est naturellement pour toi Clément, « Loulou », mon ami si cher depuis la terminale. La distance n'a rien changé à notre complicité et je suis très heureuse de t'avoir dans ma vie. Je remercie également Fanny et notre (étonnante !) rencontre il y a huit ans. Merci d'être toujours prête à tendre ta main à n'importe quelle heure du jour (et de la nuit !). À Rémi, mon ami de licence : merci pour tous les moments et autant de chocolats chauds partagés ! Je pense aussi à mes camarades de thèse, anciennement de terminale ou de master : Antoine, Clément (encore un !), Houda, Andy et Franck. Que ce soit lors de discussions à distance ou de vraies retrouvailles, on se comprenait : merci pour les encouragements ! Enfin, je remercie mes copines de danse avec qui je me vidais la tête le temps de deux soirées par semaine. C'était avec une réelle tristesse que j'ai fait une pause l'année dernière et manqué un gala pour la première fois depuis toute petite. Même les bleus aux genoux et les quelques « séances de torture » me manquent beaucoup !

Mon aventure ne serait certainement pas la même sans ma famille, les personnes qui me connaissent le mieux et qui m'ont toujours entourée. Je vous disais que ce n'était pas facile. La vérité, c'est que bien qu'enrichissante, il s'agissait sûrement de l'expérience la plus difficile que j'ai faite dans ma vie (encore plus que la (les...) fois où j'ai passé mon permis, maman !). Malgré tout, j'ai toujours senti que vous n'avez jamais cessé d'avoir confiance en moi ou envisagé une seconde que je puisse ne pas y arriver. Merci de m'avoir apporté tout ce qu'il me manquait : n'avoir jamais douté de moi et m'avoir fait remarquer toutes les choses que j'avais déjà accomplies. Vous voir si fiers de moi, dans tout ce que j'aime faire et notamment dans les sciences, a été un vrai moteur pour me permettre d'avancer vers la fin de cette thèse. Merci à toute ma famille et aussi à ma belle-famille, merci pour les moments partagés et le soutien infini dont j'avais tant besoin !

Enfin, j'ai besoin de remercier mon amoureux, mon binôme, mon meilleur ami, François. Tu es celui qui, pour toujours, saura le mieux ce qu'ont été ces trois ans. Vivre entre doctorants, du matin au soir et du soir au matin, ça pourrait passer pour une idée saugrenue. Ça a été le meilleur cadre de vie que j'aurais pu avoir pendant ma thèse, baigné de chansons d'un autre âge qu'on aimait chanter d'un bout à l'autre de l'appartement. Merci de m'avoir fait éclater de rire tous les jours, même les moins joyeux. Merci pour l'amour, l'humour, le soutien et les petites attentions. Quel bonheur d'avoir connu un tel travail d'équipe, quelle chance de t'avoir à mes côtés ! Ces trois ans, loin de nous fragiliser, nous ont réellement renforcés. Après cette aventure aussi passionnante que difficile, aussi riche que singulière, je nous sens désormais capable de tellement de choses. J'ai hâte de voir vers quels autres projets l'avenir nous mènera, du moment que je suis avec toi.



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Considérations photophysiques</b>	<b>9</b>
1.1 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	11
1.2 Représentations adiabatique et diabatique . . . . .	14
1.3 Diagramme de Jablonski . . . . .	16
1.4 Principe Franck-Condon . . . . .	18
1.5 Processus Anti-Kasha . . . . .	20
<b>2 Approches numériques</b>	<b>25</b>
2.1 Structure électronique . . . . .	25
2.1.1 Propriétés de l'état fondamental : théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	26
2.1.2 Caractérisation des modes normaux : diagonalisation de la matrice hessienne . . . . .	29
2.1.3 Propriétés des états excités : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps . . . . .	31
2.2 Etude dynamique . . . . .	36
2.2.1 Intégration de l'équation de Schrödinger dépendante du temps : méthode Runge-Kutta-Cash-Karp . . . . .	36
2.2.2 Dynamique dissipative à N-électrons : méthode $\rho$ -TDCI . . . . .	38
2.2.3 Détermination des taux de dissipation : méthode perturbative . . . . .	41
2.3 Conclusion . . . . .	45
<b>3 Effets de la formation d'un dimère sur la structure électronique des monomères</b>	<b>46</b>
3.1 Détails de calculs . . . . .	47
3.1.1 Structure électronique . . . . .	47
3.1.2 Spectres de fluorescence statiques . . . . .	47
3.1.3 Dynamique dissipative et spectres de fluorescence résolus en temps	48

3.2	Résultats et discussions . . . . .	49
3.2.1	Etude statique . . . . .	49
3.2.2	Etude dynamique . . . . .	55
3.3	Conclusion . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Localisation excitonique par diabatisation</b>	<b>61</b>
4.1	Systèmes étudiés et détails computationnels . . . . .	62
4.2	Construction de matrices de localisation . . . . .	63
4.3	Diagonalisation simultanée . . . . .	64
4.4	Application . . . . .	69
4.5	Conclusion . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Du dimère à l'oligomère</b>	<b>73</b>
5.1	Représentation du système : hamiltonien en sites . . . . .	74
5.1.1	Détermination du sous-système de la chaîne expérimentale . . . . .	74
5.1.2	Energies des états vibroniques et couplages entre états vibroniques de sites voisins . . . . .	78
5.1.3	Modes vibrationnels dominants . . . . .	79
5.1.4	Interaction exciton-vibration entre sites voisins . . . . .	81
5.1.5	Interactions intramoléculaires induites par la présence vibrationnelle	84
5.1.6	Extension de l'hamiltonien à un système étendu . . . . .	84
5.2	Dynamique de l'excitation dans la chaîne . . . . .	86
5.3	Conclusion . . . . .	89
	<b>Conclusion générale</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Obtention des équations de Casida pour la TDDFT</b>	<b>94</b>
<b>B</b>	<b>Evolution liée à l'opérateur Liouvillien de l'opérateur <math>\hat{\rho}(t)</math></b>	<b>98</b>
B.1	Termes diagonaux . . . . .	99
B.2	Termes hors-diagonaux . . . . .	100
B.3	Discussion dans le cadre de degrés de liberté vibroniques localisés . . . . .	101
<b>C</b>	<b>Application de la méthode de localisation sur les systèmes étudiés</b>	<b>103</b>
C.1	Homotétramère de phénanthrènes . . . . .	104
C.2	Homodimère de phénanthrènes . . . . .	108
C.3	Hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère . . . . .	111
<b>D</b>	<b>Densités de l'électron et du trou pour les 12 premiers états TDDFT délocalisés d'un hexamère de phénanthrènes</b>	<b>114</b>

---

<b>E</b> Densités de l'électron et du trou pour les 8 états localisés sur les fragments centraux d'un hexamère de phénanthrènes	<b>117</b>
<b>F</b> Etablissement des déplacements atomiques cartésiens dans une chaîne étendue	<b>119</b>
<b>G</b> Evolution de population entre états localisés du tétramère	<b>122</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>126</b>

# Table des figures

1	Exemple de fluorescence anti-Kasha . . . . .	7
1.1	Représentation de surfaces d'énergie potentielle. . . . .	9
1.2	Schématisme de transitions entre états vibrationnels. . . . .	10
1.3	Illustration des représentations adiabatique et diabatique pour les surfaces d'énergie potentielle. . . . .	15
1.4	Exemples de diagrammes de Jablonski . . . . .	17
1.5	Echelle de temps de processus photophysiques . . . . .	18
1.6	Principe Franck-Condon pour l'absorption . . . . .	19
1.7	Illustration de la technique pompe-sonde . . . . .	21
1.8	Processus anti-Kasha dans une chaîne composée de phénanthrènes et de pyrènes. . . . .	23
1.9	Différents types d'émissions anti-Kasha. . . . .	24
2.1	Schématisme de l'algorithme de la <i>DFT</i> . . . . .	27
3.1	Dimère composé d'un phénanthrène et d'un pyrène. . . . .	46
3.2	Structure électronique pour les deux configurations du dimère phénanthrène- pyrène. . . . .	49
3.3	Spectres d'absorption et de fluorescence pour les 2 premiers états excités du phénanthrène. . . . .	51
3.4	Spectres d'absorption et de fluorescence pour les 2 premiers états excités du pyrène. . . . .	51
3.5	Spectres d'absorption et de fluorescence pour les 4 premiers états excités du dimère dans sa configuration <i>perpendiculaire</i> . . . . .	53
3.6	Spectres d'absorption et de fluorescence pour les 4 premiers états excités du dimère dans sa configuration <i>parallèle</i> . . . . .	54
3.7	Dynamique pour le dimère en configuration <i>perpendiculaire</i> . . . . .	57
3.8	Dynamique pour le dimère en configuration <i>parallèle</i> . . . . .	58
4.1	Structure des systèmes étudiés. . . . .	62

---

4.2	Interprétation graphique de la construction de la métrique de localisation pour une structure composée de quatre phénanthrènes. . . . .	65
4.3	Interprétation graphique de l'effet de la diagonalisation simultanée de Jacobi sur les matrices de localisation. . . . .	68
4.4	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration <i>parallèle</i> . . . . .	70
5.1	Sous-unité de tetramère dans un hexamère. . . . .	75
5.2	Exemples de densité d'exciton dans un hexamère de phénanthrènes avant et après diabatisation. . . . .	76
5.3	Effets de l'hamiltonien local sur un système empilé. . . . .	77
5.4	Transformation unitaire des états électroniques délocalisés vers des états localisés. . . . .	79
5.5	Modes de vibration dominants dans le phénanthrène et le pyrène. . . . .	80
5.6	Illustration du principe du mode de vibration $Q_{\text{trans}}$ . . . . .	83
5.7	Adaptation de l'hamiltonien du système à une chaîne étendue. . . . .	85
5.8	Notation <i>bra-ket</i> des états électroniques localisés. . . . .	87
5.9	Dynamique cohérente dans le tétramère à partir de l'état $ 2, 1\rangle$ . . . . .	88
5.10	Dynamique cohérente dans le tétramère à partir de l'état $ 4, 1\rangle$ . . . . .	88
C.1	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration <i>helicoidale</i> . . . . .	104
C.2	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration <i>antiparallèle</i> . . . . .	105
C.3	Effet de la méthode de localisation sur les 8 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration <i>parallèle</i> . . . . .	106
C.4	Effet de la méthode de localisation sur les 12 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration <i>parallèle</i> . . . . .	107
C.5	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homodimère de phénanthrènes dans la configuration <i>parallèle</i> . . . . .	108
C.6	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homodimère de phénanthrènes dans la configuration <i>perpendiculaire</i> . . . . .	109
C.7	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homodimère de phénanthrènes dans la configuration <i>antiparallèle</i> . . . . .	110
C.8	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère dans la configuration <i>parallèle</i> . . . . .	111

---

C.9	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère dans la configuration <i>perpendiculaire</i> . . . . .	112
C.10	Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère dans la configuration <i>antiparallèle</i> . . . . .	113
D.1	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 1\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	114
D.2	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 2\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	114
D.3	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 3\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	115
D.4	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 4\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	115
D.5	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 5\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	115
D.6	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 6\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	115
D.7	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 7\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	115
D.8	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 8\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	115
D.9	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 9\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	116
D.10	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 10\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	116
D.11	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 11\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	116
D.12	Densités pour l'état TDDFT délocalisé $ 12\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes.	116
E.1	Densités pour l'état localisé $ 1\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	117
E.2	Densités pour l'état localisé $ 2\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	117
E.3	Densités pour l'état localisé $ 3\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	118
E.4	Densités pour l'état localisé $ 4\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	118
E.5	Densités pour l'état localisé $ 5\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	118
E.6	Densités pour l'état localisé $ 6\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	118
E.7	Densités pour l'état localisé $ 7\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	118
E.8	Densités pour l'état localisé $ 8\rangle$ d'un hexamère de phénanthrènes. . . . .	118
F.1	Description du déplacement pour des atomes spécifiques du phénanthrène et du pyrène. . . . .	120
G.1	Dynamique cohérente dans le tétramère de phénanthrènes à partir de l'état $ 1, 1\rangle$ . . . . .	122
G.2	Dynamique cohérente dans le tétramère de phénanthrènes à partir de l'état $ 1, 2\rangle$ . . . . .	123
G.3	Dynamique cohérente dans le tétramère de phénanthrènes à partir de l'état $ 2, 2\rangle$ . . . . .	123
G.4	Dynamique cohérente dans le tétramère de phénanthrènes à partir de l'état $ 3, 1\rangle$ . . . . .	124

---

G.5	Dynamique cohérente dans le tétramère de phénanthrènes à partir de l'état $ 3, 2\rangle$ . . . . .	124
G.6	Dynamique cohérente dans le tétramère de phénanthrènes à partir de l'état $ 4, 2\rangle$ . . . . .	125

# Introduction générale

Le domaine de la nanophysique constitue un ensemble de disciplines fondamentales, mêlant théorie et expérience, formant ainsi un sujet d'intérêt moderne et en développement. Il étudie les systèmes de dimension nanométrique ainsi que les processus de l'ordre de la nanoseconde [1]. En particulier, la nanophotonique est une branche de l'optique étudiant les effets de la lumière sur de telles structures et échelles de temps. Il existe plusieurs dispositifs en nanophotonique [2] comme les cristaux photoniques capables de contrôler le chemin lumineux grâce à un arrangement périodique de deux matériaux d'indices de réfraction différents [3–5]. On recense aussi au contraire des systèmes photoniques désordonnés dans lesquels on peut observer le phénomène de localisation d'Anderson lorsque la lumière est piégée dans certaines régions du milieu, ce qui stoppe ainsi sa propagation [5, 6]. C'est l'anisotropie de ces systèmes qui leur permet de transporter la lumière. Certains milieux présentent des propriétés intermédiaires comme les quasi-cristaux qui possèdent une structure non-périodique. Par exemple, les cristaux liquides [7, 8] sont utilisés dans les écrans plats ou l'holographie dynamique. Il peut être alors d'un grand intérêt de se tourner vers les nanomatériaux pour concevoir des dispositifs électroniques efficaces. Leur capacité à contrôler ou conduire l'énergie photonique en fait de bons candidats pour concevoir des matériaux de taille réduite. La compréhension des phénomènes de transferts énergétiques photo-induits dans les assemblages moléculaires complexes demeure un problème d'importance primordiale en recherche. Il en va tant pour la compréhension fondamentale des processus d'intérêt biologique que pour la conception de nouveaux matériaux permettant une récolte et une conversion plus efficace de l'énergie photonique. Ces deux domaines d'application ne sont pas complètement détachés, puisque la nature sert souvent d'inspiration pour les meilleurs designs technologiques. La photophysique est notamment marquée par l'étude de la compétition en échelle de temps des différents processus qu'elle couvre. L'étude de la dynamique induite par différents scénarios d'excitation permet de révéler cette compétition sur les échelles de temps ultra-rapides de l'ordre de la picoseconde voire de la femtoseconde et de mieux comprendre les phénomènes de transport excitonique sur des échelles spatiales de plusieurs dizaines de nanomètres. Les considérations à prendre en compte sont donc complexes. Bien qu'un fort couplage électronique interchromophorique peut mener à un transfert efficace, améliorer ce transfert passe avant tout par la compréhension, au travers des états excités impliqués, de la na-

---

ture des divers mécanismes photo-induits. On parle par exemple de processus cohérents comme l'absorption d'un photon ou le transfert d'excitons comme le transfert d'énergie électronique (EET) [9] entre deux chromophores fluorescents. Des mécanismes incohérents peuvent survenir par action de l'environnement comme les sauts entre unités, la relaxation vibrationnelle ou encore la fluorescence <sup>1</sup>.

On s'intéressera ici à des systèmes auto-organisés formés par des arrangements réguliers de chromophores dont les caractéristiques sont de plus en plus étudiées [10–13]. Ces derniers montrent des propriétés remarquables en termes de transport de charge et d'énergie et peuvent donc être utilisés dans les domaines de l'électronique et de l'opto-électronique moléculaires. Un des complexes le plus étudié parmi les systèmes qui transportent l'énergie photonique est la protéine Fenna-Matthews-Olson. Il a été démontré que des effets, dits non-markoviens, peuvent avoir des impacts majeurs sur les populations des états des différentes unités à l'échelle de temps ultra-rapide [14]. Des approches se basant par exemple sur la propagation de matrices de densité réduite [15] ou de paquets d'onde dans les espaces de hautes dimensionalités [16] ont été utilisées pour l'étude des transferts excitoniques au sein de ce complexe. Un exciton est une paire liée par une force électrostatique entre deux charges positive et négative que forment l'électron excité et le trou associé à cette excitation. Lorsque l'on excite un système, on forme un ou plusieurs excitons. A la suite d'une excitation localisée, on peut observer des transferts de ces excitons dont l'étude pourrait permettre la création de nouveaux nanomatériaux en électronique moléculaire portant et transférant de l'énergie photonique comme des cellules solaires. On se concentrera spécifiquement sur les empilements de phénanthrènes et de pyrènes encapsulés dans les brins d'ADN. Le choix de ces systèmes spécifiques est motivé par de récentes expériences de spectroscopie à haute résolution spatio-temporelle qui ont permis d'y révéler le rôle important joué par le mécanisme de transferts excitoniques [11]. Ces empilements auto-assemblés peuvent être réalisés expérimentalement de façon contrôlée en utilisant une gaine d'ADN pour leur servir de guide. L'ADN fournit une solution supramoléculaire polyvalente et fiable. Il est assimilé à un échafaudage pour l'assemblage contrôlé de tels empilements de chromophores. Expérimentalement, des brins d'ADN complémentaires sont utilisés pour positionner des colorants incorporés dans un ordre défini, permettant ainsi le guidage des chromophores aromatiques dans une certaine configuration. Les systèmes quasi-unidimensionnels semblent très prometteurs pour les applications en électronique moléculaire et pour la conversion d'énergie solaire. En effet, leur structure leur confère des propriétés de transport cohérent sur de longues distances, les rendant particulièrement attrayants comme antennes pour la photo-activation à distance. De plus, les empilements de type  $\pi$  à base de phénanthrènes ont démontré une capacité exceptionnelle pour le transport excitonique cohérent sur des distances allant

---

1. La fluorescence est induite par les fluctuations du vide et est alors associée à la perte de la cohérence de phase de la lumière absorbée lors de l'excitation.

---

jusqu'à 150nm [12]. Ils sont alors de bons candidats pour être utilisés comme antennes quasi-unidimensionnelles ou comme nanomatériaux capables de collecter et transmettre efficacement les photons. À cette échelle, le transport est dû à un mécanisme mixte : d'une part à la délocalisation de l'exciton sur plusieurs unités de phénanthrène, et, d'autre part aux sauts incohérents entre unités voisines. L'incorporation d'une unité de pyrène permet également de construire un système donneur-accepteur, dont l'unité pyrène terminale est désactivée par fluorescence à l'échelle de la nanoseconde – au moins trois ordres de grandeur plus lentement que le transfert excitonique. La compréhension du mécanisme de la dynamique photo-induite dans les systèmes de ce type nécessite une caractérisation précise de tous les processus impliqués : une source lumineuse cohérente focalisée sur une première unité de phénanthrène excite le système ce qui mène à des phénomènes de transferts excitoniques cohérents et incohérents vers les unités avoisinantes. À la fin de l'empilement de phénanthrène, l'exciton peut sauter sur l'accepteur pyrène, qui retournera vers son état fondamental par fluorescence. De plus, il faudra prendre en compte l'interaction électronique à courte portée entre les chromophores. En effet, si ces derniers sont éloignés, il est possible d'avoir une vision locale en les traitant individuellement. Dans cette étude, les fragments sont assez proches pour observer du recouvrement entre orbitales, typiquement moins de 5 Angströms [17] et les calculs doivent être effectués sur le système entier.

De manière générale, les processus d'excitation, de transport d'excitons ou de fluorescence entrent en compétition avec la relaxation énergétique due aux couplages des états électroniques avec les vibrations des noyaux. Ces processus photo-induits sont un sujet de la photochimie [18–20] qui étudie les phénomènes, dont les réactions chimiques, déclenchés par l'absorption de la lumière par la matière. L'ensemble des processus photochimiques peuvent être représentés sur des surfaces d'énergie potentielle caractérisant les énergies électroniques des états excités et par les transitions entre ces surfaces. Dans le cadre de ce projet, on propose de déterminer les paramètres associés à ces différents processus à l'aide de méthodes de principes premiers. La compréhension fine des propriétés des états électroniques excités des systèmes étudiés et de leur évolution temporelle est alors nécessaire pour décrire leur comportement dynamique au travers de processus photophysiques. Pour cela, les grandeurs caractéristiques de ces systèmes seront obtenues de façon microscopique à l'aide de méthode de chimie quantique au travers du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité [21, 22].

Les orbitales sont au cœur de la photophysique et photochimie et sont diverses selon les systèmes ou les représentations. Dans les systèmes à un électron, les orbitales sont des fonctions d'onde, dans les atomes hydrogénoïdes, elles correspondent à leurs états excités ou encore dans les molécules, les orbitales atomiques se combinent en orbitales moléculaires délocalisées. Les calculs utilisant la matrice densité réduite sont intéressants car ils présentent des avantages pour l'analyse des états excités notamment dans la construction

---

d'orbitales [17]. On peut considérer que la stratégie pour la description des états excités dépend du système étudié. En effet, on peut représenter l'excitation selon une image « chimie quantique » où des orbitales virtuelles et des orbitales occupées sont impliquées dans une excitation. Dans cette vision, une excitation peut être simple ou multiple. Par exemple, dans le cas des polyènes, les états excités à basse énergie sont souvent dominés par des excitations doubles entre deux orbitales occupées et une orbitale virtuelle. Dans notre cas où l'on travaille avec de petites molécules, on observe des excitations simples : on observe la transition d'un électron d'une orbitale occupée vers une orbitale virtuelle. En revanche, dans un système périodique ou plus étendu, l'état est vu comme une quasi-particule composée d'un électron et d'un trou séparés mais interagissant l'un avec l'autre [23]. Cette quasi-particule est appelée « exciton ». La nature des excitons est marquée notamment par l'énergie de liaison entre le trou et l'électron [24]. Par exemple, l'exciton de Frenkel est assez peu étendu spatialement et est localisé essentiellement sur un seul fragment dans le cadre d'une chaîne de polymères. Un exciton qui possède un caractère de transfert de charge est caractérisé par une séparation spatiale entre l'électron et le trou d'une ou deux fois la distance intermoléculaire du plus proche voisin. Ce sont ces types d'excitons que l'on rencontre au sein des semiconducteurs organiques. Enfin, les excitons de Wannier présentent un électron et un trou faiblement liés par les corrélations excitoniques et peuvent atteindre des tailles d'environ 100 Angströms.

Il existe plusieurs approches pour caractériser les états excités d'un système. Il peuvent être construits à partir d'une (généralement la configuration Hartree Fock [25]) ou plusieurs configurations de référence [26]. Une approximation dite de Koopmans permet d'avoir une vision simplifiée de ces méthodes : les états excités s'observent en enlevant un électron d'une orbitale occupée pour l'attacher à une orbitale virtuelle [27]. Les méthodes post Hartree-Fock [28] prennent en compte la corrélation électronique des systèmes à plusieurs corps à partir du déterminant Hartree-Fock. Selon les systèmes étudiés ou les niveaux de théories recherchés, on peut utiliser une méthode plutôt que d'autres. Par exemple, le plus bas niveau de théorie est CIS. Dans ce cas, il s'agit d'une simplification de l'interaction de configuration (CI) [29, 30] qui prend en compte les orbitales virtuelles pour rendre l'approximation plus complète. En CIS, les calculs CI sont réduits aux excitations simples depuis le déterminant Hartree-Fock. On peut citer aussi les méthodes du cluster couplé [31] ou encore la méthode CAS-SCF [32] qui réduit le coût computationnel en n'utilisant que deux jeux de déterminants parmi un ensemble d'orbitales d'intérêt considéré appelé espace actif.

Pour représenter les états excités, on considère ici la matrice densité de transition monoélectronique. Elle décrit les excitations monoélectroniques entre l'état fondamental construit par un unique déterminant de Slater et les états excités d'énergie supérieure. La diagonale de cette matrice définit la densité électronique totale du système et elle contient l'information nécessaire pour comprendre la structure intrinsèque des excitons.

---

La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [21, 33, 34] est adaptée aux calculs issus de la densité du système. L'analyse de la densité est obtenue à l'aide d'outils implémentés dans les programmes développés localement, NancyEx [35] et ORBKIT [36–38]. Aussi, des packages comme TheoDORE [39] permettent d'exploiter la matrice densité réduite pour caractériser l'exciton notamment à travers le taux de participation qui définit le nombre de fragments impliqués dans l'excitation, soit l'expansion spatiale de l'exciton. On peut aussi caractériser la position moyenne des deux orbitales initiale et finale donc du trou et de l'électron ou encore le caractère de transfert de charge de l'exciton. Il est possible d'utiliser les orbitales construites à partir de la matrice densité réduite pour la représentation et la visualisation des états excités, qui nous intéressent particulièrement. L'utilisation des orbitales pour travailler sur des observables en particulier [27] est assez répandue. Par exemple, les orbitales de Dyson [40] sont utilisées dans le domaine de la photo-ionisation et de la spectroscopie photo-électronique; les Natural Orbitals (NOs) mettent en évidence les électrons non-appariés; les Natural Difference Orbitals (NDOs) permettent de visualiser des effets à plusieurs corps ou spectroscopiques comme l'effet Stark ou encore les Natural Transition Orbitals (NTOs) [41] qui permettent une représentation compacte des états excités mono-électroniques qui peuvent être utilisées dans le cadre de la spectroscopie linéaire UV ou rayons X. Dans le cadre de ce travail, on utilisera le formalisme des NTOs pour représenter les états excités. Ces orbitales permettent une représentation compacte des états excités électroniques en réduisant le nombre de configurations nécessaires pour décrire les caractéristiques les plus importantes d'une transition. En effet, habituellement, seulement une ou deux contributions ont un poids significatifs. Cela est notamment utile lorsque les orbitales Hartree-Fock canoniques ne donnent pas une représentation assez compacte.

Aussi, il peut être pertinent de construire une description locale des mécanismes de transferts excitoniques dans le cadre du transport énergétique le long des empilements de phénanthrènes et de pyrènes. En effet, on peut vouloir étudier ce qu'il se passe à l'échelle des fragments individuels des polymères en chaîne. Les calculs de chimie quantique forment le point de départ pour étudier ces phénomènes. Les états excités des systèmes empilés de quelques molécules sont souvent délocalisés sur l'ensemble de la chaîne et sont la base pour comprendre un ensemble de processus photo-induits et décrire le transport énergétique cohérent. Le but est alors de diabatiser donc de localiser les états excités pour étudier la photophysique de dimères et de tétramères. Ces systèmes réduits permettent de modéliser un système étendu à comparer avec les observations expérimentales [11]. Ces dernières ont permis notamment d'extraire les durées de vie des différents processus grâce à la déconvolution des spectres de fluorescence résolus en temps (DAS) des dimères. Aussi, les hypothèses suggèrent que l'excitation se propage jusqu'au pyrène en bout de chaîne à l'aide d'un transfert cohérent dominé par un processus anti-Kasha.

Le dimère composé d'un phénanthrène et d'un pyrène est un système qui a déjà été

---

construit expérimentalement. L'étude de ce complexe permet d'en apprendre beaucoup sur la photophysique des systèmes étendus en regardant les cohérences à plus petite échelle et possède déjà des subtilités lorsque l'on cherche à en obtenir une vision locale. Habituellement en photochimie, les propriétés des systèmes sont gouvernées par leur état excité de plus basse énergie et les processus de fluorescence sont issus de cet état. Cependant dans certains cas, ce sont des états d'énergie supérieure qui sont impliqués (cf. Fig. 1). Le mélange avec des unités de phénanthrènes implique possiblement l'observation de traces de processus anti-Kasha. En effet pour cette molécule, le premier état excité possède une faible force d'oscillateur et est très peu impliqué dans un processus de fluorescence. De manière générale, les scénarios anti-Kasha peuvent s'expliquer par les couplages électroniques et vibrationnels. Par exemple, comme dans le cas de l'azulène [42], si l'écart énergétique entre l'état de plus basse énergie et le 2ème état de plus basse énergie est trop grand alors que ce dernier est préférentiellement peuplé par photo-excitation, la fluorescence anti-Kasha sera plus compétitive et rapide que la conversion interne permettant la relaxation vers le premier état excité. Dans certains cas au contraire, même si le premier état excité peut fluorescer, il arrive qu'il soit encore plus probable d'observer une population des états supérieurs en énergie à température ambiante à partir de ce premier état excité. Dans le cas des chaînes de phénanthrènes uniquement, en photo-excitant une des unités, on observe un transfert énergétique sur plusieurs dizaines de nanomètres en quelques centaines de femtosecondes grâce à ce processus anti-Kasha impliquant des états excités délocalisés de plus haute énergie. En ajoutant une unité de pyrène et selon les liens utilisés, ce transfert pourrait être considéré comme instantané [43].

Expérimentalement, on observe que l'ajout d'un pyrène dans une telle chaîne favorise le transfert excitonique de par sa nature d'accepteur d'électron [11,12]. En effet, le pyrène plus bas en énergie permet à l'excitation de se diriger vers cette unité [43]. La photo-excitation d'un tel système se fait sur une unité de phénanthrène et le système se trouve ensuite dans une conformation permettant la délocalisation de l'excitation et donc le transfert d'énergie cohérent à longue portée. Les états des phénanthrènes voisins sont bien couplés : en effet, la symétrie d'une chaîne de phénanthrènes favorise la délocalisation de l'excitation jusqu'à une unité de pyrène accepteur. Lorsqu'elle se trouve sur l'unité de phénanthrène voisine du pyrène, on peut parfois observer la formation d'un exciplexe<sup>2</sup> si la chaîne est suffisamment souple. Dans ce cas, la flexibilité de la structure permet le rapprochement du pyrène et du phénanthrène voisin ce qui renforce le couplage donneur-accepteur. L'énergie est alors transférée immédiatement vers le pyrène formant l'exciplexe à partir duquel le système fluoresce, processus qui domine ici sur la conversion interne vers les états locaux du phénanthrène. Cet exciplexe permet d'accélérer le transfert énergétique, cependant, si la structure n'est pas assez flexible, la formation d'un exciplexe n'a pas lieu, le couplage accepteur-donneur est alors plus faible et on observe qu'une partie du transfert

---

2. Un exciplexe est un complexe qui n'est stable que dans un état électronique excité.

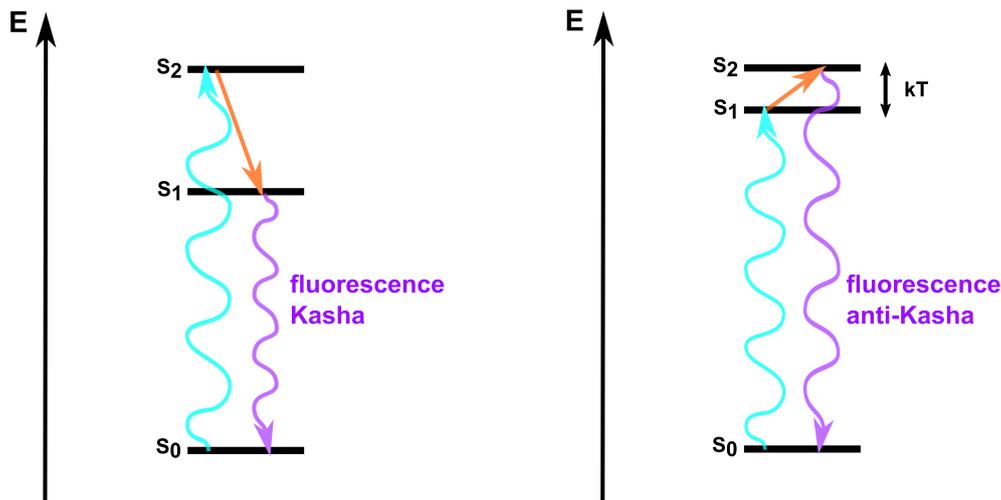


FIGURE 1 – Exemple de fluorescence anti-Kasha. Ici sont représentés deux états électroniques excités  $S_1$  et  $S_2$  de deux systèmes dont l'état fondamental est  $S_0$ .

On peut observer deux processus de fluorescence Kasha (gauche) et anti-Kasha (droite). A gauche, le système est photo-excité dans l'état  $S_2$  (flèche bleue) avant de se dissiper vers l'état  $S_1$  (flèche orange) pour fluorescer vers l'état fondamental (flèche violette).

A droite, les deux états excités sont proches en énergie. A température ambiante, après excitation (flèche bleue), l'état  $S_2$  peut pomper la population de l'état  $S_1$  (flèche orange). Ceci a pour effet d'augmenter la probabilité d'observer une fluorescence anti-Kasha (flèche violette) depuis  $S_2$ .

vers le pyrène provient, en plus de l'état délocalisé, des états localisés du phénanthrène.

Le but de ce travail est alors de développer les modèles théoriques et les outils numériques permettant d'étudier ces transferts d'énergie dans des structures empilées de phénanthrènes et de pyrène. La difficulté réside notamment dans la représentation des états excités pour l'interprétation des transferts. Dans ce but, à l'aide d'une méthode de diabatisation visant à localiser les excitons au maximum sur les différentes unités, il sera possible de créer une représentation matricielle de l'hamiltonien du système sous forme de blocs. Les blocs diagonaux de l'hamiltonien excitonique contiendront les énergies des états localisés et les blocs hors-diagonaux contiendront les éléments de couplages excitoniques cohérents.

Dans le chapitre 1, on introduira les concepts photophysiques que l'on utilisera le long de ce manuscrit et qui permettront de mieux interpréter les résultats. Ces considérations sont pertinentes pour anticiper et comprendre le comportement dynamique des systèmes après photo-excitation.

Dans le chapitre 2, on exposera les méthodes utilisées pour effectuer les calculs de chimie quantique préalables à l'étude photochimique qui nous intéresse. Il s'agira de proposer une description équilibrée des systèmes complexes, on privilégiera alors une approche

---

hiérarchique de type multi-échelle allant du niveau atomique aux systèmes étendus. Ce chapitre permettra d'introduire également le calcul des taux de relaxation que l'on inclura par la suite dans le travail de dynamique dissipative, dont on parlera également. Pour cela, on préconisera une approche perturbative de premier ordre à partir de la règle d'or de Fermi, dans laquelle les niveaux énergétiques sont couplés à une densité d'états vibrationnels spécifique à chaque monomère local.

Dans le chapitre 3 sera considéré l'empilement le plus « simple » de ce travail, à savoir un dimère de phénanthrène et de pyrène. On rappelle que ce système déjà étudié expérimentalement [11] forme une brique de base pour des systèmes plus étendus. Il permet d'en apprendre beaucoup sur la photophysique riche et complexe des monomères individuels mais aussi inclus dans un dimère. Cela est évidemment nécessaire pour aller plus loin. On représentera les spectres d'absorption et d'émission du dimère selon deux visions statique et dynamique. Cela permettra de mettre en relation les observations théoriques avec les hypothèses expérimentales.

Dans le chapitre 4, on parlera des systèmes considérés dans notre étude. On présentera une stratégie de simulation permettant d'exploiter par la suite la structure excitonique de l'hamiltonien, paramétré sous forme de blocs comme décrit plus haut. Pour cela, on développera une méthode numérique de diabatisation pour la localisation numérique d'états excités poly-électroniques [44] qui nous a permis d'avoir une représentation locale plus intuitive des excitations. Ce programme permet de « forcer » l'excitation à se localiser sur un fragment de la chaîne étudiée. On verra également que l'efficacité de la méthode dépend notamment d'une bonne considération préalable des bandes optiques composées des états excités du système.

Dans le chapitre 5, on quantifiera la perte d'énergie interne due aux couplages entre les électrons et les vibrations dans les unités de phénanthrènes. Dans le cas des empilements de phénanthrènes auto-assemblés, l'environnement intervient sous forme d'échanges énergétiques avec les vibrations à l'intérieur des monomères. L'objectif final sera donc d'intégrer l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour permettre les échanges bidirectionnels entre les états électroniques de l'hamiltonien excitonique et les vibrations sur les unités de phénanthrène et de pyrène. L'hamiltonien en base locale prendra donc en compte les éléments de transfert et de couplage avec les vibrations pour tout le système obtenus perturbativement de façon phénoménologique.

# Chapitre 1

## Considérations photophysiques

La photophysique étudie les phénomènes, dont les réactions chimiques, déclenchés par l'absorption de la lumière par la matière. Par exemple, un état excité peut être peuplé après absorption par le système, d'un photon possédant une énergie égale à l'énergie d'excitation, ou encore par un transfert d'énergie d'un état de plus haute énergie vers cet état excité. On peut aussi observer des réactions d'isomérisation photochimique lorsque l'absorption d'un photon rompt une double liaison. L'ensemble des processus photochimiques peuvent être représentés sur des *surfaces d'énergie potentielle* caractérisant les énergies électroniques des états, et par les transitions entre ces surfaces (cf. Fig. 1.1).

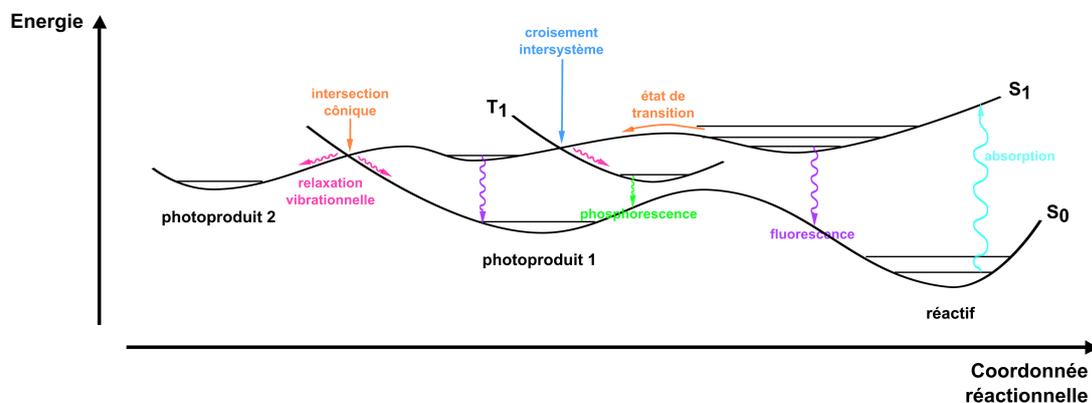


FIGURE 1.1 – Surfaces d'énergie potentielle : les états électroniques sont représentés selon leur énergie en fonction de la configuration du système. Typiquement, elle est reportée selon une coordonnée réactionnelle. Les états sont labellés « S » (pour « singulet ») ou « T » (pour « triplet ») selon leur multiplicité de spin, « S<sub>0</sub> » étant l'état électronique fondamental. On y décrit différents mécanismes possibles tels que l'absorption et l'émission de lumière (phosphorescence, fluorescence), les croisements intersystèmes, la relaxation vibrationnelle et la conversion interne. On distingue un processus adiabatique au niveau de l'état de transition (orange) : il n'y a pas de transition entre surfaces. On reconnaît également un processus non-adiabatique au niveau de l'intersection cônica qui est une région de grande probabilité de transition entre états électroniques de même symétrie de spin. [45, 46]

L'étude portera sur l'excitation de systèmes auto-assemblés composés de phénanthrènes et de pyrènes empilés. En effet, le transfert excitonique pour ce genre de système peut se faire jusqu'à  $150\text{nm}$  le long de la structure empilée [11]. L'absorption d'un photon au niveau d'une unité de phénanthrène forme un exciton localisé se transférant sur les autres unités de phénanthrènes jusqu'à une unité de pyrène jouant un rôle d'accepteur de l'énergie avant qu'il se recombine vers l'état fondamental. Chaque état électronique peut être décrit par une surface d'énergie potentielle qui dépend de la position des noyaux. Chacune de ces surfaces d'énergie potentielle sous-tend des états vibrationnels, tels que représentés à la Fig. 1.2. On observe des transitions entre états vibrationnels de différents états électroniques. Ceux-ci correspondent par exemple aux processus d'absorption et d'émission, dont les probabilités de transition sont grandement affectées par la configuration des noyaux sur les surfaces associées.

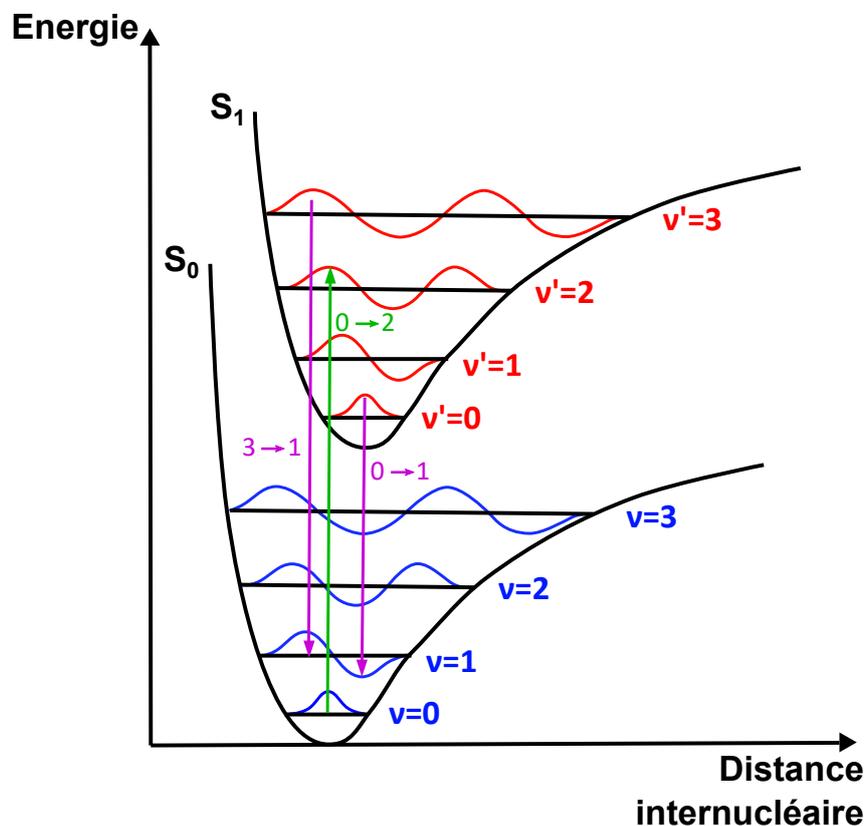


FIGURE 1.2 – Exemple de transitions possibles entre états vibrationnels d'une molécule diatomique : deux états électroniques  $S_0$  et  $S_1$  sont représentés selon la distance internucléaire entre les deux atomes, avec leurs fonctions d'onde vibrationnelles respectives en bleu et en rouge. Les états vibrationnels associés à l'état  $S_0$  et  $S_1$  sont représentés respectivement par  $v$  et  $v'$ . On observe des transitions en absorption (vert) entre un état vibrationnel de  $S_0$  vers un état vibrationnel de  $S_1$  et en émission (violet) entre un état vibrationnel de  $S_1$  vers un état vibrationnel de  $S_0$ .

## 1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est souvent utilisée dans les méthodes de calculs de chimie quantique pour simplifier considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger. Elle se base sur la comparaison entre les masses des électrons de coordonnées spatiales  $\vec{\mathbf{r}}$  et des noyaux de coordonnées spatiales  $\vec{\mathbf{R}}$  au sein d'un système. En effet, la masse d'un électron étant près de 2000 fois plus petite que celle d'un nucléon, les noyaux sont considérés immobiles par rapport aux électrons. Ces derniers suivent le mouvement des noyaux en ajustant leur état suffisamment rapidement par rapport aux vibrations et rotations des noyaux pour que l'on puisse alors dissocier leurs mouvements. De ce fait, la fonction électronique dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires : on parle d'un ansatz « quasi-séparable ». La fonction d'onde vibronique  $\Psi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  s'écrit alors :

$$\Psi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) = \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}}) \quad (1.1)$$

avec  $\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  une fonction électronique et  $\chi_k(\vec{\mathbf{R}})$  une fonction nucléaire, associées à un état vibronique  $k$ . Les fonctions électroniques définissent les surfaces d'énergie potentielle (cf. Fig. 1.1) sur lesquelles se propagent les paquets d'onde nucléaires.

Cependant, il restera dans l'hamiltonien du système des termes non séparables qui sont issus de l'opérateur énergie cinétique nucléaire et qui couplent les surfaces d'énergie. On peut montrer que cet opérateur peut être considéré comme une perturbation par rapport à l'hamiltonien électronique en utilisant le rapport des masses d'un électron et d'un nucléon comme paramètre de perturbation [47]. On verra que l'approximation adiabatique basée sur ce rapport minime revient à négliger des termes de couplages non-adiabatiques entre états électroniques. Ces derniers sont reliés à l'intensité de couplage entre les mouvements électroniques et nucléaires en décrivant l'interaction entre états électroniques faisant suite à de petites vibrations. On considère un système composé de  $A$  noyaux de masse  $M_A$  et de  $i$  électrons de masse  $m$ . On pose l'hamiltonien total non-relativiste  $\mathbf{H}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  comme la somme de l'opérateur énergie cinétique nucléaire  $\mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}})$  et de l'hamiltonien à noyaux fixés  $\mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  tel que :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) &= \mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}}) + \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \\ &= \mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}}) + \mathbf{T}_e(\vec{\mathbf{r}}) + \mathbf{V}_{nn}(\vec{\mathbf{R}}) + \mathbf{V}_{ne}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) + \mathbf{V}_{ee}(\vec{\mathbf{r}}) \\ &= - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{\mathbf{R}}_A - \vec{\mathbf{R}}_B|} - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{R}}_A|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

L'opérateur  $\mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  comprend l'opérateur énergie cinétique électronique  $\mathbf{T}_e(\vec{\mathbf{r}})$  et les différents potentiels d'interaction électromagnétiques entre les noyaux  $\mathbf{V}_{nn}(\vec{\mathbf{R}})$ <sup>3</sup>, entre

3. Ce terme n'est pas un terme d'énergie électronique mais on l'inclut par convention dans l'hamiltonien électronique étant traité comme une constante. En effet, il ne dépend que de la distance internucléaire

noyaux et électrons  $\mathbf{V}_{ne}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  et entre électrons  $\mathbf{V}_{ee}(\vec{\mathbf{r}})$ . Il constitue l'équation de Schrödinger électronique dont les vecteurs propres sont les fonctions d'onde électroniques  $\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$  de valeurs propres associées leurs énergies  $E_k(\vec{\mathbf{R}})$  :

$$\mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) = E_k(\vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \quad (1.3)$$

Cet opérateur est diagonal dans la base des fonctions d'onde électroniques, orthogonales entre elles, ce qui implique :

$$\begin{cases} \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}} = \delta_{k,k'}E_k(\vec{\mathbf{R}}) \\ \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}} = \delta_{k,k'} \end{cases} \quad (1.4)$$

On remplace l'expression de l'hamiltonien (Eq. (1.2)) et de la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger totale :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) &= E(\vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \\ \Rightarrow \left(\mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}}) + \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\right) \sum_k \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}}) &= E(\vec{\mathbf{R}}) \sum_k \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}}) \\ \Rightarrow \sum_k \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}} + \sum_k \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}} \\ &= E(\vec{\mathbf{R}}) \sum_k \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}} \\ \Rightarrow \sum_k \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \left(-\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2\right) \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}} + \sum_k \delta_{k,k'}E_k(\vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}}) \\ &= E(\vec{\mathbf{R}}) \sum_k \delta_{k,k'}\chi_k(\vec{\mathbf{R}}) \\ \Rightarrow -\sum_k \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\nabla_A^2 \left(\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}})\right) d\vec{\mathbf{r}} + E_{k'}(\vec{\mathbf{R}})\chi_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) &= E(\vec{\mathbf{R}})\chi_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Les deux fonctions électronique et vibrationnelle étant dépendantes des coordonnées nucléaires, il faut développer la dérivée seconde par rapport aux coordonnées nucléaires du premier terme de l'équation pour le réécrire après quelques calculs comme :

$$\begin{aligned} &-\sum_k \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\nabla_A^2 \left(\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\chi_k(\vec{\mathbf{R}})\right) d\vec{\mathbf{r}} \\ &= \underbrace{\sum_k \mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}})\delta_{k,k'}\chi_k(\vec{\mathbf{R}})}_{\mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}})\chi_{k'}(\vec{\mathbf{R}})} + \underbrace{\sum_k \left[ \left(-\sum_A \frac{\hbar^2}{M_A} \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\vec{\nabla}_A \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})d\vec{\mathbf{r}}\right) \vec{\nabla}_A \bullet + \delta_{k,k'}\mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}})\bullet \right] \bullet \chi_k(\vec{\mathbf{R}})}_{\mathcal{F}_n^{k,k'}(\vec{\mathbf{R}})\bullet} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Le terme  $\mathcal{F}_n^{k,k'}(\vec{\mathbf{R}})$  est un terme de couplage non-adiabatique entre deux états électroniques  $k$  et  $k'$ . Cet opérateur dépend des coordonnées nucléaires et ses éléments hors diagonaux qui est paramétrique.

sont des termes d'énergie cinétique nucléaire. L'équation (Eq. (1.5)) se réécrit alors :

$$\left( \mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}}) + E_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) - E(\vec{\mathbf{R}}) \right) \chi_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) + \sum_k \left[ \mathcal{F}_n^{k,k'}(\vec{\mathbf{R}}) \right] \chi_k(\vec{\mathbf{R}}) = 0 \quad (1.7)$$

L'opérateur énergie cinétique nucléaire  $\mathbf{T}_n(\vec{\mathbf{R}})$  dont ces couplages dépendent notamment est petit à cause des grandes masses nucléaires, tant que le couplage ne diverge pas. De ce fait, on considère (cf. Eq. (1.6)). :

$$\mathcal{F}_n^{k,k'}(\vec{\mathbf{R}}) \propto \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \vec{\nabla}_A \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}} = f_A^{k',k}(\vec{\mathbf{R}}) \quad (1.8)$$

On va voir que dans les cas où les énergies des états électroniques  $k$  et  $k'$  sont bien séparées, l'application de Born-Oppenheimer est valide et ce terme de couplage est bel et bien négligeable. Pour voir cela, on peut réécrire  $f_A^{k',k}(\vec{\mathbf{R}})$  en fonction de la différence d'énergie électronique  $E_k(\vec{\mathbf{R}}) - E_{k'}(\vec{\mathbf{R}})$ . Posons l'intégrale suivante pour le commutateur  $\left[ \vec{\nabla}_A, \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \right]$  :

$$\begin{aligned} & \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \left[ \vec{\nabla}_A, \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \right] \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}} \\ &= \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \vec{\nabla}_A \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}} - \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \vec{\nabla}_A \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}} \\ &= E_k(\vec{\mathbf{R}}) \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \vec{\nabla}_A \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}} - E_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) \int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \vec{\nabla}_A \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Ainsi, on démontre que :

$$f_A^{k',k}(\vec{\mathbf{R}}) = \frac{\int \phi_{k'}^*(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \left[ \vec{\nabla}_A, \mathbf{H}_e(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) \right] \phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}) d\vec{\mathbf{r}}}{E_k(\vec{\mathbf{R}}) - E_{k'}(\vec{\mathbf{R}})} \quad (1.10)$$

Il s'agit en réalité de l'équation du théorème des commutateurs<sup>4</sup> qui permet de retrouver le théorème de Hellmann-Feynman<sup>5</sup> [48, 49]. C'est un terme dérivé des couplages non-adiabatiques entre états électroniques qui corrige donc l'approximation adiabatique. Cette approximation qui néglige les échanges d'énergie entre électrons et noyaux et alors valide lorsque les énergies électroniques sont bien séparées. Effectivement le couplage vibronique est inversement proportionnel à l'écart énergétique des deux états électroniques concernés. Cependant dans quelques cas, lorsque pour certaines géométries, plusieurs états électroniques ont des énergies proches, les couplages non-adiabatiques ne sont pas négligeables et les mouvements des noyaux et des électrons sont très reliés [50]. Ils ne peuvent alors plus être négligés et divergent au voisinage d'un croisement évité ou d'une intersection cônica entre deux surfaces d'énergie potentielle. Il faut donc aller au-delà de l'approximation en introduisant la représentation *diabatique* des états pour pouvoir caractériser ces croisements. En effet, les points de dégénérescence des états sont importants en photophysique puisque la configuration électronique du système y est susceptible de changer brutalement après une modification de la géométrie moléculaire.

## 1.2 Représentations adiabatique et diabatique

Les surfaces d'énergie potentielle sont obtenues dans l'approximation adiabatique et dans le cas général, les états existent dans leur représentation adiabatique, états propres de l'hamiltonien électronique. L'expression (Eq. (1.10)) représente les couplages non-adiabatiques dans le cadre de cette approximation. Des états « adiabatiques » forment une base électronique  $\{\phi_k(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})\}$  dans laquelle ils sont triés par ordre d'énergie croissante. Ils peuvent changer de caractère lorsque leurs énergies sont proches et que les couplages augmentent. On observe dans ce cas un croisement évité, une distorsion qui est due au fait que les états ne tendent pas à être dégénérés : le couplage entre deux états proches implique leur écartement énergétique. Ces couplages sont alors essentiels à la compréhension des processus non-adiabatiques près de ces points de quasi-dégénérescence.

Lorsque l'approximation adiabatique n'est plus valable, on se place dans une représentation diabatique. A partir d'une transformation unitaire appliquée sur les états adiabatiques, on obtient des états diabatiques. L'intérêt des transformations unitaires est que les quantités analytiques restent les mêmes dans les deux représentations. Typiquement, lors de calculs de dynamique, si on observe l'évolution d'un paquet d'onde dans la représentation adiabatique, on observera la propagation du même paquet d'onde sur les états diabatiques. Après cette transformation diabatique, l'opérateur énergie cinétique nucléaire est diagonal dans la nouvelle base et les éléments hors-diagonaux du terme de couplage

4.  $\langle k' | [\vec{\nabla}_A, \mathbf{H}_e] | k \rangle = - \left( E_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) - E_k(\vec{\mathbf{R}}) \right) \langle k' | \vec{\nabla}_A | k \rangle + \langle k' | \vec{\nabla}_A E_k(\vec{\mathbf{R}}) - E_k(\vec{\mathbf{R}}) \vec{\nabla}_A | k \rangle$  (Les intégrales sont en notation de Dirac.)

5.  $\langle k' | \vec{\nabla}_A \mathbf{H}_e | k \rangle = \left( E_k(\vec{\mathbf{R}}) - E_{k'}(\vec{\mathbf{R}}) \right) \langle k' | \vec{\nabla}_A | k \rangle + \vec{\nabla}_A E_k(\vec{\mathbf{R}}) \delta_{k',k}$  (Les intégrales sont en notation de Dirac.)

sont alors des termes d'énergie potentielle. Dans ce cas, les couplages non-adiabatiques sont donc introduits sous forme de potentiels, des quantités scalaires plus faciles à estimer numériquement. On peut alors tourner le problème et travailler dans une représentation arbitraire plus stable numériquement. Les états décrits dans cette représentation peuvent se croiser et former une intersection cônica. Ils sont triés selon leur caractère et les surfaces peuvent être dégénérées (cf. Fig. 1.3).

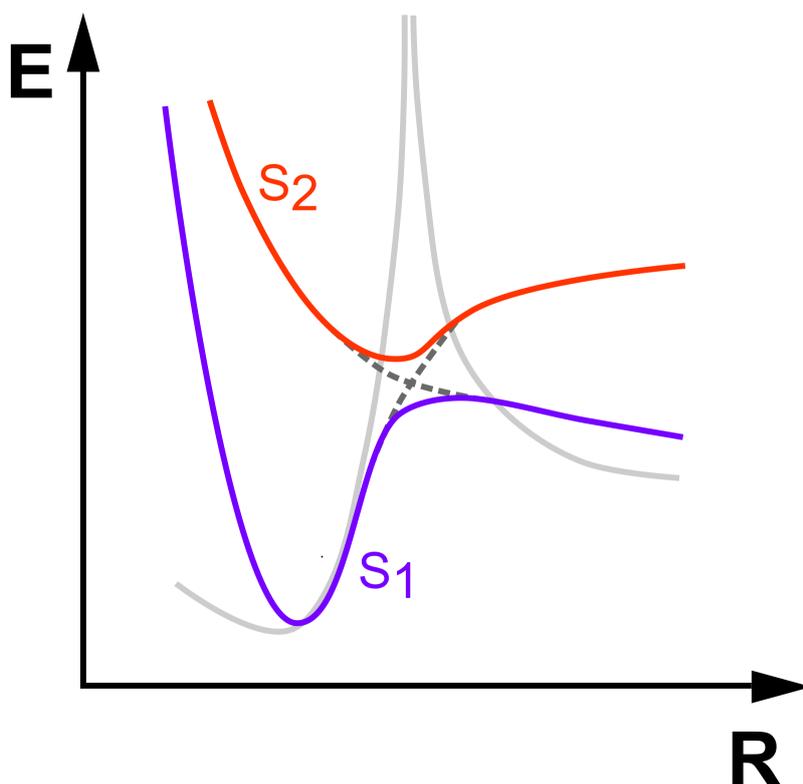


FIGURE 1.3 – Illustration des représentations adiabatique et diabatique pour les surfaces d'énergie potentielle.

Chaque état excité d'un système est représenté par des surfaces dont l'énergie  $E$  dépend de la géométrie de ce système sous la coordonnée  $R$ . Ici, la surface en violet est associée au premier état singulet excité  $S_1$  et la surface en orange est associée au deuxième état singulet excité  $S_2$ , supérieur en énergie.

La représentation *adiabatique* de ces surfaces est illustrée en traits pleins : les surfaces sont triées par ordre d'énergie croissante et ne se croisent pas, on parle de *croisement évité*. Les surfaces subissent une distorsion lorsque elles se rapprochent en énergie. En transparence est représentée de manière qualitative l'évolution du couplage non-adiabatique entre les deux états, inversement proportionnel à la différence énergétique entre les deux surfaces (cf. Eq. (1.10)). Ce terme diverge à proximité du croisement évité ce qui rend son évaluation difficile. La représentation *diabatique*, illustrée en traits pointillés permet de lever cette instabilité numérique : les surfaces sont alors triées selon le caractère des états électroniques et peuvent se croiser, on parle d'*intersection cônica* lorsque les états sont dégénérés.

Cela implique un couplage important entre mouvements nucléaires et électroniques ce qui permet une grande probabilité de transitions non-adiabatiques entre états. Cependant, les potentiels générés par la transformation, bien que leur évaluation est numériquement plus stable que celle des couplages divergents dans la représentation adiabatique, ne sont généralement pas exacts puisque les états strictement diabatiques n'existent pas dans le cas général. De plus, si il y a plusieurs coordonnées à diabatiser et plus de 2 surfaces d'énergie potentielle, la représentation diabatique n'est pas unique, elle dépend de l'ordre dans lequel on va diabatiser les coordonnées et du nombre de surfaces que l'on va mélanger pour former les états diabatiques.

### 1.3 Diagramme de Jablonski

Les cycles étudiés en photophysique peuvent être représentés par des diagrammes de Jablonski. La simplicité visuelle de cette représentation en fait un bon outil pour comprendre les processus impliqués. Ils représentent par des traits horizontaux les états électroniques triés en colonne selon leur multiplicité de spin et vibrationnels associés. Un état singulet représente une configuration où tous les électrons de spin opposés sont appariés deux par deux. En revanche, dans un état triplet, l'électron excité a changé de spin après la photo-excitation et possède alors un spin identique à celui de l'électron avec lequel il était précédemment apparié. Ces états sont empilés verticalement par énergie croissante.

Si dans un premier temps, le système est photo-excité, l'absorption d'un photon le fait passer rapidement du plus bas état électronique vers un état excité supérieur en énergie. La différence énergétique correspond à l'énergie photonique absorbée. Ensuite, le système retourne plus ou moins rapidement dans sa configuration initiale. Pour cela, plusieurs processus photochimiques entrent en jeu. Certains processus sont non-radiatifs et ont lieu sans interaction avec la lumière. Par exemple, la conversion interne permet au système de passer d'un état électronique à un autre plus bas en énergie en émettant de la chaleur. Ceci est possible si les états vibrationnels des états électroniques se recouvrent suffisamment pour passer d'un état à un autre. C'est pourquoi ce phénomène est plus probable et plus rapide à hautes énergies où la densité d'état est importante, que près de l'état fondamental. La relaxation vibrationnelle apparaît à des échelles de temps similaires et fait relaxer le système d'un état vibrationnel à un autre plus bas en énergie dans le même état électronique. L'électron dans l'état vibrationnel initial transmet de l'énergie cinétique à un électron qui se trouvera dans l'état vibrationnel final. Plus rarement, on peut observer un croisement intersystème qui est une transition iso-énergétique non radiative entre des états de multiplicités différentes. En effet les règles de sélection pour les transitions électroniques [51] obligent à la conservation de la multiplicité : il n'y a pas de modification des spins électroniques lors d'une transition. Cependant ce processus peut devenir probable

en présence d'atomes lourds avec un couplage spin-orbite important ou d'espèces paramagnétiques par exemple. En effet, un changement de spin de l'électron excité est plus favorable dans ce cas de figure si les états vibrationnels initiaux et finaux se recouvrent. Lorsque le système se trouve dans un état excité triplet, il peut retourner dans son état fondamental singulet par le processus radiatif de phosphorescence. Ce dernier est assez long à cause du fait qu'il s'agit de nouveau d'une transition entre deux états de multiplicités différentes. On observe plus souvent un autre processus radiatif plus rapide qui est la fluorescence. Elle implique deux états de même symétrie de spin. On l'observe surtout à partir des états les plus bas en énergie, généralement le premier état excité appelé  $S_1$ . En effet, les processus non-radiatifs comme la relaxation vibrationnelle et la conversion interne plus rapides dominent sur la fluorescence à plus haute énergie car ils dépendent du recouvrement vibrationnel qui y est plus fort. Deux exemples de diagrammes de Jablonski sont illustrés ci-dessous dans la Fig. 1.4 :

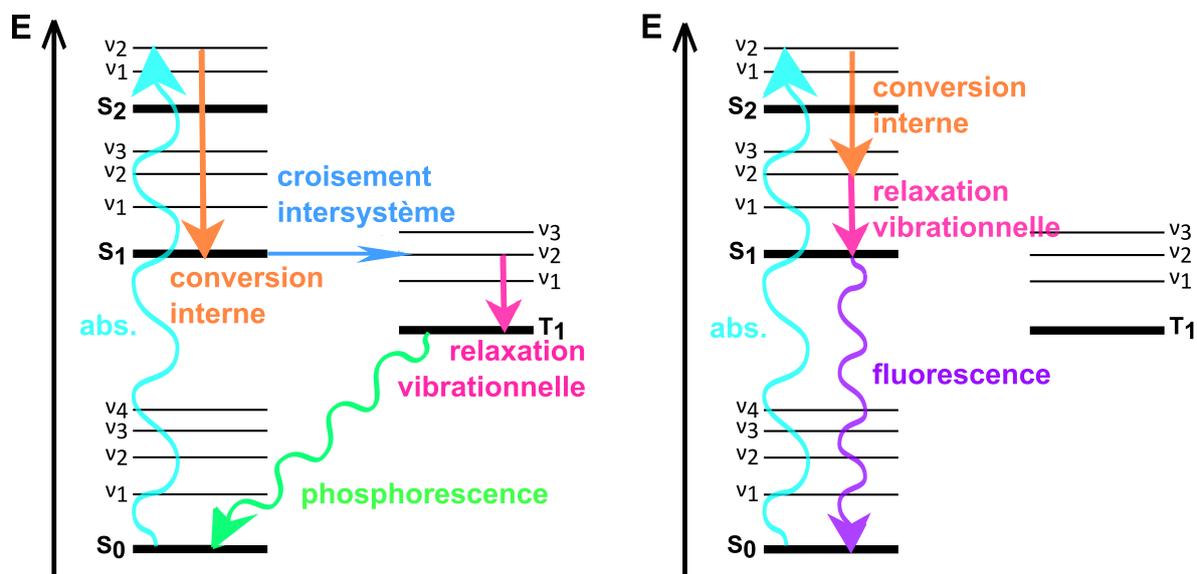


FIGURE 1.4 – Exemples de diagrammes de Jablonski : à gauche le système revient à l'état fondamental par phosphorescence, à droite par fluorescence. Les flèches droites représentent des transitions qui ont lieu sans interaction avec la lumière au contraire des flèches courbées.

Les processus observés dans un cycle dépendent des échelles de temps auxquels ils correspondent. Un processus rapide aura plus de chance d'apparaître avant qu'un processus long se produise. Ces durées peuvent varier selon les structures électroniques et vibrationnelles du système étudié notamment pour le croisement inter-système iso-énergétique ou bien les processus de relaxation dépendant du recouvrement des états. Ci-dessous (cf. Fig. 1.5) sont représentés les échelles de temps auxquels appartiennent les différents processus dont on vient de discuter. On peut voir distinctement que certains processus sont

dominants et plus probables que les autres comme la conversion interne et la relaxation vibrationnelle. La phosphorescence est bien entendu le processus le plus lent.

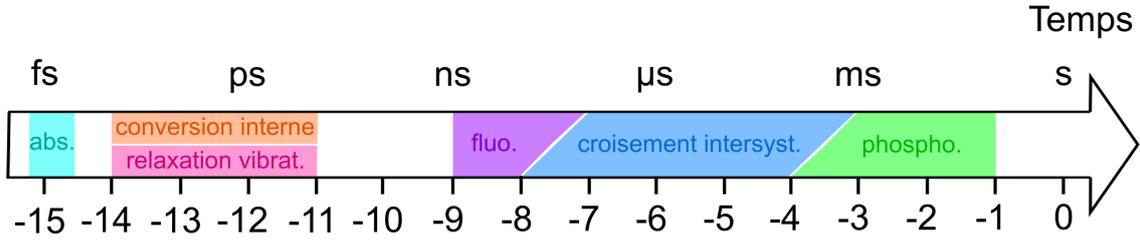


FIGURE 1.5 – Echelle de temps en secondes (échelle logarithmique) de processus photo-physiques

## 1.4 Principe Franck-Condon

En photophysique, chaque processus observé est décrit par une transition entre un état initial vers un état final. Les transitions sont caractérisées par leur probabilités d'apparition  $P_{\text{init} \rightarrow \text{final}}$  dépendantes du moment dipolaire de transition  $\hat{\mu}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})$ . Un moment de transition est associé à une transition entre deux états et la direction de ce vecteur donne la polarisation de transition ce qui permet de voir comment le système interagira avec une onde électromagnétique d'une polarisation donnée. Il s'obtient à partir de la densité électronique de transition  $\rho(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})_{\text{init} \rightarrow \text{final}} = \langle \phi_{\text{final}} | \hat{\rho}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) | \phi_{\text{init}} \rangle$  et de la charge électronique  $e$  :

$$\hat{\mu}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})_{\text{init} \rightarrow \text{final}} = -e \int d\mathbf{r}^N \left( \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})_{\text{init} \rightarrow \text{final}} \right) \quad (1.11)$$

La probabilité d'une transition donnée s'obtient par intégrations du moment de transition associé sur les coordonnées électroniques  $\mathbf{r}^N$  et nucléaires  $\mathbf{R}$  décrivant les mouvements du système :

$$P_{\text{init} \rightarrow \text{final}} = \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{R} \psi_{\text{init}}^\dagger(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) \hat{\mu}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) \psi_{\text{final}}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) \quad (1.12)$$

avec  $\psi_{\text{init}}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})$  et  $\psi_{\text{final}}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})$  les fonctions d'onde respectivement de l'état initial et de l'état final. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, ces fonctions d'onde peuvent se réécrire comme des produits d'une fonction électronique  $\phi(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})$  et d'une fonction nucléaire  $\chi(\mathbf{R})$  :

$$P_{\text{init} \rightarrow \text{final}} = \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{R} \phi_{\text{init}}^\dagger(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) \chi_{\text{init}}^\dagger(\mathbf{R}) \hat{\mu}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) \phi_{\text{final}}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) \chi_{\text{final}}(\mathbf{R}) \quad (1.13)$$

Le principe Franck-Condon [52] fait le lien entre la probabilité d'une transition et la distance inter-nucléaire pour la molécule dans l'état de départ et pour la molécule dans l'état d'arrivée. En fait, moins la géométrie change lors de la transition, plus la transition est probable. En effet, les électrons bougeant plus vite que les noyaux, ils peuvent passer à un état excité avant que les noyaux aient le temps de bouger. Pour les noyaux, les transitions électroniques sont instantanées et n'impliquent pas de changement de géométrie. De ce fait, on peut modéliser par exemple l'absorption d'un photon comme ayant lieu à la géométrie la plus probable de l'état fondamental. Ceci est la conséquence de l'approximation de Born-Oppenheimer. Le principe de Franck-Condon approxime alors les transitions par des excitations verticales (sans changement de géométrie) entre deux états vibroniques qui se recouvrent (cf. Fig. 1.6).

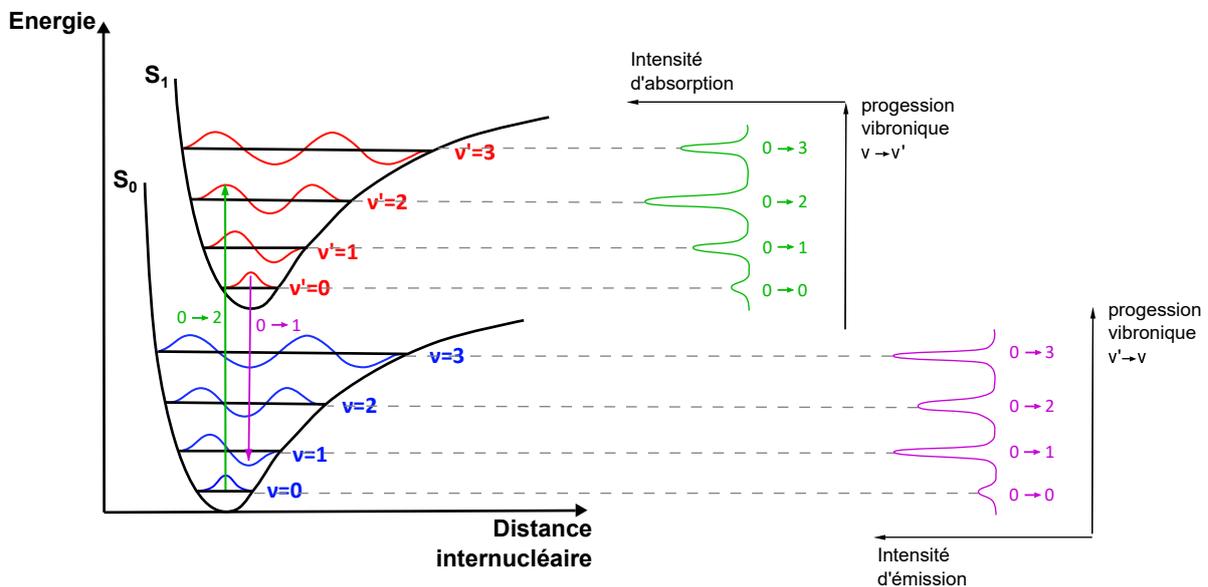


FIGURE 1.6 – Illustration du principe Franck-Condon pour l'absorption (vert) et l'émission (violette) : deux états électroniques  $S_0$  et  $S_1$  sont représentés avec leurs fonctions d'onde vibrationnelles respectives en bleu et en rouge.

On considère des absorptions depuis l'état vibrationnel  $\nu = 0$  de l'état électronique fondamental (depuis le centre de la fonction d'onde vibrationnelle où la probabilité de présence est la plus grande). La transition verticale la plus probable (celle où les fonctions d'onde vibrationnelles de départ et d'arrivée se recouvrent le plus) est la transition  $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 2$  comme le montre à droite les intensités d'absorption dans le spectre UV/Vis.

On considère des émissions depuis l'état vibrationnel  $\nu' = 0$  de l'état électronique  $S_1$ . Les transitions verticales les plus probables sont les transitions  $\nu' = 0 \rightarrow \nu = 1$  et  $\nu' = 0 \rightarrow \nu = 3$  comme le montre à droite les intensités d'émission dans le spectre UV/Vis.

## 1.5 Processus Anti-Kasha

Les processus élémentaires qui nous intéressent sont des phénomènes parmi les plus rapides. Ils peuvent aller de l'ordre de la picoseconde jusqu'à la femtoseconde [53]. La spectroscopie résolue en temps permet d'explorer ces phénomènes dynamiques en étudiant l'évolution temporelle du mouvement des systèmes [54,55]. Elle se base sur des techniques expérimentales utilisant des impulsions laser. La résolution temporelle du dispositif est construite à l'aide de pulses ultra-rapides : par exemple, on peut utiliser de courts flashes de quelques femtosecondes. Il est nécessaire d'utiliser des lasers pour explorer les événements ultra-rapides qui nous intéressent car des sources plus lentes ne pourraient pas les traiter. Ici, on a d'abord pris connaissance des observations expérimentales considérant une unité de phénanthrène seule étudiée en spectroscopie à résolution temporelle [56] qui utilise une impulsion laser ultra-rapide (*pompe*) pour exciter le système. Les paquets d'onde évoluent dans les états excités. Pour étudier l'évolution temporelle de ces paquets d'onde, on utilise le principe des mesures *pompe-sonde* à l'aide d'une autre impulsion (*sonde*) et on teste l'absorption des états excités ou encore l'émission stimulée en fonction du retard de temps entre la *pompe* et la *sonde*. La spectroscopie d'absorption résolue en temps a l'avantage de traiter l'évolution des états même non émissifs [54]. Une première impulsion très courte appelée *pompe* excite un système. Celle-ci est suivie après un court délai de l'ordre de la femtoseconde d'une deuxième impulsion appelée *sonde* qui mesure l'absorption du système consécutive à la *pompe*. On peut alors construire un spectre d'absorption dépendant du temps en mesurant la différence d'absorption entre les moments avant *sonde* et après *pompe* en considérant différents délais entre *pompe* et *sonde* (cf. Fig. 1.7). La mesure de cette différence d'absorption par rapport à l'état fondamental avant excitation en fonction du temps permet d'étudier les processus rencontrés et leur temps de vie. Les résultats sont illustrés sous forme de spectre dépendant du temps et de la longueur d'onde des impulsions utilisées. Il s'agit de la somme de plusieurs contributions positives ou négatives [54]. Par exemple, les phénomènes d'émission stimulée, de fluorescence et de dépopulation de l'état fondamental induits par la *sonde* conduisent à des valeurs négatives. Ces derniers réduisent l'absorption à partir de l'état fondamental par rapport à celle dans le système non excité. Lorsque l'on observe des transitions faisant évoluer les électrons vers des états plus énergétiques, induites par l'absorption de l'impulsion de la *sonde* par le système, on observe une contribution positive à l'absorption. Ces processus observés dépendent des caractéristiques des impulsions comme leur longueur d'onde, leur durée ou encore leur polarisation.

Ces observations expérimentales permettent d'en apprendre plus sur le comportement des complexes phénanthrène-pyrène qui nous intéressent. On peut observer par exemple la formation d'un exciplexe, un complexe qui n'est stable que dans un état électronique excité. Dans ce cas, si la gaine autour de la structure est assez flexible, elle permet le

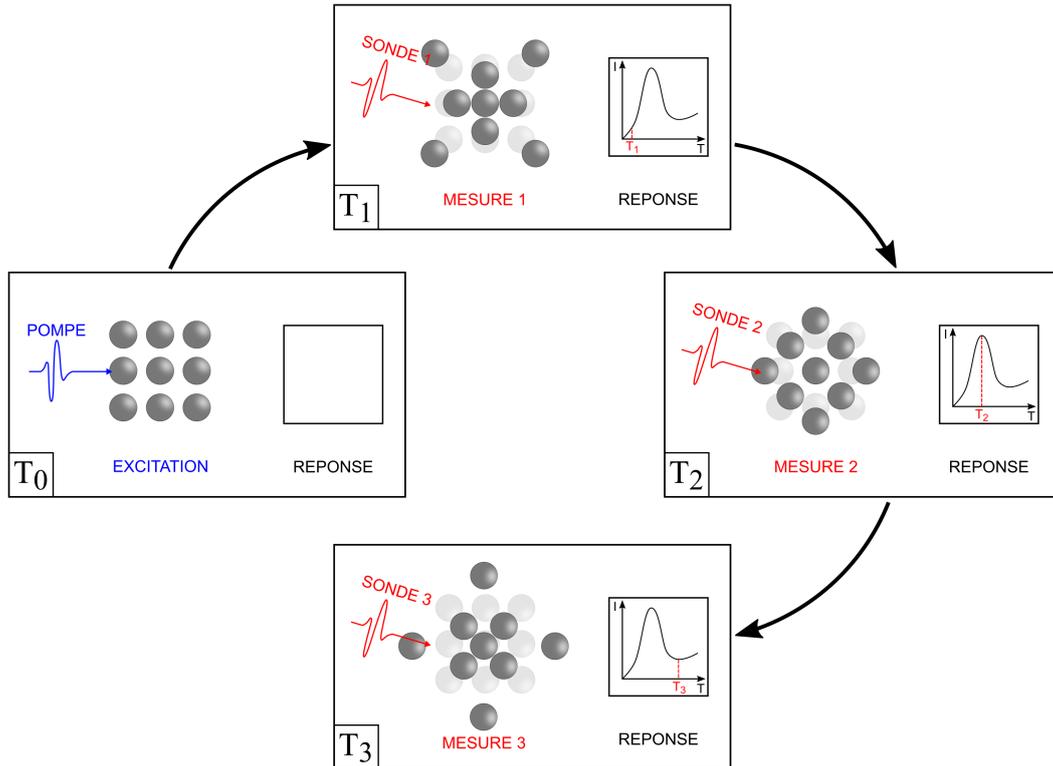


FIGURE 1.7 – Illustration de la technique pompe-sonde [57] : mesure de l'intensité d'une mesure physique après excitation.

Au temps  $T_0$ , la *pompe* excite un système de 9 atomes qui vont alors vibrer. Aux temps suivants, la position initiale des atomes sera repérée en transparence.

Au temps  $T_1$ , une deuxième impulsion, la *sonde 1*, est envoyée sur le système pour mesurer l'intensité de la mesure qui nous intéresse au bout d'un temps  $T_1 - T_0$  après excitation. Selon le délai entre l'arrivée des deux impulsions sur le système, on peut mesurer la dynamique du système en fonction du temps, réponse à la *pompe*. Avec cette technique, on peut étudier l'évolution temporelle de quantités comme l'absorbance par exemple. En effet, aux temps suivants  $T_2$  et  $T_3$ , on utilise d'autres *sondes* pour construire un spectre dépendant du temps de la mesure qui nous intéresse.

rapprochement du pyrène et du phénanthrène voisin ce qui renforce le couplage donneur-accepteur entre les deux unités. L'énergie est alors transférée immédiatement vers le pyrène formant l'exciplexe avec le phénanthrène voisin. C'est pourquoi cet exciplexe permet un transfert énergétique efficace menant à un processus de transfert énergétique cohérent *anti-Kasha*. Habituellement, la règle de Kasha dit qu'une relaxation énergétique se fait à partir de l'état excité le plus bas en énergie. En effet, le plus souvent après photo-excitation, on observe des processus de relaxation et de conversion interne vers l'état excité le plus bas en énergie qui sont suffisamment rapides pour dominer la dynamique. Dans le système en chaîne de phénanthrènes, on excite le système vers un état délocalisé et les hypothèses expérimentales suggèrent que les processus de relaxation seraient essentiellement issus de

conversions internes locales vers le plus bas état excité du phénanthrène avant fluorescence.

Expérimentalement, on a comparé deux chaînes avec une gaine composée d'alkynyle d'une part et de carboxamide d'autre part [43]. Dans le premier cas, le couplage accepteur-donneur est plus faible que dans le deuxième et on observe qu'une partie du transfert vers le pyrène provient, en plus de l'état délocalisé premièrement peuplé, des états localisés du phénanthrène. Ces états sont les plus bas en énergie pour le phénanthrène et les processus de fluorescence depuis ces états sont des processus Kasha. Dans le deuxième cas, les liens carboxamide permettent le rapprochement du pyrène et du phénanthrène voisin ce que l'on n'observe pas avec les liens alkynyle. Avec les liens carboxamide, le système fluoresce à partir de l'exciplexe et ce processus domine ici sur la conversion interne présente au niveau des états locaux du phénanthrène. L'exciplexe dans ce cas permet au transfert cohérent, qui est un processus anti-Kasha de dominer la dynamique. Ces observations sont illustrées ci-après (cf. Fig. 1.8). Ces événements peuvent apparaître dans certains cas [58], par exemple lorsque l'on observe des impuretés dans les systèmes qui diminuent le rendement quantique des processus Kasha. Parfois aussi, l'émission des états supérieurs en énergie est plus probable que celle de l'état excité le plus bas en énergie. La force d'oscillateur, caractérisant la probabilité de transition depuis ou vers l'état dont elle est associée, est pour cela un bon indicateur. Ces processus anti-Kasha présente un intérêt dans le cadre de l'étude du transfert énergétique. En effet, étant plus rapide que les processus qui dissipent de l'énergie dans l'environnement comme la conversion interne et les relaxations vibrationnelles permettant le retour à l'état fondamental, elle permet de conserver une bonne efficacité de transfert sans perte d'énergie. Il existe différents types de scénarios anti-Kasha dépendant de la force des couplages électronique et vibrationnel [42]. 3 scénarios sont représentés dans la figure Fig. 1.9.

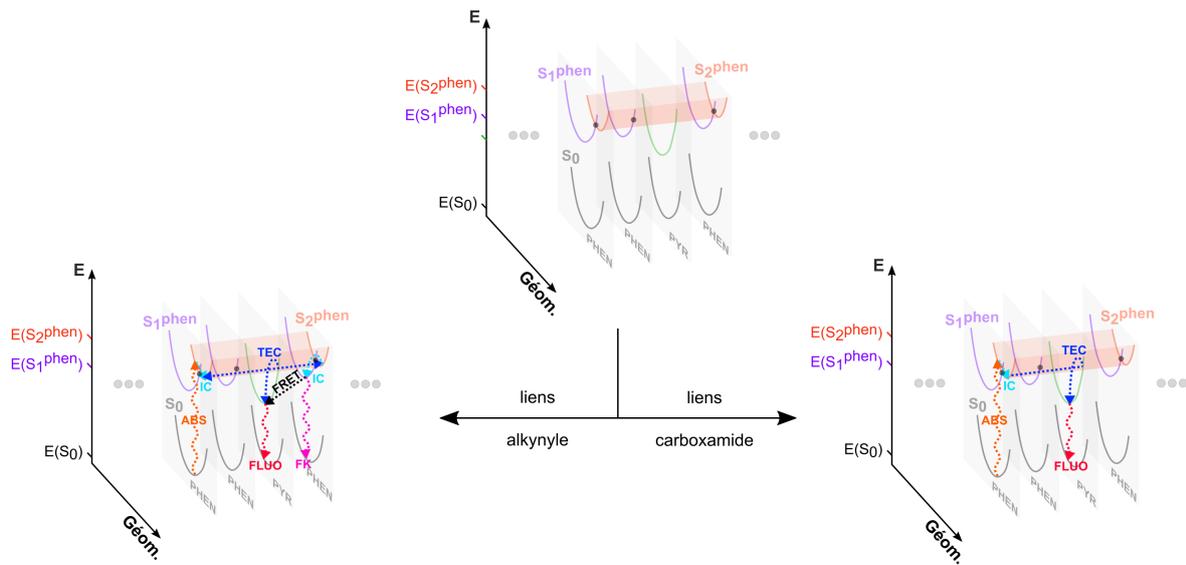


FIGURE 1.8 – Processus anti-Kasha dans une chaîne composée de phénanthrènes et de pyrènes.

On représente la chaîne à l'échelle de trois phénanthrènes et d'un pyrène empilés. Chaque fragment est représenté par un rectangle gris. Les états excités du système sont représentés en transparence sous forme de surfaces d'énergie potentielle sur une échelle énergétique et selon la géométrie du système. Sur la figure du haut sont représentés les états fondamentaux locaux  $S_0$  en noir, les états  $S_1^{\text{phen}}$  en violet localisés sur le phénanthrène, l'état en vert est localisé sur le pyrène et l'état  $S_2^{\text{phen}}$  en orange délocalisé sur la chaîne. Sur l'axe vertical, on note le minimum en énergie de ces surfaces. Les points noirs sont des points d'intersection cône (IC) entre les états  $S_1^{\text{phen}}$  et l'état  $S_2^{\text{phen}}$  qui permettent au système de passer d'un état à l'autre. L'état  $S_1^{\text{phen}}$  est l'état excité local le moins énergétique d'un phénanthrène qui intervient dans des processus de fluorescence Kasha dans une vue locale. Les processus observés lorsque la gaine de la chaîne est composée de liens alkyne peu flexibles et de liens carboxamide plus flexibles sont reportés dans les figures en bas respectivement à gauche et à droite.

En bas à gauche, le système est excité dans son état *bright*  $S_2^{\text{phen}}$  par absorption de photon (ABS). Cet état étant délocalisé, il permet un transfert énergétique cohérent (TEC) le long de la chaîne. Il s'agit d'un processus anti-Kasha. Dans ce cas, l'état du pyrène est peuplé grâce à un transfert d'énergie entre molécules fluorescentes (FRET) si la distance entre le pyrène et son phénanthrène voisin est suffisamment petite avant de fluorescer (FLUO). Cependant, le couplage entre le donneur phénanthrène et l'accepteur pyrène n'étant pas assez fort, on observe majoritairement des processus de fluorescence Kasha (FK) issus des états  $S_1^{\text{phen}}$  peuplés rapidement grâce aux intersections cônes.

En bas à droite, le système est aussi excité dans son état *bright*  $S_2^{\text{phen}}$  par absorption de photon. Cependant, la gaine composée de liens carboxamide étant assez flexible, le pyrène et son phénanthrène voisin peuvent se rapprocher et former un complexe donneur-accepteur appelé « exciplexe ». Cet exciplexe observé dans un système excité, qui stabilise l'état du pyrène, présente un fort couplage entre les deux molécules impliquées. De ce fait, on constate que le transfert énergétique cohérent anti-Kasha domine la dynamique dans l'état délocalisé du phénanthrène.

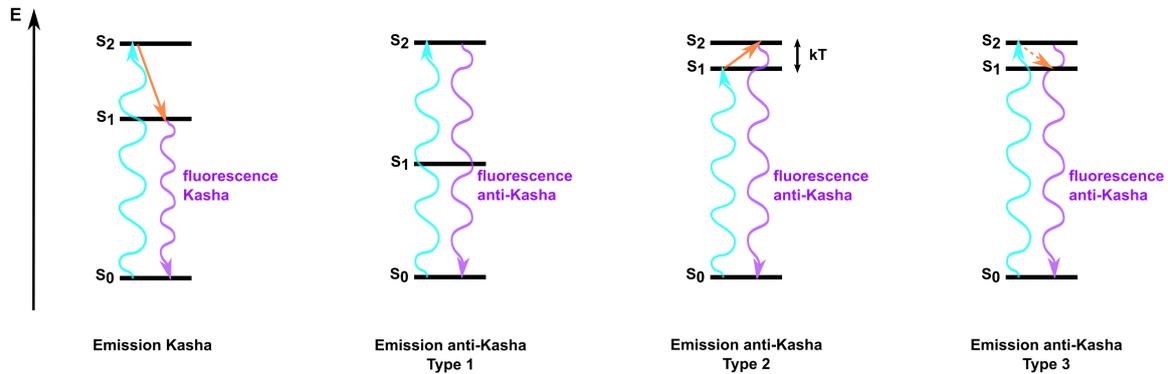


FIGURE 1.9 – Différents types d'émissions anti-Kasha [42].

La surface de l'état fondamental est noté  $S_0$ . Les deux premiers états singulets excités sont notés  $S_1$  et  $S_2$ . Chaque état est classé de bas en haut par énergie croissante. On considère pour chacun des 4 cas présentés ici une absorption verticale (flèche bleue) de l'état fondamental vers un des états excités. Ensuite, plusieurs processus rentrent en compétition et définissent le chemin de retour vers l'état fondamental.

A gauche est représenté le processus d'émission Kasha. Le système est photo-excité dans l'état  $S_2$  avant de subir une relaxation vibrationnelle vers le bas de sa surface d'énergie potentielle. Après une conversion interne verticale (flèche orange) vers l'état  $S_1$ , on observe une émission Kasha (flèche violette) vers l'état fondamental. Il s'agit du processus de fluorescence le plus souvent observé.

Le deuxième schéma illustre une émission anti-Kasha notée « Type 1 ». On propose un système caractérisé par un grand écart énergétique entre  $S_1$  et  $S_2$ . En comparaison avec le premier cas présenté d'émission Kasha, cette particularité ralentit le phénomène de conversion interne de  $S_2$  vers  $S_1$ . La diminution de la probabilité d'apparition de cette conversion interne, entraîne l'augmentation de celle d'apparition d'une transition  $S_2 \rightarrow S_0$ , jusqu'à dominer la dynamique. On observe alors un processus de fluorescence anti-Kasha depuis l'état  $S_2$ .

Le troisième schéma présente un autre scénario nommé « Type 2 ». Le système décrit ici possède un faible écart énergétique entre  $S_1$  et  $S_2$ . Ici, au contraire, l'état  $S_2$  est facilement peuplé thermiquement à température ambiante depuis l'état  $S_1$  du fait de leur écart énergétique de l'ordre de  $kT$ . De ce fait, même après une absorption du système vers  $S_1$ , la transition  $S_1 \rightarrow S_2$  domine la dynamique et par conséquent le processus de fluorescence anti-Kasha depuis l'état  $S_2$  est plus rapide que la transition  $S_2 \rightarrow S_1$ .

A droite est représenté un troisième type d'émission anti-Kasha « Type 3 ». Ici, on présente aussi un système avec un faible écart énergétique entre  $S_1$  et  $S_2$  mais entre lesquels les couplages électroniques et vibrationnels sont faibles. Ainsi, si le système subit une absorption vers  $S_2$ , la conversion interne rapide  $S_2 \rightarrow S_1$  ne dominera pas la dynamique comme dans le premier cas. Le processus de retour à l'état excité de plus basse énergie  $S_1$  se fait par des transferts d'énergie plus lents (typiquement supérieurs à la picoseconde) que les processus anti-Kasha qui dominent alors la dynamique.

# Chapitre 2

## Approches numériques

Dans le chapitre 1, quelques principes photophysiques ont été considérés. Ils seront nécessaires à l'élaboration et la compréhension des travaux effectués le long de cette thèse. Dans ce chapitre, on présentera les méthodes numériques nécessaires pour la présente étude. Dans un premier temps, il sera nécessaire de construire la structure électronique des systèmes étudiés. En effet, par la suite, leurs états excités poly-électroniques seront au coeur de ce travail de thèse. En particulier, lors de l'étude dynamique dont on parlera également dans ce chapitre, il s'agira de suivre leur évolution à l'aide de calculs numériques que l'on exposera.

### 2.1 Structure électronique

Pour décrire les états d'un système à plusieurs particules, il n'est pas possible de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger du fait des interactions que l'on rencontre. C'est pourquoi il est nécessaire de considérer certaines approximations [59] notamment l'approximation de Born-Oppenheimer pour simplifier les calculs. Dans le cadre de cette étude, on utilisera des méthodes de calculs dites « ab initio ». Celles-ci utilisent des approximations mathématiques sans introduire de paramètres empiriques. Par exemple, la méthode *Hartree-Fock* prend en compte les interactions de corrélation entre électrons à travers leur effet moyen sur le système. Il s'agit d'une méthode simple et rapide mais la fonction d'onde multiélectronique résultante de cette approximation manque de précision. Les corrélations électroniques sont cependant prises en compte par des méthodes *post Hartree-Fock* à travers des corrections après un calcul *Hartree-Fock* comme l'*interaction de configuration* par exemple. On basera les calculs sur le niveau de théorie de la *théorie de la fonctionnelle de la densité*. Cette méthode est utilisable sur des systèmes de l'ordre de la centaine d'atomes. Elle permet de calculer avec une bonne précision dépendant de la fonctionnelle utilisée, l'optimisation de structure [60] ou encore les énergies vibrationnelles [61]. Elle est fondée sur les théorèmes d'*Hohenberg-Kohn* [62] qui basent les calculs sur la densité électronique du système plutôt que la fonction d'onde multiélectronique de

la méthode *Hartree-Fock*. Cette densité étant plus facile à traiter du fait de son moindre nombre de degrés de liberté par rapport aux  $3N$  variables de la fonction d'onde d'un système à  $N$  particules, la *DFT* est largement répandue dans les études de structure électronique.

### 2.1.1 Propriétés de l'état fondamental : théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour caractériser l'état électronique fondamental d'un système non-dégénéré, on utilise ici la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT). Cet état est la solution de l'équation de Schrödinger pour laquelle l'énergie électronique est la plus basse. La géométrie optimisée du système dans cet état électronique est le minimum de la surface trouvée au niveau de théorie de la méthode. Dans la théorie *DFT*, on considère que l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du problème. En considérant l'approximation de Born-Oppenheimer, on obtiendra l'énergie en fonction des coordonnées nucléaires, puis son minimum. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn [63] sont basés sur une relation entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique :

- ▶ Soit un ensemble de particules interagissantes soumis à un potentiel extérieur  $v_{ext}(\vec{\mathbf{r}})$  déterminé à une constante additive près par la densité électronique de ce système dans son état fondamental  $\rho_0(\vec{\mathbf{r}})$ . L'hamiltonien étant fixé par  $v_{ext}(\vec{\mathbf{r}})$ , alors toutes les propriétés électroniques du système dépendent de sa densité électronique.
- ▶ On pose la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ , valide pour tout  $v_{ext}(\vec{\mathbf{r}})$ , comme une somme de trois fonctionnelles de la densité  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  :

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = T[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{n-el}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{el-el}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = F_{HK}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{n-el}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (2.1)$$

$$\text{avec : } \left\{ \begin{array}{ll} T[\rho(\vec{\mathbf{r}})] & \text{l'énergie cinétique des électrons} \\ V_{n-el}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \int \rho(\vec{\mathbf{r}})v_{ext}(\vec{\mathbf{r}})d\vec{\mathbf{r}} & \text{l'interaction coulombienne noyau-électron} \\ V_{el-el}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] & \text{l'interaction coulombienne électron-électron} \\ F_{HK}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] & \text{la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn} \end{array} \right.$$

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. Le principe variationnel appliqué à l'énergie, fonctionnelle de la densité, permet alors de trouver une solution approchée en minimisant l'énergie :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{\mathbf{r}})]}{\partial \rho(\vec{\mathbf{r}})} \right|_{\rho_0(\vec{\mathbf{r}})} = 0 \quad (2.2)$$

Le principe élaboré par Kohn et Sham est de traiter le problème à  $N$  électrons interagissants en utilisant un système fictif de  $N$  électrons non-interagissants mais possédant la même densité  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  et la même énergie que le système réel. On introduit deux termes correctifs entre le système réel et le système non-interagissant :

$$\begin{cases} \Delta T = T[\rho(\vec{\mathbf{r}})] - T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \\ \Delta V = V_{\text{el-el}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] - E_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \\ E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \Delta T + \Delta V \end{cases} \quad (2.3)$$

avec  $E_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}_1)\rho(\vec{\mathbf{r}}_2)}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|} d\vec{\mathbf{r}}_1 d\vec{\mathbf{r}}_2$  le terme de Hartree (interaction de Coulomb classique entre les électrons) et  $E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$  une fonctionnelle dite d'échange et de corrélation. L'expression (Eq. (2.1)) devient alors :

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{\text{n-el}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + E_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{\text{effectif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (2.4)$$

L'algorithme est représenté en Fig. 2.1 :

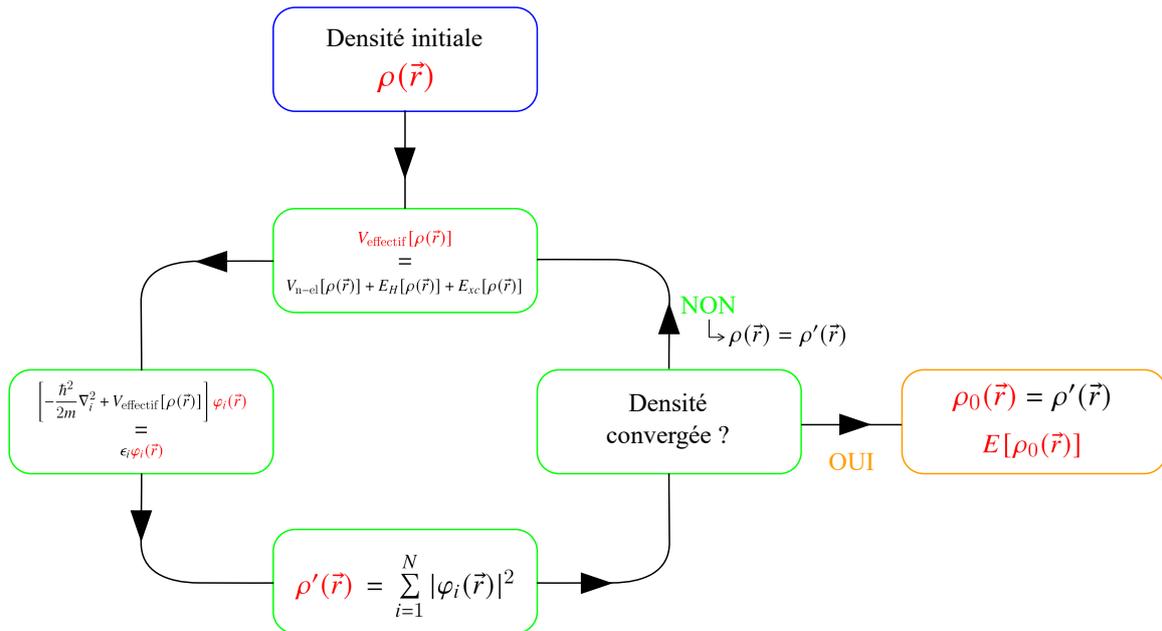


FIGURE 2.1 – Schématisation de l'algorithme de la *DFT*.

A partir d'une densité initiale  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$ , on calcule un potentiel effectif  $V_{\text{effectif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$  permettant de résoudre les  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques du système fictif et ainsi trouver un ensemble de fonctions propres monoélectroniques  $\{\varphi_i(\vec{\mathbf{r}})\}$  appelées orbitales. La densité  $\rho'(\vec{\mathbf{r}})$  peut être reconstruite à l'aide de ces orbitales. L'algorithme s'arrête lorsque la densité a convergé : il s'agit alors de la densité associée à l'état fondamental.

Il est à noter que les fonctionnelles utilisées par la suite seront des fonctionnelles hybrides. Elles prennent en compte non seulement la densité en un point local  $\vec{\mathbf{r}}$  mais aussi possible-ment le gradient, l'énergie cinétique des orbitales ainsi que l'échange exact comme dans la

théorie HF. Elles se composent de plusieurs parties de différentes fonctionnelles de type Local Density Approximation (LDA) ou Generalized Gradient Approximation (GGA) par exemple [64]. Les fonctionnelles de type LDA considèrent que les effets d'échange et de corrélation sont locaux. Elles sont alors valables dans les cas où les corrélations non-locales sont négligeables. Elles sont utilisées par exemple pour traiter les liaisons intramoléculaires comme les liaisons covalentes mais ne décrivent pas très bien les systèmes avec de fortes liaisons intermoléculaires de type Van der Waals. La fonctionnelle d'échange-corrélation pour LDA prend la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \iiint \rho(\vec{\mathbf{r}}) \left( \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \right) d^3\vec{\mathbf{r}} \quad (2.5)$$

avec  $\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$  un terme d'échange et  $\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$  un terme de corrélation. Il existe plusieurs modèles pour décrire la fonctionnelle dans l'approximation LDA. Ils sont choisis pour satisfaire le plus grand nombre de conditions physiques connues. Dans les cas où le gradient de la densité est non-négligeable, il existe des fonctionnelles de type GGA qui le prennent en compte :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = \iiint \rho(\vec{\mathbf{r}}) \left( \epsilon_x^{GGA}[\rho(\vec{\mathbf{r}}), \vec{\nabla}\rho(\vec{\mathbf{r}})] + \epsilon_c^{GGA}[\rho(\vec{\mathbf{r}}), \vec{\nabla}\rho(\vec{\mathbf{r}})] \right) d^3\vec{\mathbf{r}} \quad (2.6)$$

Les fonctionnelles hybrides se composent donc de différents types de fonctionnelles. Par exemple, la fonctionnelle B3LYP [64, 65] s'écrit :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{VWN} + 0,20 \left( E_{xc}^{HF} - E_{xc}^{VWN} \right) + 0,72 \left( E_x^{Becke88} - E_x^{VWN} \right) + 0,81 \left( E_c^{LYP} - E_c^{VWN} \right) \quad (2.7)$$

et est un mélange de la fonctionnelle Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [66] de type LDA, la fonctionnelle de Becke (Becke88) [67] et Lee-Yang-Parr (LYP) [68] de type GGA et une fonctionnelle de type Hartree-Fock (HF).

Dans le cadre de ce travail, on optimisera la géométrie des systèmes dans leur état fondamental avec Gaussian 09 [69] et dans leurs états excités avec Gaussian 16 [70]. La fonctionnelle hybride *range-separated* wb97XD [71] est employée pour prendre en compte les effets de transfert de charge et la correction sur la dispersion [72], notamment observée dans les systèmes étendus avec une grande densité électronique. Les forces de dispersion sont des forces intermoléculaires créées par des dipôles induits par la déformation des nuages électroniques des molécules. Cet effet est donc à prendre en compte dans les systèmes de molécules qui n'interagissent pas avec des forces de liaisons covalentes (plus fortes que les forces de dispersion  $\propto r^{-6}$ ) mais retenues entre elles par des forces dispersives, alors prédominantes. La DFT n'offre pas une excellente description de ces forces faibles : elles sont sous-estimées dans ce niveau de théorie [73, 74]. Cela est dû au fait

que beaucoup de fonctionnelles d'échange et de corrélation ne reproduisent pas la partie à longue-portée des forces de dispersion. Pour ajouter une correction de dispersion à la DFT, les fonctionnelles *range-separated* séparent le terme d'échange de Hartree  $\propto \frac{1}{\bar{r}_{12}}$  (cf. Eq. (2.3)) en deux parties dépendant de la distance entre les électrons. Le traitement des effets d'échange et de corrélation à longue portée est dominé par des méthodes Hartree-Fock basées sur les fonctions d'onde et à courte portée par des fonctionnelles locales (LDA ou GGA). Les proportions entre les différentes fonctionnelles utilisées sont variables. Elles dépendent des fonctionnelles et de  $\bar{\mathbf{r}}_{12}$ . La structure électronique est représentée en utilisant la base 6-31G(d) pour l'optimisation des états fondamentaux et 6-311+G(d) pour l'optimisation des états excités.

### 2.1.2 Caractérisation des modes normaux : diagonalisation de la matrice hessienne

Les vibrations au sein d'un système se couplent avec les degrés de liberté électroniques, ce qui peut mener à de la dissipation d'énergie. Il est alors nécessaire de les considérer lorsque l'on veut caractériser les échanges énergétiques. Un système composé de  $N$  atomes vibre selon  $3N - 6$  modes normaux. En effet, chaque atome est associé à 3 degrés de liberté selon les 3 coordonnées cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Au sein du système, seule la position relative des atomes par rapport aux autres importe : l'hamiltonien moléculaire est invariant par translation ou rotation du système complet. C'est pourquoi l'on peut réduire les degrés de liberté en ne considérant pas les 3 modes de translation et les 3 modes de rotation du système entier selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ , de fréquence nulle.

On pose l'hamiltonien du système dans le système de coordonnées cartésiennes  $\vec{\mathbf{r}} = (x_1 \cdots x_{3N})$  :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} M_i \dot{x}_i^2 + \underbrace{V(\vec{\mathbf{r}}^0)}_{\text{cst}=0 \text{ (choix)}} + \cancel{\sum_{i \neq 1}^{3N} \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{x_i^0} \Delta x_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i^0} \Delta x_i \Delta x_j + \cdots \quad (2.8)$$

avec le premier terme représentant l'énergie cinétique pour chaque coordonnée,  $M_i$  la masse atomique de l'atome associé à la coordonnée  $i$ . Les termes suivants représentent l'extension de l'énergie potentielle autour de la géométrie d'équilibre  $\vec{\mathbf{r}}^0 = (x_1^0 \cdots x_{3N}^0)$  et  $\Delta x_i = x_i - x_i^0$ . En cette géométrie, l'énergie potentielle représentant un minimum, le troisième terme est nul. Le changement de variable  $x'_i = \sqrt{M_i} x_i$  permet de modifier Eq. (2.8), en se limitant au deuxième ordre, telle que :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}'_i{}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \frac{1}{\sqrt{M_i \times M_j}} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_i^0} \Delta x'_i \Delta x'_j \quad (2.9)$$

avec  $\vec{\mathbf{r}}' = (x'_1 \cdots x'_{3N})$ . On pose la matrice Hessienne  $\mathbf{h}(V)$  [75, 76] décrite dans la base des  $3N$  coordonnées cartésiennes et représentant la courbure de surface d'énergie potentielle :

$$\mathbf{h}(V) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_{3N}} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_{3N} \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_{3N} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 V}{\partial x_{3N}^2} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Cette matrice comprend les dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées qui décrivent le système. Les dérivées secondes sont la différence entre deux dérivées premières évaluées à deux géométries différentes divisée par la différence spatiale entre les deux géométries. On évalue alors pour chacune des  $3N$  coordonnées la dérivée première de l'énergie. Celle-ci est évaluée par de légers déplacements finis selon une deuxième coordonnée. Par exemple, l'évaluation de la dérivée première de l'énergie par rapport à une coordonnée  $x_i$  en deux points différents espacés de  $\Delta x_j$  revient à calculer :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\frac{\Delta x_j}{2}} - \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{-\frac{\Delta x_j}{2}}}{\Delta x_j} \quad (2.11)$$

On peut réduire l'erreur de calcul numérique grâce au fait que la matrice Hessienne est symétrique. Cela permet de considérer ses éléments comme étant la moyenne entre  $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$  et  $\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i}$ . On pose alors :

$$h_{ij}(V) = h_{ji}(V) = \frac{1}{2} \left( \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{\frac{\Delta x_j}{2}} - \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{-\frac{\Delta x_j}{2}}}{\Delta x_j} + \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial x_j} \right|_{\frac{\Delta x_i}{2}} - \left. \frac{\partial V}{\partial x_j} \right|_{-\frac{\Delta x_i}{2}}}{\Delta x_i} \right) \quad (2.12)$$

Soit  $\mathbf{H}^M(V)$  la matrice hessienne pondérée par rapport aux masses atomiques. Ses éléments sont décrits par la relation :

$$H_{ij}^M(V) = \frac{h_{ij}(V)}{\sqrt{M_i \times M_j}} \quad (2.13)$$

Alors Eq. (2.9) se réécrit ainsi :

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}'_i{}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} H_{ij}^M(V) \Big|_{x_i^0} \Delta x'_i \Delta x'_j \quad (2.14)$$

Les fréquences des modes normaux s'obtiennent alors en diagonalisant la matrice  $\mathbf{H}^M(V)$ . On pose  $\{\omega_\alpha^2\}$  l'ensemble des valeurs propres associées aux fonctions propres  $\{\chi_\alpha\}$ . L'ha-

miltonien dépendant des coordonnées normales  $\alpha$  devient :

$$\mathbf{H} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\rho_{\alpha}^2}{2} + \frac{\omega_{\alpha}^2 \chi_{\alpha}^2}{2} \quad (2.15)$$

avec  $\rho_{\alpha}$  la dérivée des coordonnées normales par rapport au temps. On trouve un ensemble d'oscillateurs harmoniques non-couplés. Les fonctions  $\chi_{\alpha}$  représentent l'évolution des modes normaux comme des oscillateurs harmoniques de pulsations propres  $\omega_{\alpha}$ .

### 2.1.3 Propriétés des états excités : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Pour caractériser la structure électronique des états excités des systèmes, on utilise la méthode de la *théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps* (TDDFT). Dans ce cas, l'hamiltonien que l'on considère obéit à l'équation de Schrödinger dépendante du temps soit :

$$\mathbf{H}(\vec{\mathbf{r}}, t) |\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)\rangle \quad (2.16)$$

avec  $\mathbf{H}(\vec{\mathbf{r}}, t) = \mathbf{H}_0(\vec{\mathbf{r}}) + V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ . On pose l'hamiltonien indépendant du temps  $\mathbf{H}_0(\vec{\mathbf{r}})$  sans perturbation auquel on rajoute un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$  cette fois-ci dépendant du temps qui correspond à l'interaction coulombienne entre électrons, associée à un potentiel extérieur s'appliquant sur le système et à un potentiel d'échange et de corrélation.

L'analogue non-stationnaire du théorème de Hohenberg-Kohn pour la *DFT* non dépendante du temps est le théorème de Runge-Gross [77] : les propriétés électroniques dépendent ici de la densité électronique du problème dépendant du temps  $\rho(\vec{\mathbf{r}}, t) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N$  qui évolue diversement selon les différents potentiels dépendant du temps considérés  $v_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ . Ce théorème se base sur les principes suivants :

- ▶ On peut résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps à partir d'un état initial fixé et en faisant varier les potentiels  $v_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ . On définit pour chacun de ces potentiels une correspondance inversible et unique  $v_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}, t) \longleftrightarrow \rho(\vec{\mathbf{r}}, t)$ .
- ▶ On pose une densité de courant  $\vec{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$  telle que  $\vec{\mathbf{P}}[\rho](\vec{\mathbf{r}}, t) = \frac{\partial \vec{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{r}}, t)}{\partial t}$  et  $\frac{\partial \rho(\vec{\mathbf{r}}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{j}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$ . On peut définir la densité de charge  $\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)$  à partir de la fonctionnelle de cette densité  $\vec{\mathbf{P}}[\rho](\vec{\mathbf{r}}, t)$ .
- ▶ La densité peut aussi être obtenue à partir d'une intégrale d'action entre deux temps  $t_0$  et  $t_1$   $A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{H}(t) | \Psi(t) \rangle$  représentée comme une fonctionnelle

$$\text{de la densité } A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt (V_{\text{eff}}(r, t)) = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\vec{\mathbf{r}} \rho(\vec{\mathbf{r}}, t) v_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}, t).^6$$

Dans ce cas, la densité se trouve au point stationnaire  $\frac{\partial A}{\partial \rho(\vec{\mathbf{r}}, t)} = 0$  de l'intégrale

6.  $B[\rho]$  représente une fonctionnelle de la densité universelle pour tous  $v_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}, t)$  considérés.

d'action.

- Les solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps sont des orbitales mono-électroniques que l'on note  $\Psi_i(\vec{r}, t)$  et sont telles que  $\rho(\vec{r}, t) = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r}, t)\Psi_i(\vec{r}, t)$

Le principe de réponse linéaire pour la TDDFT est un moyen de construire la structure électronique des états excités d'un système. Ici, le potentiel varie en fonction du temps ce qui fait varier la densité électronique également. Le système répond à la variation de potentiel, au premier ordre, la réponse du système est [34] :

$$\partial\rho = \chi_s \partial V_{\text{eff}} \quad (2.17)$$

avec  $\chi_s$  la réponse linéaire d'un système non-interagissant (on rappelle qu'on se place dans un modèle de système fictif non-interagissant). Cette fonction indique comment varie la densité électronique d'un système au changement de potentiel extérieur. De ce fait, lorsque la perturbation externe est petite et ne change pas la structure construite de l'état fondamental du système, condition initiale pour construire les fonctions dépendantes du temps, on la traite comme une perturbation devant l'hamiltonien indépendant du temps. On s'intéresse aux divergences de la fonction de réponse en fonction de la pulsation propre  $\omega$  incluse dans le potentiel effectif. On passe facilement d'une description dépendante du temps à une description dépendante des fréquences par une transformée de Fourier. En effet la fonction de réponse a alors cette forme :

$$\chi_s = \sum_k \frac{\langle \Psi_0 | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \Psi_0 \rangle}{\hbar\omega - \epsilon_k} \quad (2.18)$$

et diverge lorsque l'énergie  $\hbar\omega$  dérivée de la pulsation propre  $\omega$  résonne avec les énergies d'excitation  $\epsilon_k$ . Ces pôles correspondent à des transitions possibles vers un état excité. Le numérateur quant à lui, donne l'intensité d'absorption des moments dipolaires de transition induits par l'effet de l'interaction d'un champ électrique avec les électrons du système. Ces intégrales sont proportionnelles à la probabilité de transition. En trouvant cette fonction de réponse linéaire et ses divergences, on en déduit alors les énergies des états excités du système.

Les calculs sont basés sur les équations de Casida dérivées de l'équation de réponse linéaire pour la TDDFT (LR-TDDFT) [78]. En effet, à partir de la caractérisation de l'état fondamental établie grâce aux calculs DFT, on trouve les énergies des états excités en résolvant le système d'équations de Casida dont elles sont les solutions. Pour établir ce système d'équations, le principe est de développer le potentiel d'échange et de corrélation analogue à la méthode DFT, que l'on note  $E_{HXC}$ , autour d'une densité donnée  $\rho_0(\vec{r})$  au

premier ordre en  $\partial\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)$ , tel que :

$$\frac{\partial E_{HXC}[\rho_0(\vec{\mathbf{r}}) + \partial\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)]}{\partial\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)} - \frac{\partial E_{HXC}[\rho_0(\vec{\mathbf{r}})]}{\partial\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)} = \int d\vec{\mathbf{r}}' \underbrace{\frac{\partial^2 E_{HXC}[\rho_0(\vec{\mathbf{r}})]}{\partial\rho(\vec{\mathbf{r}}', t)\partial\rho(\vec{\mathbf{r}}, t)}}_{f_{HXC}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}')} \partial\rho(\vec{\mathbf{r}}', t) \quad (2.19)$$

Pour trouver les équations de Casida, on définit d'abord dans la base des fonctions monoélectroniques  $\{\varphi_i(\vec{\mathbf{r}})\}$  introduites dans la section précédente, une matrice  $\mathbf{F}$  dont les éléments sont :

$$\mathbf{F}_{pq} = \int \varphi_p^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{H}_{KS} \varphi_q(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}} \quad (2.20)$$

L'hamiltonien de Kohn-Sham  $\mathbf{H}_{KS}$  est dérivé de l'expression de la fonctionnelle :

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{\text{n-el}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + E_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (2.21)$$

définie dans la section précédente (cf. Eq. (2.4)). On pose alors  $\mathbf{H}_{KS}$  tel que :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{KS} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathbf{V}_{\text{ext}} + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{xc} \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathbf{V}_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} d\vec{\mathbf{r}}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]}{\delta\rho(\vec{\mathbf{r}})} \end{aligned} \quad (2.22)$$

où  $\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{p,q} \mathbf{P}_{pq} \varphi_p^*(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_q(\vec{\mathbf{r}})$  est définie à l'aide de la matrice  $\mathbf{P}$  caractérisant la densité électronique [79–81] dans la base des fonctions monoélectroniques. On définit alors l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps [82] :

$$i \frac{\partial \mathbf{P}_{pr}}{\partial t} = \sum_q \mathbf{F}_{pq} \mathbf{P}_{qr} - \mathbf{P}_{pq} \mathbf{F}_{qr} \quad (2.23)$$

permettant d'étudier l'évolution temporelle de la densité électronique suite à une perturbation appliquée au système dans son état fondamental. En effet, on introduit une perturbation oscillante  $\mathbf{g}_{pq}$  de pulsation  $\omega$  associée à un opérateur monoélectronique  $\mathbf{f}$  reflétant les caractéristiques de la perturbation :

$$\mathbf{g}_{pq} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{f}_{pq} \exp(-i\omega t) + \mathbf{f}_{qp}^* \exp(i\omega t) \right) \quad (2.24)$$

Après développement mathématique de la réponse linéaire au premier ordre des matrices

$\mathbf{P}$  et  $\mathbf{F}$  suite à cette perturbation (cf. Annexe A) , on construit ce système<sup>7</sup> :

$$\begin{cases} \omega X_{ia} = \left( \omega_q X_{ia} + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} X_{i'a'} \right) + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{a'i'}} Y_{i'a'} \\ \omega Y_{ia} = - \left( \omega_q Y_{ia} + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{a'i'}} Y_{i'a'} \right) - \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} X_{i'a'} \end{cases} \quad (2.25)$$

Il peut se réécrire comme un système d'équations aux valeurs propres, appelées équations de Casida :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

La matrice diagonale  $\mathbf{W}$  contient les énergies  $\omega$  des états excités et le vecteur  $(X, Y)$  solution associe  $X$  à la solution positive propre au processus d'excitation et  $Y$  à la solution négative propre à la desexcitation entre deux orbitales  $a$  et  $i$ . On définit les éléments de matrice suivants dans une base de transitions électroniques  $q$  entre deux orbitales  $a$  et  $i$ <sup>8</sup> :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{q,q'} &= \delta_{q,q'} \omega_q + \mathbf{B}_{q,q'} \\ &= \delta_{q,q'} \omega_q + \int d\vec{\mathbf{r}} \int d\vec{\mathbf{r}}' \Psi_a^*(\vec{\mathbf{r}}) \Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) f_{HXC}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') \Psi_{a'}^*(\vec{\mathbf{r}}') \Psi_{i'}(\vec{\mathbf{r}}') \end{aligned} \quad (2.27)$$

La matrice  $\mathbf{B}$  représente alors une matrice de couplage dans laquelle on reconnaît  $f_{HXC}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}')$  précédemment défini (cf. Eq. (2.19)). On trouve le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \textcircled{1} : \mathbf{A}X + \mathbf{B}Y = \mathbf{W}X \\ \textcircled{2} : \mathbf{B}X + \mathbf{A}Y = -\mathbf{W}Y \end{cases} \implies \begin{cases} \textcircled{1} - \textcircled{2} : (\mathbf{A} - \mathbf{B})(X - Y) = \mathbf{W}(X + Y) \\ \textcircled{1} + \textcircled{2} : (\mathbf{A} + \mathbf{B})(X + Y) = \mathbf{W}(X - Y) \end{cases} \quad (2.28)$$

On peut simplifier ce système et trouver que ses solutions sont deux énergies positive et négative pour les excitations en posant les matrices  $\mathbf{C}$  et  $\mathbf{D}$  :

$$\begin{cases} \mathbf{C} = \mathbf{A} - \mathbf{B} \text{ tel que } \mathbf{C}_{q,q'} = \delta_{q,q'} \omega_q \\ \mathbf{D} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \text{ tel que } \mathbf{D}_{q,q'} = \delta_{q,q'} \omega_q + 2 \int d\vec{\mathbf{r}} \int d\vec{\mathbf{r}}' \Psi_a^*(\vec{\mathbf{r}}) \Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) f_{HXC}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') \Psi_{a'}^*(\vec{\mathbf{r}}') \Psi_{i'}(\vec{\mathbf{r}}') \end{cases} \quad (2.29)$$

Le système établi précédemment (cf. Eq. (2.28)) devient alors :

$$\begin{cases} \textcircled{3} : \mathbf{C}(X - Y) = \mathbf{W}(X + Y) \\ \textcircled{4} : \mathbf{D}(X + Y) = \mathbf{W}(X - Y) \end{cases} \quad (2.30)$$

7. Ce développement des équations de Casida se base sur une perturbation dont les détails sont dans les termes  $\mathbf{f}$ . En considérant que les transitions électroniques que l'on définit en *TDDFT* se produisent avec une très petite perturbation, alors on approxime  $\mathbf{f}_{ai} \approx 0 \approx \mathbf{f}_{ia}$ .

8. Dans le cas des calculs DFT, les densités calculées sont réelles ( $\rho_q(\vec{\mathbf{r}}) = \rho_q^*(\vec{\mathbf{r}})$ ) et donc  $\mathbf{A} = \mathbf{A}^*$  et  $\mathbf{B} = \mathbf{B}^*$ .

De ③, on développe [83] :

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{C}^{1/2}(X - Y) = \mathbf{W}\mathbf{C}^{-1/2}(X + Y) \\
 \Rightarrow & \underbrace{\mathbf{C}^{1/2}\mathbf{W}(X - Y)}_{\text{④}} = \mathbf{W}^2\mathbf{C}^{-1/2}(X + Y) \\
 \Rightarrow & \mathbf{C}^{1/2}\mathbf{D}(X + Y) = \mathbf{W}^2\mathbf{C}^{-1/2}(X + Y) \quad (2.31) \\
 \Rightarrow & \underbrace{\mathbf{C}^{1/2}\mathbf{D}\mathbf{C}^{1/2}}_{\Omega} \underbrace{\mathbf{C}^{-1/2}(X + Y)}_{F_q} = \mathbf{W}^2 \underbrace{\mathbf{C}^{-1/2}(X + Y)}_{F_q} \\
 \Rightarrow & \Omega F_q = \mathbf{W}^2 F_q
 \end{aligned}$$

On trouve une équation aux valeurs propres avec un opérateur  $\Omega = \mathbf{C}^{1/2}\mathbf{D}\mathbf{C}^{1/2}$  dont les éléments de matrice sont tels que :

$$\Omega_{q,q'} = \omega_q^2 \delta_{q,q'} + 2\sqrt{\omega_q \omega_{q'}} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \Psi_a^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) f_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}') \Psi_{a'}^*(\vec{r}') \Psi_{i'}(\vec{r}') \quad (2.32)$$

et dont les racines sont les énergies des états excités (positive pour l'excitation et négative pour la désexcitation). On peut simplifier le problème en utilisant l'approximation de Tamm-Dancoff (*TDA*) qui pose la matrice  $\mathbf{B}$  comme une matrice nulle et ainsi, l'équation matricielle de Casida (cf. Eq. (A.20)) devient :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Cette approximation peut être intéressante lors de calculs de dynamique où on excite le système à l'aide de transitions entre orbitales occupées vers des orbitales virtuelles. En effet, en *TDA*, on néglige la partie désexcitation d'une orbitale virtuelle vers une orbitale occupée, représentée par les éléments labellisés  $Y$ . Partant de Eq. (A.19), cela revient au système minimisant les éléments de la matrice de couplage  $\mathbf{B}$  :

$$\begin{cases} \omega X_{ia} \approx \omega_q X_{ia} + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} X_{i'a'} \\ \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} X_{i'a'} \approx 0 \end{cases} \quad (2.34)$$

Lorsque l'on utilise des fonctionnelles hybrides, l'échange exact est calculé avec la même formule que *Hartree-Fock* mais avec une densité tirée de la *DFT*. L'intérêt d'utiliser *TDA* est de corriger l'approximation des corrélations électroniques de la méthode *Hartree-Fock*.

La *TDA* permet alors de négliger la matrice de couplage. De plus, la matrice  $\mathbf{B}$  ayant un rôle mineur [82], l'approximation *TDA* conduit à très peu d'erreurs<sup>9</sup>. Cependant, elle influe sur la matrice  $\mathbf{C}$  qui n'est alors plus forcément diagonale ce qui empêche parfois de résoudre les équations de Casida. L'approximation *TDA* présente alors une bonne qualité de résultats pour les énergies d'excitation dans beaucoup de cas au détriment de l'exactitude des forces d'oscillateur pour d'autres. En effet, dans les systèmes présentant des caractères de transfert de charge, cette approximation a tendance à surestimer les moments de transition [86]. Ce problème n'a pas été rencontré dans le cadre de cette étude car *TDA* n'a pas été utilisée pour les excitations mais pour la dynamique.

## 2.2 Etude dynamique

Durant ce travail, on sera amené à étudier l'évolution temporelle d'un système. Pour suivre la propagation des paquets d'onde cohérents, on intégrera l'équation de Schrödinger dépendante du temps comprenant un hamiltonien dépendant du temps :

$$\mathbf{H}(\vec{r}, t) |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (2.35)$$

On utilise pour cela, la méthode Runge-Kutta-Cash-Karp. Résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps permet habituellement d'étudier à coût raisonnable la dynamique des paquets d'onde dans des systèmes multiélectroniques [50].

### 2.2.1 Intégration de l'équation de Schrödinger dépendante du temps : méthode Runge-Kutta-Cash-Karp

Pour intégrer l'équation de Schrödinger dépendante du temps, on utilise une méthode de résolution d'équations différentielles ordinaires d'ordre  $p$  de forme canonique  $y^{(p)}(t) = f(t, y^{(0)}(t), y^{(1)}(t), y^{(2)}(t), \dots, y^{(p-1)}(t))$ <sup>10</sup>. On cherche à représenter la fonction recherchée au temps  $t$  intégrée à partir de son expression au temps  $t-1$  (cf. Eq. (2.36)). On utilise ici une méthode basée sur Runge-Kutta avec un pas adaptatif : la méthode Cash-Karp.

---

9. On relate que les erreurs significatives qui invalident l'utilisation de cette approximation arrivent lorsque la matrice  $\mathbf{C}$  n'est pas définie positivement. Ce cas peut se présenter lorsque l'on étudie des triplets à cause d'un phénomène d'instabilité [84, 85] que l'on ne rencontrera pas dans cette étude où on travaille avec des états singulets.

10. Dérivée  $p$ -ème de  $y(t)$

A chaque étape  $i$  séparée d'un temps  $\Delta t_i$  avec la précédente, la fonction  $y$  à intégrer se calcule au pas  $i + 1$  à partir de sa valeur au pas  $i$  selon :

$$\begin{cases} y_{i+1} = y_i + \sum_{j=1}^6 b_j k_j \\ \text{erreur} = \sum_{j=1}^6 d_j k_j \end{cases} \quad (2.36)$$

L'erreur, dépendant des coefficients propres à la méthode et de la rapidité du pas  $\Delta t_i$ , permet d'adapter le pas d'intégration entre deux temps consécutifs.

On peut définir les 6 termes  $k_j$  ainsi, si  $y'(t) = f(t, y(t))$  :

$$\begin{cases} k_1 = \Delta t_i \times f(t, y_i) \\ k_2 = \Delta t_i \times f(t, y_i + a_{21}k_1) \\ k_3 = \Delta t_i \times f(t, y_i + a_{31}k_1 + a_{32}k_2) \\ k_4 = \Delta t_i \times f(t, y_i + a_{41}k_1 + a_{42}k_2 + a_{43}k_3) \\ k_5 = \Delta t_i \times f(t, y_i + a_{51}k_1 + a_{52}k_2 + a_{53}k_3 + a_{54}k_4) \\ k_6 = \Delta t_i \times f(t, y_i + a_{61}k_1 + a_{62}k_2 + a_{63}k_3 + a_{64}k_4 + a_{65}k_5) \end{cases} \quad (2.37)$$

Les contraintes sur les coefficients de la méthode vus dans Eq. (2.36) et Eq. (2.37) sont imposées par un tableau triangulaire inférieur à diagonale nulle. Cet outil s'appelle « tableau de Buchler » :

$c_1 = 0$	0					
$c_2$	$a_{21}$	0				
$c_3$	$a_{31}$	$a_{32}$	0			
$c_4$	$a_{41}$	$a_{42}$	$a_{43}$	0		
$c_5$	$a_{51}$	$a_{52}$	$a_{53}$	$a_{54}$	0	
$c_6$	$a_{61}$	$a_{62}$	$a_{63}$	$a_{64}$	$a_{65}$	0
	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
	$b_1 - d_1$	$b_2 - d_2$	$b_3 - d_3$	$b_4 - d_4$	$b_5 - d_5$	$b_6 - d_6$

où  $c_i = \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}$ ,  $\sum_{i=1}^6 b_i = 1$ ,  $\sum_{i=1}^6 d_i = 0$  et  $\sum_{i=1}^6 b_i c_i = \frac{1}{2}$ .

Les coefficients numériques utilisés pour la méthode Cash Karp sont les suivants [87] :

0	0					
$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{5}$	0				
$\frac{3}{10}$	$\frac{3}{40}$	$\frac{9}{40}$	0			
$\frac{3}{5}$	$\frac{3}{10}$	$-\frac{9}{10}$	$\frac{6}{5}$	0		
1	$-\frac{11}{54}$	$\frac{5}{2}$	$-\frac{70}{27}$	$\frac{35}{27}$	0	
$\frac{7}{8}$	$\frac{1631}{55296}$	$\frac{175}{512}$	$\frac{575}{13824}$	$\frac{44275}{110592}$	$\frac{253}{4096}$	0
	$\frac{37}{378}$	0	$\frac{250}{621}$	$\frac{125}{594}$	0	$\frac{512}{1771}$
	$\frac{2825}{27648}$	0	$\frac{18575}{48384}$	$\frac{13525}{55296}$	$\frac{277}{14336}$	$\frac{1}{4}$

### 2.2.2 Dynamique dissipative à N-électrons : méthode $\rho$ -TDCI

Pour étudier la dynamique d'un système environné photo-excité, on utilise une méthode de dynamique dissipative. Elle consiste à exciter un système de N électrons et M noyaux supposés fixes, par un faisceau rapide et cohérent  $\vec{\mathbf{F}}(t)$ . Celui-ci va interagir avec le moment dipolaire de transition  $\vec{\mu}$  du système : l'interaction rayonnement-matière est alors traitée dans l'approximation dipolaire semi-classique. Dans le même temps, on observe les processus de dissipation photo-induits qui en découlent. L'étude temporelle de la population des états électroniques du système permet de caractériser son évolution cohérente selon la base choisie sous l'effet de l'hamiltonien ci-dessous :

$$\hat{H}(t) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{q^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}}}_{\text{hamiltonien libre}} - \underbrace{\vec{\mu} \cdot \vec{\mathbf{F}}(t)}_{\text{interaction avec le champ}} \quad (2.38)$$

et aussi de façon incohérente et moins rapide par son couplage avec l'environnement grâce à l'introduction de la matrice densité réduite (cf. Eq. (2.42)). Ces effets dissipatifs mènent à terme le système vers un équilibre thermodynamique. Dans le cas présent, on utilise un champ électrique monochromatique de période  $T$  et de fréquence  $\omega$  de la forme :

$$|\vec{\mathbf{F}}(t)| = \underbrace{F_0}_{\text{amplitude}} \cos(\omega(t-T)) \underbrace{\sin^2\left(\frac{\pi t}{T}\right)}_{\text{enveloppe}} = S(t) \left( \frac{e^{i\omega(t-T)} + e^{-i\omega(t-T)}}{2} \right) \quad (2.39)$$

avec  $S(t)$  une fonction caractérisant la forme du signal, dépendant de son amplitude et de son enveloppe.

L'interaction de configuration dépendante du temps (TDCI) est une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Elle se base sur l'expansion de

la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de fonctions d'états de configurations (CSF) [88]. Un état excité  $\Psi_i(\mathbf{x}^N)$  peut s'exprimer alors ainsi :

$$\Psi_i(\mathbf{x}^N) = \sum_{\sigma \in \{\alpha, \beta\}} \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=1}^{N_v} T_{ar, \sigma}^{(i)} \Phi_a^r(\mathbf{x}^N) \quad (2.40)$$

avec  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$  les degrés de liberté spatiaux et de spin d'un électron. Les fonctions d'état de configuration  $\Phi_a^r(\mathbf{x}^N)$  sont des combinaisons linéaires de déterminants de Slater d'excitation simple (CIS) dans une base de spinorbitales monoélectroniques  $\varphi_a(\mathbf{x}) = \phi_a(\mathbf{r})\gamma_a(\sigma)$ . Elles sont associées à une excitation simple issue de la création d'un électron dans une orbitale virtuelle  $\phi_r(\mathbf{r})$  qui a été annihilé depuis une orbitale occupée  $\phi_a(\mathbf{r})$ . Un état  $\Psi_i$  est défini à partir de la matrice densité de transition  $\mathbf{T}^{(i)}$  définie dans la base des spinorbitales, issue de calculs TD-DFT. Une excitation  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_i$  depuis l'état fondamental du système composé d'un seul déterminant de Slater vers un état  $\Psi_i$  est associée à un ensemble de transitions monoélectroniques prises en compte dans  $\mathbf{T}^{(i)}$ .

La méthode  $\rho$ -TDCI est dérivée de TDCI dans sa formulation en terme de matrice densité réduite. La matrice densité est un outil statistique construit à partir des probabilités de présence de ses états propres et des cohérences et permet de décrire les systèmes baignés dans un environnement. Une telle matrice est hermitienne et a des coefficients diagonaux positifs, étant des populations. Ces dernières étant interprétées comme des probabilités de présence, la trace de la matrice vaut 1 [89]. Si sa représentation est dans une base formée de ses états propres, la matrice est donc diagonale et elle décrit les poids statistiques de ses états propres. Si l'on considère que le système seul et l'environnement sont deux sous-systèmes respectivement décrits par une matrice densité  $\hat{\rho}_S$  représentée dans une base d'états  $\{|\Psi_S\rangle\}$  et une matrice densité  $\hat{\rho}_E$  représentée dans une base d'états  $\{|\Psi_E\rangle\}$  alors la matrice densité du système complet est définie dans sa base  $\{|\Psi_S\rangle, |\Psi_E\rangle\}$  telle que :

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \hat{\rho}_S \otimes \hat{\rho}_E \\ &= \left( \sum_{i,j} \rho_S^{i,j} |\Psi_{S,j}\rangle \langle \Psi_{S,i}| \right) \otimes \left( \sum_{k,l} \rho_E^{k,l} |\Psi_{E,l}\rangle \langle \Psi_{E,k}| \right) \\ &= \sum_{i,j,k,l} \rho^{ij,kl} |\Psi_{S,j}\rangle \langle \Psi_{S,i}| \otimes |\Psi_{E,l}\rangle \langle \Psi_{E,k}| \end{aligned} \quad (2.41)$$

avec  $\rho^{ij,kl} = \rho_S^{i,j} \times \rho_E^{k,l}$  un élément de la matrice densité du système total  $\hat{\rho}$  dans sa base incluant les degrés de liberté des deux sous-espaces. Lorsque l'on est intéressé par la dynamique du système sans la dynamique de l'environnement, on introduit la matrice densité réduite du système seul. Cette matrice est alors obtenue en prenant la trace partielle [79–81] sur les  $n$  degrés de liberté de l'environnement en utilisant l'expression de

la matrice densité totale (cf. Eq. (2.41)) :

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_S|_E &= Tr_E(\hat{\rho}) \\
 &= \sum_n \langle \Psi_{E,n} | \hat{\rho} | \Psi_{E,n} \rangle \\
 &= \sum_n \left\langle \Psi_{E,n} \left| \left( \sum_{i,j} \rho_S^{i,j} |\Psi_{S,j}\rangle \langle \Psi_{S,i}| \right) \otimes \left( \sum_{k,l} \rho_E^{k,l} |\Psi_{E,l}\rangle \langle \Psi_{E,k}| \right) \right| \Psi_{E,n} \right\rangle \\
 &= \left( \sum_{i,j} \rho_S^{i,j} |\Psi_{S,j}\rangle \langle \Psi_{S,i}| \right) \sum_n \sum_{k,l} \rho_E^{k,l} \langle \Psi_{E,n} | \Psi_{E,l} \rangle \langle \Psi_{E,k} | \Psi_{E,n} \rangle \\
 &= \sum_{i,j,n} \rho^{ij,nn} |\Psi_{S,j}\rangle \langle \Psi_{S,i}| \leftrightarrow \hat{H}_{\text{libre}} |\Psi_{S,i}\rangle = \epsilon_i |\Psi_{S,i}\rangle
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

La matrice est décrite dans la base des fonctions propres de l'hamiltonien libre (cf. 2.38) construites à l'aide des CSF et d'énergies  $\epsilon_i$ <sup>11</sup>. La population de ces états est représentée sur la diagonale et les termes de cohérences entre états sont hors-diagonaux. On peut ainsi mesurer la dynamique du sous-système tout en incluant les effets du bain sur ce système sans regarder la dynamique de l'environnement. L'introduction de cette matrice que l'on notera  $\hat{\rho}$  par la suite dans les calculs permet d'inclure les effets environnementaux contrairement à la méthode TDCI qui ne permet de traiter que des systèmes isolés [90,91]. A l'aide de taux de dissipation que l'on calculera par la suite, cette méthode prend en compte les processus de transferts cohérents d'exciton mais aussi les processus dissipatifs comme les phénomènes de relaxation ou de fluorescence liés au couplage entre les excitons et les phonons. La propagation de la matrice densité réduite suit l'équation de Liouville-von-Neumann [92] :

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \underbrace{-\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]}_{\text{evolution cohérente}} + \underbrace{\hat{\mathcal{L}}_D \hat{\rho}(t)}_{\text{dissipation}} \tag{2.43}$$

Le système purement cohérent évolue petit à petit vers un ensemble statistique classique à partir d'une propagation cohérente issue du premier terme de l'équation de Liouville-von-Neumann. Cela se caractérise par la perte des cohérences hors-diagonales de la matrice densité réduite. Par effet de  $\hat{H}(t)$  sur la matrice densité réduite, les cohérences se mélangent jusqu'à ce que celle-ci soit diagonale : de ce fait, on ne peut plus interagir avec ses éléments hors diagonaux. On peut alors faire apparaître les propriétés thermodynamiques du système à partir d'un système cohérent.

La dissipation dans les systèmes isolés de l'environnement provient des couplages non-adiabatiques entre leurs degrés de libertés électroniques et vibrationnels. On la traite à

11. Formellement, ces états seraient des « pseudo » états propres dans ce cas puisqu'ils ont été calculés au niveau CIS, il s'agit alors d'approximations aux vecteurs propres. Ils ne sont pas calculés en « Full-CI » qui inclut la corrélation notamment via des objets biélectroniques. Ils ne contiennent donc pas toute la corrélation électronique du système à N-électrons mais seulement au niveau électron-trou puisqu'elle est contenue dans des objets monoélectroniques.

l'aide du formalisme de Linblad dans lequel l'opérateur Liouvillien dissipatif  $\hat{\mathcal{L}}_D$  est défini comme :

$$\hat{\mathcal{L}}_D \hat{\rho}(t) = -\frac{1}{2} \sum_k ([\hat{C}_k \hat{\rho}(t), \hat{C}_k^\dagger] + [\hat{C}_k, \hat{\rho}(t) \hat{C}_k^\dagger]) \quad (2.44)$$

avec une somme sur  $k$  chaînes de dissipation. Les opérateurs dits de Lindblad  $\hat{C}_k$  expriment les effets du bain vibrationnel qui agit dans la dynamique des états propres de  $\hat{H}_{\text{libre}}$ . Il s'agit d'opérateurs de transfert entre ses états :

$$\hat{C}_k |i_n\rangle = \sqrt{\Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}} |i_{n'}\rangle \quad (2.45)$$

avec  $\Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}$  le taux de dissipation décrivant la probabilité de transition de l'état  $i_n$  vers l'état  $i_{n'}$ . Outre la perte d'énergie dans le système,  $\hat{C}_k$  entraînent des décohérences. A terme, le système est décrit par des équations de populations couplées de façon incohérentes. Il est possible de montrer que la propagation de la matrice densité réduite mène les termes diagonaux à évoluer comme des populations incohérentes qui peuvent être transférées par sauts associés aux taux de transitions  $\Gamma$ . Les termes hors diagonaux qui concernent les cohérences frappées par l'environnement à travers un terme d'amortissement évoluent alors de façon indépendantes (cf. Annexe B).

Enfin, pour une meilleure description de la dynamique du système, on se place souvent dans la représentation d'interaction pour la matrice densité  $\hat{\rho}^I$  puisque dans la représentation de Schrödinger, les opérateurs restent constants en fonction du temps, là où l'on souhaite propager la matrice densité réduite. Dans cette représentation, on passe d'une représentation à une autre à l'aide d'une transformation unitaire :

$$\hat{\rho}(t) = e^{i \frac{\hat{H}_{\text{libre}}}{\hbar} t} \hat{\rho}^I(t) e^{-i \frac{\hat{H}_{\text{libre}}}{\hbar} t} \quad (2.46)$$

L'équation 2.43 devient alors :

$$\left\langle i_{n'} \left| \frac{d\hat{\rho}^I(t)}{dt} \right| i_n \right\rangle = e^{-i \left( \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar} \right) t} \langle i_{n'} | \hat{\mathcal{L}}_D \hat{\rho}^I(t) | i_n \rangle \quad (2.47)$$

### 2.2.3 Détermination des taux de dissipation : méthode perturbative

Les systèmes étudiés dans cette thèse sont composés de fragments moléculaires de  $N$  atomes (dans cette étude, soit un phénanthrène, soit un pyrène) qui vibrent selon  $3N - 6$  modes normaux. Ces vibrations sont au coeur du calcul des couplages non-adiabatiques qui permettent de déterminer les taux de pertes d'énergie. Ils sont responsables de la dissipation de l'énergie, échangée avec le bain de vibrations qui forme l'environnement. Ils sont calculés à l'aide des dérivées seconde de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes comprises dans la matrice Hessienne [75, 76] (cf. section 2.1.2). Les taux

de dissipation sont calculés perturbativement pour une molécule donnée à partir des opérateurs de dérivée par rapport aux coordonnées normales de cette molécule. L'objectif est d'obtenir les taux de dissipation associés à chaque mode pour les transitions d'intérêt : les taux de dissipation les plus rapides sont les plus importants. Ces taux se calculent donc à partir d'un terme perturbatif  $\hat{W}^{(Q_k)} = \frac{-\hbar^2}{2M_{Q_k}} \cdot \partial_{Q_k}^2$  petit devant l'hamiltonien non perturbé  $\mathbf{H}_0$  dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps. Ce terme n'est autre que l'opérateur énergie cinétique nucléaire pour le mode  $Q_k$ . Si l'on pose  $\mathbf{H}_0 |n\rangle = \epsilon_n^{(Q_k)} |n\rangle$  tel que  $|n\rangle = |i_n\rangle \otimes |v_n^{(Q_k)}\rangle$  avec  $|i_n\rangle$  l'état électronique associé d'énergie  $\epsilon_{in}$  et  $|v_n^{(Q_k)}\rangle$  l'état vibrationnel associé pour le mode  $Q_k$ , de fréquence  $\omega_{Q_k}$  et de masse réduite  $M_{Q_k}$  [93], alors  $\epsilon_n^{(Q_k)} = \epsilon_{in} + \epsilon_{Q_k} = \epsilon_{in} + v_n^{(Q_k)} \times \hbar\omega_{Q_k}$ . Les taux de dissipation se calculent alors selon la règle d'or de Fermi :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i_{n'} \rightarrow i_n}^{(Q_k)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_n^{(Q_k)} < v_{n'}^{(Q_k)}} |\langle n | \hat{W}^{(Q_k)} | n' \rangle|^2 \rho_{v_{n'}^{(Q_k)}} \left( 1 - \rho_{v_n^{(Q_k)}} \right) \delta(\epsilon_n^{(Q_k)} - \epsilon_{n'}^{(Q_k)}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | \hat{W}^{(Q_k)} | n' \rangle|^2 \delta(\epsilon_n^{(Q_k)} - \epsilon_{n'}^{(Q_k)}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

car on ne considère que le premier état vibrationnel qui est le seul peuplé à  $T = 0K$ . Le terme  $\rho_{v_n^{(Q_k)}}$  dépendant de la température représente la population de l'état  $|v_n^{(Q_k)}\rangle$ , n'est pas nul et vaut 1 si et seulement si  $v_n^{(Q_k)} = 0$ . Les éléments de matrice  $\langle n | \hat{W}^{(Q_k)} | n' \rangle$  se développent ainsi :

$$\begin{aligned} &\langle n | \hat{W}^{(Q_k)} | n' \rangle \\ &= \left( \langle v_n^{(Q_k)} | \otimes \langle i_n | \right) \hat{W}^{(Q_k)} \left( | i_{n'} \rangle \otimes | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle \right) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2M_{Q_k}} \left( 2 \langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle \langle v_n^{(Q_k)} | \partial_{Q_k} | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle + \langle v_n^{(Q_k)} | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle \langle i_n | \partial_{Q_k}^2 | i_{n'} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle i_n | i_{n'} \rangle \langle v_n^{(Q_k)} | \partial_{Q_k}^2 | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle \right) \\ &= \frac{-\hbar^2}{M_{Q_k}} \langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle \langle v_n^{(Q_k)} | \partial_{Q_k} | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle \quad (n \neq n') \\ &= -\sqrt{\frac{\hbar^3 w_{Q_k}}{2M_{Q_k}}} \langle v_n^{(Q_k)} | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle \langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle \quad \left( \partial_{Q_k} = \sqrt{\frac{M_{Q_k} w_{Q_k}}{2\hbar}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \right) \\ &= -\sqrt{\frac{\hbar^3 w_{Q_k}}{2M_{Q_k}}} \left( \langle v_n^{(Q_k)} | \hat{a} | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle - \langle v_n^{(Q_k)} | \hat{a}^\dagger | v_{n'}^{(Q_k)} \rangle \right) \langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle \quad (2.49) \\ &= -\sqrt{\frac{\hbar^3 w_{Q_k}}{2M_{Q_k}}} \left( \underbrace{\sqrt{v_{n'}^{(Q_k)}} \langle v_n^{(Q_k)} | v_{n'}^{(Q_k)} - 1 \rangle}_{\delta(v_n^{(Q_k)}, v_{n'}^{(Q_k)} - 1)} - \underbrace{\sqrt{v_{n'}^{(Q_k)} + 1} \langle v_n^{(Q_k)} | v_{n'}^{(Q_k)} + 1 \rangle}_{\delta(v_n^{(Q_k)}, v_{n'}^{(Q_k)} + 1)} \right) \langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle \end{aligned}$$

$$= -\sqrt{\frac{\hbar^3 \omega_{Q_k}}{2M_{Q_k}}} \sqrt{\nu_n^{(Q_k)} + 1} \langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle$$

On ne conserve que le premier terme car dans le cas de la dissipation,  $i_n > i_{n'} \rightarrow \nu_n^{(Q_k)} < \nu_{n'}^{(Q_k)}$ . On aura finalement :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i_{n'} \rightarrow i_n}^{(Q_k)} &= \frac{\hbar^2 \pi \omega_{Q_k}}{M_{Q_k}} |\langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle|^2 \delta(\Delta \epsilon_{inn'} - \epsilon_{Q_k}) \\ &= \frac{\hbar^2 \pi \omega_{Q_k}}{M_{Q_k}} |\langle i_n | \partial_{Q_k} | i_{n'} \rangle|^2 \frac{(\frac{\gamma}{2})}{\pi (\Delta \epsilon_{inn'} - \hbar \omega_Q)^2 + (\frac{\gamma}{2})^2} \end{aligned} \quad (2.50)$$

avec la fonction delta approximée par une fonction Lorentzienne normalisée de largeur  $\gamma$ . Pour représenter l'opérateur  $\frac{\partial}{\partial Q_k}$  dans la base des états excités  $\{|i_n\rangle\}$ , on note que :

$$\langle i_n | \frac{\partial}{\partial Q_k} | i_{n'} \rangle = \sum_{p,q} C_p^{i_n} C_q^{i_{n'}} \langle \phi_p | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_q \rangle \quad (2.51)$$

avec  $C_{p/q}^{i_n/i_{n'}}$  les coefficients CI reliant les états de configuration  $|\phi_{p/q}\rangle$  aux états excités  $|i_n/i_{n'}\rangle$ , sachant que si :

- ▶  $|\phi_p\rangle = |\phi_q\rangle \longrightarrow \langle \phi_p | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_q \rangle = \sum_m \langle \Psi_m | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \Psi_m \rangle$  ( $|\Psi_m\rangle$  sont les OMs composant les déterminants de  $|\phi_p\rangle$ )
- ▶  $|\phi_p\rangle$  et  $|\phi_q\rangle$  diffèrent par une orbitale  $|\Psi_m\rangle \leftrightarrow |\Psi_n\rangle \longrightarrow \langle \phi_p | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_q \rangle = \langle \Psi_m | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \Psi_n \rangle$
- ▶ Dans les autres cas,  $\langle \phi_p | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_q \rangle = 0$

Construire les opérateurs dérivée par rapport aux coordonnées normales dans la base des états du système permet de calculer les taux de dissipation entre états excités en fonction des modes. Si l'on décrit une orbitale moléculaire  $\Psi_i(r)$  comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques du type  $\chi_{A,\mu A}(r - r_A)$  associées à un atome  $A$  et dépendant des coordonnées associées  $(r - r_A)$  telles que :

$$\Psi_i(r) = \sum_B \sum_{\mu B} C_{B,\mu B}^{(i)} \cdot \chi_{B,\mu B}(r - r_B) \quad (2.52)$$

D'après cette définition, on cherche à construire les dérivées par rapport aux coordonnées normales  $Q_k$ <sup>12</sup> telles que :

$$\begin{aligned} \int \Psi_j^*(r) \frac{\partial}{\partial Q_k} \Psi_i(r) dr \\ = \int \Psi_j^*(r) \sum_A \left[ \left( \frac{\partial x_A}{\partial Q_k} \right) \frac{\partial \Psi_i(r)}{\partial x_A} + \left( \frac{\partial y_A}{\partial Q_k} \right) \frac{\partial \Psi_i(r)}{\partial y_A} + \left( \frac{\partial z_A}{\partial Q_k} \right) \frac{\partial \Psi_i(r)}{\partial z_A} \right] dr \end{aligned} \quad (2.53)$$

avec une somme sur tous les atomes  $A$  et leurs coordonnées cartésiennes  $x_A$ ,  $y_A$  et  $z_A$  associées. La dérivée des OMs par rapport à la coordonnée cartésienne par exemple  $x_A$  s'écrit (en introduisant Eq. (2.52)) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_i(r)}{\partial x_A} &= \frac{\partial}{\partial x_A} \left( \sum_B \sum_{\mu B} C_{B,\mu B}^{(i)} \cdot \chi_{B,\mu B}(r - r_B) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x_A} \left( \sum_B \sum_{\mu B} C_{B,\mu B}^{(i)} \cdot \chi_{B,\mu B}(\sqrt{(x - x_B)^2 + (y - y_B)^2 + (z - z_B)^2}) \right) \\ &= \sum_B \sum_{\mu B} C_{B,\mu B}^{(i)} \cdot \frac{\partial \chi_{B,\mu B}(r - r_B)}{\partial (r - r_B)} \cdot \underbrace{\frac{\partial (\sqrt{(x - x_B)^2 + (y - y_B)^2 + (z - z_B)^2})}{\partial x_A}}_{\delta_{A,B} \frac{-(x - x_B)}{(r - r_B)}} \quad (2.54) \\ &= - \sum_{\mu A} C_{A,\mu A}^{(i)} \cdot \frac{\partial \chi_{A,\mu A}(r - r_A)}{\partial (r - r_A)} \cdot \frac{(x - x_A)}{(r - r_A)} \end{aligned}$$

On calcule alors :

$$\begin{aligned} \int \Psi_j^*(r) \frac{\partial \Psi_i(r)}{\partial x_A} dr \\ = - \sum_{A'} \sum_{\mu A'} \sum_{\mu A} C_{A,\mu A}^{(i)} C_{A',\mu A'}^{(j)} \cdot \underbrace{\int \chi_{A',\mu A'}(r - r_B) \cdot \frac{\partial \chi_{A,\mu A}(r - r_A)}{\partial (r - r_A)} \cdot \frac{(x - x_A)}{(r - r_A)} dr}_{\langle \mu_{A'} | \frac{\partial}{\partial x} | \mu_A \rangle \text{ (orbkit)}} \quad (2.55) \\ = - \sum_{A'} \sum_{\mu A'} \sum_{\mu A} C_{A,\mu A}^{(i)} C_{A',\mu A'}^{(j)} \cdot \langle \mu_{A'} | \frac{\partial}{\partial x} | \mu_A \rangle \end{aligned}$$

Donc Eq. (2.53) revient à :

$$\begin{aligned} \int \Psi_j^*(r) \frac{\partial}{\partial Q_k} \Psi_i(r) dr \\ = - \sum_A \left[ \sum_{A'} \sum_{\mu A'} \sum_{\mu A} C_{A,\mu A}^{(i)} C_{A',\mu A'}^{(j)} \left( \left( \frac{\partial x_A}{\partial Q_k} \right) \langle \mu_{A'} | \frac{\partial}{\partial x} | \mu_A \rangle + \left( \frac{\partial y_A}{\partial Q_k} \right) \langle \mu_{A'} | \frac{\partial}{\partial y} | \mu_A \rangle + \left( \frac{\partial z_A}{\partial Q_k} \right) \langle \mu_{A'} | \frac{\partial}{\partial z} | \mu_A \rangle \right) \right] \quad (2.56) \end{aligned}$$

12. On relie cette expression à celle des couplages non-adiabatiques dans l'approximation adiabatique (Eq. (1.10) dans section 1.1).

Les termes  $\frac{\partial x_A}{\partial Q_k}$ ,  $\frac{\partial y_A}{\partial Q_k}$  et  $\frac{\partial z_A}{\partial Q_k}$  se retrouvent notamment lorsque l'on décompose le potentiel total d'un système et son environnement. L'établissement d'une expression pour les degrés de liberté du bain vibrationnel mènent à des coefficients de couplage système-bain comprenant ces termes [94, 95]. Ils s'obtiennent à partir des déplacements de l'atome  $A$  dus au mode  $Q_k$  et sont tels que :

$$\frac{\partial x_A}{\partial Q_k} = \frac{\Delta_{k,A,x}}{\sqrt{m_A}} \quad (2.57)$$

avec ici  $\Delta_{k,A,x}$  étant le déplacement de la coordonnée  $x$  pour l'atome  $A$  dû au mode  $Q_k$  renormalisé par rapport à la racine de la masse de l'atome  $m_A$ . Cette renormalisation est définie pour chaque mode  $Q_k$  comme une somme sur chaque atome :

$$\sum_A \Delta_{k,A,x}^2 + \Delta_{k,A,y}^2 + \Delta_{k,A,z}^2 = 1 \quad (2.58)$$

## 2.3 Conclusion

Ce chapitre théorique a permis d'exposer les méthodes numériques utilisées le long de ce manuscrit. A l'aide de calculs DFT et TD-DFT, la structure électronique des systèmes étudiés a pu être construite. Cela permettra notamment d'étudier par la suite la dynamique de leurs états excités électroniques. La méthode de résolution d'équations différentielles ordinaires Runge-Kutta-Cash-Karp permet l'intégration de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Dans le cas des systèmes environnés, la méthode  $\rho$ -TDCI est particulièrement bien adaptée pour la prise en compte d'un couplage système-bain. Elle nécessite le calcul de couplages non-adiabatiques responsables de pertes d'énergie dans le bain vibrationnel. Ils sont calculés par une méthode perturbative à partir de la règle d'or de Fermi permettant de coupler les degrés de liberté électroniques et vibrationnels des monomères.

# Chapitre 3

## Effets de la formation d'un dimère sur la structure électronique des monomères

On étudie dans cette section les effets de la formation d'un dimère composé d'un phénanthrène et d'un pyrène sur la structure électronique des monomères. Ce sous-système forme un élément de base des chaînes empilées sur de plus longues échelles. Il est alors important de travailler avec celui-ci, notamment pour anticiper le comportement dynamique en bout de chaîne de phénanthrènes. Plusieurs configurations géométriques sont traitées afin de reproduire au mieux le système expérimental :

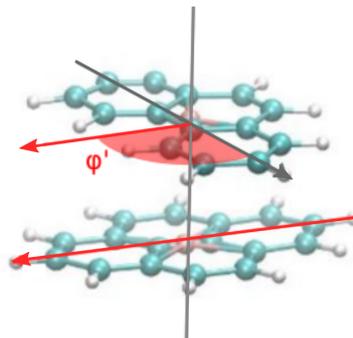


FIGURE 3.1 – Dimère composé d'un phénanthrène (en haut) et d'un pyrène (en bas). La ligne verticale représente la normale aux plans des molécules et passe par chacun de leur centre de masse. Ici, le pyrène en bas est associé à une flèche rouge fixe comprise dans son plan moléculaire et la flèche noire mobile analogue est associée au phénanthrène au-dessus. On distingue différentes configurations selon l'angle (caractérisé par l'aire rouge) entre la flèche rouge fixe et la flèche noire mobile. La configuration *perpendiculaire* est représentée ici avec  $\varphi' = 90^\circ$ . On obtient la configuration *parallèle* lorsque  $\varphi' = 0^\circ$ . Expérimentalement, les cas limites sont représentés par les configurations *perpendiculaire* et *parallèle*.

L'étude est basée sur la construction qualitative de spectres de fluorescence statiques et

dynamiques. Ceci permettra de comparer avec des observations expérimentales afin d'envisager le transfert excitonique près du monomère accepteur de pyrène dans une chaîne étendue.

## 3.1 Détails de calculs

### 3.1.1 Structure électronique

Les calculs de la structure électronique de l'état fondamental des systèmes sont faits à l'aide de calculs DFT (cf. section 2.1.1) avec le programme Gaussian 09 [69]. La fonctionnelle hybride wB97XD [71] est utilisée. Elle prend en compte les effets de dispersion et capture les caractères de transfert de charge. Les géométries sont optimisées en décrivant les atomes dans la base 6-31G(d). La structure électronique des états excités des systèmes est caractérisée à partir de la géométrie de l'état fondamental par des calculs de réponse linéaire pour la TD-DFT dans sa forme Casida (cf. section 2.1.3). Ils sont implémentés dans Gaussian 16 [70] et établis au niveau de théorie wB97XD/6-311+G(d). Ils sont reconstruits à partir de la matrice densité réduite  $\mathbf{T}$  issue des calculs TD-DFT comme :

$$|\Psi_{S,i}\rangle = \sum_{a,r} T_{a,r}^{(i)} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_a |0\rangle \quad (3.1)$$

avec  $\{a,r\}$  le couple associé à la transition de l'orbitale moléculaire  $a$  vers l'orbitale  $r$  définie à partir de l'état fondamental Kohn-Sham de référence  $|0\rangle$ .

### 3.1.2 Spectres de fluorescence statiques

Pour construire les spectres de fluorescence, on suppose que la lumière est émise uniquement à partir du point d'énergie le plus bas des états excités. On optimise alors les géométries des états excités à l'aide de la même configuration de calculs que précédemment. On obtient alors pour chaque état les énergies d'émission  $\varepsilon_i^{(\text{flu})}$  et le moment dipolaire de transition depuis l'état fondamental  $\vec{\mu}_{0i}$  pour le niveau de théorie de la TD-DFT. Les courbes des spectres sont une somme de gaussiennes avec un écart-type  $\sigma$  de 0,1 eV centrées autour des énergies  $\varepsilon_i^{(\text{flu})}$ . L'intensité de fluorescence de chaque état est calculée comme les coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée, à une constante près :

$$f_i^{(\text{flu})} = \omega_{0i}^3 |\vec{\mu}_{0i}|^2 \quad (3.2)$$

avec  $\omega_{0i}$  la fréquence de la transition considérée et  $\vec{\mu}_{0i}$  le moment dipolaire de transition. L'opérateur qui représente cette mesure est défini dans la base des états propres de l'hamiltonien libre pour une direction  $q$  comme  $\mu_{ij}^{(q)} = \langle \Psi_{S,i} | \mu_q | \Psi_{S,j} \rangle$  et couple la molécule

au champ extérieur. Le spectre de fluorescence statique est alors construit ainsi :

$$\mathcal{F}_0^{(\text{flu})}(\omega) = \sum_i f_i^{(\text{flu})} \exp \left[ \frac{-(\hbar\omega - \varepsilon_i^{(\text{flu})})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.3)$$

### 3.1.3 Dynamique dissipative et spectres de fluorescence résolus en temps

Les spectres de fluorescence dépendant du temps ont été construits à partir de calculs de dynamique dissipative (cf. section 2.2.3). Les taux de dissipation  $\Gamma_{i \rightarrow j}^{(Q_k)}$  utilisés pour cela ont été obtenus pour chaque transition et chaque mode normal en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre. Pour les déterminer, les éléments de la matrice  $\partial_{\mathbf{Q}_k}$  dans la base des états excités sont construits à partir de la définition des états excités comme combinaisons linéaires de déterminants de Slater (cf. Eq.(3.1)). Toutes les intégrales ont été évaluées numériquement à l'aide du package ORBKIT [36]. L'effet de chaque mode normal  $Q_k$  est traité séparément, le taux de relaxation total pour chaque transition est alors :

$$\Gamma_{i \rightarrow j} = \sum_k \Gamma_{i \rightarrow j}^{(Q_k)} \quad (3.4)$$

Les 20 états excités les plus bas en énergie jusqu'à 5,75 eV ont été inclus dans les calculs de dynamique. Pour simuler l'impulsion laser du dispositif expérimental qui photo-excite le système, la dynamique est induite par une pulsation d'une durée de 100 fs avec une amplitude de  $|\vec{\mathbf{F}}_0| = 14,6 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La polarisation du champ est choisie pour maximiser la population de l'état *bright*.

Les spectres de fluorescence que l'on construit ne comprenant pas de résolution vibrationnelle (cf. Eq.(3.3)), on ne connaît pas l'information temporelle entre l'excitation et la relaxation vibrationnelle. Le temps typique des sauts de population et processus de fluorescence doivent alors être considérés plus lents que la relaxation vers les minimums des états excités. De plus, on suppose que les états excités fluorescent de manière incohérente. Les éléments hors-diagonaux de la matrice densité réduite représentant les cohérences du système sont alors supposés nuls. Ceci implique qu'il n'y a pas d'effets d'interférences pris en compte pour pouvoir étudier chaque canaux de dissipation de manière indépendante. Ces calculs permettent de moduler les spectres de fluorescence statiques. En effet, à partir de l'évolution temporelle de la population des états excités  $\rho_{ii}(t)$ , on simule les spectres de fluorescence dépendant du temps. Ils sont alors construits à partir des spectres statiques comme une somme de gaussiennes d'écart-type  $\sigma$  de 0,1 eV centrées autour des énergies  $\varepsilon_i^{(\text{flu})}$  mais modulées par les évolutions temporelles des populations des états :

$$\mathcal{F}^{(\text{flu})}(\omega, t) = \sum_i \rho_{ii}(t) f_i^{(\text{flu})} \exp \left[ \frac{-(\hbar\omega - \varepsilon_i^{(\text{flu})})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (3.5)$$

## 3.2 Résultats et discussions

### 3.2.1 Etude statique

La structure électronique à basse énergie pour le dimère dans les configurations *perpendiculaire* et *parallèle* est représentée dans la Fig. 3.2.

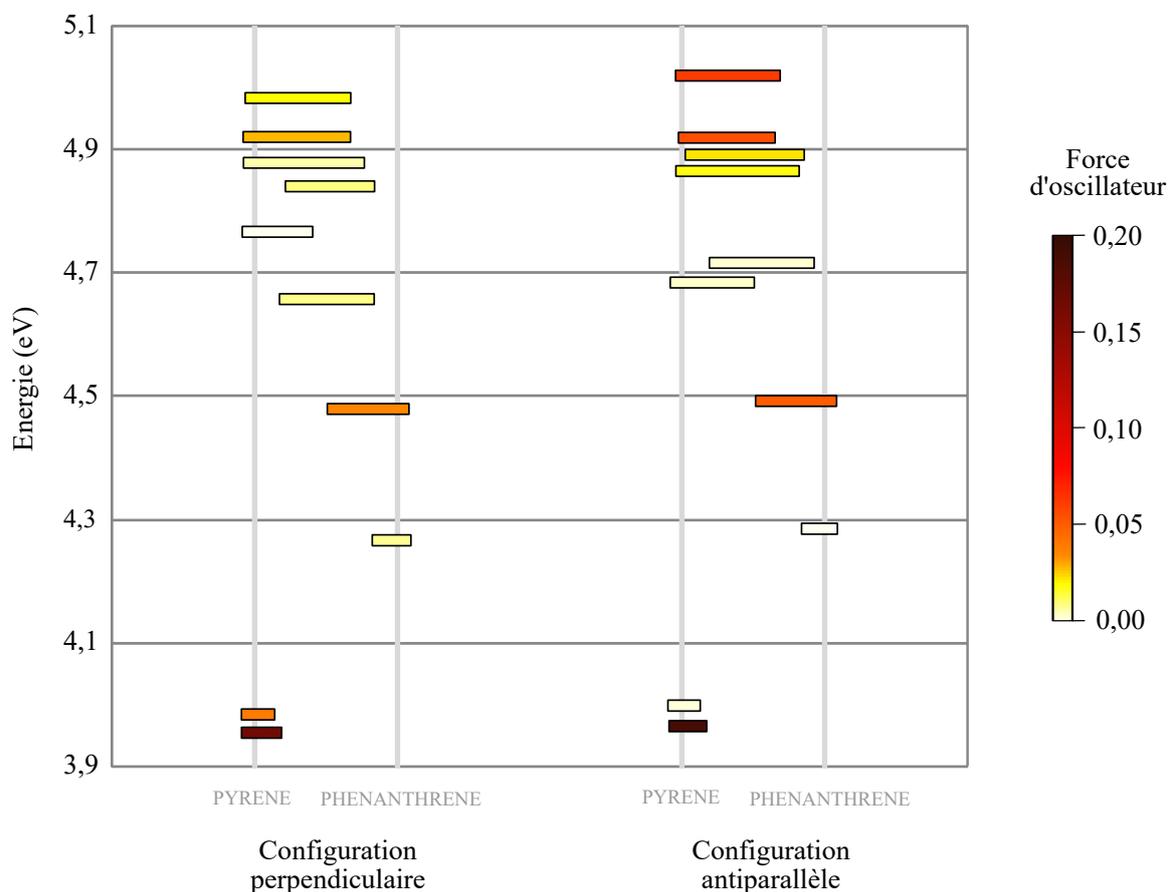


FIGURE 3.2 – Structure électronique pour les deux configurations du dimère phénanthrène-pyrène. Les dix premiers états excités sont représentés par des rectangles et dont la couleur dépend de la force d'oscillateur. Les rectangles sont centrés sur la position des excitons associés. La taille des rectangles décrit le degré de délocalisation de l'exciton entre les unités de phénanthrène et de pyrène. Les caractéristiques excitoniques ont été définies grâce au package TheoDORE.

Les énergies des transitions théoriques sont décalées vers le bleu par rapport à l'expérience. C'est en partie dû au choix de la fonctionnelle, de la qualité de la fonction d'onde et des approximations aux intégrales prises en compte mais principalement au fait que l'on n'ait pas considéré la gaine d'ADN dans les calculs. Cette dernière crée un environnement polarisé qui tend à stabiliser le système par rapport aux calculs en phase gazeuse. On

verra qu'il s'agit d'une erreur systématique<sup>13</sup> que l'on observe ce qui semble concorder avec cette hypothèse. Le code couleur est associé aux forces d'oscillateur pour chaque transition entre l'état fondamental et les états excités. La largeur des rectangles représente le degré de délocalisation des excitons entre les deux fragments. Les rectangles sont centrés sur la position des excitons.

Dans les deux cas, on peut voir que les deux premiers états sont localisés sur le pyrène et le troisième est localisé sur le phénanthrène. Le quatrième état excité autour de 4,5 eV est plutôt centré sur le phénanthrène mais un peu plus délocalisé vers le pyrène. Aussi, ce 4ème état est *bright* et c'est pourquoi on choisira pour la dynamique de peupler cet état avec un faisceau en résonance. Expérimentalement [56], l'état excité *bright* du phénanthrène n'est pas l'état singulet excité de plus basse énergie, ce que l'on observe bien ici. L'état *bright* associé au phénanthrène (état 4 du système dimère) est plus haut en énergie que l'état le plus bas en énergie associé au phénanthrène (état 3 du système). De ce fait, cela optimisera le transport de l'excitation dans la structure et la dissipation vers les états locaux inférieurs en énergie avant le retour à la structure fondamentale. Les états supérieurs en énergie ont un caractère plus délocalisé et des forces d'oscillateur plus importantes sauf pour l'état autour de 4,75 eV de la configuration *perpendiculaire*. Quelques points peuvent être comparés entre les deux configurations. Le changement le plus important concerne les forces d'oscillateur. La transition la plus probable concerne l'état le plus bas en énergie localisé sur le pyrène (S1) dans les deux cas mais la transition vers le deuxième état excité (S2) est plus intense dans la configuration *perpendiculaire* que *parallèle*. Pour les états localisés sur le phénanthrène, le plus bas en énergie (S3) est associé à une force d'oscillateur faible, d'autant plus dans la configuration *parallèle*. La transition impliquant le quatrième état excité (S4) est quant à elle plus intense. Cela indique que pour les deux configurations, l'état le plus bas du phénanthrène devrait être moins amené à fluorescer par rapport à son deuxième état. On pourrait observer un phénomène de fluorescence anti-Kasha sur ce fragment, comportement que l'on retrouve dans le pyrène seul excité à haute énergie<sup>14</sup>, issu d'un équilibre dynamique entre états [96]. Le couplage vibrationnel entre les deux états promeut la population de  $S_1$  vers  $S_2$  qui fluoresce plus rapidement que l'apparition d'une conversion interne. Ce processus est donc amplifié à température ambiante [97].

Pour comprendre l'effet de la formation du dimère sur les énergies de transition, on construit d'abord les spectres statiques des molécules seules de phénanthrène (Fig. 3.3) et de pyrène (Fig. 3.4). Les caractéristiques des processus d'absorption et de fluorescence entre les deux premiers états excités sont reportées dans la Table 3.1 pour le phénanthrène et dans la Table 3.2 pour le pyrène.

13. De ce fait, la fonctionnelle choisie permet d'obtenir des résultats semi-quantitatifs interprétables en prenant en compte cette erreur systématique. L'interprétation des caractères des états excités obtenus n'est alors pas compromise.

14. Autour de 5eV.

TABLE 3.1 – Caractéristiques des processus d'absorption et de fluorescence entre les 2 premiers états excités du phénanthrène.

Transition ( $0 \rightarrow i / i \rightarrow 0$ )	$\Delta E$ (eV)	Force d'oscillateur
$0 \rightarrow 1$	4,32	0,00
$1 \rightarrow 0$	3,99	0,00
$0 \rightarrow 2$	4,61	0,07
$2 \rightarrow 0$	4,06	0,32

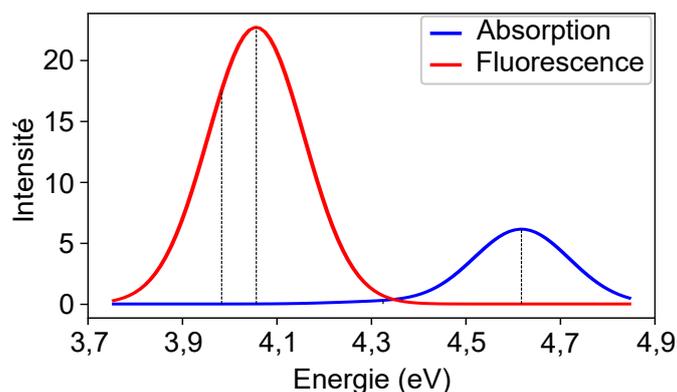


FIGURE 3.3 – Spectres d'absorption (bleu) et de fluorescence (rouge) pour les 2 premiers états excités du phénanthrène. Les intensités sont reportées en unités arbitraires. Les énergies de transition sont repérées par des traits pointillés.

TABLE 3.2 – Caractéristiques des processus d'absorption et de fluorescence entre les 2 premiers états excités du pyrène.

Transition ( $0 \rightarrow i / i \rightarrow 0$ )	$\Delta E$ (eV)	Force d'oscillateur
$0 \rightarrow 1$	4,02	0,00
$1 \rightarrow 0$	3,63	0,43
$0 \rightarrow 2$	4,06	0,33
$2 \rightarrow 0$	3,82	0,00

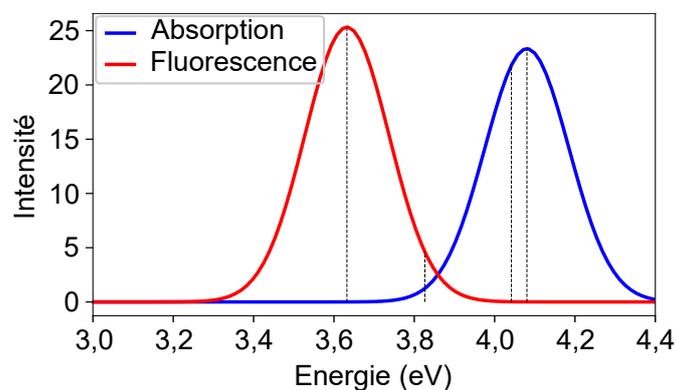


FIGURE 3.4 – Spectres d'absorption (bleu) et de fluorescence (rouge) pour les 2 premiers états excités du pyrène. Les intensités sont reportées en unités arbitraires. Les énergies de transition sont repérées par des traits pointillés.

Expérimentalement, le spectre d'absorption du phénanthrène seul montre une bande vers 320 nm (environ 3,85 eV) et le spectre d'émission montre une bande vers 380 nm (environ 3,26 eV) [56]. Sur les spectres de la Figure 3.3 approximés par des gaussiennes autour des transitions électroniques, on repère la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  à 4,32 eV (le pic d'absorption est dominé par la transition  $S_0 \rightarrow S_2$  à 4,61 eV) et la transition  $S_1 \rightarrow S_0$  à 3,99 eV. On note sur les spectres de fluorescence théoriques que l'on retrouve également un décalage vers le bleu par rapport à l'expérience. Aussi, en optimisant les deux premiers excités du phénanthrène, on trouve des minima quasi dégénérés. Ici, avant optimisation, on trouve une différence d'environ 0,30 eV entre les deux raies d'absorption. Après optimisation, la différence entre les deux raies de fluorescence est de moins de 0,10 eV : on observe que les minima des deux états se rapprochent effectivement en énergie après optimisation. Ce spectre de fluorescence permet de montrer que l'émission depuis le phénanthrène devrait bien être dominée par un processus anti-Kasha. En effet, le pic de fluorescence est centré autour du deuxième état du phénanthrène.

Le spectre d'absorption statique expérimental du pyrène [96] montre que les 4 premières énergies d'excitation se trouvent à 369,0 nm (3,36 eV), 323,0 nm (3,84 eV), 266,0 nm (4,66 eV) et 233,1 nm (5,32 eV). Cependant, on peut trouver en utilisant la fonctionnelle wB97xd (comme dans le cas présent), des raies autour de 328,4 nm (3,77 eV) avec une force d'oscillateur de 0,00 pour le S1, 321,3 nm (3,86 eV) avec une force d'oscillateur de 0,30 pour le S2, 251,4 nm (4,93 eV) avec une force d'oscillateur de 0,44 pour le S3 et 221,6 nm (5,59 eV) avec une force d'oscillateur de 1,08 pour le S4 [98]. Ce comportement peut se rapprocher de ce que l'on observe sur la Figure 3.4 où l'on observe un pic autour de S1/S2 vers 4,00 eV et un pic<sup>15</sup> autour de S3/S4 autour de 5,10 eV avec une force d'oscillateur plus grande que pour le premier pic. Concernant le spectre de fluorescence, on observe un pic autour de 375-400nm (environ 3,10-3,30 eV) contre environ 3,60 eV pour ce spectre. Comme précédemment, les observations sont comparables en remarquant pour les calculs théoriques un déplacement hypsochrome d'environ 0,50 eV par rapport aux données expérimentales. De plus, expérimentalement, dans des structures empilées avec un ratio pyrène/phénanthrène suffisant, les spectres de fluorescence sont proches du spectre pour le pyrène seul [11, 12] avec une raie d'émission autour de 400nm (environ 3,10 eV). On reconnaît un cas différent que pour le phénanthrène, le pic de fluorescence provient principalement du premier état excité qui s'écarte d'environ 0,2 eV du deuxième, après leur optimisation. La première bande d'absorption, se trouvant à 0,4 eV au-dessus de la première bande de fluorescence, est en revanche, composée de deux transitions quasi-dégénérées.

Enfin, pour visualiser l'effet de la formation du dimère, on construit les spectres analogues pour le dimère en configuration *perpendiculaire* (Fig. 3.5) et *parallèle* (Fig. 3.6). Les caractéristiques des processus d'absorption et de fluorescence entre les quatre pre-

15. Non représenté dans Fig. 3.4 illustrant les deux transitions de plus basse énergie.

miers états excités et les données sur les excitons associés sont reportées dans la Table 3.3 pour la configuration *perpendiculaire* et dans la Table 3.4 pour la configuration *parallèle*. La moitié supérieure des tableaux concerne les phénomènes d'absorption et la moitié inférieure les phénomènes de fluorescence. La dernière colonne indique l'écart énergétique entre les monomères et le dimère.

TABLE 3.3 – Caractéristiques des processus d'absorption et de fluorescence pour les 4 premiers états excités du dimère dans sa configuration *perpendiculaire*. Les énergies sont en eV. La taille de l'exciton est comprise entre 1 pour un exciton localisé et 2 pour un exciton délocalisé sur tout le dimère. Les forces d'oscillateur  $f_i$  sont en unités arbitraires.

Transition	$\Delta E$	$f_i$	Taille de l'exciton	Assignement	$\Delta E_{dim} - \Delta E_{mono}$
$S_0 \rightarrow S_1$	3,96	0,16	1,11	$S_0 \rightarrow S_1$ (pyr)	-0,07
$S_0 \rightarrow S_2$	3,98	0,04	1,05	$S_0 \rightarrow S_2$ (pyr)	-0,08
$S_0 \rightarrow S_3$	4,27	0,01	1,09	$S_0 \rightarrow S_1$ (phen)	-0,06
$S_0 \rightarrow S_4$	4,48	0,04	1,47	$S_0 \rightarrow S_2$ (phen)	-0,13
$S_1 \rightarrow S_0$	3,47	0,24	1,17	$S_1 \rightarrow S_0$ (pyr)	-0,17
$S_2 \rightarrow S_0$	3,72	0,01	1,06	$S_2 \rightarrow S_0$ (pyr)	-0,09
$S_3 \rightarrow S_0$	4,00	0,04	1,37	$S_1 \rightarrow S_0$ (phen)	0,02
$S_4 \rightarrow S_0$	4,07	0,15	1,60	$S_2 \rightarrow S_0$ (phen)	0,01

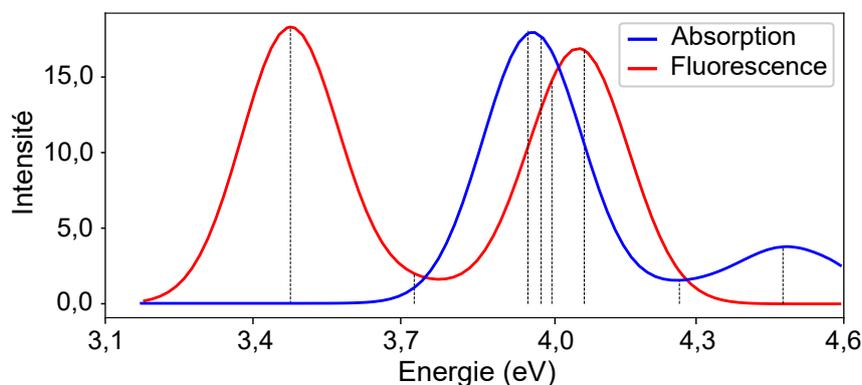


FIGURE 3.5 – Spectres d'absorption (bleu) et de fluorescence (rouge) pour les 4 premiers états excités du dimère dans sa configuration *perpendiculaire*. Les intensités sont reportées en unités arbitraires. Le spectre a été reconstruit à l'aide de gaussiennes de largeur 0,1 eV.

Pour les deux configurations, on observe que la formation du dimère induit un décalage bathochrome pour l'absorption en accord avec la stabilisation excitonique observée par la formation d'un dimère dans le modèle excitonique de Kasha [99]. Ce décalage pour l'état *bright* du phénanthrène ( $S_4$ ) est plus important que pour les 3 autres états. Ceci montre que les interactions  $\pi\pi$  des systèmes empilés peuvent stabiliser les états excités plus délocalisés. D'après les spectres de fluorescence, on constate que les états du pyrène sont stabilisés dans le dimère contrairement aux états du phénanthrène. L'état le plus

TABLE 3.4 – Caractéristiques des processus d’absorption et de fluorescence pour les 4 premiers états excités du dimère dans sa configuration *parallèle*. Les énergies sont en eV. La taille de l’exciton est comprise entre 1 pour un exciton localisé et 2 pour un exciton délocalisé sur tout le dimère. Les forces d’oscillateur  $f_i$  sont en unités arbitraires.

Transition	$\Delta E$	$f_i$	Taille de l’exciton	Assignement	$\Delta E_{dim} - \Delta E_{mono}$
$S_0 \rightarrow S_1$	3,97	0,19	1,08	$S_0 \rightarrow S_1$ (pyr)	-0,06
$S_0 \rightarrow S_2$	4,00	0,00	1,04	$S_0 \rightarrow S_2$ (pyr)	-0,06
$S_0 \rightarrow S_3$	4,29	0,00	1,07	$S_0 \rightarrow S_1$ (phen)	-0,04
$S_0 \rightarrow S_4$	4,49	0,05	1,47	$S_0 \rightarrow S_2$ (phen)	-0,12
$S_1 \rightarrow S_0$	3,49	0,25	1,12	$S_1 \rightarrow S_0$ (pyr)	-0,14
$S_2 \rightarrow S_0$	3,75	0,01	1,04	$S_2 \rightarrow S_0$ (pyr)	-0,07
$S_3 \rightarrow S_0$	4,01	0,00	1,06	$S_1 \rightarrow S_0$ (phen)	0,03
$S_4 \rightarrow S_0$	4,11	0,19	1,52	$S_2 \rightarrow S_0$ (phen)	0,05

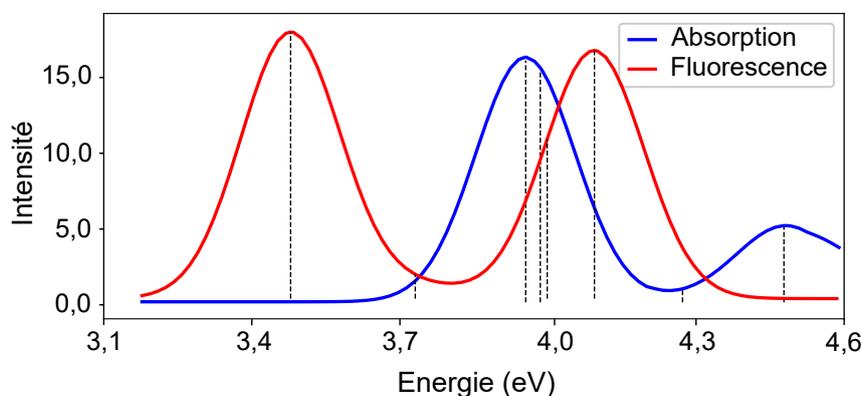


FIGURE 3.6 – Spectres d’absorption et de fluorescence pour les 4 premiers états excités du dimère dans sa configuration *parallèle*. Les intensités sont reportées en unités arbitraires. Le spectre a été reconstruit à l’aide de gaussiennes de largeur 0,1 eV.

bas en énergie ( $S_1$ ) est celui qui présente la meilleure stabilisation. Cet effet est moins présent dans la configuration *parallèle* que *perpendiculaire*. Dans cette configuration, la différence entre les deux états du phénanthrène ( $S_3$  et  $S_4$ ) est plus marquée en termes d’énergies de transition (0,10 eV contre 0,07 eV), de forces d’oscillateur (0,19 contre 0,11) et de taille d’exciton (0,46 contre 0,23). Graphiquement, les deux premiers états (pic de gauche) correspondent aux états du pyrène et les troisième et quatrième états (pic de droite) correspondent aux états du phénanthrène (cf. Fig 3.2). Les intensités les plus fortes sont pour la fluorescence des états 1 et 4 respectivement positionnés sur le pyrène et le phénanthrène. On retrouve les énergies précédentes stabilisées d’environ 0,50 eV. Les transitions  $S_0 \rightarrow S_1$  pour le pyrène et le phénanthrène sont respectivement autour de 3,95 eV et 4,25 eV (expérimentalement, le phénanthrène absorbe autour de 3,85 eV soit 0,40 eV de moins que dans cette approximation). Les transitions  $S_1 \rightarrow S_0$  pour le pyrène et le phénanthrène sont respectivement autour de 3,50 eV et 4,00 eV (expérimentalement, le pyrène émet autour de 3,10 eV soit toujours 0,40 eV de moins que dans cette approximation). En

prenant en compte le décalage de 0,40 eV, les données semblent concorder.

### 3.2.2 Etude dynamique

A partir de ce modèle atomistique et des approximations effectuées, on peut construire des spectres de fluorescence dynamiques. Pour représenter l'évolution temporelle de ces spectres, on doit effectuer un calcul de dynamique quantique dissipative utilisant des taux de dissipation préalablement calculés. Les populations des états au cours du temps modulent les gaussiennes du spectre de fluorescence.

On remarque que les échelles de temps obtenues pour les taux de fluorescence du dimère semblent trop rapides. En effet, d'après des calculs de dynamique « state-hopping »<sup>16</sup> pour le phénanthrène [56], on constate que la relaxation du deuxième état excité *bright* du phénanthrène ( $S_2$ ) vers le premier état excité *dark* ( $S_1$ ) au niveau de l'intersection cônica devrait se faire aux alentours de 100 fs. Ici, la transition dans le dimère de l'état excité 4 vers l'état excité 3 qui correspondrait à la transition locale du phénanthrène  $S_2 \rightarrow S_1$  est bien en dessous de la femtoseconde pour les deux configurations (0,390 fs pour la configuration *perpendiculaire* et 0,523 fs pour la configuration *parallèle*). Il y a plus de degrés de liberté dans le dimère que dans le monomère et donc beaucoup de contributions de perte d'énergie. Aussi, pour extraire les taux, on calcule uniquement la façon dont bougent les fonctions de base à travers un opérateur dérivée par rapport à la position. On ne sait pas comment changent les coefficients des orbitales moléculaires suite à ces changements de position. L'erreur sur ces coefficients peut mener à des écarts significatifs en terme d'ordres de grandeur attendus. Cependant, les relations entre les taux sont cohérentes, les états semblent se coupler de la bonne façon entre eux. De ce fait, on peut chercher à obtenir des spectres mieux corrélés avec l'expérience de manière semi-empirique. L'idée est de réajuster les taux à partir de cette dynamique « state-hopping » à l'aide d'un facteur de renormalisation. Les deux configurations ne semblant pas influencer localement la relaxation  $S_4 \rightarrow S_3$  et les taux entre les deux configurations limites étant comparables en ordre de grandeur, on utilise un même facteur d'échelle qui est la moyenne entre les taux qu'il faudrait pour chaque configuration. Ici, les temps de transition pour les deux configurations ont été divisés par un facteur d'échelle de 0,004565. Les taux mis à l'échelle sont regroupés dans Table 3.5 pour la configuration *perpendiculaire* et dans Table 3.6 pour la configuration *parallèle*.

---

16. La dynamique « state-hopping » est une dynamique non-adiabatique de type semi-classique qui considère les noyaux du système étudié comme des objets classiques et qui admet des sauts entre les surfaces d'énergie potentielle préalablement construites. A l'aide d'un algorithme, on effectue une statistique sur plusieurs trajectoires pour simuler un paquet d'onde qui ait du sens physique. La probabilité de saut est proportionnelle au couplage et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre états.

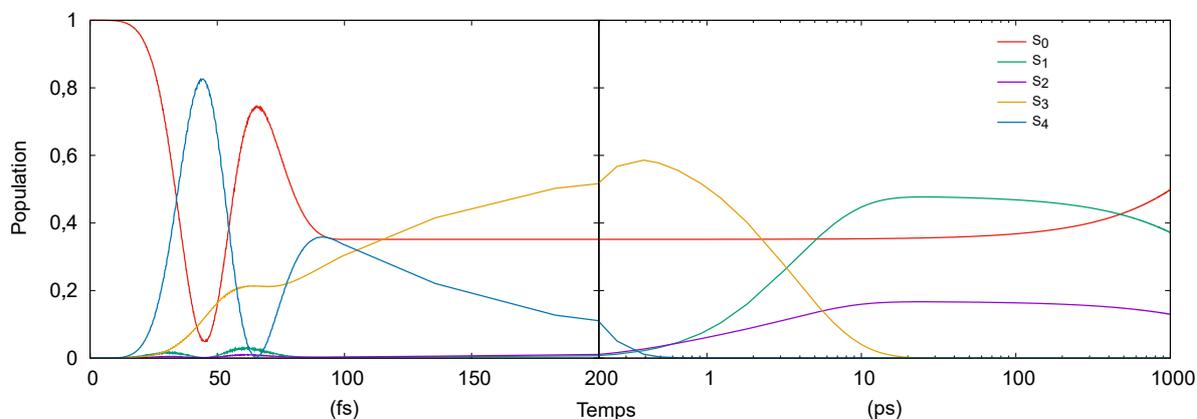
TABLE 3.5 – Temps caractéristiques renormalisés des transitions entre les 5 premiers états électroniques du dimère dans sa configuration *perpendiculaire*. Dans cette configuration, les taux sont un peu plus rapides que pour une renormalisation exacte de 100fs pour la transition  $S_4 \rightarrow S_3$ . En rouge est la transition avec un taux de dissipation inférieur à 100fs ; en orange sont les transitions avec des taux de dissipation compris entre 100fs et 1ps et en jaune sont les transitions avec des taux de dissipation supérieurs à 1ps. Sur la diagonale en gris foncé sont les énergies des états excités et sous les états finaux sont les forces d'oscillateur associées.

Etat final \ Etat initial	0	1	2	3	4	5
0	<b>0,00 eV</b>	0,16	0,04	0,01	0,04	0,01
1	4,69 ns	<b>3,96 eV</b>				
2	2,62 ns	612 fs	<b>3,98 eV</b>			
3	3,80 ns	10,6 ps	5,38 ps	<b>4,27 eV</b>		
4	9,29 ns	143 ps	74,2 ps	85,5 fs	<b>4,48 eV</b>	
5	9,25 ns	135 ps	63,0 ps	4,49 ps	453 fs	<b>4,66 eV</b>

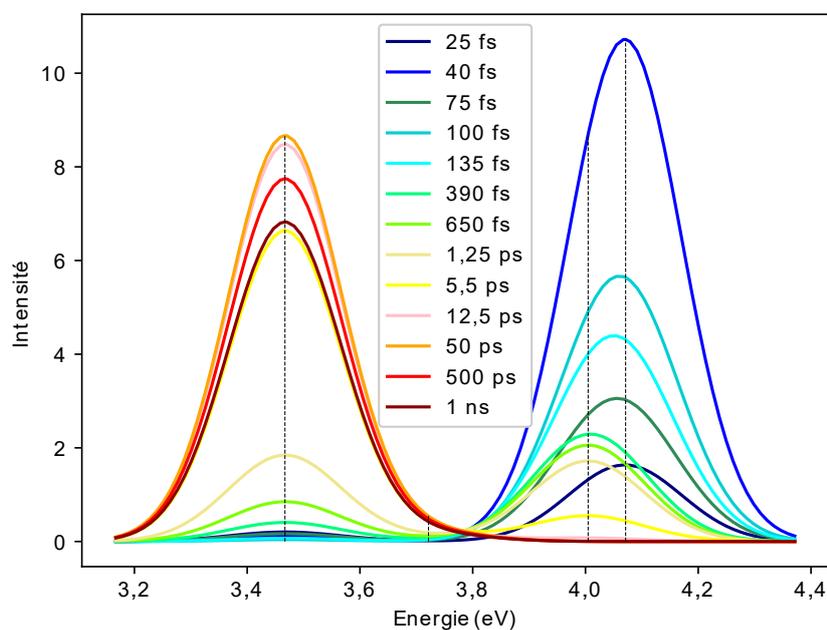
TABLE 3.6 – Temps caractéristiques renormalisés des transitions entre les 5 premiers états électroniques du dimère dans sa configuration *parallèle*. Dans cette configuration, les taux sont un peu plus lents que pour une renormalisation exacte de 100fs pour la transition  $S_4 \rightarrow S_3$ . En orange sont les transitions avec des taux de dissipation compris entre 100fs et 1ps et en jaune sont les transitions avec des taux de dissipation supérieurs à 1ps. Sur la diagonale en gris foncé sont les énergies des états excités et sous les états finaux sont les forces d'oscillateur associées.

Etat final \ Etat initial	0	1	2	3	4	5
0	<b>0,00 eV</b>	0,19	0,00	0,00	0,05	0,00
1	5,81 ns	<b>3,97 eV</b>				
2	2,41 ns	529 fs	<b>4,00 eV</b>			
3	8,96 ns	142 ps	20,3 ps	<b>4,29 eV</b>		
4	12,1 ns	214 ps	183 ps	115 fs	<b>4,49 eV</b>	
5	4,75 ns	52,1 ps	32,9 ps	16,6 ps	1,56 ps	<b>4,69 eV</b>

A partir de ces taux renormalisés, on effectue un calcul de dynamique dissipative permettant de construire des spectres de fluorescence dynamiques à partir des spectres statiques précédemment établis pour les deux configurations (cf. Fig. 3.7 pour la configuration *perpendiculaire* et Fig. 3.8 pour la configuration *parallèle*).

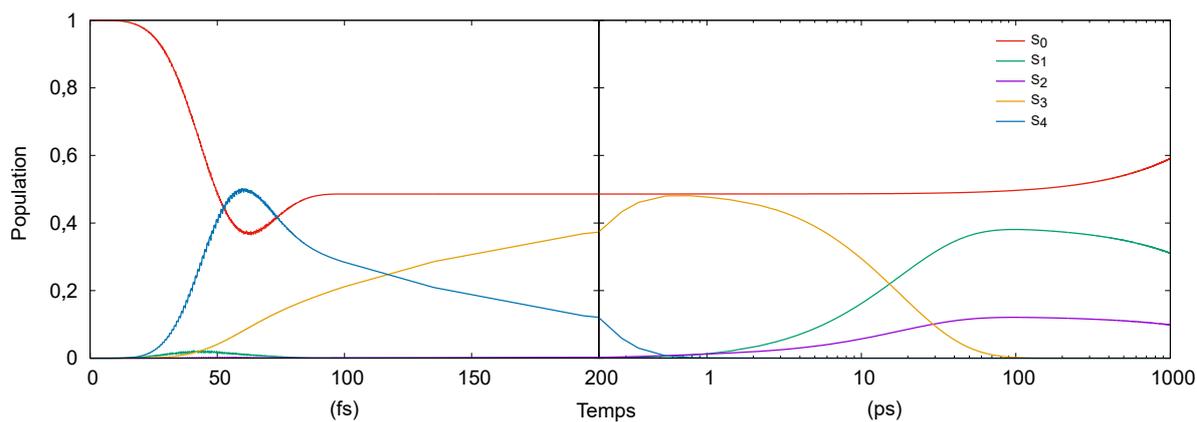


(a) Evolution de population des états fondamentaux et excités pour le dimère en configuration *perpendiculaire*. Le pulse est en résonance avec le 4ème état excité du dimère. Il dure 100fs avec une amplitude de  $14,6 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$  et la température est de 300K. La dynamique est effectuée sur 1 ns et l'échelle de temps est logarithmique au-delà de 200 fs.

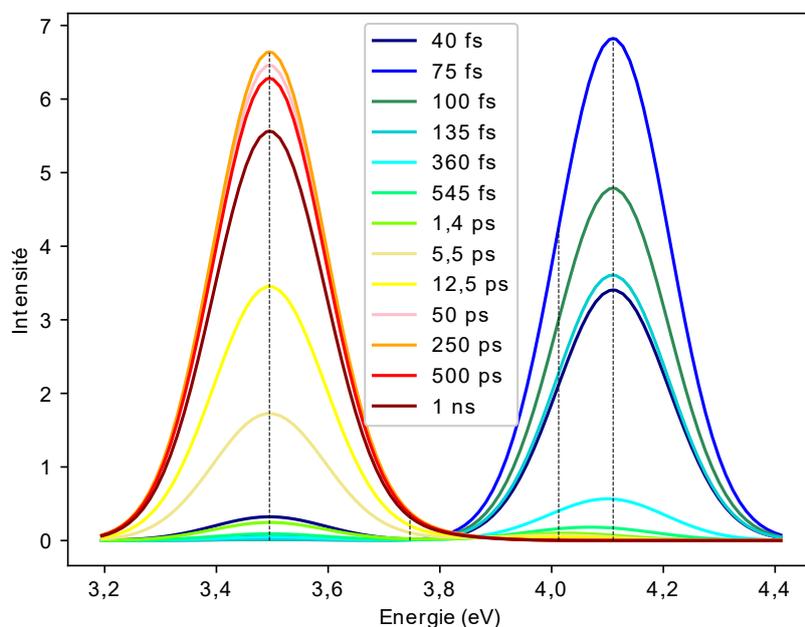


(b) Evolution temporelle du spectre de fluorescence sur 1 ns. Les intensités sont reportées en unités arbitraires et sont reliées à l'évolution de population après la photo-excitation représentée dans la figure du dessus. Le pic le moins énergétique à gauche correspond au pyrène et le pic le plus énergétique à droite correspond au phénanthrène. Le spectre a été reconstruit à l'aide de gaussiennes de largeur 0,1 eV.

FIGURE 3.7 – Dynamique pour le dimère en configuration *perpendiculaire*.



(a) Evolution de population des états fondamental et excités pour le dimère en configuration *parallèle*. Le pulse est en résonance avec le 4ème état excité du dimère. Il dure 100fs avec une amplitude de  $14,6 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$  et la température est de 300K. La dynamique est effectuée sur 1 ns et l'échelle de temps est logarithmique au-delà de 200 fs.



(b) Evolution temporelle du spectre de fluorescence sur 1 ns. Les intensités sont reportées en unités arbitraires et sont reliées à l'évolution de population après la photo-excitation représentée dans la figure du dessus. Le pic le moins énergétique à gauche correspond au pyrène et le pic le plus énergétique à droite correspond au phénanthrène. Le spectre a été reconstruit à l'aide de gaussiennes de largeur 0,1 eV.

FIGURE 3.8 – Dynamique pour le dimère en configuration *parallèle*.

A première vue, ces spectres se comparent bien avec l'expérience. En effet, la dynamique montre aux temps très courts un peuplement localisé du phénanthrène, présentant un processus d'émission anti-Kasha avant d'observer un décalage vers le rouge aux temps un peu plus longs (vers 600 fs) principalement pour la configuration *perpendiculaire*, caractéristique d'un processus Kasha sur le phénanthrène. Pour les deux configurations,

pendant l'excitation, on observe un très léger peuplement de l'état *bright* du pyrène ( $S_1$ ) mais principalement une compétition entre l'excitation de l'état  $S_4$  plus rapide et la relaxation vers l'état fondamental  $S_0$ . Celle-ci entraîne un déphasage entre les états, ce qui réduit la probabilité d'excitation aux temps plus longs. Le couplage interaction rayonnement-matière est plus fort pour la configuration *perpendiculaire*, plus efficace pour absorber la lumière. En effet, on observe des cycles d'excitation puis de désexcitation entre  $S_4$  et  $S_0$  avec une décroissance exponentielle de population pour  $S_4$  à chaque cycle. Ce comportement est analogue aux oscillations de Rabi propres aux systèmes à deux états. Dans les deux cas cependant, la moitié de la population est transférée dans l'état excité  $S_4$ . Les spectres de fluorescence ne peuvent pas déterminer la structure préférentielle du système.

Les dynamiques pour les deux configurations sont comparables : on observe une accumulation de population sur le phénanthrène aux temps très courts. Pendant l'excitation, la bande du phénanthrène augmente avant de diminuer très rapidement à partir de 50 fs. Ce premier pic de fluorescence est le premier mécanisme observé après excitation directe du phénanthrène. On observe localement pour le phénanthrène des intensités fortes de fluorescence Kasha et anti-Kasha. A des échelles de temps plus longues, on observe des transferts d'énergie incohérents. Le déphasage va faire perdre l'information sur l'état délocalisé et mener à des états localisés, possiblement à cause de collisions inélastiques, dues aux vibrations entre fragments. On observe ce transfert incohérent aux alentours de la picoseconde lors du saut entre deux unités locales du phénanthrène vers le pyrène. Il s'agit du deuxième mécanisme observé lors de la dynamique : le pyrène se peuple indirectement par le phénanthrène, à travers la transition non-radiative  $S_3 \rightarrow S_2$ . Cette transition étant la plus rapide en direction de l'état  $S_2$ , on en déduit que la population du pyrène serait dominée par ce mécanisme local et incohérent en bout de chaîne. Ces observations permettent de déceler un fort signal Kasha pour le pyrène aux temps longs. En effet, il y a assez peu d'accumulation de population sur l'état *dark*  $S_2$  du pyrène. La transition  $S_2 \rightarrow S_1$  est, respectivement pour la configuration *perpendiculaire* et *parallèle*, 10 et 40 fois plus rapide que la transition  $S_3 \rightarrow S_2$  : de la perspective de l'état  $S_2$  du pyrène, une bonne partie de sa population part avant le dépeuplement de  $S_3$  pendant les 10 premières picosecondes. Ensuite c'est l'état  $S_1$  *bright* qui se peuple via  $S_2$ .

Cette observation de processus Kasha est en accord avec les travaux expérimentaux sur la fluorescence du monomère pyrène [96] : ce n'est qu'à plus hautes énergies de photo-excitation que l'on observe un phénomène de fluorescence anti-Kasha. De plus, la formation du dimère semble rendre encore moins probable ce processus à toutes les échelles de temps de la dynamique. On peut vérifier ceci à l'aide de calculs analogues sur le monomère du pyrène. On trouve que la transition  $S_2 \rightarrow S_1$  sans renormalisation se fait aux alentours de 200 fs. A la même échelle, c'est environ 150 fois plus long que les taux observés pour cette transition dans le dimère. La formation du dimère accélère donc la relaxation  $S_2 \rightarrow S_1$ . Ceci défavorise d'autant plus une accumulation de population dans

l'état  $S_2$  dans le dimère, une des conditions à l'apparition d'un processus anti-Kasha. Les considérations expérimentales ont soulevé l'hypothèse d'un mécanisme cohérent d'un exciton délocalisé en bout de chaîne impliquant un phénanthrène et un pyrène [12]. A partir de la simulation d'un dimère de phénanthrène et de pyrène et d'après les considérations numériques de ce modèle, on a observé au contraire un mécanisme local et incohérent à l'origine du peuplement du pyrène en bout de chaîne. Ces observations ne permettent pas de valider ou d'invalider l'une ou l'autre des observations. Dans le cas présent, la délocalisation est plus haute en énergie, ce qui implique un chemin de dissipation par cascade énergétique vers les états du pyrène. Il est possible qu'en prenant en compte la gaine d'ADN, il puisse exister des modes squelettiques en quasi-résonance avec une transition énergétique entre des états délocalisés plus hauts en énergie et l'état  $S_2$ . Ceci permettrait d'observer potentiellement ce mécanisme cohérent. Aussi, le dimère ne permet pas d'observer de délocalisation de l'exciton à longue portée. Cependant on peut imaginer que sur un empilement de plusieurs dizaines de phénanthrènes, le transfert énergétique se ferait à travers des sauts cohérents entre unités en suivant une directionnalité donnée par une unité de pyrène [43]. La dynamique serait ralentie par une perte de cohérence progressive.

### 3.3 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'anticiper la dynamique d'une excitation dans une chaîne empilée de phénanthrènes et de pyrènes. Pour cela, on a travaillé sur un dimère phénanthrène/pyrène qui représente un bout de chaîne dans le système étendu. A l'aide de l'étude de son spectre de fluorescence dynamique, on a pu mettre en relation les observations théoriques et expérimentales. On identifie à des échelles de temps courtes un transfert délocalisé et cohérent lié aux unités de phénanthrènes. A des échelles de temps plus longues un mécanisme local et incohérent en bout de chaîne au niveau du pyrène accepteur permet de peupler ce dernier par dépopulation du phénanthrène. Les observations théoriques se rapprochent des hypothèses expérimentales. On note la présence forte de fluorescence anti-Kasha et Kasha pour le phénanthrène là où le pyrène semble émettre par un processus Kasha. On verra dans le dernier chapitre que les transferts d'énergie cohérents sont caractérisés par des oscillations de populations associés à des durées de déphasage et longueurs de cohérence spatiales propres. Cela est du à des états excités locaux fortement couplés par couplage excitonique qui induisent des excitons délocalisés [100, 101]. Les transferts cohérents dépendent d'une relation de phase stricte entre les états : l'exciton délocalisé est combiné de façon cohérente avec des phases caractérisant des interactions stabilisantes ou destabilisantes entre voisins. Ce modèle pose alors l'hypothèse qu'à longue portée, un empilement de plusieurs phénanthrènes et d'un pyrène permettrait un transfert cohérent rapide de l'énergie entre les phénanthrènes en direction d'une unité de pyrène en bout de chaîne.

# Chapitre 4

## Localisation excitonique par diabatisation

Dans la partie précédente, on a traité le dimère de façon délocalisée. La TDDFT ne prenant pas en compte l’environnement des chaînes encapsulées (composé des paires de bases nucléiques rattachées aux unités et des solvants utilisés pour la création des antennes [10, 11]), cela induit des excitons délocalisés dus au couplage excitonique entre états excités locaux [100, 101]. C’est le déphasage qui fait perdre l’information sur les états délocalisés et mène à des états localisés. Ici, il n’y a pas d’effet de déphasage induit par l’environnement, c’est pourquoi la délocalisation instantanée est imposée sur toute la structure. Certains processus physiques comme la migration de charge ultra-rapide dans les nanostructures [88, 102–105] ou encore l’électro-injection photoinduite dans les cellules solaires [106] impliquent des états excités délocalisés sur de grands systèmes moléculaires. Cependant, pour considérer des oligomères, l’interprétation d’une structure délocalisée étendue est plus difficile. L’idée est de construire une base qui rendra compte de la localité de l’excitation dans la chaîne afin de caractériser son évolution à longue portée. C’est pourquoi on introduit une méthode de diabatisation pour pouvoir travailler dans une perspective localisée. En appliquant une rotation unitaire judicieusement choisie sur ces états, il est possible de construire une base d’états localisés, combinaisons linéaires d’états délocalisés.

Des méthodes permettant d’obtenir une description locale de la structure électronique existent déjà, basées surtout sur la partition de fragments moléculaires [107–111]. Cependant, cette partition est établie avant la construction de la structure électronique des états excités. On propose une méthode que l’on appelle « a posteriori » pour la localisation d’états excités poly-électroniques. En effet, le travail de partition se fait après les calculs de chimie quantique. De ce fait, la transformation unitaire ne fait pas perdre d’information sur le système et son environnement. Notre méthode se compare avec d’autres approches « a posteriori » qui transforment des orbitales canoniques pour localiser des orbitales moléculaires [29, 112, 113]. La définition de la métrique de localisation doit être

adaptée à la description du caractère local des états excités poly-électroniques avec lesquels on travaille. Ici, chaque état excité est représenté comme une paire électron-trou créée pendant l'excitation depuis l'état fondamental poly-électronique.

## 4.1 Systèmes étudiés et détails computationnels

Dans le cadre de ce travail, on a travaillé sur des dimères et des tétramères composés de phénanthrènes et de pyrènes. En effet, des études préalables ont été faites sur des complexes multichromophoriques de ce type en temps qu'antennes sur des longues distances [12, 43]. Expérimentalement, ces structures sont auto-assemblées dans une gaine d'ADN et de ce fait, les chromophores sont orientés selon une configuration plutôt *hélicoïdale*. C'est pourquoi l'on travaille avec différentes configurations par système pour pouvoir se rapprocher au mieux de la structure expérimentale (cf. Fig. 4.1).

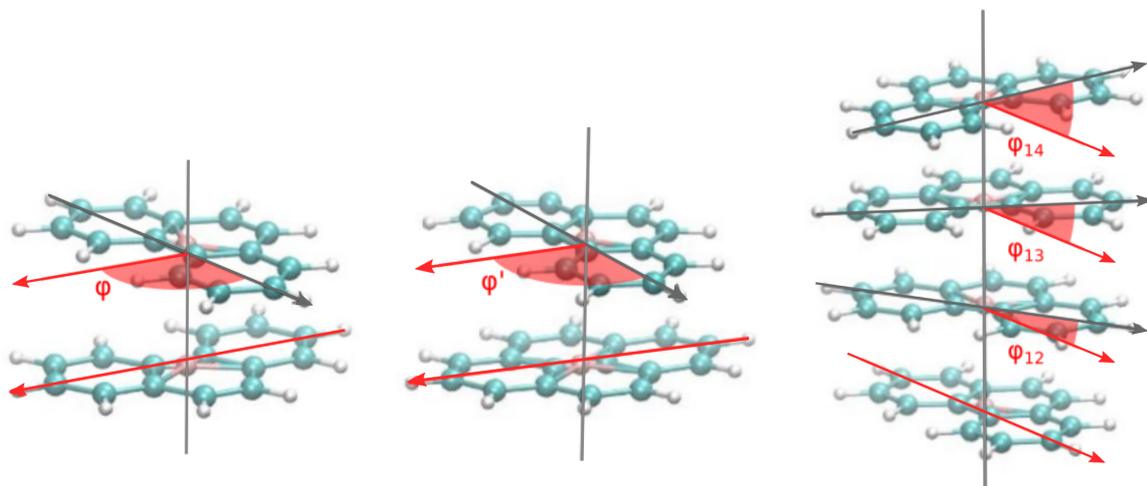


FIGURE 4.1 – Structure des systèmes étudiés dans ce rapport [44]. A gauche : dimère composé de deux phénanthrènes ; au centre : dimère composé d'un phénanthrène et d'un pyrène ; à droite : tétramère composé de quatre phénanthrènes.

Les lignes verticales représentent les normales aux plans des molécules et passent par chaque centres de masse de chaque fragment du système. Pour chaque structure, la molécule du bas est associée à une flèche rouge fixe comprise dans son plan moléculaire et des flèches noires mobiles analogues sont associées à chaque autre fragment.

On distingue pour chaque système, différentes configurations selon les angles (caractérisés par les aires rouges) entre la flèche rouge fixe et chaque flèche noire mobile.

Pour les deux dimères, la configuration *perpendiculaire* est représentée ici soit avec  $\varphi = \varphi' = 90^\circ$ . Pour le tétramère, il s'agit de la configuration *hélicoïdale* qui est montrée soit lorsque  $\varphi_{12}$ ,  $\varphi_{13}$  and  $\varphi_{14}$  augmentent successivement de  $30^\circ$ . Pour les trois systèmes, on obtient la configuration *parallèle* lorsque tous les angles sont nuls et *antiparallèle* lorsque les angles sont alternativement nuls ou plats.

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

Tous les calculs de structure électronique sont effectués au niveau de théorie de la

DFT basée sur le déterminant Kohn-Sham comme référence à l'aide de Gaussian 09 [69]. Pour optimiser la structure de l'état fondamental des systèmes, la fonctionnelle hybride wB97XD [71] est utilisée. Elle permet de prendre en compte la correction sur la dispersion qui ne peut pas être négligée dans les polymères considérés ici. Les états excités et les amplitudes de transition<sup>17</sup> compris dans les éléments de la matrice densité de transition sont calculés à l'aide de calculs LR-TDDFT en utilisant la fonctionnelle hybride CAM-B3LYP [114]. Celle-ci donne une bonne description à longue portée pour décrire le caractère de transfert de charge de certains états excités. La structure électronique est représentée en utilisant sur tous les atomes la base 6-31G(d) pour l'optimisation des états fondamentaux et 6-311+G(d) pour l'optimisation des états excités. Les NTOs [41] sont utilisées pour avoir une description compacte des états excités avec l'excitation simple la plus importante entre deux orbitales occupée et virtuelle. Pour extraire les données nécessaires à la création d'une métrique de localisation et construire les NTOs, le package ORBKIT est utilisé [36–38].

## 4.2 Construction de matrices de localisation

Dans un premier temps, on cherche à localiser les excitations des systèmes étudiés, on considère pour cela la définition des états excités poly-électroniques en termes de combinaisons linéaires de fonctions d'état de configuration. Elles sont caractérisées sous forme d'excitons issus de transitions entre orbitales occupées vers des orbitales virtuelles. On cherche à construire une matrice en localisant l'électron et le trou de l'excitation sur un même fragment. Pour cela, on représente les états excités  $\chi_i(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P)$  sous forme d'une matrice densité  $\mathbf{T}^{(i)}$  de l'électron et du trou dont les éléments  $T_{ar,\sigma}^{(i)}$  sont définis pour des excitations simples :

$$\chi_i(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P) = \sum_{\sigma \in \{\alpha, \beta\}} \sum_{a=1}^{N_o} \sum_{r=1}^{N_v} \phi_a(\mathbf{r}_H) T_{ar,\sigma}^{(i)} \phi_r(\mathbf{r}_P) \quad (4.1)$$

avec  $\phi_r(\mathbf{r}_P)$  une des  $N_v$  orbitales du sous-espace virtuel dans laquelle un électron a été créé après avoir été annihilé depuis une des  $N_o$  orbitales du sous-espace occupé  $\phi_a(\mathbf{r}_H)$ . Les coordonnées du trou et de l'électron sont repérées respectivement par  $\mathbf{r}_H$  et  $\mathbf{r}_P$  et le degré de liberté de spin de l'électron par  $\sigma$ .

La méthode de localisation de Von Niessen [115] permet de localiser des orbitales atomiques ou moléculaires en un même point de l'espace. L'idée est alors de s'inspirer de ceci pour localiser les états excités multi-électroniques en localisant la paire électron-trou associée sur un même fragment. Pour cela, on cherche à construire sur ce schéma et pour chaque fragment du système des matrices de localisation  $\Delta_{\text{frag}}$  définies dans la base des

17. L'approximation TDA permet de négliger les amplitudes de désexcitation.

états excités telles que :

$$[\mathbf{\Delta}_{\text{frag}}]_{ij} = \int_{V_{\text{frag}}} d\mathbf{r}_H \int_{V_{\text{frag}}} d\mathbf{r}_P \chi_i^*(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P) \delta(\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_P) \chi_j(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P) \quad (4.2)$$

Ici, on trouve le terme  $\delta(\mathbf{r}_H - \mathbf{r}_P)$  qui permet de localiser l'électron et le trou sur le même point dans un volume  $V_{\text{frag}}$ . Les volumes d'intégration autour de chaque fragment sont établis par tessellation de Voronoi en assignant chaque point de l'espace du système à un fragment de la chaîne en fonction de la distance entre ces points et les centres de masse des fragments. On peut noter que cette condition issue de la méthode de localisation de Von Niessen est trop contraignante pour l'objectif poursuivi dans le sens où l'on cherche à localiser l'excitation dans l'espace autour du fragment sans pour autant qu'elle soit sur un point unique. On redéfinit ainsi les éléments de matrice à l'aide de l'expression des matrices densités (cf. Eq. (4.1)) :

$$\begin{aligned} [\mathbf{\Delta}_{\text{frag}}]_{ij} &= \int_{V_{\text{frag}}} d\mathbf{r}_H \int_{V_{\text{frag}}} d\mathbf{r}_P \chi_i^*(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P) \chi_j(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P) \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{a,r} T_{a,r}^{(i)} \sum_{a',r'} T_{a',r'}^{(j)} [\mathbf{A}_{\text{frag}}]_{aa'} [\mathbf{B}_{\text{frag}}]_{rr'} \\ &= \mathbf{T}^{(i)} \cdot \mathbf{A}_{\text{frag}} \otimes \mathbf{B}_{\text{frag}} \cdot \mathbf{T}^{(j)} \end{aligned} \quad (4.3)$$

en introduisant les matrices  $\mathbf{A}_{\text{frag}}$  et  $\mathbf{B}_{\text{frag}}$  écrites dans la base des orbitales occupées et virtuelles :

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}_{\text{frag}}]_{aa'} &= \int_{V_{\text{frag}}} d\mathbf{r}_H \phi_a^*(\mathbf{r}_H) \phi_{a'}(\mathbf{r}_H) \\ [\mathbf{B}_{\text{frag}}]_{rr'} &= \int_{V_{\text{frag}}} d\mathbf{r}_P \phi_r^*(\mathbf{r}_P) \phi_{r'}(\mathbf{r}_P) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Graphiquement, la construction des matrices de localisation est interprétée dans Fig. 4.2.

### 4.3 Diagonalisation simultanée

Les matrices de localisation ainsi définies permettent au travers de leur diagonale de quantifier pour chaque unité du système le degré de localisation d'une excitation sur cette unité. Cette mesure représente la fraction d'un exciton sur un fragment. En diagonalisant simultanément les matrices  $\mathbf{\Delta}_{\text{frag}}$  définies dans la base des états délocalisés, il est possible de maximiser les termes diagonaux sur tous les fragments simultanément dans une nouvelle base d'états électroniques localisés sur les fragments individuels. De ce fait, il est possible de trouver une matrice de transformation unitaire qui permet de passer d'une base à

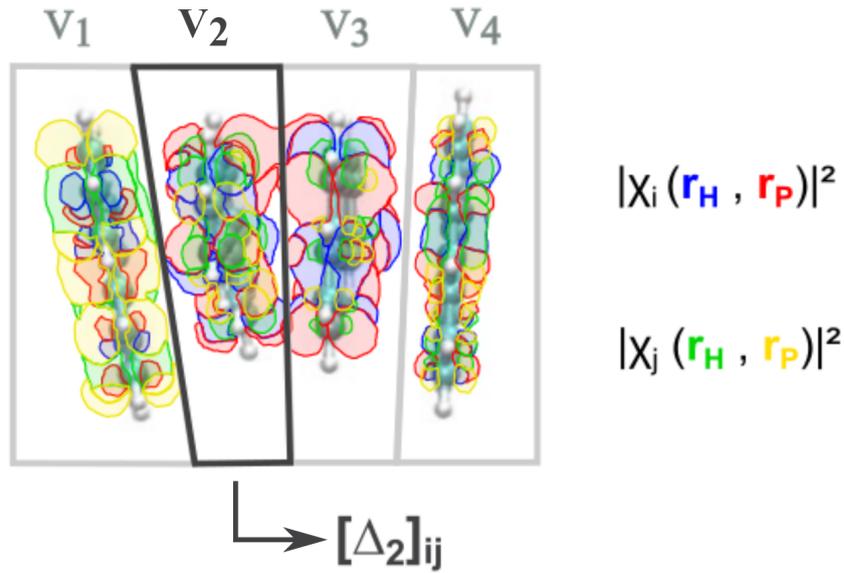


FIGURE 4.2 – Interprétation graphique de la construction de la métrique de localisation pour une structure composée de quatre phenanthrènes.

Les densités de l'électron et du trou de deux états  $|\chi_i(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P)|^2$  et  $|\chi_j(\mathbf{r}_H, \mathbf{r}_P)|^2$  obtenus par des calculs LR-TDDFT, sont représentées respectivement en rouge/bleu et en jaune/vert. Chaque fragment  $k$  est compris dans un volume  $V_k$  construit par tessellation de Voronoi et représenté par des lignes grises. L'élément de matrice  $[\Delta_2]_{ij}$  de la métrique de localiation est défini pour le volume  $V_2$  représenté par les lignes noires.

l'autre grâce à des combinaisons linéaires décrites dans cette matrice de transformation unique. Cette procédure de diagonalisation simultanée s'applique sur un ensemble de matrices symétriques et de même ordre. Plusieurs algorithmes existent et diffèrent par les critères numériques appliqués pour la construction de la matrice de transformation unitaire [116–120].

L'algorithme de Jacobi [121, 122] permet de diagonaliser des matrices symétriques. Elle est itérative : à chaque cycle, une matrice de transformation unitaire choisie selon des critères décrits plus bas, est appliquée sur les matrices à diagonaliser. Le but est de minimiser autant que possible leurs éléments hors-diagonaux à chaque itération. Les boucles s'arrêtent lorsque toutes les matrices sont aussi diagonales que possible d'après des critères précis. On peut ainsi diagonaliser le plus possible un ensemble  $\{\mathbf{M}_1^{(\alpha=0)}, \dots, \mathbf{M}_n^{(\alpha=0)}\}$  de  $n$  matrices symétriques de même ordre. Le terme  $\alpha$  représente l'itération de l'algorithme : l'ensemble de matrices associé à  $\alpha = 0$  représente alors l'ensemble initial. Cette méthode est envisageable dans le cadre de notre étude sur  $n$  fragments. En effet, les  $n$  matrices que l'on peut construire associées à chaque fragment sont symétriques et de même ordre puisque construites dans la même base d'états délocalisés.

La première étape est de chercher parmi toutes les matrices à diagonaliser simultanément, le plus grand des éléments hors-diagonaux b peu importe la matrice de l'ensemble

dans laquelle il se trouve. On note  $p$  et  $q$  respectivement la ligne et la colonne de cet élément (on fait le choix par simplicité de poser que  $q > p$ , les matrices étant symétriques, on peut choisir de ne regarder que leur triangle supérieur). A chaque itération, une matrice de transformation unitaire est définie pour minimiser autant que possible l'élément  $pq$  et est appliquée à toutes les autres matrices de l'ensemble avant la prochaine itération. Pour définir le critère à prendre en compte pour construire les matrices de rotation, on part de la matrice  $\mathbf{M}_i$  dans laquelle se trouve l'élément maximal  $b_i$  :

$$\mathbf{M}_i^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & & \vdots & \\ \cdots & a_i & \cdots & b_i & \cdots \\ & \vdots & \ddots & \vdots & \\ \cdots & b_i & \cdots & c_i & \cdots \\ & \vdots & & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{matrix} \rightarrow p \\ \\ \\ \rightarrow q \end{matrix} \quad (4.5)$$

$$\begin{matrix} \downarrow & & \downarrow \\ p & & q \end{matrix}$$

Pour minimiser  $b_i$  à chaque itération, il faut trouver un angle judicieux  $\theta^{(\alpha)}$  que l'on retrouve dans l'expression de la matrice de rotation ci-dessous  $\mathbf{U}_{(\alpha)}$  de même ordre que  $\mathbf{M}_i^{(\alpha)}$  :

$$\mathbf{U}_{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \vdots & 0 & \vdots & 0 \\ \cdots & \cos(\theta^{(\alpha)}) & \cdots & \sin(\theta^{(\alpha)}) & \cdots \\ 0 & \vdots & \mathbb{1} & \vdots & 0 \\ \cdots & -\sin(\theta^{(\alpha)}) & \cdots & \cos(\theta^{(\alpha)}) & \cdots \\ 0 & \vdots & 0 & \vdots & \mathbb{1} \end{pmatrix} \begin{matrix} \rightarrow p \\ \\ \\ \rightarrow q \end{matrix} \quad (4.6)$$

$$\begin{matrix} \downarrow & & \downarrow \\ p & & q \end{matrix}$$

avec  $\mathbb{1}$  des matrices identités,  $0$  des matrices nulles et les pointillés des lignes et colonnes de zéros. On applique à chaque matrice de l'ensemble cette matrice  $\mathbf{U}_{(\alpha)}$  afin d'obtenir le nouvel ensemble  $\{\mathbf{M}_1^{(\alpha+1)}, \dots, \mathbf{M}_n^{(\alpha+1)}\}$  pour la prochaine boucle :

$$\mathbf{M}_i^{(\alpha+1)} = \mathbf{U}_{(\alpha)}^\dagger \mathbf{M}_i^{(\alpha)} \mathbf{U}_{(\alpha)} \quad (4.7)$$

En appliquant  $\mathbf{U}_{(\alpha)}$  sur la matrice spécifique  $\mathbf{M}_i^{(\alpha)}$ , on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \mathbf{M}_{i,pp}^{(\alpha+1)} = a_i \cos^2 \theta^{(\alpha)} - 2b_i \sin \theta^{(\alpha)} \cos \theta^{(\alpha)} + c_i \sin^2 \theta^{(\alpha)} \\ \mathbf{M}_{i,pq}^{(\alpha+1)} = \mathbf{M}_{i,qp}^{(\alpha+1)} = (a_i - c_i) \sin \theta^{(\alpha)} \cos \theta^{(\alpha)} + b_i (\cos^2 \theta^{(\alpha)} - \sin^2 \theta^{(\alpha)}) \\ \mathbf{M}_{i,qq}^{(\alpha+1)} = c_i \cos^2 \theta^{(\alpha)} + 2b_i \sin \theta^{(\alpha)} \cos \theta^{(\alpha)} + a_i \sin^2 \theta^{(\alpha)} \end{cases} \quad (4.8)$$

On cherche alors à trouver l'angle particulier  $\theta^{(\alpha)} = \theta_0$  qui minimise l'élément hors-diagonal  $\mathbf{M}_{i,pq}^{(\alpha+1)}$  (et également  $\mathbf{M}_{i,qp}^{(\alpha+1)}$ ). Pour cela, on peut généraliser en minimisant la somme  $I(\theta^{(\alpha)}) = \sum_{k=1}^n \left( \mathbf{M}_{k,pq}^{(\alpha+1)} \right)^2$  sur les  $n$  matrices :

$$\begin{aligned} I(\theta^{(\alpha)}) &= \sum_{k=1}^n \left( \frac{(a_k - c_k)}{2} \cdot \sin 2\theta^{(\alpha)} + b_k \cdot \cos 2\theta^{(\alpha)} \right)^2 \\ &= \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^n b_k^2 \\ \sum_{k=1}^n b_k \cdot \frac{(a_k - c_k)}{2} \\ \sum_{k=1}^n \left( \frac{(a_k - c_k)}{2} \right)^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos^2 2\theta^{(\alpha)} \\ 2 \cdot \cos 2\theta^{(\alpha)} \cdot \sin 2\theta^{(\alpha)} \\ \sin^2 2\theta^{(\alpha)} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Le problème peut se réécrire en diagonalisant la matrice auxiliaire  $\mathbf{S}^{(\alpha)}$  ci-dessous et dont la plus petite valeur propre est associée au vecteur propre  $(\cos 2\theta_0, \sin 2\theta_0)$  :

$$\mathbf{S}^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^n b_k^2 & \sum_{k=1}^n b_k \cdot \frac{(a_k - c_k)}{2} \\ \sum_{k=1}^n b_k \cdot \frac{(a_k - c_k)}{2} & \sum_{k=1}^n \left( \frac{(a_k - c_k)}{2} \right)^2 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Connaissant ainsi  $\cos 2\theta_0$  et  $\sin 2\theta_0$ , on peut finalement trouver  $\cos \theta_0$  et  $\sin \theta_0$  de la matrice  $\mathbf{U}_{(\alpha)}$  (Eq. (4.6)) en écrivant :

$$\begin{cases} \cos^2 \theta_0 = \frac{1 + \cos 2\theta_0}{2} \Rightarrow \cos \theta_0 = \pm \sqrt{\frac{1 + \cos 2\theta_0}{2}} \\ \sin^2 \theta_0 = \frac{1 - \cos 2\theta_0}{2} \Rightarrow \sin \theta_0 = \pm \sqrt{\frac{1 - \cos 2\theta_0}{2}} \end{cases} \quad (4.11)$$

Pour trouver l'expression de  $\cos \theta_0$  et  $\sin \theta_0$ , on trouve d'après Eq. (4.11) :

$$\begin{aligned} \sin 2\theta_0 &= 2 \cdot \cos \theta_0 \cdot \sin \theta_0 \\ &= 2 \cdot \text{sgn}(\cos \theta_0) \sqrt{\frac{1 + \cos 2\theta_0}{2}} \cdot \text{sgn}(\sin \theta_0) \sqrt{\frac{1 - \cos 2\theta_0}{2}} \\ &= \text{sgn}(\cos \theta_0) \cdot \text{sgn}(\sin \theta_0) \sqrt{\sin^2 2\theta_0} \\ &= \text{sgn}(\cos \theta_0) \cdot \text{sgn}(\sin \theta_0) |\sin 2\theta_0| \end{aligned} \quad (4.12)$$

Par exemple, si on fait le choix  $\sin 2\theta_0 < 0$ , on doit avoir  $\text{sgn}(\sin \theta_0) = -\text{sgn}(\cos \theta_0)$  et d'après Eq. (4.11), on peut écrire le système suivant à remplacer dans Eq. (4.6). :

$$\begin{cases} \cos \theta_0 = \sqrt{\frac{1+\cos 2\theta_0}{2}} \\ \sin \theta_0 = -\sqrt{\frac{1-\cos 2\theta_0}{2}} \end{cases} \quad (4.13)$$

Les itérations suivantes suivent le même schéma en utilisant à chaque fois le nouvel ensemble de matrices transformées par rotation dans la précédente boucle. Les itérations s'arrêtent lorsque la matrice de transformation créée n'est autre que la matrice identité et à ce moment, les matrices  $\mathbf{M}_{loc,i}$  à la fin du processus sont telles que :

$$\mathbf{M}_{loc,i} = \mathbf{U}_{(m)}^\dagger \dots \mathbf{U}_{(2)}^\dagger \mathbf{U}_{(1)}^\dagger \mathbf{M}_i^{(0)} \mathbf{U}_{(1)} \mathbf{U}_{(2)} \dots \mathbf{U}_{(m)} \quad (4.14)$$

$$= \mathbf{U}_{loc}^\dagger \mathbf{M}_i^{(0)} \mathbf{U}_{loc} \quad (4.15)$$

avec  $m$  le nombre de boucles et  $\mathbf{U}_{loc}$  la matrice de rotation unitaire finale comprenant les combinaisons linéaires d'états délocalisés pour obtenir des états localisés. La méthode est illustrée dans Fig. 4.3.

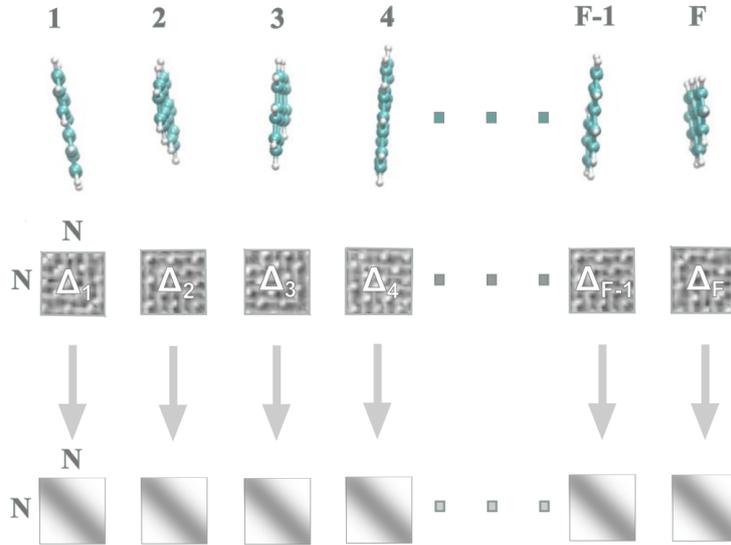


FIGURE 4.3 – Interprétation graphique de l'effet de la diagonalisation simultanée de Jacobi sur les matrices de localisation.

Si l'on considère un système de  $F$  fragments, on peut construire des matrices de localisation  $\Delta_{\text{frag}}$  pour chacun de ces fragments, construites dans la base de  $N$  états électroniques excités délocalisés calculés à l'aide de calculs TD-DFT.

A l'issue de la diagonalisation simultanée symbolisée par les flèches grises, les matrices sont maximales diagonales dans une base commune de  $N$  états électroniques localisés grâce à une unique matrice de transformation unitaire  $\mathbf{U}_{loc}$  appliquée sur l'ensemble des  $F$  matrices  $\Delta$ .

## 4.4 Application

L'algorithme a été testé sur plusieurs systèmes de molécules empilées. La métrique de localisation permet de quantifier le caractère local des états électroniques. Pour vérifier le fonctionnement de la méthode, on utilise les orbitales naturelles de transition (NTOs) pour avoir une représentation visuelle de l'excitation à mettre en relation avec les mesures de localité obtenues. La méthode a été testée sur les 10 premiers états excités de chaque système présenté au début de ce chapitre (cf. Fig. 4.1) et chaque configuration : les résultats pour l'homodimère, l'hétérodimère et l'homotétramère sont présentés respectivement dans les annexes C.1, C.2 et C.3. En guise d'exemple, la figure Fig. 4.4 en page suivante montre le résultat de l'application de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homotétramère de phénanthrènes dans la configuration *parallèle*. Pour visualiser l'efficacité de la méthode, on représente pour les états d'entrée à gauche et les états de sortie à droite les densités de l'électron en rouge et du trou en bleu pour chaque excitation. Les états sont représentés de bas en haut par énergie croissante. Pour quantifier la localisation, on renseigne entre crochets la mesure de localisation associée à chaque fragment du système. Ces mesures sont les diagonales des matrices de localisation avant ou après la localisation et, mises en relation avec l'observation des densités, permettent de mieux rendre compte de celle-ci. Comme expliqué dans la section précédente, les nouveaux états sont des combinaisons linéaires des anciens et chacune de ces combinaisons est symbolisée par une ligne connectant deux états et dont la magnitude est proportionnelle à son opacité. On remarque que plus la mesure de localisation est grande sur un fragment par rapport à celles des autres fragments, plus l'excitation est localisée sur ce fragment particulier.

Avant la procédure, on repère que les 4 premiers états excités possèdent déjà une nature plutôt locale avec une mesure comprise entre 0,55 et 0,65 pour le fragment considéré. De ce fait, ces 4 états contribuent fortement (lignes foncées) à la création des 4 nouveaux états localisés de plus basse énergie à droite en renforçant la nature locale des excitations concernées. En effet, grâce à la plus faible contribution (lignes grises très claires) d'autres états excités, les mesures de localisation varient désormais pour ces nouveaux états entre 0,70 et 0,83. Au delà de ces 4 états, les états d'entrée sont moins localisés avec des excitations délocalisées sur 2 à 3 fragments. Ainsi, il est nécessaire de faire des combinaisons plus variées d'états pour pouvoir obtenir des états localisés en sortie. En effet, au sein du deuxième bloc de 4 états (compris entre 4,24 eV et 4,50 eV), on remarque plus de lignes de couleur gris moyen que dans le premier bloc de 4 états (compris entre 4,14 eV et 4,24 eV) qui comprenait principalement 4 lignes de couleur gris foncé. Cependant, la méthode parvient à créer 4 nouveaux états localisés avec des mesures de localisation dans ce bloc comprises entre 0,65 et 0,77. On peut remarquer que pour chaque état, la somme des mesures sur chaque fragment n'est pas égale à 1 : cela signifie qu'une partie de l'ex-

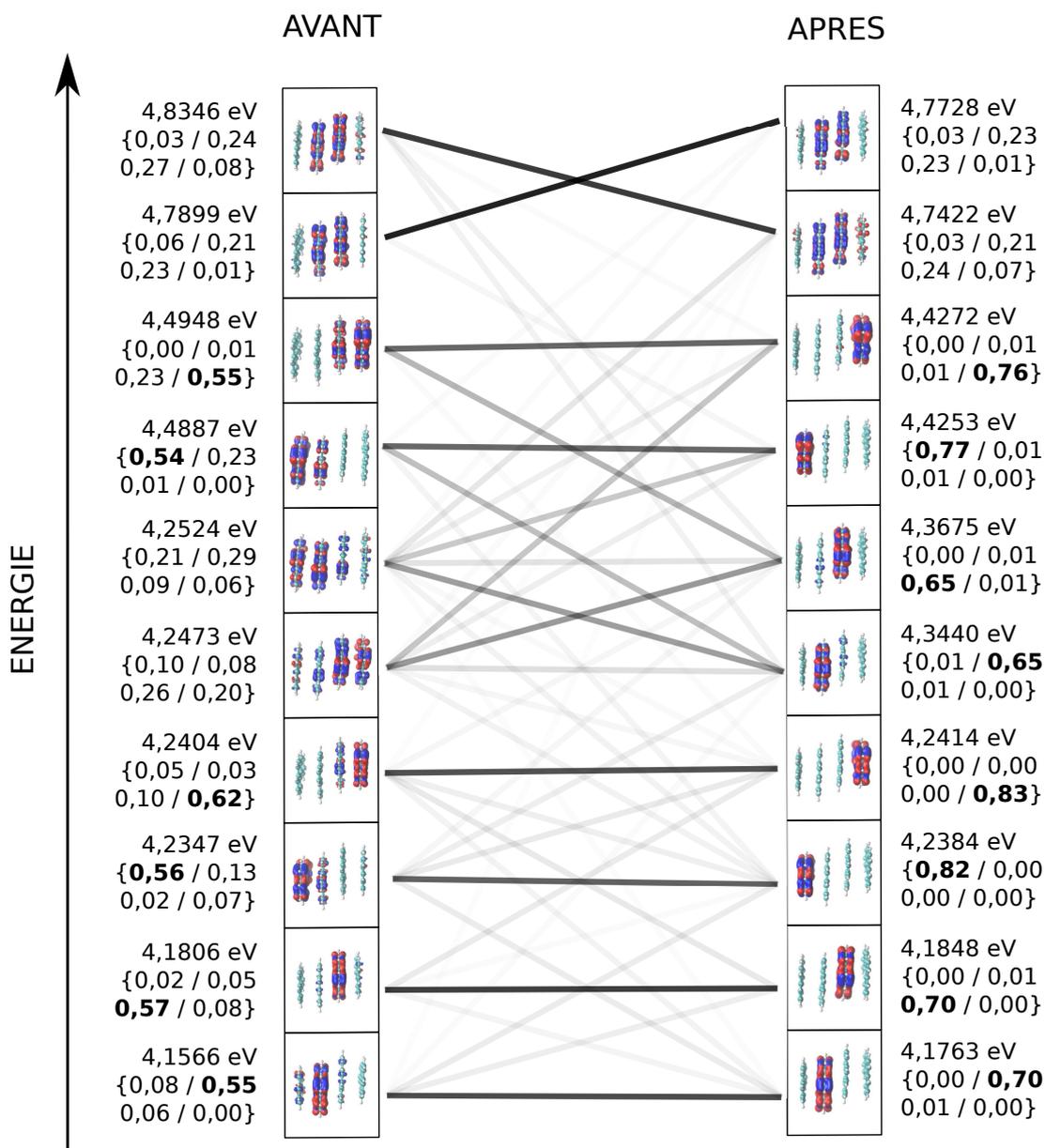


FIGURE 4.4 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l’homotetramère de phénanthrènes dans la configuration *parallèle* à travers la représentation de la densité de l’électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. On représente à gauche les états excités délocalisés, préalablement obtenus en utilisant LR-TDDFT, avant leur localisation. A droite se trouvent les états localisés après application de la méthode qui sont des combinaisons linéaires des états excités de gauche. Chacune de ces combinaisons est symbolisée par une ligne connectant deux états et dont la magnitude est proportionnelle à son opacité. A côté de chaque état sont écrites son énergie associée et les mesures de localisation de chacun des fragments entre accolades. Les mesures supérieures à 0,5 sont écrites en **gras**.

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

citation n'est pas sur les fragments individuels. En effet, on peut mettre en relation cette observation avec le caractère de transfert de charge des excitations qui expliquerait que le trou et l'électron d'une excitation ne se trouve pas sur le même fragment. Pour vérifier cette hypothèse, on utilise le package TheoDORÉ [39] qui permet, à partir de la matrice densité de transition issu de notre précédent calcul TD-DFT, de trouver le transfert de charge associé à chacun des états d'entrée sur la partie gauche de Fig. 4.4. On remarque dans la Table 4.1 que plus le transfert de charge a un caractère marqué, plus la somme des mesures de localisation est petite et s'éloigne de 1. En effet, pour un transfert de charge compris entre 0,08 et 0,11, la somme des mesures est comprise entre 0,78 et 0,80. En revanche pour un transfert de charge, par exemple, de 0,41 observé pour l'état 9, la somme des mesures de localisation tombe à 0,51. Il est alors plus difficile de créer des états localisés à partir d'état à fort transfert de charge.

TABLE 4.1 – Transfert de charge et somme des mesures de localité associés à chacun des 10 états excités d'entrée (partie gauche de Fig. 4.4) de l'homotétramère

Etat excité TD-DFT	1	2	3	4	5
Energie (eV)	4,157	4,181	4,235	4,240	4,247
Transfert de charge	0,170	0,137	0,108	0,084	0,276
Somme des mesures	0,69	0,72	0,78	0,80	0,64
Etat excité TD-DFT	6	7	8	9	10
Energie (eV)	4,252	4,489	4,495	4,790	4,835
Transfert de charge	0,244	0,110	0,104	0,411	0,267
Somme des mesures	0,65	0,78	0,79	0,51	0,62

Ce cas présent met en lumière que les combinaisons linéaires se font principalement au sein de blocs d'états d'énergie similaire. En effet, on a précédemment mis en évidence deux blocs successifs en énergie composés chacun de 4 états délocalisés formant 4 états localisés. En revanche, les deux états de sortie d'énergies respectives 4,7422 eV et 4,7728 eV, majoritairement combinaisons linéaires des états d'entrée d'énergie respectives 4,7899 eV et 4,8346 eV ne sont pas localisés. Cette observation indique que le choix des états d'entrée est importante pour optimiser les résultats. En annexe C.1 (cf. Fig. C.3), on remarque qu'en considérant seulement les 8 premiers états excités, il n'y a en sortie que des états localisés : en effet, on observe deux blocs complets de 4 états chacun. Ici, il aurait alors fallu considérer plus d'états pour que le troisième bloc soit complet afin que tous les états qui le composent puissent se combiner ensemble pour former un nouveau bloc d'états localisés. Cependant le troisième bloc doit, contrairement aux deux premiers, être composé de plus de 4 états électroniques car, comme on peut le voir en annexe C.1 (cf. Fig. C.4), en considérant 12 états d'entrée, les états de sortie du troisième bloc ne sont toujours pas parfaitement localisés. Il est à noter que, pour les états à plus haute énergie, cette perte de localisation est attendue, puisque les états eux-mêmes sont plus diffus.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a développé une méthode numérique permettant de localiser « a posteriori » des états excités poly-électroniques. Celle-ci se base sur leur définition en terme de paire électron-trou. En délimitant des volumes autour de chaque fragment des polymères étudiés, on force les densités de l'électron et du trou à être spatialement localisées sur un même monomère. Cela permet de construire un ensemble de matrices de localisation propres à chaque fragment que l'on cherche à diagonaliser simultanément. La méthode de diabatisation est basée sur l'application d'une matrice de transformation unitaire sur les matrices de cet ensemble. Le but est de travailler avec un nouvel ensemble défini dans une base d'états maximale ment localisés. Le caractère de ces états est associé à des mesures numériques qui représentent la force de la localisation. On a vu qu'elles dépendent notamment du nombre d'états initiaux pris en compte, condition importante pour le succès de la méthode. Il est essentiel de considérer suffisamment d'états initiaux à inclure dans les combinaisons linéaires des états finaux pour maximiser leur caractère local. En revanche, plus la densité d'états est grande, typiquement à hautes énergies, plus ils sont fortement corrélés et il est plus difficile de créer des états à caractère parfaitement localisé. Aussi, il a été vu que les états présentant un fort caractère de transfert de charge avant diabatisation restent relativement inchangés. Il semble difficile de localiser les densités de l'électron et du trou dans de tels états. Cependant, cette méthode a présenté une bonne efficacité dans le cadre des empilements de type  $\pi$  où les chromophores sont spatialement distincts. Elle permet l'identification des caractères d'états excités, notamment à transfert de charge et pourra également être utilisée pour suivre localement et interpréter des processus photophysiques comme le transport excitonique, ce dont on parlera dans le prochain chapitre.

# Chapitre 5

## Du dimère à l'oligomère

Un objectif de cette thèse est d'anticiper l'étude du transfert d'énergie à longue portée sur environ 150 nm [12] dans une chaîne composée de phénanthrènes et de pyrènes. Ce système comporte de 400 à 500 molécules empilées et les calculs de chimie quantique se révéleraient impossibles à mener. Pour étudier en profondeur ce type de systèmes étendus et pour contrer les barrières numériques, l'idée serait de considérer des sous-systèmes comme « briques » de base afin de construire la chaîne. L'intérêt est de faire les calculs dans une sous-unité de quelques molécules et ensuite recréer le système voulu en empilant les sous-systèmes autant de fois que nécessaire. Il faut alors considérer une sous-unité suffisamment grande pour ne pas perdre d'informations sur l'excitation mais pas trop étendue pour ne pas que les calculs soient trop coûteux. Afin de déterminer la sous-unité la plus appropriée pour la construction d'un système environ 100 fois plus long, on crée des petits empilements de phénanthrènes et on calcule les états excités de ces systèmes pour étudier les caractéristiques d'un exciton dans ces empilements. Notamment, l'idée est d'étudier la taille des excitons afin de déterminer leur longueur de délocalisation typique dans de tels systèmes empilés. Le package TheoDORE [39] contient des programmes permettant l'analyse plus poussée des états excités obtenus. A partir de la matrice densité de transition obtenue par le calcul des états excités (cf. section 2.2.2), ce package peut calculer pour chaque état excité, la taille de l'exciton, le transfert de charge et la position de l'exciton. En construisant plusieurs systèmes empilés jusqu'au pentamère de phénanthrènes, ce package a permis de déterminer que les excitations associées à chaque état excité délocalisé ne dépassaient pas une taille de 4 molécules empilées. La Table 5.1 présente les données excitoniques obtenues pour un tétramère de phénanthrènes empilés.

TABLE 5.1 – Analyse des excitons pour les 10 premiers états TD-DFT calculés pour un homotétramère de phénanthrènes en configuration *helicoidale*. La position de l’exciton est relative aux numéros des fragments. Il est à comparer au centre du système situé à 2,5 fragments (entre le fragment 2 et le fragment 3) : seuls les états 4 et 5 ne sont pas centrés par rapport au polymère. La taille de l’exciton est relative au nombre de fragments sur lesquels l’excitation est délocalisée : l’exciton le moins délocalisé est celui associé à l’état 4 (avec une taille d’exciton de 2,032) et le plus délocalisé est celui associé à l’état 6 (avec une taille d’exciton de 3,954). Pour cette structure donc, une excitation est délocalisée sur une distance de 2 fragments jusqu’à l’entièreté de la chaîne (la moyenne est une taille supérieure à 3 fragments).

Etat n°	Energie d’absorption (eV)	Force d’oscillateur	Position de l’exciton	Taille de l’exciton
1	4,1863	0,0014	2,454	2,514
2	4,1868	0,0002	2,441	2,967
3	4,2096	0,0023	2,571	3,408
4	4,2496	0,0002	1,713	2,032
5	4,2521	0,0013	3,281	2,377
6	4,3082	0,0082	2,523	3,957
7	4,4596	0,0817	2,474	3,060
8	4,5244	0,0318	2,546	3,954
9	4,8561	0,0016	2,465	2,826
10	4,8748	0,0001	2,458	3,050

## 5.1 Représentation du système : hamiltonien en sites

### 5.1.1 Détermination du sous-système de la chaîne expérimentale

Pour limiter le coût numérique qu’impliquerait l’étude d’une chaîne de plusieurs centaines de molécules, le sous-système de base que l’on va considérer sera alors un tétramère de phénanthrènes empilés. En effet, la délocalisation typique d’un exciton étant sur 4 fragments maximum, on propose de caractériser exactement les interactions dans ce système réduit et de les utiliser pour étendre la description. Dans le système étendu, chaque phénanthrène d’une chaîne de 150 nm est entouré de 2 autres phénanthrènes de part et d’autre. Cependant, dans un tétramère comme sous-unité, les phénanthrènes de bout de chaîne n’ont qu’un seul voisin et ne pourraient pas représenter un fragment normal de la chaîne. Pour construire un sous-système pertinent de 4 unités sans ces unités de bord, on considère un hexamère et non un tétramère. En effet, comme on peut le voir dans la Figure 5.1, les 4 unités centrales forment un tétramère encadré par des unités terminales. Ce bloc de 4 phénanthrènes dans un hexamère est alors assimilable à un bloc de 4 phénanthrènes empilés entre d’autres unités dans une plus longue chaîne. On veut se baser sur la méthode de diabatisation présentée au chapitre 4 pour modéliser et étendre la chaîne. Elle permet, à partir d’une transformation unitaire de combiner des états délocalisés entre eux afin de former un nouvel ensemble d’états localisés. On a considéré les 12 premiers

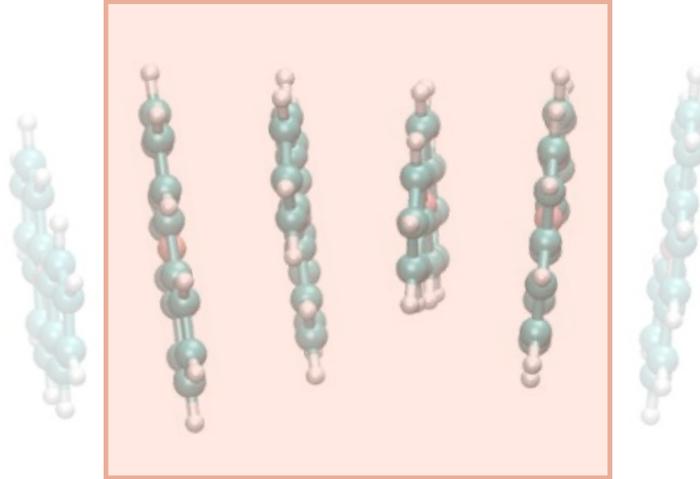


FIGURE 5.1 – Sous-unité de tétramère dans un hexamère. Dans un hexamère, les quatre unités centrales se comportent sans effets de bord prononcés puisqu’elles ont chacune deux voisins. Ces dernières forment un tétramère incluant les interactions  $\pi\pi$  des systèmes empilés sur chacune des quatre unités.

états délocalisés de l’hexamère complet pour construire les états électroniques locaux sur lesquels on va travailler. Après application de la méthode de diabatisation, on ne conserve que les états localisés sur un des 4 fragments centraux, ce qui permet d’exclure les états localisés sur les fragments de bout de chaîne. On a ainsi obtenu 8 états localisés sur les 4 fragments centraux. Ces états seront introduits dans une base vibronique localisée permettant de caractériser les interactions dans le tétramère à travers un hamiltonien propre au sous-système (cf Eq. (5.2)). On représente ci-dessous la densité de l’excitation (la densité de l’électron et la densité du trou associé) de l’état TDDFT délocalisé le plus bas en énergie avant la transformation et la densité de l’excitation de l’état localisé le plus bas en énergie après la transformation (cf. Fig. 5.2). On observe qu’après la transformation, la densité de l’excitation est bien localisée autour d’un fragment, là où l’état TDDFT présente un caractère délocalisé. En annexe D et en annexe E, on a représenté la densité de l’excitation respectivement pour les autres états délocalisés TDDFT avant localisation et pour les nouveaux états après transformation.



FIGURE 5.2 – Exemples de densités associées au trou (bleu) et à l’électron (rouge) dans un hexamère de phénanthrènes avant et après diabatisation. Le seuil est fixé à  $0,00075 a_0^{-3}$ . A gauche : Densité de l’exciton pour l’état TDDFT délocalisé  $|1\rangle$  d’énergie 4,1388 eV. A droite : Densité de l’exciton pour l’état  $|1\rangle$  d’énergie 4,1993 eV, localisé sur le fragment 4 associé à une mesure de localisation de 0,7661.

L’hamiltonien du système  $\mathbf{H}_S$  ne dépend pas du temps et rend compte des différentes interactions internes au système. Un état du système  $\Psi(t)$  évolue dans le temps selon l’équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\dot{\Psi}(t) = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_S \cdot \Psi(t) \quad (5.1)$$

On représente le système sous forme d’une équation caractérisant cet hamiltonien  $\mathbf{H}_S$  hermitien :

$$\mathbf{H}_S = \mathbf{H}_{\text{loc}} + \mathbf{H}_{\text{transfert}} + \mathbf{H}_{\text{translation}} + \mathbf{H}_{\text{intra}} \quad (5.2)$$

Le terme  $\mathbf{H}_{\text{loc}}$  contient les énergies des états vibroniques localisés et  $\mathbf{H}_{\text{transfert}}$  les couplages entre états électroniques de sites voisins. Le terme  $\mathbf{H}_{\text{translation}}$  est un terme d’interaction exciton-vibration entre les états électroniques de sites voisins dépendant de leur distance. De ce fait, ils représentent avec  $\mathbf{H}_{\text{transfert}}$  les termes intermoléculaires. Enfin, le terme  $\mathbf{H}_{\text{intra}}$  est un terme de couplage non-adiabatique induit par les vibrations intramoléculaires. Tous ces éléments sont explicités plus loin.

La représentation compacte choisie pour la structure électronique permet de construire un hamiltonien en blocs dont la forme est adaptée à une représentation localisée, à l’image d’un hamiltonien de Frenkel [123, 124]. Ce dernier possède un caractère purement électronique. Il traite les propriétés des états excités des systèmes composés de  $N$  molécules couplées en associant pour chaque molécule un seul état excité local. L’hamiltonien du système est alors décrit dans une base de  $N$  excitations locales dont les énergies sont les éléments diagonaux et les couplages électroniques intermoléculaires sont les éléments hors-diagonaux. La séparation en terme de fragments est particulièrement bien adaptée pour les structures empilées. Cependant on a besoin d’inclure une dépendance explicite

des degrés de liberté vibrationnels pour ajouter les effets de couplage vibronique ainsi que plusieurs états excités locaux pour caractériser les transferts intramoléculaires. On choisit alors une base qui couple les degrés de liberté électroniques à travers les états localisés et les degrés de liberté vibrationnels à travers les modes normaux locaux, propres aux fragments. On décrit les vecteurs d'une telle base vibronique localisée ainsi :

$$|\Psi\rangle = \underbrace{|n, i_n\rangle}_{\text{degrés de liberté électronique}} \otimes \underbrace{|\nu_1^n, \dots, \nu_j^n\rangle}_{\text{degrés de liberté vibrationnels}} \quad (5.3)$$

avec  $|n, i_n\rangle$  l'état électronique  $i_n$  considéré localisé sur le fragment donné  $n$  et  $|\nu_1^n, \dots, \nu_j^n\rangle$  les  $j$  nombres quantiques vibrationnels correspondant aux  $j$  modes normaux du fragment  $n$ . Dans un système contenant  $N$  atomes, on traite  $3N-6$  modes vibrationnels. Les effets des termes de l'hamiltonien dans la base vibronique localisée sont illustrés ci-dessous :

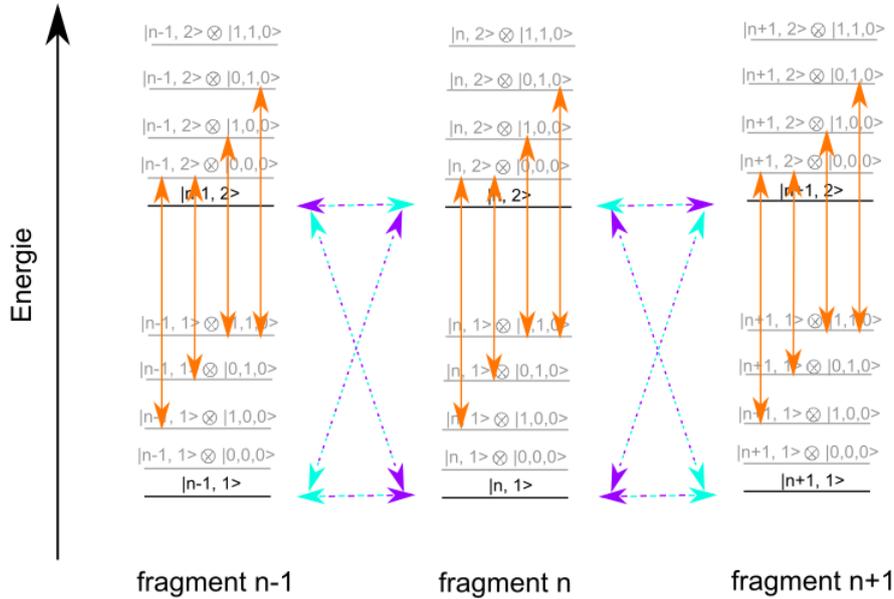


FIGURE 5.3 – Effets de  $\mathbf{H}_{\text{transfert}}$  (bleu),  $\mathbf{H}_{\text{translation}}$  (violet) et  $\mathbf{H}_{\text{intra}}$  (orange) sur un système empilé. Les deux premiers termes sont des termes intermoléculaires ce qui est illustré par les flèches entre états de sites voisins alors que le troisième est un terme intramoléculaire, ce qui est représenté par les flèches verticales entre états à l'intérieur des fragments.

Les termes de l'hamiltonien se décrivent dans cette base vibronique localisée comme :

$$\mathbf{H}_S = \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_{\nu_j^n}^{N_{\text{vibr}}} \left( E'_{i_n} + E_{\nu_j^n} \right) \left( |n, i_n\rangle \langle n, i_n| \otimes |\nu_1^n, \dots, \nu_j^n\rangle \langle \nu_1^n, \dots, \nu_j^n| \right) \quad (5.4)$$

$$+ \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}-1} \sum_{i_n, i_{n+1}}^{N_{\text{stat}}} \sum_{\nu_j^n}^{N_{\text{vibr}}} T_{i_n, i_{n+1}} \left( |n, i_n\rangle \langle n+1, i_{n+1}| + |n+1, i_{n+1}\rangle \langle n, i_n| \right) \otimes \delta_{\nu_j^n, \nu_j^{n+1}} \quad \forall j \quad (5.5)$$

$$+ \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}-1} \sum_{i_n, i_{n+1}}^{N_{\text{stat}}} \sum_{\nu_j^n}^{N_{\text{vibr}}} g_{i_n, i_{n+1}} (|n, i_n\rangle \langle n+1, i_{n+1}| + |n+1, i_{n+1}\rangle \langle n, i_n|) \otimes \delta_{\nu_j^n, \nu_j^{n+1}} \quad \forall j \quad (5.6)$$

$$- \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i_n, i'_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_j^{N_{\text{modes}}} \sum_{\nu_j^n, \nu_j^{n'}}^{N_{\text{vibr}}} \sqrt{\frac{\hbar^3 \omega_j}{2M_j}} \langle n, i'_n | \partial_j | n, i_n \rangle |n, i'_n\rangle \langle n, i_n| \otimes \langle \cdots \nu_j^n \cdots | \hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger | \cdots \nu_j^{n'} \cdots \rangle \quad (5.7)$$

avec  $E'_{i_n}$  l'énergie de l'état électronique  $i_n$  localisé sur le fragment  $n$ ,  $E_{\nu_j^n}$  l'énergie de l'état vibrationnel  $\nu_j^n$  du fragment  $n$ ,  $T_{i_n, i_{n+1}}$  un terme de couplage électronique intermoléculaire entre deux états électroniques de fragments voisins  $n$  et  $n+1$  et  $g_{i_n, i_{n+1}}$  un terme d'interaction vibronique intermoléculaire entre deux états électroniques de fragments voisins  $n$  et  $n+1$ .

### 5.1.2 Energies des états vibroniques et couplages entre états vibroniques de sites voisins

Le terme diagonal  $\mathbf{H}_{\text{loc}}$  (cf Eq. (5.4)) et le terme  $\mathbf{H}_{\text{transfert}}$  (cf Eq. (5.5)) comprennent respectivement les énergies des états vibroniques localisés et les couplages entre états électroniques de sites voisins.  $\mathbf{H}_{\text{transfert}}$  est un terme de proches voisins, on se limite aux couplages entre états de deux sites voisins (Fig. 5.3). On rappelle que les états électroniques localisés ont été obtenus en combinant linéairement les états délocalisés du système à l'aide d'une matrice de transformation unitaire  $\mathbf{U}$ . Ainsi, si l'on note  $\mathbf{E}$  la matrice diagonale des énergies de ces états, dans la base des états délocalisés, alors les énergies et les couplages des états localisés seront respectivement la diagonale et les éléments hors-diagonaux de la matrice  $\mathbf{E}'$  décrite dans la base des états localisés ci-dessous :

$$\mathbf{E}' = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{E} \mathbf{U} \quad (5.8)$$

Les énergies et couplages des états électroniques sont issus de cette transformation, ce que l'on illustre ci-dessous dans Figure 5.4. Les énergies des états vibrationnels inclus dans  $\mathbf{H}_{\text{loc}}$  sont calculées grâce à la diagonalisation de la matrice Hessienne [75, 76] (cf. section 2.1.2) contenant les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes. Celle-ci a été construite lors de l'établissement des propriétés de l'état fondamental de chaque fragment individuel grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité. De ce fait, dépendamment du nombre quantique  $\nu_j^n$  associé au mode normal  $j$  de pulsation  $\omega_j^n$ , l'état vibrationnel dans ce mode aura une énergie  $E_{\nu_j^n} = \hbar \omega_j^n \left( \nu_j^n + \frac{1}{2} \right)$ .

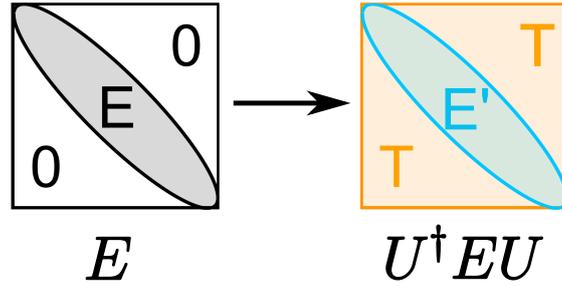


FIGURE 5.4 – Transformation unitaire des états électroniques délocalisés vers des états localisés. Avant la transformation, la matrice diagonale de gauche comprend les énergies  $E$  des états délocalisés. Après la transformation, la matrice résultante à droite comprend les énergies  $E'$  des états localisés dans sa diagonale ainsi que les couplages électroniques  $T$  entre états localisés dans ses termes hors-diagonaux.

### 5.1.3 Modes vibrationnels dominants

Le bain vibrationnel du système est important à considérer car il interagit avec les degrés de liberté électroniques du système, ce qui peut mener à de la dissipation d'énergie. On va voir dans les sections 5.1.4 et 5.1.5 que ces effets peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires. On considère les vibrations locales des molécules seules, les relaxations étant dans une vue locale plutôt que globale sur tout le système. Pour réduire la complexité du système, on inclut dans la base vibronique uniquement les modes vibrationnels dominants. L'idée est de prendre en compte les modes normaux locaux qui, après excitation des monomères seuls, sont majoritairement impliqués dans les chemins de désexcitation les plus rapides donc dominants. On rappelle l'expression des taux de dissipation entre deux états  $i_n$  et  $i_{n'}$  associés à un mode  $Q_k^n$  dont on a parlé dans la section 2.2.3 :

$$\Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}^{(Q_k^n)} = \frac{\hbar^2 \pi \omega_{Q_k^n}}{M_{Q_k^n}} |\langle i_n | \partial_{Q_k^n} | i_{n'} \rangle|^2 \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)}{\pi \left( \Delta \epsilon_{nn'} - \hbar \omega_{Q_k^n} \right)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (5.9)$$

Les taux pour chaque transition se calculent comme une somme sur tous les modes et dépendent de  $\gamma$  :

$$\Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}(\gamma) = \sum_Q \Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}^{(Q)}(\gamma) \quad (5.10)$$

avec  $\tau_{i_n \rightarrow i_{n'}} = \frac{1}{\Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}} = \frac{1}{\sum_Q \Gamma_{i_n \rightarrow i_{n'}}^{(Q)}}$ . En faisant varier la largeur de la lorentzienne  $\gamma$  dans Eq. (5.9), on peut calculer pour chaque transition électronique les taux en fonction de  $\gamma$  (cf. Eq. (5.10)). On associe alors à chacune des transitions une valeur de  $\gamma$  fixe pour laquelle le taux calculé sera maximal. Cela permet de comparer les taux de chaque transition en se basant sur une même contrainte limite.

Pour caractériser les chemins de dissipation principaux dans la dynamique des monomères, on s'intéresse à l'excitation de l'état *bright* de chacun. En effet, ce dernier va

dominer la dynamique de dissipation. Après que de l'énergie soit apportée au système pour l'exciter dans l'état *bright* par l'absorption d'un photon, cet état va rapidement se coupler avec les autres et l'on va observer une cascade de redistribution de l'énergie. Les chemins de dissipation mènent à terme au retour vers l'état fondamental du système. On peut alors négliger les transitions qui sont peu susceptibles d'apparaître dans ces chemins de désexcitation. On parle des transitions avec un taux de dissipation trop long ou qui entraîneraient un chemin de désexcitation trop long. Les transitions restantes et leur  $\gamma$  fixe qui leur est propre permettent de calculer les taux de transition pour chacun des modes normaux  $Q_k$ . On reporte la moyenne de ces taux en fonction des modes normaux pour le phénanthrène et pour le pyrène ci-dessous (cf. Fig. 5.5).

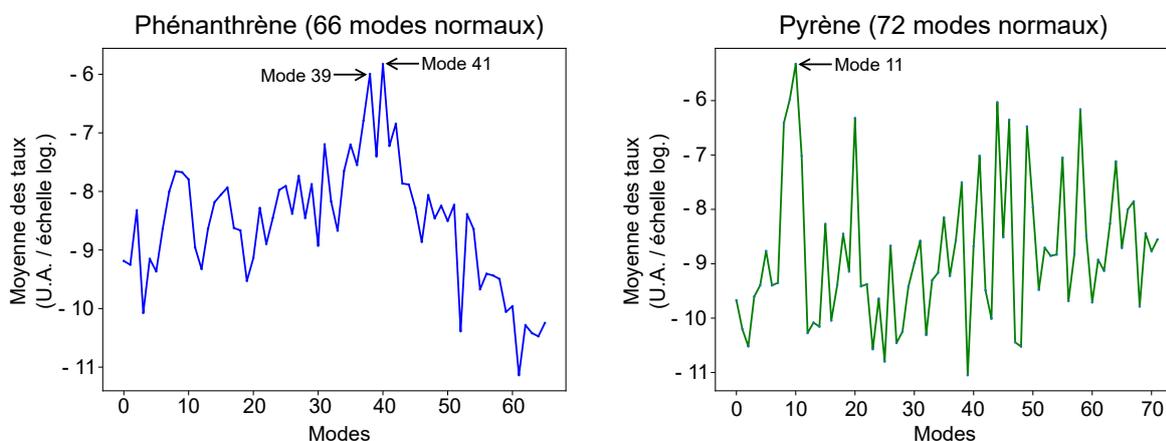


FIGURE 5.5 – Moyennes des taux de dissipation pour chaque mode normal du phénanthrène et du pyrène. Chaque transition est associée à une largeur de lorentzienne fixe qui détermine son taux de dissipation en fonction du mode normal. Pour chaque monomère, l'état 4 est *bright* et seules les transitions les plus rapides dans le chemin de désexcitation sont considérées. Pour le phénanthrène (à gauche), on considère les chemins  $4 \rightarrow 3 \rightarrow 0$  (61ps) et  $4 \rightarrow 5 \rightarrow 3 \rightarrow 0$  (169, 48ps). Les modes 39 et 41 contribuent le plus à la perte d'énergie. Pour le pyrène (à droite), on considère les chemins  $4 \rightarrow 2 \rightarrow 0$  (215, 50ps),  $4 \rightarrow 5 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 0$  (845, 22ps) et  $4 \rightarrow 5 \rightarrow 3 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 0$  (496, 98ps). Plusieurs modes semblent coupler avec la même intensité et le mode 11, qui accélère le plus la dissipation, est alors considéré comme mode dominant.

Dans le cas du phénanthrène, les deux modes normaux dominants sont les modes 41 d'énergie 0,1561 eV et 39 d'énergie 0,1505 eV. Dans le cas du pyrène, il n'y a pas de modes qui se démarquent véritablement des autres. Plusieurs modes semblent coupler avec la même intensité, c'est pourquoi le mode normal conservé pour la description de la base locale du pyrène est le plus dominant, soit le mode normal 11 d'énergie 0,0636 eV. Ces trois modes sont des vibrations dites *squelettiques*. Contrairement à un mode de groupe qui provoquent une vibration localisée de quelques atomes uniquement, un mode squelettique implique l'ensemble des atomes de carbone qui structurent une molécule. Ils

montrent une contribution plus importante pour la perte d'énergie puisqu'ils accélèrent la dissipation vers l'état fondamental. Enfin, les nombres quantiques vibrationnels  $\nu^{\text{frag}}$  déterminent dans quel état se trouve chaque bande vibrationnelle que l'on a conservé dans les considérations. Pour les caractériser, on se base sur un argument thermodynamique. A l'aide de la distribution de Boltzman, on détermine quels sont les états vibrationnels  $n$  pour chaque mode  $Q$ , de sorte que la somme des populations représente au total 99%<sup>18</sup> de probabilité de présence  $\rho_\nu^{Q_k}$  :

$$\rho_\nu^{Q_k} = \frac{\exp\left(\frac{-E_\nu^{(Q_k)}}{k_B T}\right)}{\sum_{\nu'} \exp\left(\frac{-E_{\nu'}^{(Q_k)}}{k_B T}\right)} \quad (5.11)$$

avec  $T=298\text{K}$ ,  $\nu$  un état vibrationnel considéré pour le mode étudié, d'énergie  $E_\nu^{(Q_k)} = \hbar\omega_{Q_k} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)$  et  $k_B$  la constante de Boltzmann. La fonction de partition au dénominateur est sommée sur les  $\nu'$  états vibrationnels du mode considéré. Ainsi, les  $j$  nombres quantiques vibrationnels dominants de fréquence  $\omega_j$  et de masse  $M_j$  pour un fragment donné sont associés à des nombres quantiques  $\{\nu_1^{\text{frag}}, \dots, \nu_j^{\text{frag}}\}$ . Ces nombres peuvent prendre autant de valeurs entières que d'états vibrationnels probables d'être peuplés. On note que  $\nu_j^{\text{frag}} = 0$  correspond à l'état vibrationnel fondamental pour le mode  $j'$ .

#### 5.1.4 Interaction exciton-vibration entre sites voisins

Le terme  $\mathbf{H}_{\text{translation}}$  (cf Eq. (5.6)) est un terme de force de couplage  $g_{i_n, i_{n+1}}$  entre les états électroniques de sites voisins  $i_n$  et  $i_{n+1}$  en fonction de la distance entre sites. Pour déterminer le terme d'interaction vibronique entre deux fragments voisins, on construit un mode de vibration  $Q_{\text{trans}}$  qui caractérise le mouvement de translation relatif des unités par rapport aux autres. Pour cela, on assimile deux monomères à des points se déplaçant relativement l'un par rapport à l'autre comme si c'était une molécule diatomique. Ainsi, on peut associer une masse réduite entre les deux monomères permettant de caractériser le déplacement comme s'il s'agissait d'un mode normal. Lorsque l'on a décrit les taux de dissipation dans la section 2.2.3, on a défini les termes  $\frac{\partial x_A}{\partial Q_k}$ ,  $\frac{\partial y_A}{\partial Q_k}$  et  $\frac{\partial z_A}{\partial Q_k}$  à partir des déplacements de l'atome  $A$  dus au mode  $Q_k$  tels que :

$$\frac{\partial x_A}{\partial Q_k} = \frac{\Delta_{k,A,x}}{\sqrt{m_A}} \quad (5.12)$$

avec ici  $\Delta_{k,A,x}$  étant le déplacement de la coordonnée  $x$  pour l'atome  $A$  dû au mode  $Q_k$  renormalisé par rapport à la racine de la masse de l'atome  $m_A$ . Cette renormalisation est

<sup>18</sup>. Il s'agit d'une indication pour dire que la base minimale est probablement complète à cette température.

définie pour chaque mode  $Q_k$  comme la somme suivante sur chaque atome :

$$\sum_A \Delta_{k,A,x}^2 + \Delta_{k,A,y}^2 + \Delta_{k,A,z}^2 = 1 \quad (5.13)$$

De façon analogue, pour construire le mode  $Q_{trans}$  (Fig. 5.6), on associe à chaque atome du système un déplacement cartésien. Cela se caractérise par les équations suivantes :

$$\frac{\partial x_A}{\partial Q_{trans}} = \frac{\Delta_{trans,A,x}}{\sqrt{m_A}} = \frac{\Delta_{trans,x}}{\sqrt{m_A}} \quad \forall \text{ atome } A \quad (5.14)$$

avec des termes analogues à l'équation Eq. (5.12) en remarquant que chaque atome d'un même fragment est associé au même déplacement pour le mode  $Q_{trans}$ . Pour un fragment donné contenant  $N_{frag}$  atomes, le déplacement de ses atomes est défini parallèle à la normale  $\vec{n}_{frag}$  au plan dans lequel est comprise la molécule :

$$\vec{\Delta}_{trans,A} = \frac{1}{\sqrt{N_{frag}}} \frac{\vec{n}_{frag}}{\|\vec{n}_{frag}\|} \quad \forall A \in \text{frag} \quad (5.15)$$

Ce qui satisfait la condition de renormalisation propre à un mode normal :

$$\sum_{A \in \text{frag}} \|\vec{\Delta}_{trans,A}\|^2 = N_{frag} \times \|\vec{\Delta}_{trans}\|^2 = 1 \quad (5.16)$$

Le principe derrière l'introduction de ce mode est illustré dans Fig. 5.6. On définit un terme de force de couplage  $g_{i_n, i_{n+1}}$  entre états localisés de fragments  $n$  et  $n+1$  voisins. Il permet de mettre en relation la distance entre deux sites et le couplage entre leurs états respectifs. Il est défini comme la dérivée des états diabatés  $\{|i_n^{diab}\rangle\}$  par rapport au mode de vibration  $Q_{trans}$ <sup>19</sup> :

$$g_{i_n, i_{n+1}} = \|\langle i_n^{diab} | \partial_{Q_{trans}} | i_{n+1}^{diab} \rangle\| \quad (5.17)$$

Dans la section 2.2.3, on a établi le calcul de taux de dissipation à partir d'une méthode perturbative. Il a été montré notamment la façon dont la dérivée par rapport aux modes normaux  $\partial_{Q_k}$ , rentrant dans l'expression des taux de dissipation, est calculée dans la base d'états excités  $\{|i_n\rangle\}$ . On rappelle :

$$\langle i_n | \frac{\partial}{\partial Q_k} | i'_n \rangle = \sum_{p,q} C_p^{i_n} C_q^{i'_n} \langle \phi_p | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \phi_q \rangle \quad (5.18)$$

19. Le mode  $Q_{trans}$  n'a une contribution que dans le 3ème terme (5.6) de l'hamiltonien défini par l'expression  $\sum_{n=1}^{N_{frag}-1} \sum_{i_n, i_{n+1}}^{N_{stat}} \sum_{v_j^n}^{N_{vibr}} g_{i_n, i_{n+1}} (|n, i_n\rangle \langle n+1, i_{n+1}| + |n+1, i_{n+1}\rangle \langle n, i_n|) \otimes \delta_{v_j^n, v_j^{n+1}} \quad \forall j$ .

Il s'agit cependant d'un degré de liberté vibrationnel à part entière à considérer dans la base vibronique locale. Sa partie vibrationnelle totale comprendra donc  $j$  modes normaux +1 degrés vibrationnels.

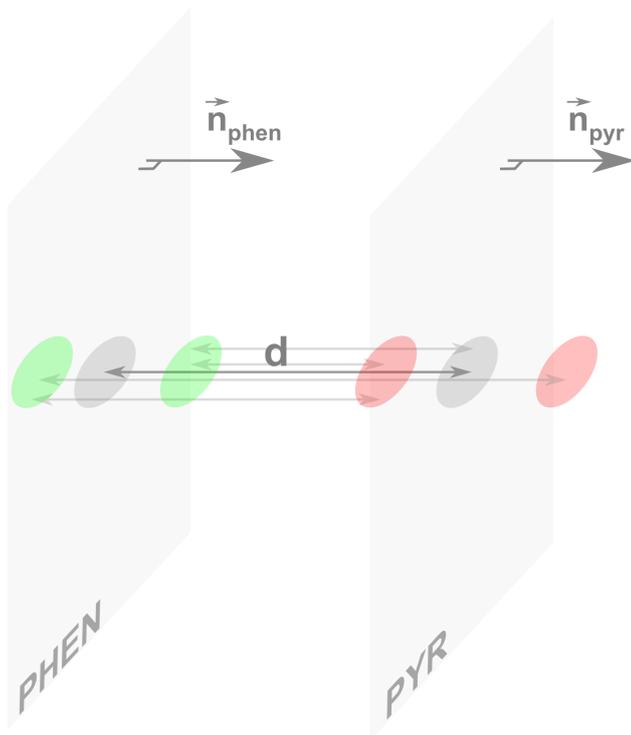


FIGURE 5.6 – Illustration du principe du mode de vibration  $Q_{\text{trans}}$ .

Chaque molécule est incluse dans un plan représenté par les rectangles gris. Pour chaque molécule individuelle du système, on décrit un mode normal  $Q_{\text{trans}}$  grâce auquel chaque atome de la molécule subit le même petit déplacement dans la direction de la normale au plan moléculaire  $\vec{n}_{\text{frag}}$ . De ce fait, on approxime les deux molécules présentées comme des points séparés à l'équilibre (points gris) d'une distance  $d$ . Lorsque le pyrène (point rouge) bouge relativement au phénanthrène et que le phénanthrène (point vert) bouge relativement au pyrène selon leur mode local  $Q_{\text{trans}}$ , la distance entre les points varie par rapport à la distance d'équilibre. Ainsi, l'introduction d'un tel mode permet de moduler le couplage entre deux fragments en fonction de la distance entre les deux.

avec  $C_{p/q}^{i_n/i'_n}$  les coefficients CI reliant les états de configuration  $|\phi_p/\phi_q\rangle$  aux états excités  $|i_n/i'_n\rangle$ . Les dérivées par rapport aux modes normaux locaux étaient calculées dans la base des états du monomère seul auquel ils étaient associés. Dans cette partie en revanche, on a caractérisé un déplacement pour tous les atomes et non uniquement ceux d'un seul fragment. On définit alors la dérivée par rapport à ce mode  $\partial_{Q_{\text{trans}}}$  dans la base des états délocalisés  $\{|i_n\rangle\}$  du système complet. La méthode de diabatisation exposée dans la section 4.3 permet de développer une matrice unitaire  $\mathbf{U}$  permettant la transformation d'une description délocalisée à une description localisée des états électroniques  $\{|i_n^{\text{diab}}\rangle\}$ . C'est ainsi que le terme de force de couplage défini dans Eq. (5.17) permet de caractériser l'interaction exciton-vibration entre sites voisins.

### 5.1.5 Interactions intramoléculaires induites par la présence vibrationnelle

Le terme  $\mathbf{H}_{\text{intra}}$  (cf Eq. (5.7)) est un terme de couplage non-adiabatique induit par les vibrations intramoléculaires (Fig. 5.3). Pour le calculer, on considère l'effet des modes vibrationnels dans la molécule comme une perturbation. Ses mouvements sont caractérisés au travers de l'opérateur énergie cinétique  $\hat{W}^{(j)}$  propre au mode normal  $j$  de fréquence  $\omega_j$  et de masse réduite  $M_j$ . On pose alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{intra}} &= \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i'_n, i_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_j^{N_{\text{modes}}} \sum_{v_j^n}^{N_{\text{vibr}}} \langle \cdots v_j^n \cdots | \otimes \langle n, i_n | \hat{W}^{(j)} | n, i'_n \rangle \otimes | \cdots v_j^{n'} \cdots \rangle \\ &= \frac{-\hbar^2}{2M_j} \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i'_n, i_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_j^{N_{\text{modes}}} \sum_{v_j^n}^{N_{\text{vibr}}} \langle \cdots v_j^n \cdots | \otimes \langle n, i_n | \partial_j^2 | n, i'_n \rangle \otimes | \cdots v_j^{n'} \cdots \rangle \end{aligned} \quad (5.19)$$

Après le développement de l'opérateur  $\partial_j^2$  et sachant que  $\partial_j = \sqrt{\frac{M_j \omega_j}{2\hbar}} (\hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger)$ , on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{intra}} &= - \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i'_n, i_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_j^{N_{\text{modes}}} \sum_{v_j^n, v_j^{n'}}^{N_{\text{vibr}}} \sqrt{\frac{\hbar^3 \omega_j}{2M_j}} \langle n, i'_n | \partial_j | n, i_n \rangle | n, i'_n \rangle \langle n, i_n | \otimes \langle \cdots v_j^n \cdots | (\hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger) | \cdots v_j^{n'} \cdots \rangle \\ &= - \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i'_n < i_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_j^{N_{\text{modes}}} \sum_{v_j^n}^{N_{\text{vibr}}} \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar^3 \omega_j}{2M_j}} \sqrt{v_j^n} \langle n, i'_n | \partial_j | n, i_n \rangle | n, i'_n \rangle \langle n, i_n | \otimes | \cdots v_j^n \cdots \rangle \langle \cdots v_j^n - 1 \cdots |}_{\text{couplages non-adiab dus à la vibration j (} v_j^n \rightarrow v_j^n - 1 \text{)}} \\ &\quad - \sum_{n=1}^{N_{\text{frag}}} \sum_{i'_n < i_n}^{N_{\text{stat}}} \sum_j^{N_{\text{modes}}} \sum_{v_j^n}^{N_{\text{vibr}}} \underbrace{\sqrt{\frac{\hbar^3 \omega_j}{2M_j}} \sqrt{v_j^n + 1} \langle n, i'_n | \partial_j | n, i_n \rangle | n, i'_n \rangle \langle n, i_n | \otimes | \cdots v_j^n \cdots \rangle \langle \cdots v_j^n + 1 \cdots |}_{\text{couplages non-adiab dus à la vibration j (} v_j^n \rightarrow v_j^n + 1 \text{)}} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Les dérivées par rapport aux coordonnées normales  $\partial_j$  locales dans ce système comprenant plusieurs fragments ont été calculées grâce à des considérations géométriques présentées en annexe F.

### 5.1.6 Extension de l'hamiltonien à un système étendu

Il est possible d'adapter l'hamiltonien  $\mathbf{H}_S$  défini pour un tétramère à un système plus grand. En effet, plusieurs tétramères empilés forment une chaîne plus étendue. A l'aide du traitement des interactions dans le tétramère, on peut construire un hamiltonien en blocs adapté à une plus longue chaîne comme illustré dans Fig. 5.7.

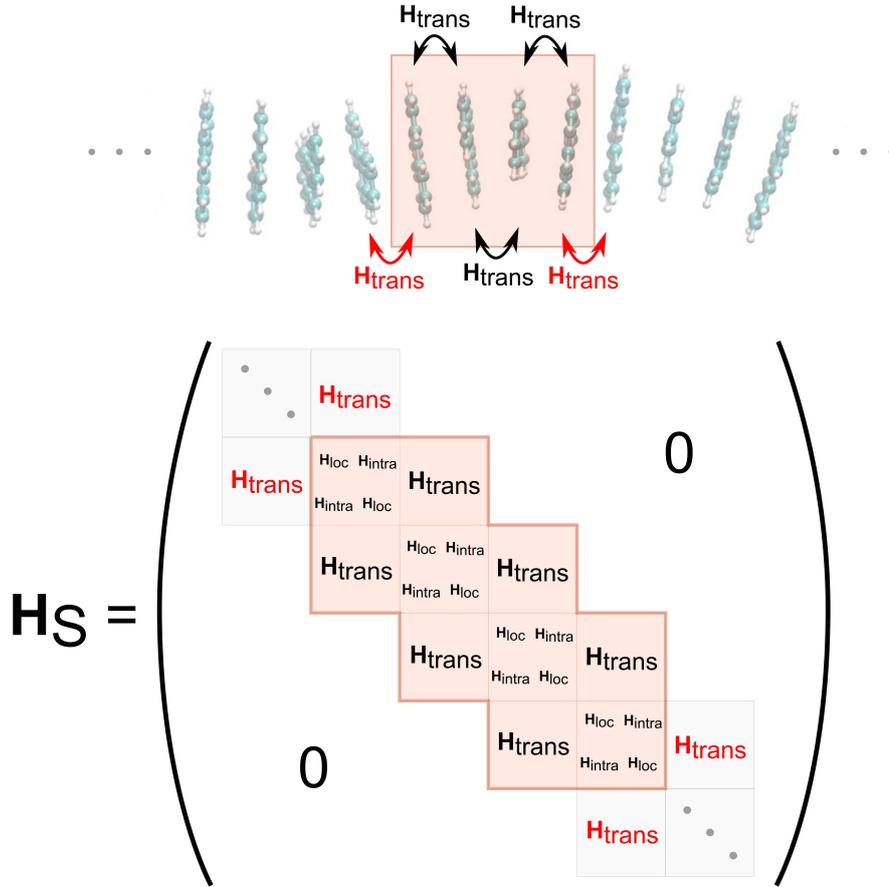


FIGURE 5.7 – Adaptation de l’hamiltonien du système à une chaîne étendue composée de plusieurs blocs tétramère voisins. La base dans laquelle l’hamiltonien est représentée est la base vibronique localisée définie dans Eq. (5.3). En orange, la représentation de l’hamiltonien en blocs du sous-système tétramère (cf Eq. (5.2)). La diagonale est composée des termes intramoléculaires issus de  $\mathbf{H}_{loc}$  (cf Eq. (5.4)) et de  $\mathbf{H}_{intra}$  (cf Eq. (5.7)). La somme des termes intermoléculaires  $\mathbf{H}_{transfert}$  (cf Eq. (5.5)) et  $\mathbf{H}_{translation}$  (cf Eq. (5.6)) est définie par  $\mathbf{H}_{trans}$  entre les fragments. Cet hamiltonien se répète en diagonale pour étendre la description. Les termes rouges représentent les termes intermoléculaires  $\mathbf{H}_{trans}$  entre deux fragments issus de tétramères voisins. Ces termes sont nécessaires à prendre en compte pour modéliser la jonction entre deux sous-unités et étendre l’hamiltonien réduit.

L’extension de l’hamiltonien implique de considérer les interactions entre deux monomères formant un dimère-jonction entre deux tétramères. En effet, on remarque l’apparition de termes intermoléculaires entre les blocs (en rouge dans Fig. 5.7). Il est possible d’appliquer le travail de ce chapitre à un dimère jouant le rôle de cette jonction, afin de calculer les interactions intermoléculaires induites par l’extension de l’hamiltonien en chaîne. On retrouve ce type d’hamiltonien en blocs aussi pour certains systèmes en chaîne décrits dans une représentation locale en terme de proches voisins [125].

## 5.2 Dynamique de l'excitation dans la chaîne

Pour visualiser le déplacement de l'excitation au sein de la chaîne, il faut faire une étude dynamique. En intégrant l'équation de Schrödinger dépendante du temps, il est possible d'effectuer cette étude à partir de la précédente méthode de localisation. En effet, le calcul de structure électronique a tendance à délocaliser les états ce qui rend l'interprétation physique des transferts énergétiques très complexe. Il est alors préférable de passer dans la représentation adiabatique locale pour avoir une compréhension physique du phénomène. La transformation définit des énergies électroniques locales et des éléments de couplages électroniques entre états localisés voisins. La perspective locale pour la dynamique est aussi motivée par le fait qu'expérimentalement, l'énergie est absorbée localement, essentiellement sur une unité de phénanthrène. Pour observer la dynamique issue de l'hamiltonien du système que l'on a construit, on cherche donc à calculer l'évolution temporelle de population entre les 8 états électroniques localisés précédemment construits, sachant<sup>20</sup> :

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \mathbf{H} |\Psi(t)\rangle \quad (5.21)$$

Dans la suite du manuscrit, on utilisera la notation des vecteurs de la base localisée déjà décrite (cf. Eq. (5.3)) pour l'appliquer spécifiquement aux états localisés du tétramère (cf. Fig. 5.8 en page suivante). On rappelle que les états électroniques sont notés  $|n, i_n\rangle$  avec  $i_n$  le numéro de l'état électronique considéré localisé sur le fragment donné  $n$ . La condition initiale pour l'étude dynamique repose sur le choix de l'état électronique de départ. Par exemple si on peuple l'état excité de plus basse énergie du fragment 2  $|2, 1\rangle$  dans son état vibrationnel fondamental :

$$\begin{aligned} |\Psi(0)\rangle &= C_{|2,1\rangle\otimes|0,0,0\rangle}(0) |2, 1\rangle \otimes |0, 0, 0\rangle + C_{|2,1\rangle\otimes|1,0,0\rangle}(0) |2, 1\rangle \otimes |1, 0, 0\rangle \\ &+ C_{|2,1\rangle\otimes|0,1,0\rangle}(0) |2, 1\rangle \otimes |0, 1, 0\rangle + C_{|2,1\rangle\otimes|1,1,0\rangle}(0) |2, 1\rangle \otimes |1, 1, 0\rangle \\ &= 1 \times |2, 1\rangle \otimes |0, 0, 0\rangle \end{aligned} \quad (5.22)$$

En tout temps, on calcule les populations  $p_n(t)$  et  $p_{i_n}(t)$  respectivement d'un fragment  $n$  et de ses états électroniques  $i_n$  dans la base locale choisie :

$$p_{i_n}(t) = \sum_{\substack{q= \\ |v1,v2,v3\rangle}} (C_{|n,i_n\rangle\otimes q}(t))^2 \quad (5.23)$$

$$p_n(t) = \sum_{i_n \in n} \sum_{\substack{q= \\ |v1,v2,v3\rangle}} (C_{|n,i_n\rangle\otimes q}(t))^2 = \sum_{i_n \in n} p_{i_n}(t) \quad (5.24)$$

20. Ici  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_S$  mais on peut imaginer en plus considérer l'action de l'environnement sur la dynamique du système à travers un opérateur Liouvillien  $\hat{\mathcal{L}}_D(t)$  (cf. Annexe B).

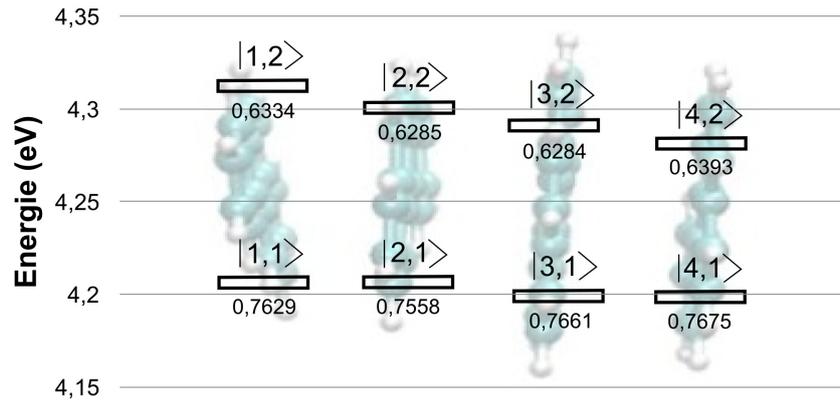


FIGURE 5.8 – Notation *bra-ket* des états électroniques localisés : le premier chiffre représente le fragment considéré et le deuxième le numéro associé à un état de ce fragment. La mesure de localisation est inscrite sous l'état associé. Chaque fragment est associé à une paire d'états localisés. Les premiers et deuxièmes états excités de chaque fragment sont respectivement associés à une mesure de localisation moyenne de 0,7629 et de 0,6324. La position du fragment ne semble pas influencer sur la qualité de la localisation. En revanche, la bande inférieure présente un caractère localisé plus fort que la bande supérieure. La caractérisation d'une chaîne étendue serait approximée par une répétition de cette structure électronique. D'une part la première bande énergétique serait composée d'états locaux quasi-dégénérés autour de 4,20 eV. D'autre part, la deuxième bande énergétique contiendrait des états d'énergies cycliquement décroissantes comprises entre 4,31 eV et 4,28 eV.

Ces expressions représentent la trace partielle sur les degrés de liberté vibrationnels. On a introduit le concept de trace partielle lorsque l'on a parlé de matrice densité réduite dans la section 2.2.2. Ici, les vecteurs de la base sont définis selon les degrés de libertés électroniques et vibrationnels et on obtient les populations grâce à la trace partielle sur les degrés de libertés vibrationnels. En effet, on est intéressé par la dynamique entre les états électroniques sans celle du bain vibrationnel.

On représente sur la page suivante deux exemples en peuplant initialement l'état  $|2, 1\rangle$  (Fig. 5.9) et l'état  $|4, 1\rangle$  (Fig. 5.10) dans leur état vibrationnel fondamental. On observe dans les dynamiques des courbes de populations typiques de transferts cohérents. Ce schéma est observé dû au fait que l'on ne considère que la partie cohérente de l'hamiltonien, il n'y a pas de terme dissipatif. En effet, des cycles de peuplement et dépeuplement rapides entre les états sont mis en évidence peu importe la condition initiale. En revanche, l'état initial influence sur la dynamique de population. En effet, le temps pour que la population revienne sur un même fragment diffère d'une dynamique à l'autre. Par exemple, lorsque l'état  $|2, 1\rangle$  (cf. Fig. 5.9) est l'état initial, le temps de récurrence est d'environ 17,5 fs pour le fragment 2. En revanche, en peuplant initialement l'état  $|4, 1\rangle$  (cf. Fig. 5.10), le fragment 4 se repeuple plus rapidement, en 8 fs environ. Ces temps de récurrence variables se retrouvent aussi dans les dynamiques présentées en annexe G avec les 6 autres états localisés initialement peuplés dans leur état vibrationnel fondamental. La

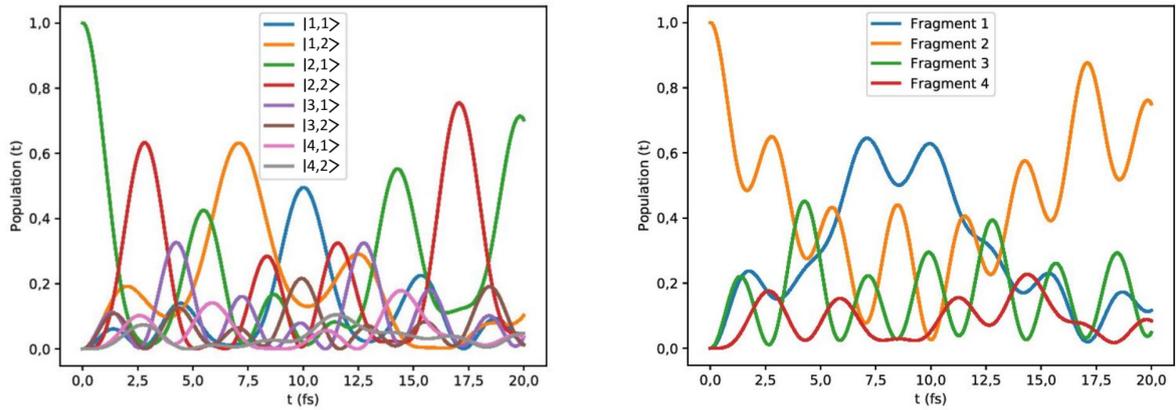


FIGURE 5.9 – L'état initial est l'état électronique de plus basse énergie localisé sur le fragment numéro 2 ( $|2, 1\rangle$ ) : voir Fig. 5.8). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence selon les fragments d'environ 8 fs (fragments 3 et 4) à 17,5 fs (fragment 2).

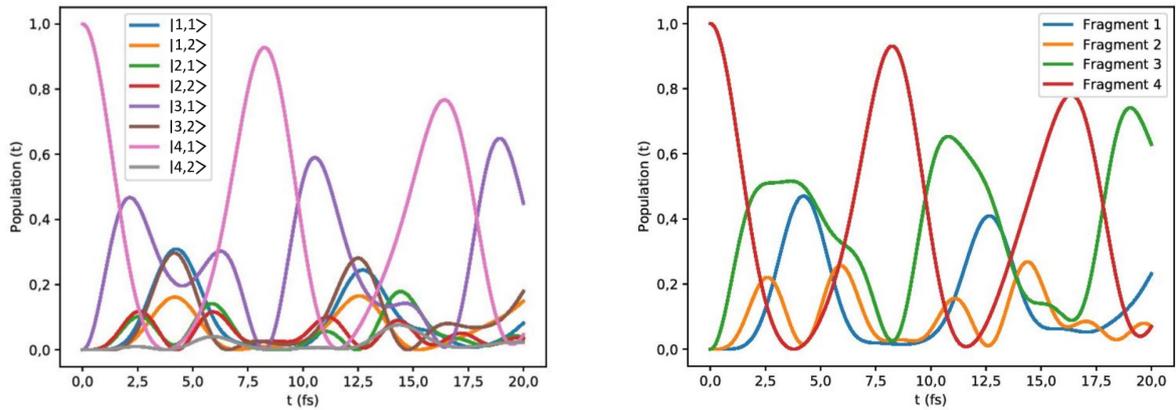


FIGURE 5.10 – L'état initial est l'état électronique de plus basse énergie localisé sur le fragment numéro 4 ( $|4, 1\rangle$ ) : voir Fig. 5.8). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence d'environ 8 fs.

position des fragments dans la chaîne ne semble pas influencer sur la rapidité de la récurrence électronique dans les dynamiques. Par exemple, lorsque l'état  $|2, 2\rangle$  est l'état initial (cf. Fig. G.3 dans l'annexe G), le schéma de repopulation est plus rapide pour le fragment 4 (environ 9 fs) que pour le fragment 2 (environ 17 fs). Dans le cas où l'état  $|3, 1\rangle$  est l'état initial (cf. Fig. G.4 dans l'annexe G), les fragments 2 et 4 présentent des temps de récurrence comparables (environ 8 fs). En revanche, si l'état  $|3, 2\rangle$  (cf. Fig. G.5 dans

l'annexe G) est l'état initial, le fragment 4 se repeuple plus lentement (environ 10 fs) que le fragment 2 (environ 8 fs). Selon l'état initial, on ne peut pas prédire lequel de ces deux fragments aura un temps de récurrence plus rapide que l'autre. Cela permet de confirmer le fait que chaque fragment de phénanthrène a un comportement « similaire » dans la chaîne. On rappelle que le tétramère a été caractérisé afin que chaque fragment soit environné de deux voisins. De ce fait, les populations des fragments 1 ou 4 dans une dynamique peuvent avoir la même évolution que celles des fragments 2 ou 3 dans une autre dynamique. Le type de récurrence dépend aussi de la condition initiale. En effet, en peuplant initialement l'état  $|2, 1\rangle$  (cf. Fig. 5.9), on voit que l'évolution de population entre fragments présente une récurrence presque complète. En effet, le fragment 2 se dépeuple avant de se repeupler au bout de 17,5 fs à hauteur de presque 90%. Cependant, lorsque l'on regarde l'évolution entre états électroniques, à 0 fs, la population est dans l'état  $|2, 1\rangle$  et à 17,5 fs majoritairement (environ à hauteur de 75%) dans  $|2, 2\rangle$  et environ à 15% dans  $|2, 1\rangle$ . La récurrence est alors partielle, le couplage vibronique entre degrés de liberté électroniques et vibrationnels permet un changement d'états intramoléculaires. Au sein du même fragment, la population effectue des va-et-vient entre les deux états localisés. Lorsque le fragment se repeuple, elle ne revient pas dans le même état électronique. En revanche, lorsque l'état initial est  $|4, 1\rangle$  (cf. Fig. 5.10), on reconnaît de nouveau une récurrence presque complète entre fragments, le fragment initial est repeuplé à hauteur d'environ 90% au bout de 8 fs. Ce type de récurrence se retrouve entre états électroniques puisque la population du fragment 4 est quasiment exclusivement issue de celle de l'état initial  $|4, 1\rangle$ . Le transfert cohérent d'un exciton dans la chaîne est alors nettement impacté par l'état initial et donc par l'excitation du système. Aussi, les récurrences partielles dues aux couplages vibroniques peuvent induire une diminution progressive de populations de certains états. Par exemple, dans la Figure 5.10, l'état  $|4, 1\rangle$  est peuplé à 100% à 0 fs, à environ 90% vers 8 fs et à environ 78% vers 16 fs. De ce fait, cela induit un effet de décohérence au sein d'une dynamique cohérente. Ainsi, sur une plus longue durée, le transfert cohérent ne serait plus observé.

## 5.3 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'étudier l'évolution cohérente de population des états diabatisés afin de déterminer si la construction est exploitable pour des systèmes plus étendus. L'idée était de trouver une stratégie pour étudier le transfert d'énergie à longue portée. Expérimentalement, on rappelle que les distances de ce transport pourrait aller jusqu'à 150nm [12]. Pour ces systèmes de plusieurs centaines de molécules, les calculs se révéleraient trop lourds à effectuer. Les dynamiques ont présenté un comportement rationnel par rapport aux attentes d'une dynamique cohérente. On peut alors imaginer que le modèle ainsi élaboré est applicable pour étendre la propagation cohérente sur une

plus longue distance de 150 nm. Le format de l'hamiltonien « en blocs » dans une base d'états diabatisés permet de considérer une brique de base de 4 unités, correspondant à la longueur de cohérence d'un exciton, pour la construction de systèmes plus étendus. Celui-ci prend en compte les interactions intramoléculaires et intermoléculaires issues du couplage entre degrés de libertés électroniques et vibrationnels. Les couplages forts aux modes dominants ont été traités explicitement dans la dynamique cohérente. Ils ont été identifiés à l'aide d'une méthode perturbative.

La vision locale permet d'étendre l'hamiltonien comme un ensemble de plusieurs blocs de 4 unités. Ceux-ci sont composés de phénanthrènes au milieu desquels quelques unités de pyrènes peuvent se trouver (cf. section 5.1.6). Le spectre des états localisés révèle une asymétrie au niveau de ce bloc. Bien que les premiers états excités forment une bande d'énergies quasi-dégénérées, les deuxièmes états excités présentent des énergies décroissantes d'un bout à l'autre du bloc. Afin de pouvoir étendre le système pour représenter l'empilement, il faudrait trouver une façon de resymétriser la base diabatique locale. Cela pourrait se faire par une localisation successive par arborescence. La stratégie se décompose en plusieurs étapes. Dans un premier temps on applique, comme dans ce chapitre, la méthode de localisation sur le centre et les bouts du bloc hexamère. Cela permet de considérer les états de la sous-unité de tétramère. Ensuite, au lieu d'appliquer la méthode simultanément sur les quatre fragments, on pourrait de nouveau travailler par arborescence en séparant le tétramère en deux dimères à gauche et à droite. Enfin, il faudrait appliquer la méthode de localisation au sein de chaque dimère composé de deux monomères. Des calculs préliminaires ont montré que cette façon de procéder fonctionne, ce qui pourrait améliorer l'efficacité de la méthode de localisation présentée dans le chapitre 4. Aussi, il est plus compliqué de diagonaliser simultanément plusieurs matrices et travailler par arborescence pourrait réduire la taille de l'ensemble.

Pour modéliser les jonctions entre les différents blocs, il faudra effectuer une étude similaire pour un dimère représentant le sous-système au niveau des bouts de chaîne. Ce modèle numérique est alors adaptable à une étude à plus longue échelle spatio-temporelle. Cela permettrait d'observer de manière théorique le transport excitonique cohérent dans les empilements de type  $\pi$  à base de phénanthrènes. Pour ajouter de la complexité et se rapprocher d'une représentation plus réaliste des systèmes étendus, il faudrait tenir compte des termes dissipatifs pour inclure l'environnement grâce à une dynamique stochastique.

# Conclusion générale

Les phénomènes de transferts énergétiques photo-induits dans les systèmes moléculaires auto-assemblés sont des sujets de recherche de plus en plus étudiés [10–13]. L'intérêt de la compréhension de ces processus est présent autant dans les domaines de la biologie que de l'optoélectronique pour la création de nouveaux nanomatériaux convertissant efficacement l'énergie photonique. La nature sert souvent d'inspiration pour les designs technologiques et les systèmes quasi-unidimensionnels étudiés encapsulés dans une gaine d'ADN en est un exemple très prometteur. En effet, leur structure leur confère des propriétés de transport cohérent sur de longues distances [11, 12] qui sont particulièrement intéressantes pour la création d'antennes pour la photoactivation à distance. Expérimentalement, des empilements de phénanthrènes et de pyrène auto-assemblés peuvent être réalisés de façon guidée grâce à la gaine d'ADN [10, 11]. En excitant localement une unité de phénanthrène à l'aide d'une source lumineuse cohérente, on observe plusieurs phénomènes de transferts excitoniques cohérents et incohérents vers les unités voisines. Au bout de la chaîne de phénanthrènes, l'exciton peut se transférer sur l'accepteur pyrène par saut incohérent, avant de retourner vers son état fondamental par fluorescence.

Dans le cadre de ce travail principalement méthodologique, on propose de déterminer de façon atomistique les paramètres associés à ces différents processus. Le but est de révéler la compétition entre les différents mécanismes sur des échelles de temps ultrarapides de l'ordre de la femtoseconde à la picoseconde. Il s'agit de mieux comprendre le phénomène de transport excitonique sur des échelles spatiales de plusieurs dizaines de nanomètres. Afin de proposer une description équilibrée de ces systèmes complexes, la stratégie est basée sur une approche hiérarchique de type multi-échelle allant du niveau atomique aux systèmes étendus, à l'aide de considérations photophysiques et numériques. Dans un premier temps, l'étude se porte sur un dimère composé d'un phénanthrène et d'un pyrène formant le sous-système de bout de chaînes étendues. Deux configurations limites sont considérées pour se rapprocher au mieux de la structure expérimentale. En travaillant de manière qualitative sur des spectres de fluorescence dynamiques après photo-excitation locale du phénanthrène, il est possible de rapprocher les observations théoriques des hypothèses expérimentales. En effet, on décrit la migration de la population du phénanthrène aux temps courts vers le pyrène aux temps longs. Le phénanthrène présente un fort signal de fluorescence anti-Kasha que l'on n'observe pas pour le pyrène.

---

Les fragments de pyrène au sein des chaînes jouent alors un rôle important puisqu'ils donnent une directionnalité à l'excitation lors du transport cohérent, intéressant pour la création d'antennes unidimensionnelles. Les systèmes étudiés étant alors de bons candidats pour la conception de nanomatériaux flexibles et efficaces en termes de transport énergétique, il est important de pouvoir interpréter l'effet des processus photo-induits au sein de la chaîne. Les états excités issus des calculs TD-DFT ayant un caractère délocalisé, on a élaboré un algorithme de localisation par diabatisation d'états excités polyélectroniques. L'intérêt est de pouvoir « suivre » localement l'excitation dans une chaîne étendue, notamment interpréter les sauts de population entre états électroniques. A l'aide d'une transformation unitaire visant à localiser les excitons sur les différentes unités, la méthode numérique présentée permet de construire une base d'états électroniques localisés, combinaisons linéaires d'états électroniques délocalisés. Cette méthode a été appliquée sur différents systèmes empilés composés de phénanthrènes et de pyrènes. Elle présente non seulement une bonne efficacité de localisation pour les états des empilements de type  $\pi$  mais peut aussi être utile pour l'interprétation des caractères d'états excités polyélectroniques.

La représentation matricielle de l'hamiltonien du système sous forme de blocs est adaptée pour l'étude de systèmes étendus. En le développant dans une base localisée, il est possible d'exploiter sa structure excitonique pour comprendre et caractériser les mécanismes de la dynamique photo-induite dans les systèmes empilés. La structure considérée est un tétramère de phénanthrènes, en accord avec la délocalisation d'un exciton sur 4 unités typiquement observée dans les systèmes étudiés. Le choix judicieux des termes pris en compte dans l'hamiltonien confère plus de réalisme à l'étude dynamique. Des termes d'échange d'énergie intramoléculaires et intermoléculaires ont été pris en compte. En particulier, les degrés de libertés électroniques sont couplés à une densité d'états vibrationnels spécifique à chaque monomère. On utilise pour cela une approche perturbative de premier ordre à travers des taux de relaxation. Ces couplages induisent une perte d'énergie interne et des échanges entre les états de l'hamiltonien excitonique. La pertinence de cet hamiltonien de type excitonique a été testée par une étude dynamique. Pour ce faire, l'équation de Schrödinger dépendante du temps a été intégrée, permettant d'étudier la dynamique de transferts cohérents d'excitons. Ils sont caractérisés par des aller-retours rapides de population entre fragments, observés quelle que soit la condition initiale. L'excitation peut se déplacer d'un bout à l'autre du tétramère en environ 4 fs, ce qui définit la longueur et le temps de cohérence des excitons dans ce système spécifique.

Pour compléter la caractérisation du système-modèle dont la dynamique a été effectuée dans une propagation cohérente, on pourrait calculer les taux de décohérence des états excités entre éléments voisins dans l'empilement. En travaillant avec un échantillonnage des configurations accessibles pour l'empilement de phénanthrènes, nous pourrions en extraire la longueur et le temps de cohérence des excitons. Une étude plus approfondie

---

die incluant les effets environnementaux permettra d'élucider le rôle respectif des sauts excitoniques cohérents et incohérents. Pour cela, la version stochastique de l'équation de Lindblad, particulièrement bien adaptée à l'étude des processus électroniques ultra-rapides en présence de couplage avec l'environnement [92, 126] sera à considérer. Cette équation doit être modifiée pour inclure les canaux de dissipation supplémentaires associés à des taux de réaction et les opérateurs nécessaires à la bonne prise en compte des processus incohérents. Le travail présenté dans cette thèse permet une ouverture pour une étude future plus complète des systèmes auto-assemblés. Par exemple, des simulations de type QM/MM [111] pourraient fournir un caractère plus réaliste aux durées de vie des états électroniques du système que l'on a déterminés. Pour une meilleure comparaison avec les expériences de spectroscopie à haute résolution spatio-temporelle, on peut inclure dans les termes de l'hamiltonien excitonique les effets électrostatiques sur la chaîne étendue dus au solvant utilisé expérimentalement mais aussi de la gaine d'ADN. En effet, la dynamique des transferts peut être largement impactée par les propriétés des liens formant la gaine d'ADN autour de la structure. On rappelle qu'expérimentalement, la flexibilité des liens carboxamide facilite le rapprochement d'un phénanthrène et d'un pyrène et l'augmentation du couplage accepteur-donneur [43]. La formation d'exciplexes dont la fluorescence est en partie favorisée à partir d'un processus de transfert cohérent anti-Kasha pourrait accélérer les transferts excitoniques dans les systèmes empilés auto-assemblés.

# Annexe A

## Obtention des équations de Casida pour la TDDFT

Pour trouver les équations de Casida, on définit d'abord dans la base des fonctions monoélectroniques  $\{\varphi_i(\vec{\mathbf{r}})\}$ , une matrice  $\mathbf{F}$  dont les éléments sont :

$$\mathbf{F}_{pq} = \int \varphi_p^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{H}_{KS} \varphi_q(\vec{\mathbf{r}}) d\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{A.1})$$

L'hamiltonien de Kohn-Sham  $\mathbf{H}_{KS}$  est dérivé de l'expression de la fonctionnelle :

$$E[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = T_{\text{fictif}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + V_{\text{n-el}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + E_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})] + E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{A.2})$$

définie dans le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. On pose alors  $\mathbf{H}_{KS}$  tel que :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{KS} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathbf{V}_{\text{ext}} + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{xc} \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathbf{V}_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} d\vec{\mathbf{r}}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]}{\delta \rho(\vec{\mathbf{r}})} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où  $\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{p,q} \mathbf{P}_{pq} \varphi_p^*(\vec{\mathbf{r}}) \varphi_q(\vec{\mathbf{r}})$  est définie à l'aide de la matrice  $\mathbf{P}$  caractérisant la densité électronique [79–81] dans la base des fonctions monoélectroniques. On définit alors l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps [82] :

$$i \frac{\partial \mathbf{P}_{pr}}{\partial t} = \sum_q \mathbf{F}_{pq} \mathbf{P}_{qr} - \mathbf{P}_{pq} \mathbf{F}_{qr} \quad (\text{A.4})$$

permettant d'étudier l'évolution temporelle de la densité électronique suite à une perturbation appliquée au système dans son état fondamental. En effet, on introduit une perturbation oscillante  $\mathbf{g}_{pq}$  de pulsation  $\omega$  associée à un opérateur monoélectronique  $\mathbf{f}$

reflétant les caractéristiques de la perturbation :

$$\mathbf{g}_{pq} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{f}_{pq} \exp(-i\omega t) + \mathbf{f}_{qp}^* \exp(i\omega t) \right) \quad (\text{A.5})$$

Cette perturbation permet de réécrire les matrices  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{F}$  en les développant au premier ordre<sup>21</sup>. La réponse linéaire au premier ordre de la matrice densité  $\mathbf{P}$  prend la forme oscillante de la perturbation  $\mathbf{g}$  (cf. Eq. (A.5)). On pose l'opérateur monoélectronique  $\mathbf{d}$  propre à la matrice densité, analogue à  $\mathbf{f}$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{pq} &= \mathbf{P}_{pq}^{(0)} + \mathbf{P}_{pq}^{(1)} \\ &= \delta_{pq} + \frac{1}{2} \left( \mathbf{d}_{pq} \exp(-i\omega t) + \mathbf{d}_{qp}^* \exp(i\omega t) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

avec  $\mathbf{P}_{pq}^{(0)}$  non-nul uniquement si les orbitales  $p$  et  $q$  sont des orbitales occupées<sup>22</sup>. La réponse linéaire au premier ordre de la matrice Kohn-Sham  $\mathbf{F}$  comprend la perturbation d'un terme monoélectronique et d'un terme biélectronique. On développe aussi :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{pq} &= \mathbf{F}_{pq}^{(0)} + \mathbf{F}_{pq}^{(1)} \\ &= \delta_{pq} \epsilon_p + \underbrace{\mathbf{g}_{pq}}_{\text{partie monoélectronique}} + \underbrace{\sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{P}_{st}^{(1)}}_{\text{partie biélectronique}} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Pour une transition entre deux orbitales  $a$  et  $i$ , on identifie deux processus : une excitation et une desexcitation. On verra dans la suite que les solutions des équations de Casida sont deux racines positive et négative qui correspondent à ces processus pour chaque transition. On peut symboliser ces deux processus dans un vecteur  $(X, Y)$  solution où  $X$  serait associé à la solution positive et  $Y$  à la solution négative. Par analogie avec les précédentes équations, cela reviendrait à poser :

$$\begin{cases} \mathbf{d}_{ia} = X_{ia} \\ \mathbf{d}_{ai} = Y_{ia} \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

A partir des définitions des matrices  $\mathbf{P}$  (cf. Eq. (A.6)) et  $\mathbf{F}$  (cf. Eq. (A.7)), on réécrit alors l'équation de Kohn-Sham dépendante du temps (cf. Eq. (A.4)) :

$$i \frac{\partial \left( \mathbf{P}_{pr}^{(0)} + \mathbf{P}_{pr}^{(1)} \right)}{\partial t} = i \frac{\partial \mathbf{P}_{pr}^{(1)}}{\partial t} = \sum_q \left( \mathbf{F}_{pq}^{(0)} + \mathbf{F}_{pq}^{(1)} \right) \left( \mathbf{P}_{qr}^{(0)} + \mathbf{P}_{qr}^{(1)} \right) - \left( \mathbf{P}_{pq}^{(0)} + \mathbf{P}_{pq}^{(1)} \right) \left( \mathbf{F}_{qr}^{(0)} + \mathbf{F}_{qr}^{(1)} \right) \quad (\text{A.9})$$

21. L'ordre est noté entre parenthèses en exposant. L'ordre 0 correspond à l'état fondamental sans perturbation.

22. En effet, à l'état fondamental, les électrons se trouvent dans les orbitales occupées.

On développe le membre de droite en considérant les termes d'ordre 1, le terme de gauche étant également d'ordre 1 :

$$i \underbrace{\frac{\partial \mathbf{P}_{pr}^{(1)}}{\partial t}}_{\textcircled{1}} = \sum_q \left( \underbrace{\mathbf{F}_{pq}^{(0)} \mathbf{P}_{qr}^{(1)}}_{\textcircled{2}} + \underbrace{\mathbf{F}_{pq}^{(1)} \mathbf{P}_{qr}^{(0)}}_{\textcircled{3}} - \underbrace{\mathbf{P}_{pq}^{(0)} \mathbf{F}_{qr}^{(1)}}_{\textcircled{4}} - \underbrace{\mathbf{P}_{pq}^{(1)} \mathbf{F}_{qr}^{(0)}}_{\textcircled{5}} \right) \quad (\text{A.10})$$

Les termes de cette équation se développent comme ci-dessous :

$$\textcircled{1} = i \frac{\partial \mathbf{P}_{pr}^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left( \omega \mathbf{d}_{pr} \exp(-i\omega t) - \omega \mathbf{d}_{rp}^* \exp(i\omega t) \right) \quad (\text{A.11})$$

$$\textcircled{2} = \mathbf{F}_{pq}^{(0)} \mathbf{P}_{qr}^{(1)} = \frac{1}{2} \mathbf{F}_{pq}^{(0)} \left( \mathbf{d}_{qr} \exp(-i\omega t) + \mathbf{d}_{rq}^* \exp(i\omega t) \right) \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} &= \mathbf{F}_{pq}^{(1)} \mathbf{P}_{qr}^{(0)} = \left( \mathbf{g}_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{P}_{st}^{(1)} \right) \mathbf{P}_{qr}^{(0)} \\ &= \frac{1}{2} \left( \left( \mathbf{f}_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \exp(-i\omega t) + \left( \mathbf{f}_{qp}^* + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{ts}^* \right) \exp(i\omega t) \right) \mathbf{P}_{qr}^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \textcircled{4} &= \mathbf{P}_{pq}^{(0)} \mathbf{F}_{qr}^{(1)} = \mathbf{P}_{pq}^{(0)} \left( \mathbf{g}_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{qr}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{P}_{st}^{(1)} \right) \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{P}_{pq}^{(0)} \left( \left( \mathbf{f}_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{qr}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \exp(-i\omega t) + \left( \mathbf{f}_{rq}^* + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{qr}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{ts}^* \right) \exp(i\omega t) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\textcircled{5} = \mathbf{P}_{pq}^{(1)} \mathbf{F}_{qr}^{(0)} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{d}_{pq} \exp(-i\omega t) + \mathbf{d}_{qp}^* \exp(i\omega t) \right) \mathbf{F}_{qr}^{(0)} \quad (\text{A.15})$$

En remplaçant les termes  $\textcircled{1}$ ,  $\textcircled{2}$ ,  $\textcircled{3}$ ,  $\textcircled{4}$  et  $\textcircled{5}$  dans Eq. (A.10), on trouve le système d'équation ci-dessous<sup>23</sup> :

$$\begin{cases} \omega \mathbf{d}_{pr} = \mathbf{F}_{pq}^{(0)} \mathbf{d}_{qr} - \mathbf{d}_{pq} \mathbf{F}_{qr}^{(0)} + \left( \mathbf{f}_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \mathbf{P}_{qr}^{(0)} - \mathbf{P}_{pq}^{(0)} \left( \mathbf{f}_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{qr}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \\ -\omega \mathbf{d}_{rp}^* = \mathbf{F}_{pq}^{(0)} \mathbf{d}_{rq}^* - \mathbf{d}_{qp}^* \mathbf{F}_{qr}^{(0)} + \left( \mathbf{f}_{qp}^* + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{ts}^* \right) \mathbf{P}_{qr}^{(0)} - \mathbf{P}_{pq}^{(0)} \left( \mathbf{f}_{rq}^* + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{qr}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{ts}^* \right) \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

23. La première équation regroupe les termes multipliés par  $\exp(-i\omega t)$  et la deuxième ceux multipliés par  $\exp(i\omega t)$ .

On définit une transition  $q(q')$  associée à une excitation entre une orbitale occupée  $a(a')$  et une orbitale virtuelle  $i(i')$  et d'énergie  $\omega_q = \epsilon_i - \epsilon_a$  ( $\omega_{q'} = \epsilon_{i'} - \epsilon_{a'}$ ).

A l'aide des définitions de  $\mathbf{P}_{pq}^{(0)}$  et  $\mathbf{F}_{pq}^{(0)}$  (cf. Eq. (A.6) et cf. Eq. (A.7)), on peut obtenir les équations de Casida à partir de la première équation du système précédent (la deuxième étant simplement sa conjuguée). Pour cela, on considère dans un premier temps les orbitales  $p$  et  $r$  respectivement comme une orbitale virtuelle  $i$  et une orbitale occupée  $a$  (cf. Eq. (A.17)). Dans un deuxième temps, on considère les orbitales  $p$  et  $r$  respectivement comme une orbitale occupée  $a$  et une orbitale virtuelle  $i$  (cf. Eq. (A.18)).

On obtient les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \omega \mathbf{d}_{ia} &= \underbrace{\mathbf{F}_{ii}^{(0)}}_{\epsilon_i} \mathbf{d}_{ia} - \mathbf{d}_{ia} \underbrace{\mathbf{F}_{aa}^{(0)}}_{\epsilon_a} + \left( \mathbf{f}_{ia} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \underbrace{\mathbf{P}_{aa}^{(0)}}_1 - \underbrace{\mathbf{P}_{ii}^{(0)}}_0 \left( \mathbf{f}_{ia} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \\ &= \omega_q \mathbf{d}_{ia} + \mathbf{f}_{ia} + \sum_{a'i'} \left( \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{a'i'}} \mathbf{d}_{a'i'} + \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} \mathbf{d}_{i'a'} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \omega \mathbf{d}_{ai} &= \underbrace{\mathbf{F}_{aa}^{(0)}}_{\epsilon_a} \mathbf{d}_{ai} - \mathbf{d}_{ai} \underbrace{\mathbf{F}_{ii}^{(0)}}_{\epsilon_i} + \left( \mathbf{f}_{ai} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \underbrace{\mathbf{P}_{ii}^{(0)}}_0 - \underbrace{\mathbf{P}_{aa}^{(0)}}_1 \left( \mathbf{f}_{ai} + \sum_{st} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{st}} \mathbf{d}_{st} \right) \\ &= -\omega_q \mathbf{d}_{ai} - \mathbf{f}_{ai} - \sum_{a'i'} \left( \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{a'i'}} \mathbf{d}_{a'i'} + \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} \mathbf{d}_{i'a'} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

ce qui définit ce système<sup>24</sup> :

$$\begin{cases} \omega X_{ia} = \left( \omega_q X_{ia} + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} X_{i'a'} \right) + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}}{\partial \mathbf{P}_{a'i'}} Y_{i'a'} \\ \omega Y_{ia} = - \left( \omega_q Y_{ia} + \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{a'i'}} Y_{i'a'} \right) - \sum_{a'i'} \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}}{\partial \mathbf{P}_{i'a'}} X_{i'a'} \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

Il peut se réécrire comme un système d'équations aux valeurs propres, appelées équations de Casida :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

La matrice diagonale  $\mathbf{W}$  contient les énergies  $\omega$  des états excités et le vecteur  $(X, Y)$  solution associe  $X$  à la solution positive propre au processus d'excitation et  $Y$  à la solution négative propre à la desexcitation entre deux orbitales  $a$  et  $i$ .

24. Ce développement des équations de Casida se base sur une perturbation dont les détails sont dans les termes  $\mathbf{f}$ . En considérant que les transitions électroniques que l'on définit en *TDDFT* se produisent avec une très petite perturbation, alors on approxime  $\mathbf{f}_{ai} \approx 0 \approx \mathbf{f}_{ia}$ .

## Annexe B

# Evolution liée à l'opérateur Liouvillien de l'opérateur $\hat{\rho}(t)$

La prise en compte de l'environnement peut se faire au travers d'un opérateur Liouvillien  $\hat{\mathcal{L}}_D(t)$  permettant l'étude des processus incohérents liés à la perte d'information dans l'environnement [92, 127, 128].

On rappelle que les opérateurs de sauts  $\hat{C}_{m,n}$  dits de Linblad entre un état  $n$  vers un état  $m$  sont tels que :

$$\hat{C}_{m,n} = \sqrt{\Gamma_{n \rightarrow m}} |m\rangle \langle n| \quad (\text{B.1})$$

avec le taux de transition  $\Gamma_{n \rightarrow m} = \Gamma_{m \rightarrow n}$ . Posons l'opérateur Liouvillien ainsi :

$$\hat{\mathcal{L}}_D(t)\hat{\rho}(t) = \frac{1}{2} \sum_j \left( \left[ \hat{C}_j, \hat{\rho}(t) \hat{C}_j^\dagger \right] + \left[ \hat{C}_j \hat{\rho}(t), \hat{C}_j^\dagger \right] \right) \quad (\text{B.2})$$

avec  $\hat{C}_j$  l'opérateur de saut associé à une transition  $j$ . On peut alors calculer l'évolution des termes diagonaux et hors-diagonaux de la matrice densité, d'après Eq. (B.3) ci-dessous. D'après le formalisme de la matrice densité réduite  $\hat{\rho}$  il est possible de n'utiliser que la partie du système pour la dynamique à travers une trace partielle tout en incluant les effets du bain (environnement) sur ce système. Cet objet  $\hat{\rho}$  représente l'ensemble statistique sur les processus et les cohérences entre états du système. Les équations du mouvement qui régissent son évolution sont décrites par une équation de Schrödinger stochastique de la forme suivante incluant les processus cohérents et incohérents :

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = \underbrace{-\frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_S, \hat{\rho}(t)]}_{\text{evolution cohérente}} + \underbrace{\hat{\mathcal{L}}_D(t)\hat{\rho}(t)}_{\text{evolution incohérente}} \quad (\text{B.3})$$

avec  $\mathbf{H}_S$  l'hamiltonien du système et  $\hat{\mathcal{L}}_D(t)$  l'opérateur Liouvillien.

## B.1 Termes diagonaux

Posons une base de vecteurs  $\{|\Phi_\epsilon\rangle\}$  tels que :

$$\begin{cases} \hat{\rho}(t) = \sum_{\epsilon, \epsilon'} \rho_{\epsilon, \epsilon'}(t) |\Phi_{\epsilon'}\rangle \langle \Phi_\epsilon| \\ \mathbf{H}_S |\Phi_\epsilon\rangle = \epsilon |\Phi_\epsilon\rangle \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

Calculons l'évolution temporelle d'un élément diagonal de la matrice densité  $\hat{\rho}(t)$  :

$$\dot{\rho}_{\epsilon, \epsilon}(t) = \frac{-i}{\hbar} \langle \Phi_\epsilon | [\mathbf{H}_S, \hat{\rho}(t)] | \Phi_\epsilon \rangle + \langle \Phi_\epsilon | \hat{\mathcal{L}}_D(t) \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle \quad (\text{B.5})$$

Il est aisé de montrer que le premier terme est nul :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\epsilon | [\mathbf{H}_S, \hat{\rho}(t)] | \Phi_\epsilon \rangle &= \langle \Phi_\epsilon | \mathbf{H}_S \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle - \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) \mathbf{H}_S | \Phi_\epsilon \rangle \\ &= \epsilon \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle - \epsilon \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

L'expression donnée par Eq. (B.5), sachant Eq. (B.1), devient alors :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\epsilon, \epsilon}(t) &= \langle \Phi_\epsilon | \hat{\mathcal{L}}_D(t) \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle \\ &= \langle \Phi_\epsilon | \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \left[ \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}, \hat{\rho}(t) \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \right] + \left[ \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\rho}(t), \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \right] \right) | \Phi_\epsilon \rangle \\ &= \langle \Phi_\epsilon | \sum_{\alpha, \beta} \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\rho}(t) \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger | \Phi_\epsilon \rangle - \langle \Phi_\epsilon | \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\rho}(t) \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} | \Phi_\epsilon \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_\epsilon | \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} \left( \langle \Phi_\epsilon | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho}(t) | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_\epsilon \rangle - \frac{1}{2} \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\alpha | \Phi_\epsilon \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{\alpha, \beta} \frac{\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}}{2} \langle \Phi_\epsilon | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho}(t) | \Phi_\epsilon \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} \left( \delta_{\epsilon, \beta} \rho_{\alpha, \alpha}(t) \delta_{\beta, \epsilon} - \frac{1}{2} \rho_{\epsilon, \alpha}(t) \delta_{\beta, \beta} \delta_{\alpha, \epsilon} - \frac{1}{2} \delta_{\epsilon, \alpha} \delta_{\beta, \beta} \rho_{\alpha, \epsilon}(t) \right) \\ &= \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha, \alpha}(t) \Gamma_{\alpha \rightarrow \epsilon} - \rho_{\epsilon, \epsilon}(t) \Gamma_{\epsilon \rightarrow \alpha}) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Les termes diagonaux évoluent comme des populations incohérentes qui peuvent être transférées par des sauts associés aux taux de transitions  $\Gamma$ .

## B.2 Termes hors-diagonaux

Calculons maintenant l'évolution temporelle d'un élément hors-diagonal ( $\epsilon \neq \epsilon'$ ) de la matrice densité  $\hat{\rho}(t)$  :

$$\dot{\rho}_{\epsilon,\epsilon'}(t) = \frac{-i}{\hbar} \langle \Phi_\epsilon | [\mathbf{H}_S, \hat{\rho}(t)] | \Phi_{\epsilon'} \rangle + \langle \Phi_\epsilon | \hat{\mathcal{L}}_D(t) \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle \quad (\text{B.8})$$

Le premier terme se calcule ainsi :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\epsilon | [\mathbf{H}_S, \hat{\rho}(t)] | \Phi_{\epsilon'} \rangle &= \langle \Phi_\epsilon | \mathbf{H}_S \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle - \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) \mathbf{H}_S | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &= \epsilon \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle - \epsilon' \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &= (\epsilon - \epsilon') \rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Le deuxième terme, sachant Eq. (B.1) devient alors :

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_\epsilon | \hat{\mathcal{L}}_D(t) \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &= \langle \Phi_\epsilon | \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \left[ \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}, \hat{\rho}(t) \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \right] + \left[ \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\rho}(t), \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \right] \right) | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &= \langle \Phi_\epsilon | \sum_{\alpha,\beta} \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\rho}(t) \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger | \Phi_{\epsilon'} \rangle - \langle \Phi_\epsilon | \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \hat{\rho}(t) \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_\epsilon | \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta}^\dagger \hat{C}_{\alpha \rightarrow \beta} \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &= \sum_{\alpha,\beta} \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} \left( \langle \Phi_\epsilon | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho}(t) | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_{\epsilon'} \rangle - \frac{1}{2} \langle \Phi_\epsilon | \hat{\rho}(t) | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\alpha | \Phi_{\epsilon'} \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{\alpha,\beta} \frac{\Gamma_{\alpha \rightarrow \beta}}{2} \langle \Phi_\epsilon | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\beta | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{\rho}(t) | \Phi_{\epsilon'} \rangle \\ &= \sum_{\alpha,\beta} \Gamma_{\alpha \rightarrow \beta} \left( \underbrace{\delta_{\epsilon,\beta} \rho_{\alpha,\alpha}(t) \delta_{\beta,\epsilon'}}_{=0 \text{ car } \beta=\epsilon \text{ et } \beta=\epsilon' \text{ alors que } \epsilon \neq \epsilon'} - \frac{1}{2} \rho_{\epsilon,\alpha}(t) \delta_{\beta,\beta} \delta_{\alpha,\epsilon'} - \frac{1}{2} \delta_{\epsilon,\alpha} \delta_{\beta,\beta} \rho_{\alpha,\epsilon'}(t) \right) \\ &= -\rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) \left( \sum_{\beta} \frac{\Gamma_{\epsilon' \rightarrow \beta} + \Gamma_{\epsilon \rightarrow \beta}}{2} \right) = -\rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) \gamma_{\epsilon,\epsilon'} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Donc :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\epsilon,\epsilon'}(t) &= \frac{-i}{\hbar} (\epsilon - \epsilon') \rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) - \rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) \gamma_{\epsilon,\epsilon'} \\ &= -\rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) \left( \frac{i}{\hbar} (\epsilon - \epsilon') + \gamma_{\epsilon,\epsilon'} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Et finalement :

$$\rho_{\epsilon,\epsilon'}(t) = \underbrace{\rho_{\epsilon,\epsilon'}(0)}_{\text{cohérence initiale}} \exp\left(\frac{-i(\epsilon - \epsilon')}{\hbar} t\right) \underbrace{\exp(-\gamma_{\epsilon,\epsilon'} t)}_{\text{amortissement de l'oscillation à cause de l'environnement}} \quad (\text{B.12})$$

Ces termes hors-diagonaux concernent les cohérences qui vont évoluer de façon indépendantes et frappées par l'environnement, ce qui est représenté à travers le terme d'amortissement.

### B.3 Discussion dans le cadre de degrés de liberté vibroniques localisés

La matrice densité permet donc d'étudier les incohérences et les cohérences qui vont osciller et disparaître de façon exponentielle.

Si l'on veut utiliser cette méthode pour un système décrit dans une base vibronique localisée, il faut se rappeler que les états  $m$  et  $n$  peuvent se définir comme des produits tensoriels sur leurs  $N$  degrés de liberté, tels que :

$$|m\rangle = |m_{q1}\rangle \otimes |m_{q2}\rangle \otimes \dots \otimes |m_{qN}\rangle \quad (\text{B.13})$$

Ainsi, on découple également le taux  $\Gamma_{n \rightarrow m}$  en le découplant sur des taux unidimensionnels  $\tilde{\Gamma}$  associés à chacun des  $N$  degrés de liberté considérés :

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \sum_i^N \mathbb{I}_{q1} \otimes \mathbb{I}_{q2} \otimes \dots \otimes \tilde{\Gamma}_{n_{qi} \rightarrow m_{qi}} \otimes \dots \otimes \mathbb{I}_{qN} \quad (\text{B.14})$$

Si l'on pose les vecteurs de la base vibronique comme :

$$|\Psi\rangle = |n, i_n\rangle \otimes |i_n, \nu_1^n\rangle \otimes \dots \otimes |i_n, \nu_j^n\rangle \quad (\text{B.15})$$

on déduit alors que les taux entre transitions seront :

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \tilde{\Gamma}_{n_{elec} \rightarrow m_{elec}}^{elec} + \tilde{\Gamma}_{n_{\nu_1} \rightarrow m_{\nu_1}}^{\nu_1} + \tilde{\Gamma}_{n_{\nu_2} \rightarrow m_{\nu_2}}^{\nu_2} + \dots + \tilde{\Gamma}_{n_{\nu_j} \rightarrow m_{\nu_j}}^{\nu_j} \quad (\text{B.16})$$

On pose l'hamiltonien dépendant du temps comme :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}|\Psi(t)\rangle &= \left( \mathbf{H}_S - \frac{i\hbar}{2} \sum_{\epsilon, \epsilon'} \underbrace{\Gamma_{\epsilon \rightarrow \epsilon'}}_{\text{à déterminer}} |\Phi_\epsilon\rangle \langle \Phi_{\epsilon'} | \Phi_{\epsilon'}\rangle \langle \Phi_\epsilon| \right) |\Psi(t)\rangle \\
 &= \left( \mathbf{H}_S - \frac{i\hbar}{2} \sum_{\epsilon} \underbrace{\sum_{\epsilon'} \Gamma_{\epsilon \rightarrow \epsilon'}}_{\substack{\frac{1}{\tau_\epsilon} \text{ avec } \tau_\epsilon \\ \text{le taux de survie} \\ \text{dans l'état } \epsilon}} |\Phi_\epsilon\rangle \langle \Phi_\epsilon| \right) |\Psi(t)\rangle
 \end{aligned} \tag{B.17}$$

Les taux  $\Gamma$  seraient à déterminer pour chaque degré de liberté selon Eq. (B.16) de manière perturbative pour les degrés électroniques en omettant les modes de vibrations dominants pour rester dans l'approximation non-adiabatique et utiliser la redistribution de l'énergie vibrationnelle intra-moléculaire (IVR) pour les degrés de liberté vibrationnels. En définissant des statistiques en faisant un ensemble de  $N_{traj}$  trajectoires dépendantes du temps  $\{\Psi_\alpha(t)\}_{\alpha \in [1, N_{traj}]}$  chacune associée à une phase, elles vont se déphaser différemment à chaque étape et la matrice densité peut se calculer en tout temps comme une moyenne sur toutes les réalisations :

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{N_{traj}} \sum_{\alpha=1}^{N_{traj}} \Psi_\alpha^*(t) \Psi_\alpha(t) \tag{B.18}$$

Pour trouver les bonnes phases à considérer, il faudrait utiliser un terme de bruit. Il s'agit cependant d'un développement qui n'a pas été exploré lors de ce travail de thèse.

# Annexe C

## Application de la méthode de localisation sur les systèmes étudiés

Les pages suivantes présentent les figures montrant les effets de la méthode de localisation sur l'ensemble des systèmes étudiés : d'abord sur l'homotétramère de phénanthrènes (annexe C.1) puis l'homodimère de phénanthrènes (annexe C.2) et enfin l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère (annexe C.3). Les différents cas ont été calculés avec 10 états excités au départ. Le cas de l'homotétramère présente en plus pour la configuration parallèle deux figures avec 8 et 12 états excités (Fig. C.3 et Fig. C.4 respectivement).

## C.1 Homotétramère de phénanthrènes

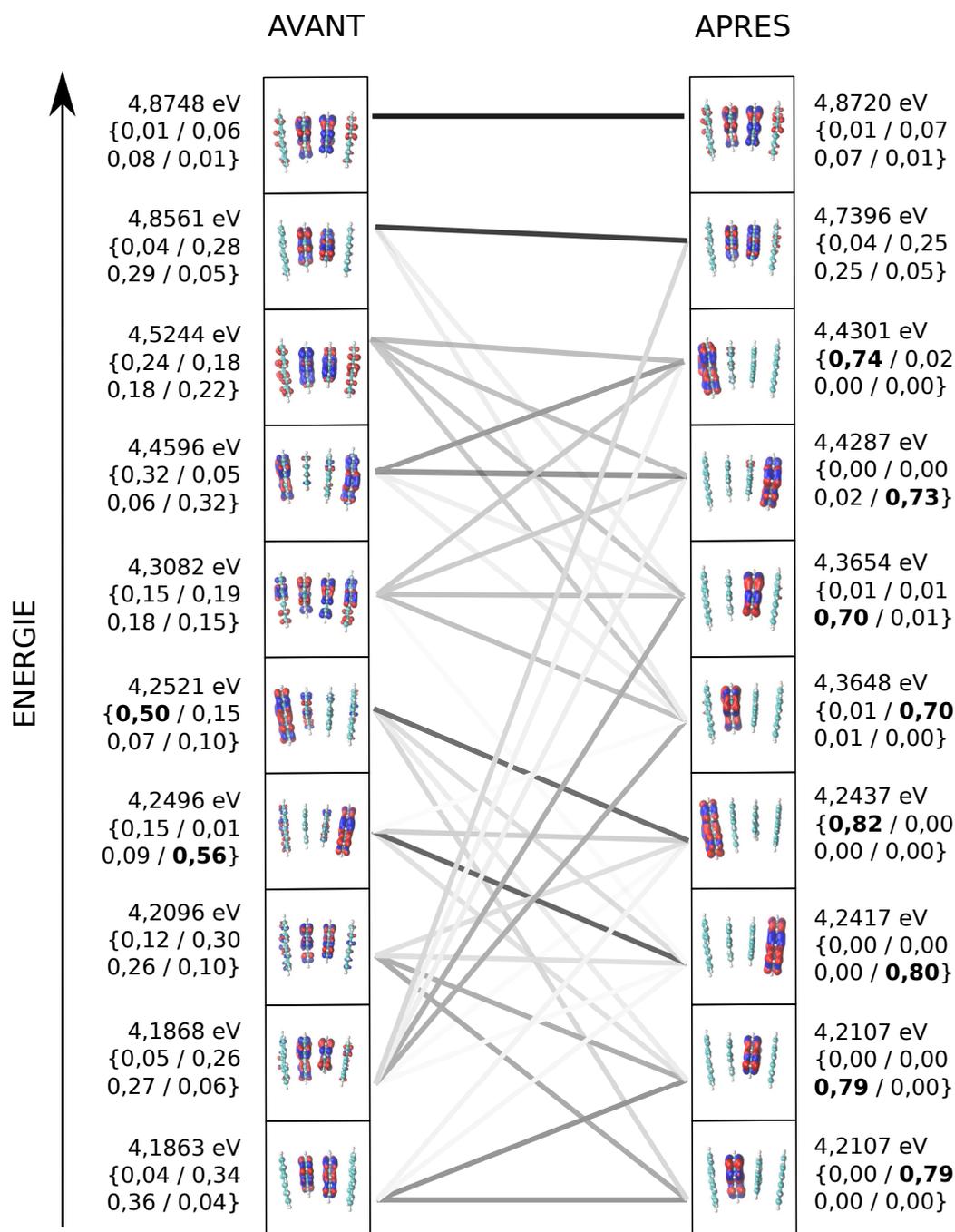


FIGURE C.1 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l’homotetramère de phénanthrènes dans la configuration *helicoidale* à travers la représentation de la densité de l’électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

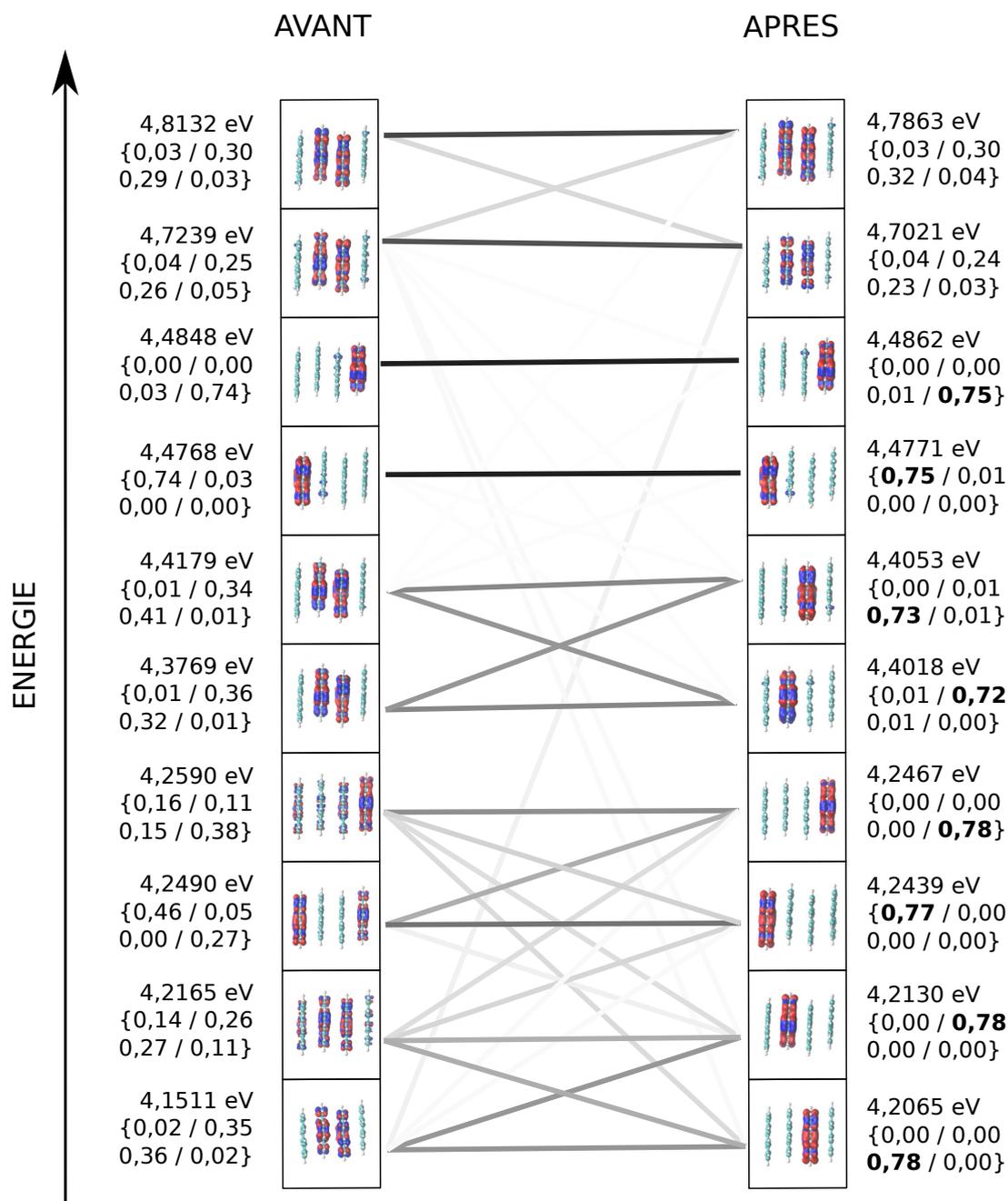


FIGURE C.2 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration *antiparallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

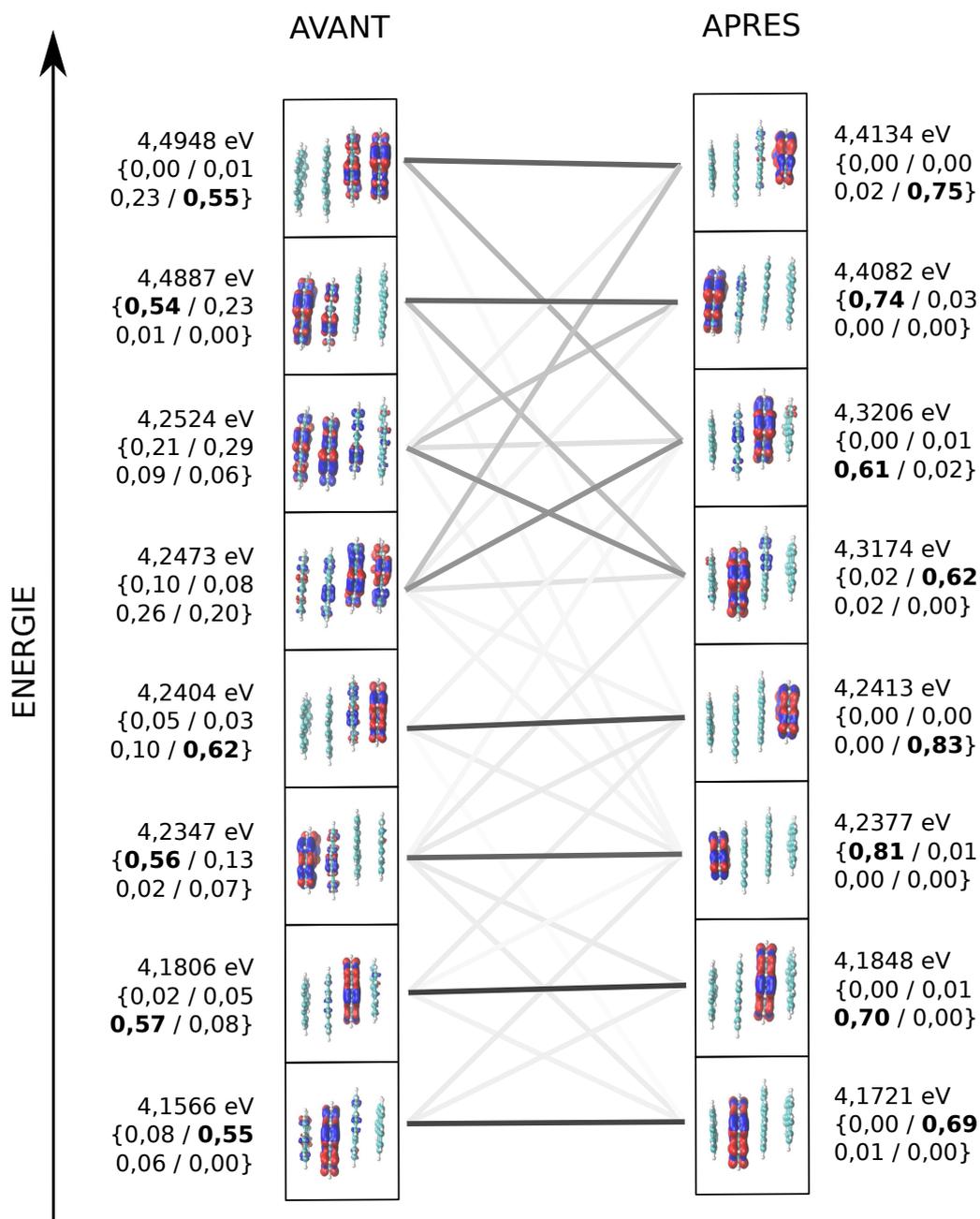


FIGURE C.3 – Effet de la méthode de localisation sur les 8 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration *parallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

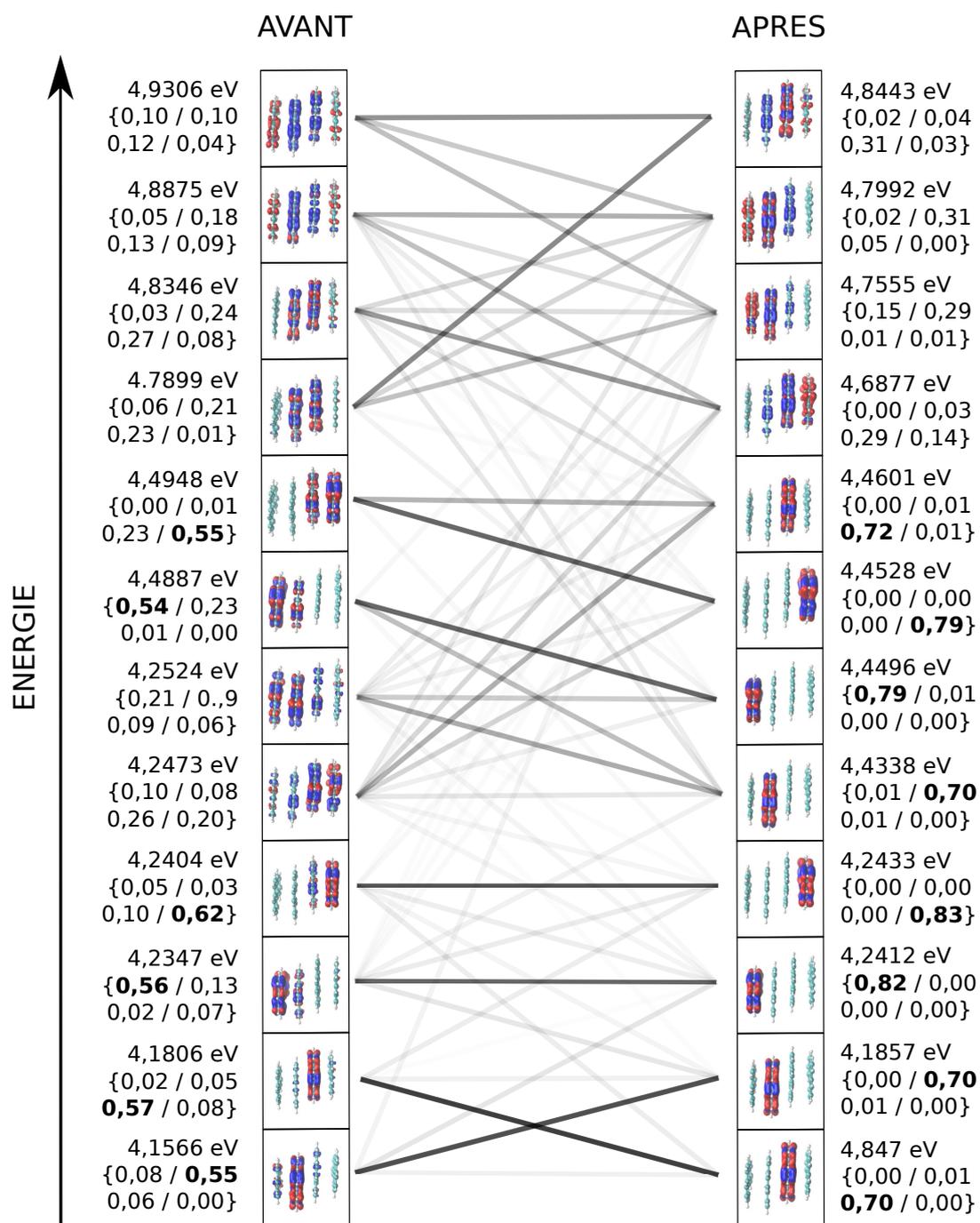


FIGURE C.4 – Effet de la méthode de localisation sur les 12 premiers états électroniques excités de l'homotetramère de phénanthrènes dans la configuration *parallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

## C.2 Homodimère de phénanthrènes

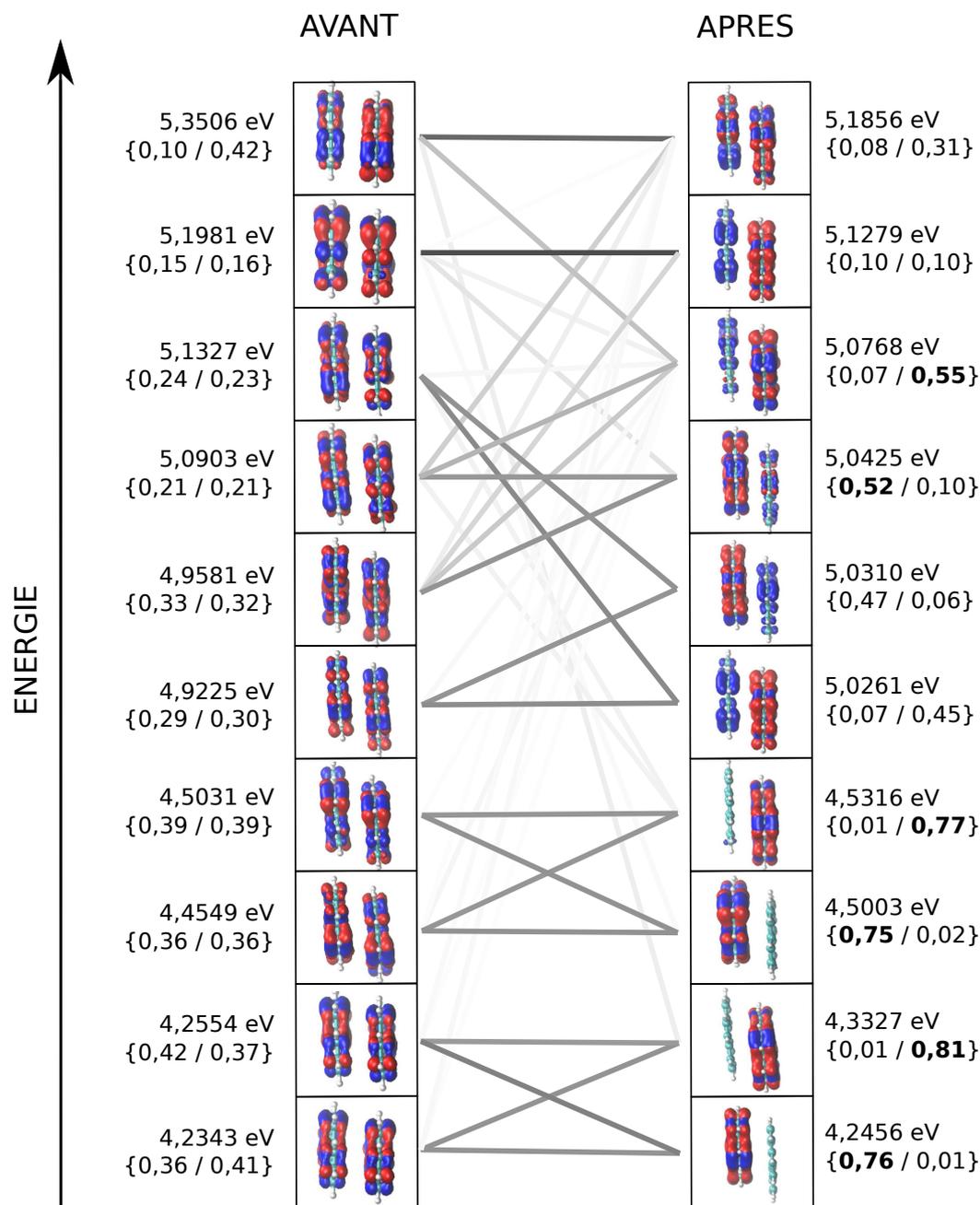


FIGURE C.5 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homodimère de phénanthrènes dans la configuration *parallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

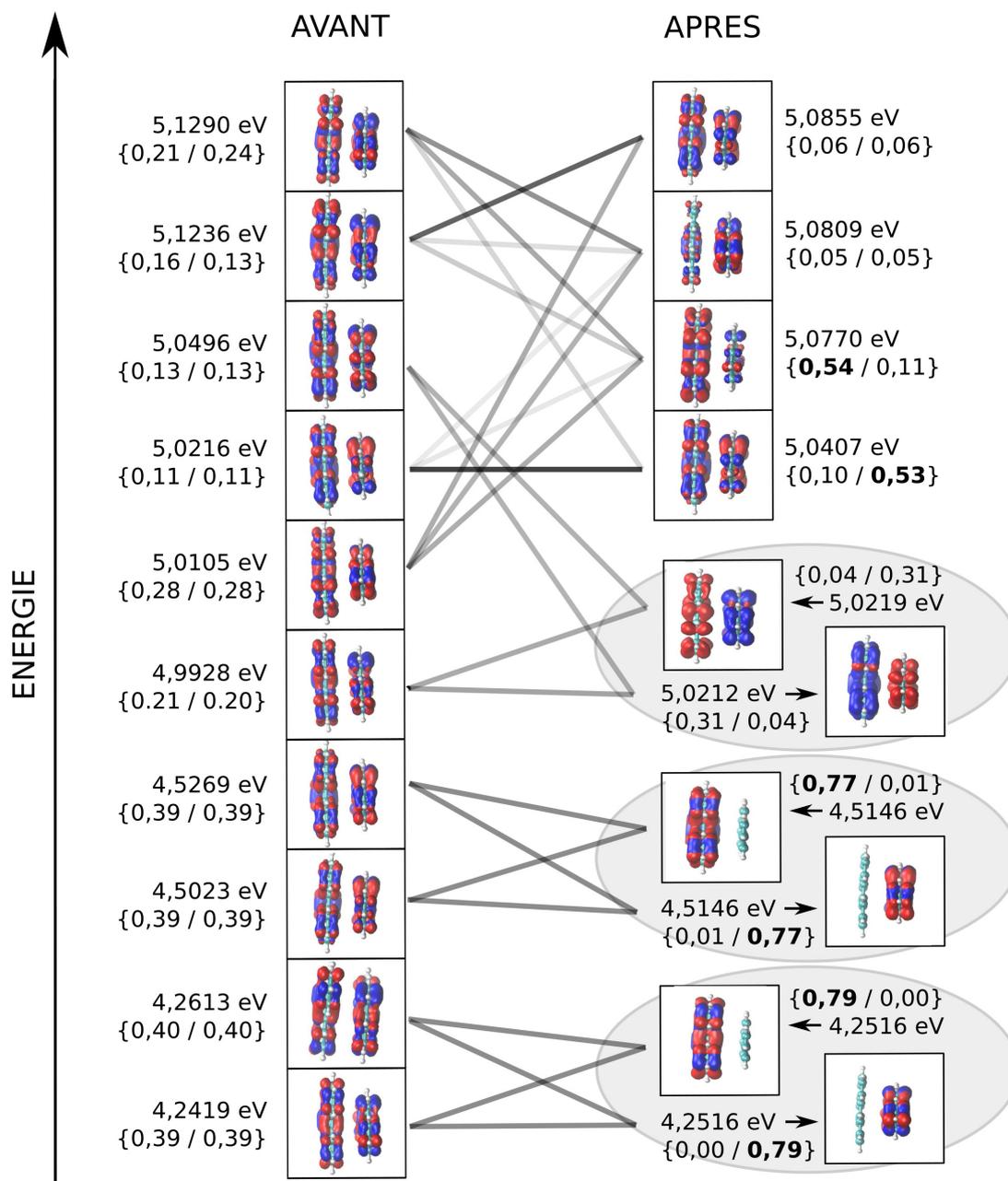


FIGURE C.6 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homodimère de phénanthrènes dans la configuration *perpendiculaire* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Les états dégénérés sont encadrés de gris. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

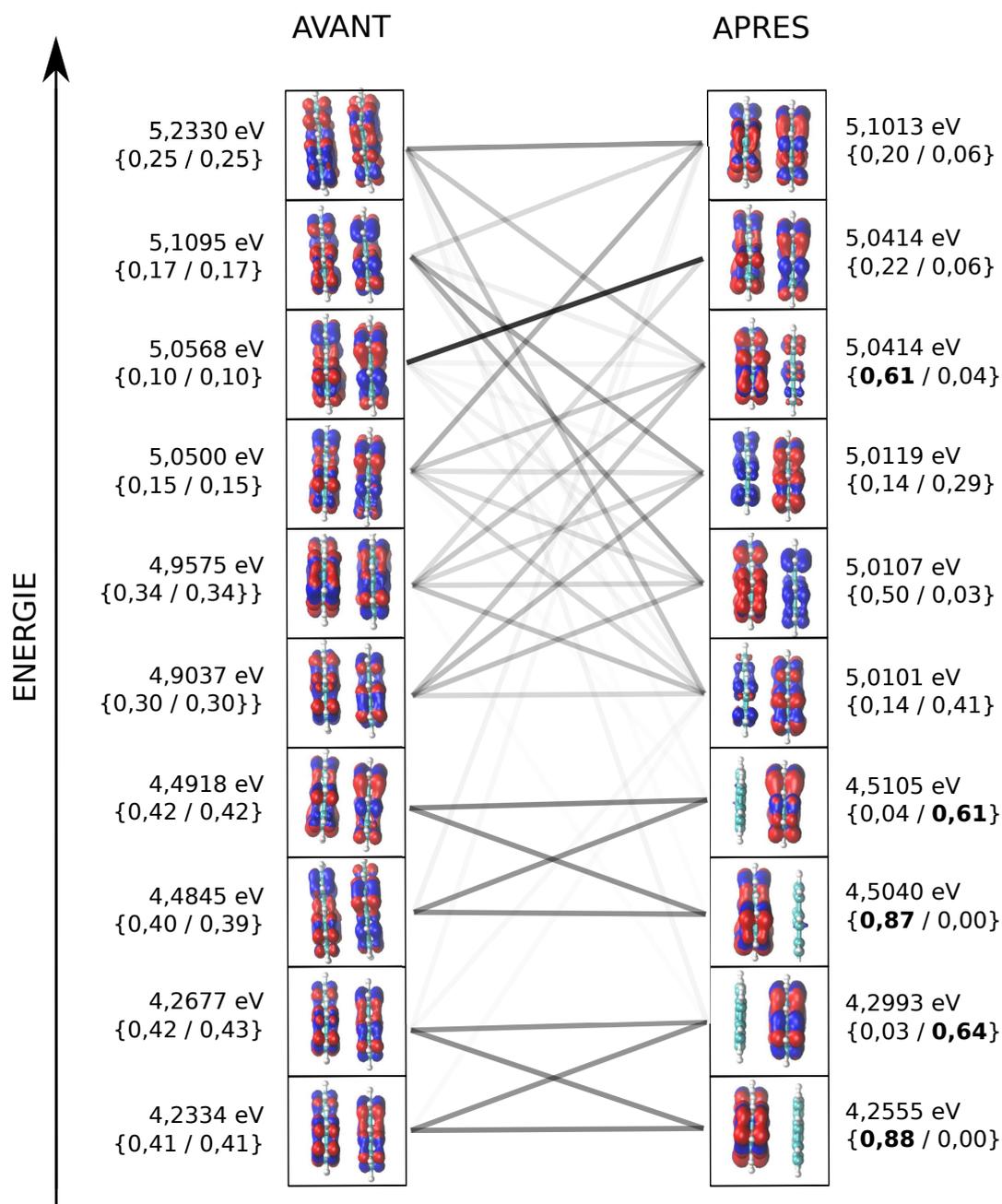


FIGURE C.7 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'homodimère de phénanthrènes dans la configuration *antiparallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

### C.3 Hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère

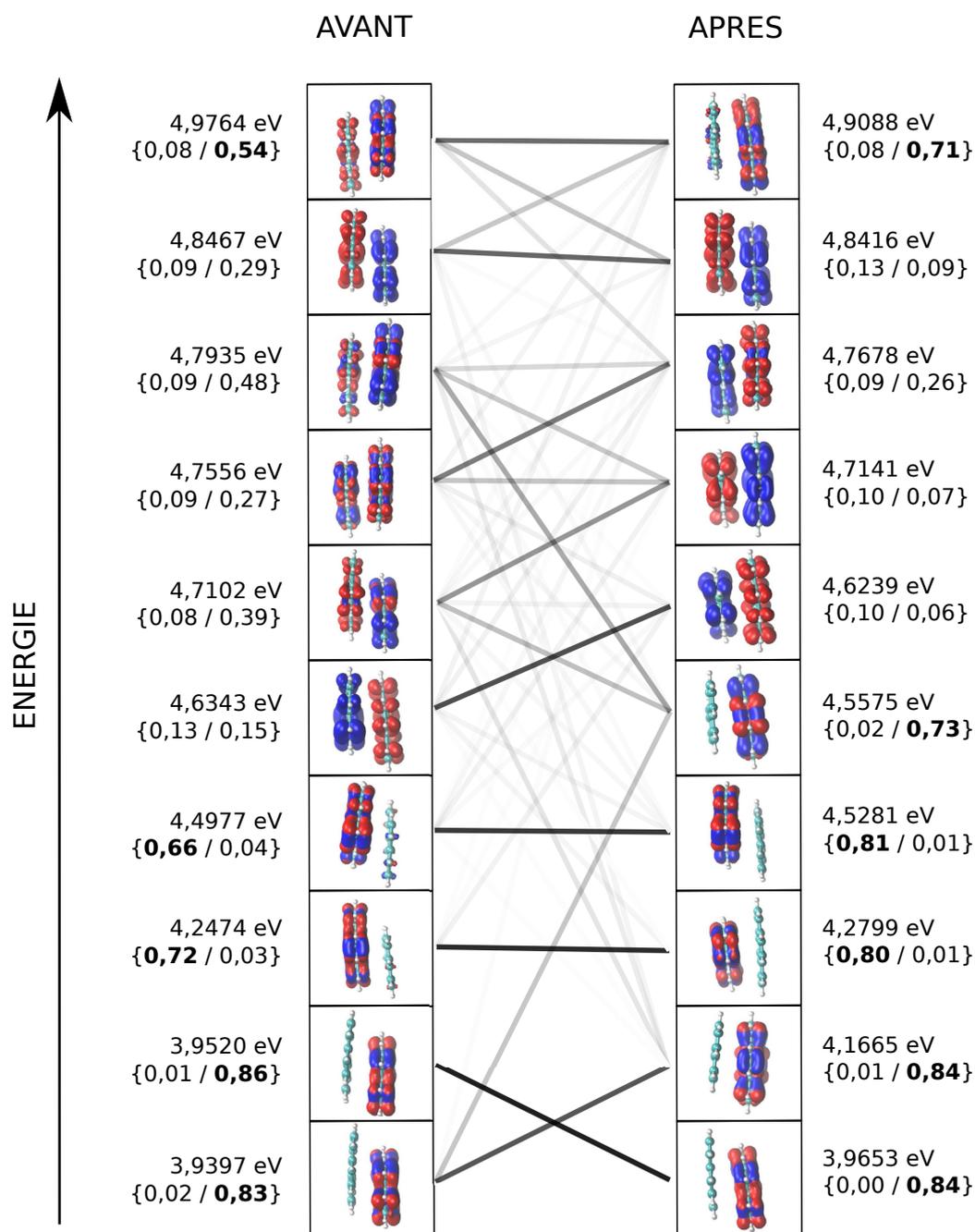


FIGURE C.8 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère dans la configuration *parallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

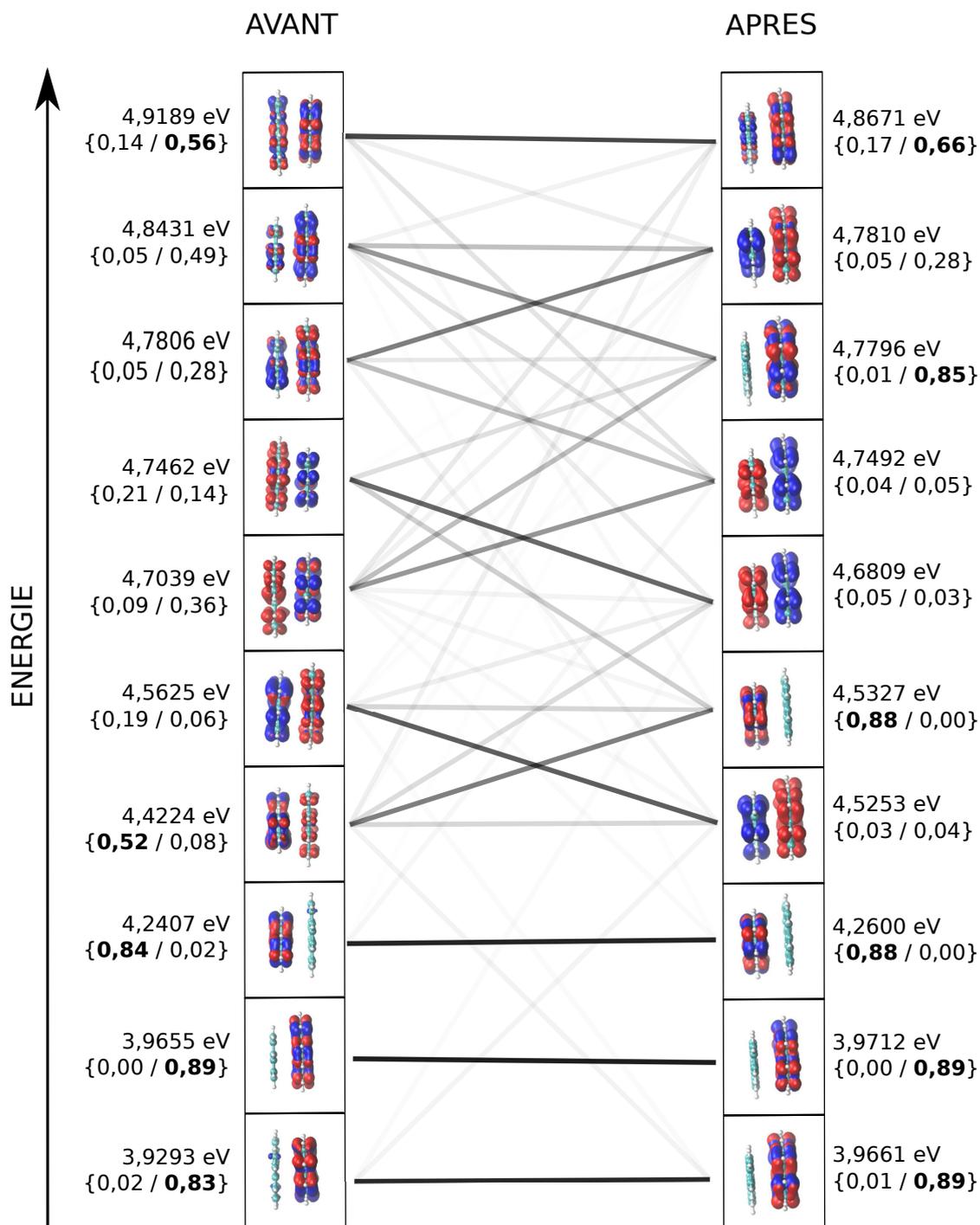


FIGURE C.9 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère dans la configuration *perpendiculaire* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

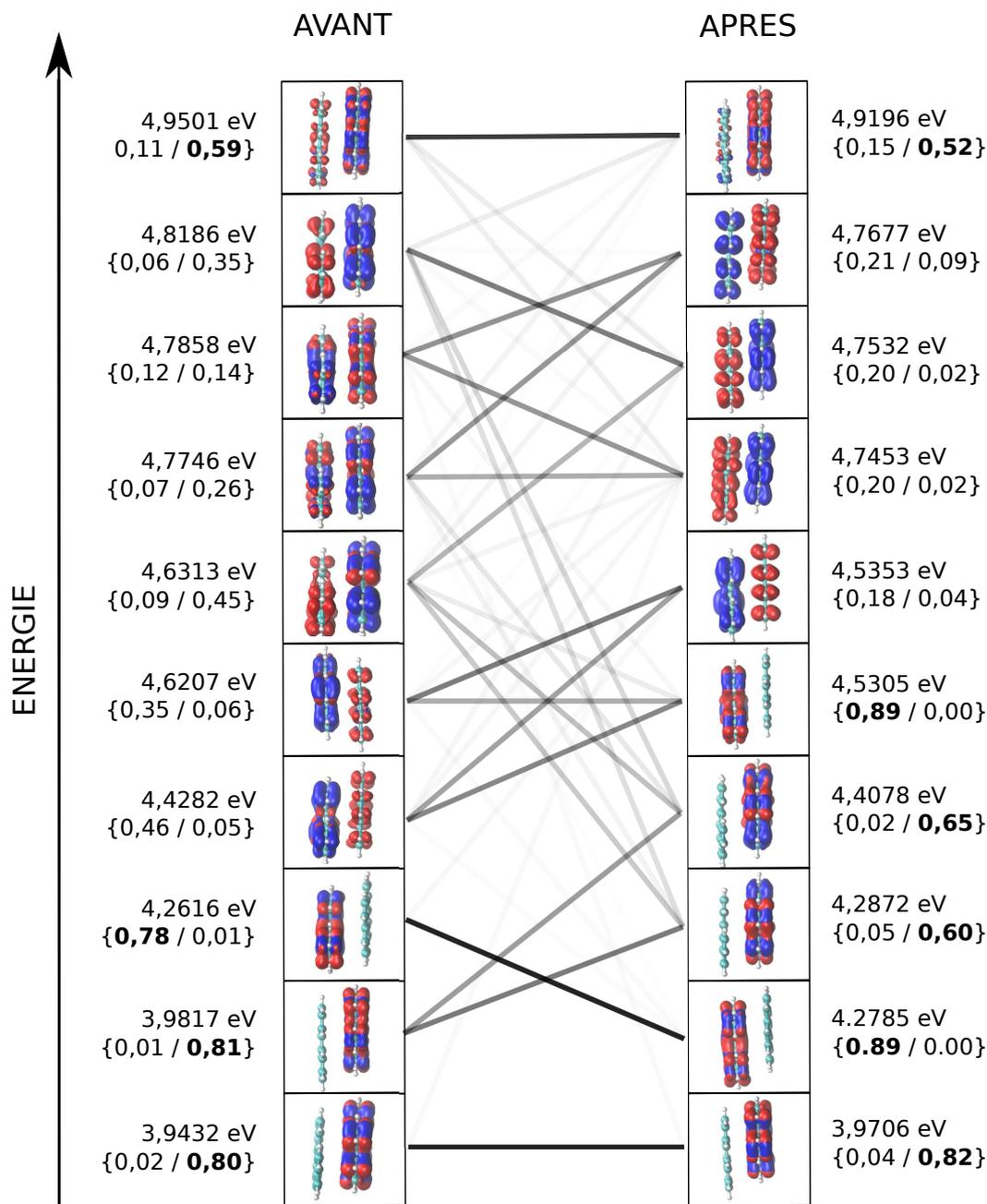


FIGURE C.10 – Effet de la méthode de localisation sur les 10 premiers états électroniques excités de l'hétérodimère composé d'un phénanthrène et d'un dimère dans la configuration *antiparallèle* à travers la représentation de la densité de l'électron en rouge et du trou associé en bleu [44]. Toutes les représentations, contours ou code couleurs sont les mêmes que dans le chapitre 4 (cf. Fig. 4.4).

© 2022 Wiley Periodicals LLC.

## Annexe D

# Densités de l'électron et du trou pour les 12 premiers états TDDFT délocalisés d'un hexamère de phénanthrènes

Dans ces figures, la densité associée au trou est représentée en bleu et la densité associée à l'électron est représentée en rouge.

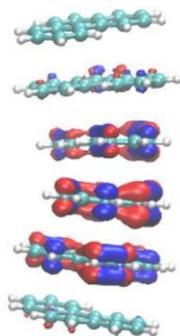


FIGURE D.1 – Densités pour l'état TDDFT  $|1\rangle$  d'énergie 4,1388 eV : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

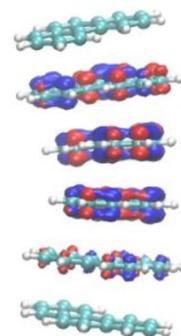


FIGURE D.2 – Densités pour l'état TDDFT  $|2\rangle$  d'énergie 4,1722 eV : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

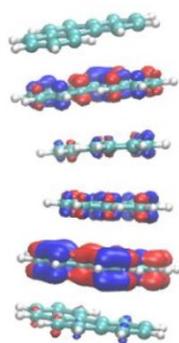


FIGURE D.3 – Densités pour l'état TDDFT |3> d'énergie 4,1799 eV : seuil 0,00075  $a_0^{-3}$ .

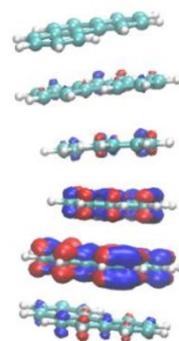


FIGURE D.4 – Densités pour l'état TDDFT |4> d'énergie 4,2044 eV : seuil 0,00075  $a_0^{-3}$ .

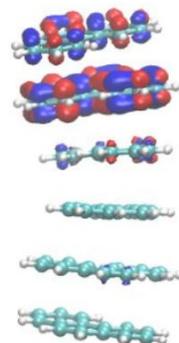


FIGURE D.5 – Densités pour l'état TDDFT |5> d'énergie 4,2078 eV : seuil 0,00075  $a_0^{-3}$ .

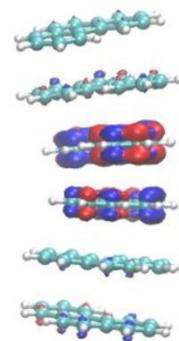


FIGURE D.6 – Densités pour l'état TDDFT |6> d'énergie 4,2268 eV : seuil 0,00075  $a_0^{-3}$ .

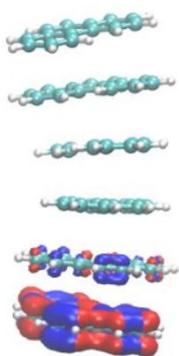


FIGURE D.7 – Densités pour l'état TDDFT |7> d'énergie 4,2415 eV : seuil 0,00075  $a_0^{-3}$ .

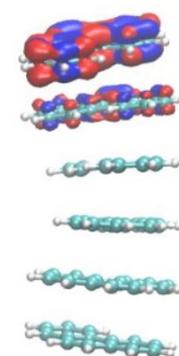


FIGURE D.8 – Densités pour l'état TDDFT |8> d'énergie 4,2473 eV : seuil 0,00075  $a_0^{-3}$ .

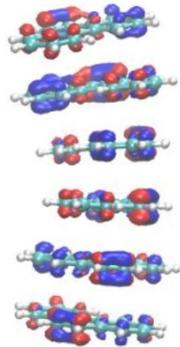


FIGURE D.9 – Densités pour l'état TDDFT  $|9\rangle$  d'énergie 4,2839 eV : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

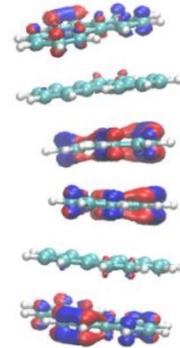


FIGURE D.10 – Densités pour l'état TDDFT  $|10\rangle$  d'énergie 4,3911 eV : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

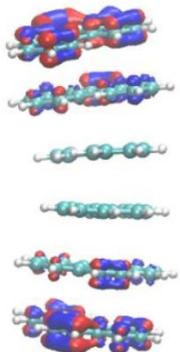


FIGURE D.11 – Densités pour l'état TDDFT  $|11\rangle$  d'énergie 4,4929 eV : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

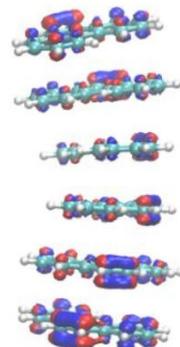


FIGURE D.12 – Densités pour l'état TDDFT  $|12\rangle$  d'énergie 4,5226 eV : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

## Annexe E

# Densités de l'électron et du trou pour les 8 états localisés sur les fragments centraux d'un hexamère de phénanthrènes

Dans ces figures, la densité associée au trou est représentée en bleu et la densité associée à l'électron est représentée en rouge.

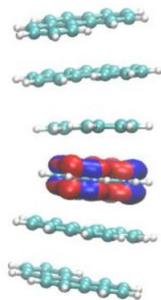


FIGURE E.1 – Densités pour l'état localisé  $|1\rangle$  d'énergie 4,1993 eV, localisé sur le fragment 4 avec une valeur propre de 0,7661 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

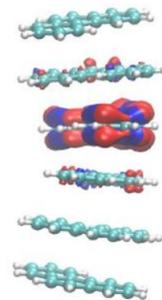


FIGURE E.2 – Densités pour l'état localisé  $|2\rangle$  d'énergie 4,3011 eV, localisé sur le fragment 3 avec une valeur propre de 0,6285 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

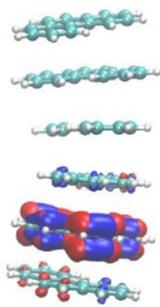


FIGURE E.3 – Densités pour l'état localisé  $|3\rangle$  d'énergie 4,2820 eV, localisé sur le fragment 5 avec une valeur propre de 0,6393 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

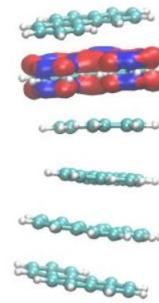


FIGURE E.4 – Densités pour l'état localisé  $|4\rangle$  d'énergie 4,2073 eV, localisé sur le fragment 2 avec une valeur propre de 0,7623 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

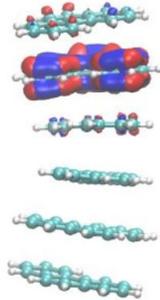


FIGURE E.5 – Densités pour l'état localisé  $|5\rangle$  d'énergie 4,3122 eV, localisé sur le fragment 2 avec une valeur propre de 0,6334 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

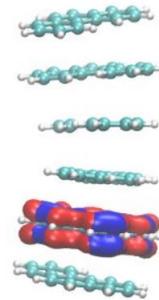


FIGURE E.6 – Densités pour l'état localisé  $|6\rangle$  d'énergie 4,1986 eV, localisé sur le fragment 5 avec une valeur propre de 0,7675 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

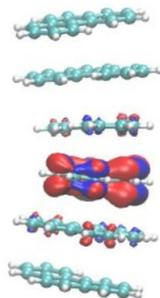


FIGURE E.7 – Densités pour l'état localisé  $|7\rangle$  d'énergie 4,2910 eV, localisé sur le fragment 4 avec une valeur propre de 0,6284 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

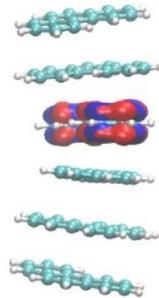


FIGURE E.8 – Densités pour l'état localisé  $|8\rangle$  d'énergie 4,2064 eV, localisé sur le fragment 3 avec une valeur propre de 0,7558 : seuil  $0,00075 a_0^{-3}$ .

# Annexe F

## Etablissement des déplacements atomiques cartésiens dans une chaîne étendue

Dans la partie 2.1.2, on a introduit la matrice Hessienne pour la détermination des coordonnées normales (les déplacements cartésiens) pour chaque mode normal associées à chaque atome de phénanthrène ou de pyrène. Dans le cas où on voudrait trouver les coordonnées pour chaque atome dans une chaîne composée de phénanthrènes et de pyrènes, on considère alors chaque fragment de la chaîne comme une molécule seule. L'idée est de dire qu'un atome d'un fragment particulier dans une chaîne est associé, pour le même mode normal, aux mêmes coordonnées normales que son analogue dans le fragment seul. Pour calculer ces coordonnées, on doit faire quelques considérations géométriques :

- ▶ la norme  $\|\vec{\delta}\|$  du vecteur de déplacement pour un atome dans le fragment seul doit être la même que celle pour le même atome dans la chaîne ;
- ▶ si on construit pour chaque atome le vecteur  $\vec{OA}$  entre le centre de masse et l'atome, l'angle  $\alpha$  entre  $\vec{OA}$  et  $\vec{\delta}$  (cf. Fig. F.1) doit être le même pour le fragment seul et pour le fragment dans la chaîne ;
- ▶ si on construit le vecteur normal au plan de la molécule  $\vec{n}$ , l'angle  $\beta$  entre  $\vec{n}$  et  $\vec{\delta}$  (cf. Fig. F.1) doit être le même pour le fragment seul et pour le fragment dans la chaîne ;
- ▶ si on construit le vecteur  $\vec{m} = \vec{\delta} \wedge \vec{OA}$  ( $\|\vec{m}\| = \|\vec{\delta}\| \|\vec{OA}\| \sin \alpha$ ), l'angle  $\epsilon$  entre  $\vec{n}$  et  $\vec{m}$  (cf. Fig. F.1) doit être le même pour le fragment seul et pour le fragment dans la chaîne.

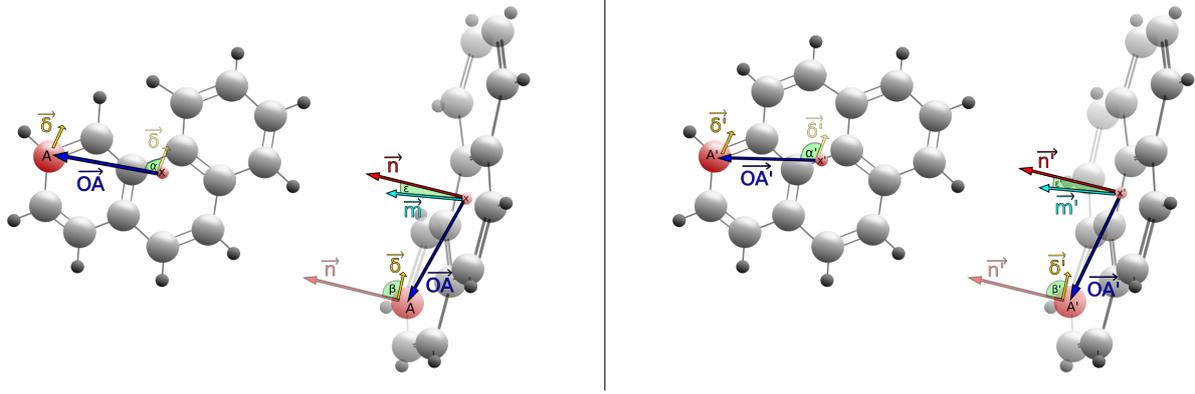


FIGURE F.1 – A gauche : description du déplacement  $\vec{\delta}$  pour un atome spécifique du phénanthrène A (en rouge) dépendant du centre de masse X (en rouge), de quelques angles et de vecteurs.

A droite : description du déplacement  $\vec{\delta}'$  pour un atome spécifique du pyrène A' (en rouge) dépendant du centre de masse X' (en rouge), de quelques angles et de vecteurs.

On veut trouver pour chaque atome de la chaîne et chaque mode un vecteur de déplacement  $\vec{\delta} = (x, y, z)$  tel que :

$$1. \quad \vec{\delta} \cdot \vec{OA} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} OA_x \\ OA_y \\ OA_z \end{pmatrix} = \|\vec{\delta}\| \|\vec{OA}\| \cos \alpha$$

avec  $\|\vec{\delta}\|$  et  $\alpha$  les mêmes que dans la molécule seule.

Et donc :

$$\|\vec{\delta}\| \|\vec{OA}\| \cos \alpha = OA_x x + OA_y y + OA_z z \quad (\text{F.1})$$

$$2. \quad \vec{\delta} \cdot \vec{n} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \|\vec{\delta}\| \|\vec{n}\| \cos \beta$$

avec  $\|\vec{\delta}\|$  et  $\beta$  les mêmes que dans la molécule seule.

Et donc :

$$\|\vec{\delta}\| \|\vec{n}\| \cos \beta = n_x x + n_y y + n_z z \quad (\text{F.2})$$

$$3. \quad \vec{m} \cdot \vec{n} = \|\vec{m}\| \|\vec{n}\| \cos \epsilon = \|\vec{\delta}\| \|\vec{OA}\| \sin \alpha \|\vec{n}\| \cos \epsilon$$

avec  $\|\vec{\delta}\|$ ,  $\alpha$  et  $\epsilon$  les mêmes que dans la molécule seule.

$$\vec{m} \cdot \vec{n} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} OA_x \\ OA_y \\ OA_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} yOA_z - zOA_y \\ zOA_x - xOA_z \\ xOA_y - yOA_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

---

Et donc :

$$\begin{aligned} \|\vec{\delta}\| \|\vec{n}\| \|\vec{OA}\| \sin \alpha \cos \epsilon = & (n_z OA_y - n_y OA_z)x \\ & + (n_x OA_z - n_z OA_x)y + (n_y OA_x - n_x OA_y)z \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

Pour conclure, trouver le vecteur  $\vec{\delta} = (x, y, z)$  revient à résoudre le système suivant :

$$\begin{pmatrix} OA_x & OA_y & OA_z \\ n_x & n_y & n_z \\ n_z OA_y - n_y OA_z & n_x OA_z - n_z OA_x & n_y OA_x - n_x OA_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \|\vec{\delta}\| \|\vec{OA}\| \cos \alpha \\ \|\vec{\delta}\| \|\vec{n}\| \cos \beta \\ \|\vec{\delta}\| \|\vec{n}\| \|\vec{OA}\| \sin \alpha \cos \epsilon \end{pmatrix} \quad (\text{F.4})$$

avec  $\|\vec{\delta}\|$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\epsilon$  identiques à leurs analogues dans la molécule seule.

## Annexe G

# Evolution de population entre états localisés du tétramère

La dynamique est faite à partir de l'hamiltonien du système construit dans le chapitre 5 pour le tétramère de phénanthrènes à l'aide de la méthode de résolution d'équations différentielles ordinaires pour l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette méthode a été décrite dans la partie 2.2.1.

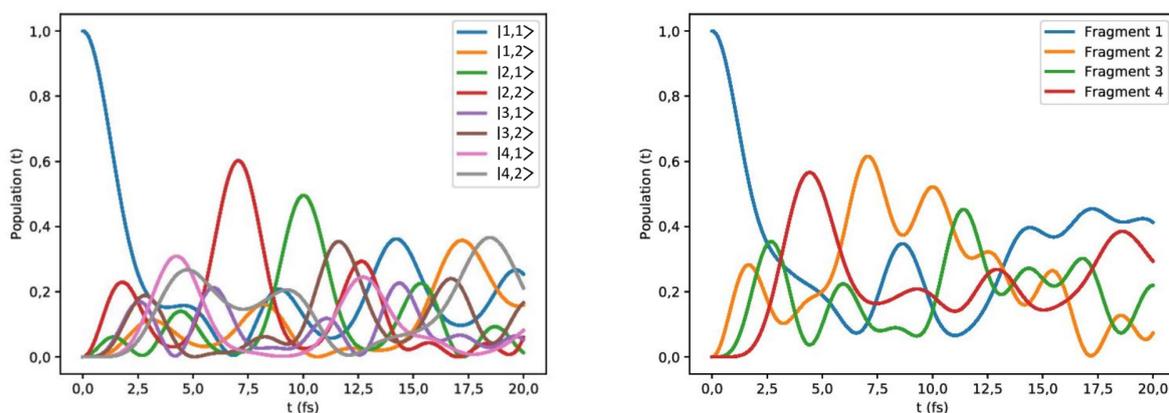


FIGURE G.1 – L'état initial est l'état électronique de plus basse énergie localisé sur le fragment numéro 1 ( $|1, 1\rangle$ ) : cf. Fig. 5.8 dans partie 5.2). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence selon les fragments d'environ 10 fs (fragment 3) à 15 fs (fragment 1).

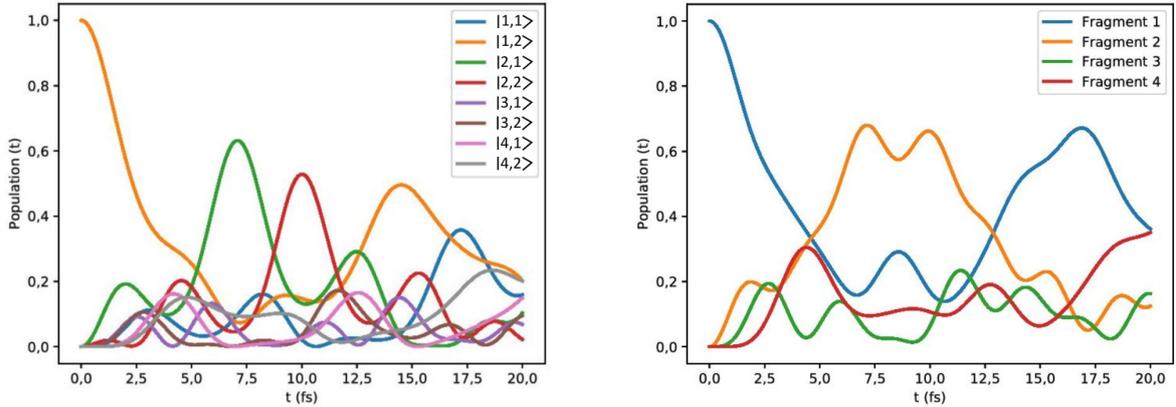


FIGURE G.2 – L'état initial est l'état électronique de plus haute énergie localisé sur le fragment numéro 1 ( $|1, 2\rangle$ ) : cf. Fig. 5.8 dans partie 5.2). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence selon les fragments d'environ 8 fs (fragments 3 et 4) à 17 fs (fragment 1).

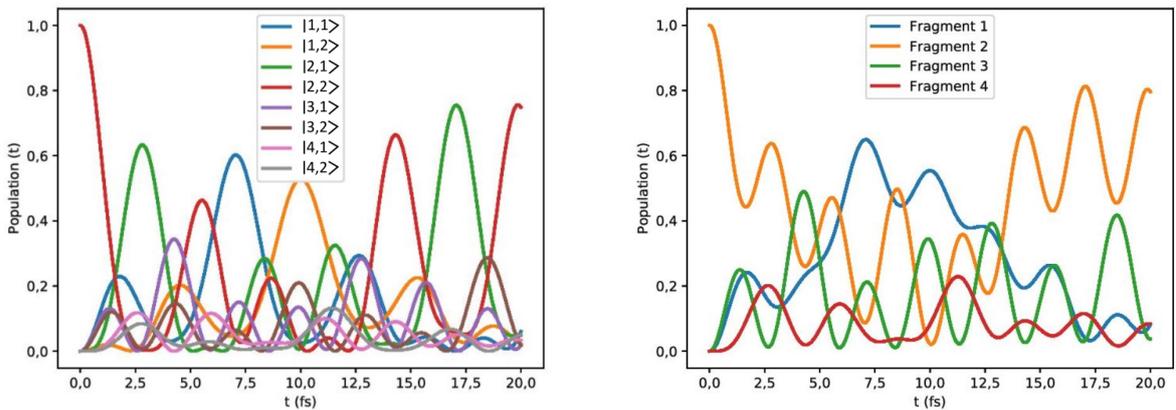


FIGURE G.3 – L'état initial est l'état électronique de plus haute énergie localisé sur le fragment numéro 2 ( $|2, 2\rangle$ ) : cf. Fig. 5.8 dans partie 5.2). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence selon les fragments d'environ 9 fs (fragments 3 et 4) à 17 fs (fragment 2).

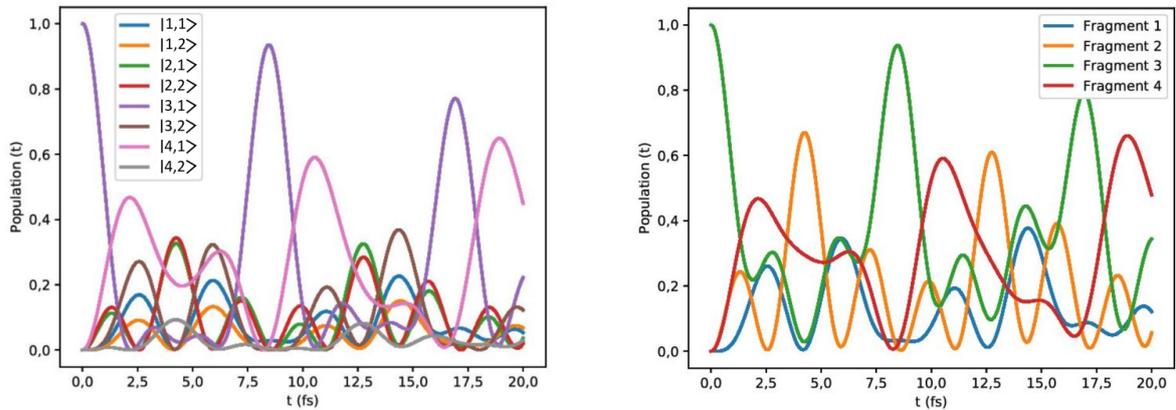


FIGURE G.4 – L'état initial est l'état électronique de plus basse énergie localisé sur le fragment numéro 3 ( $|3, 1\rangle$ ) : cf. Fig. 5.8 dans partie 5.2). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence d'environ 8 fs.

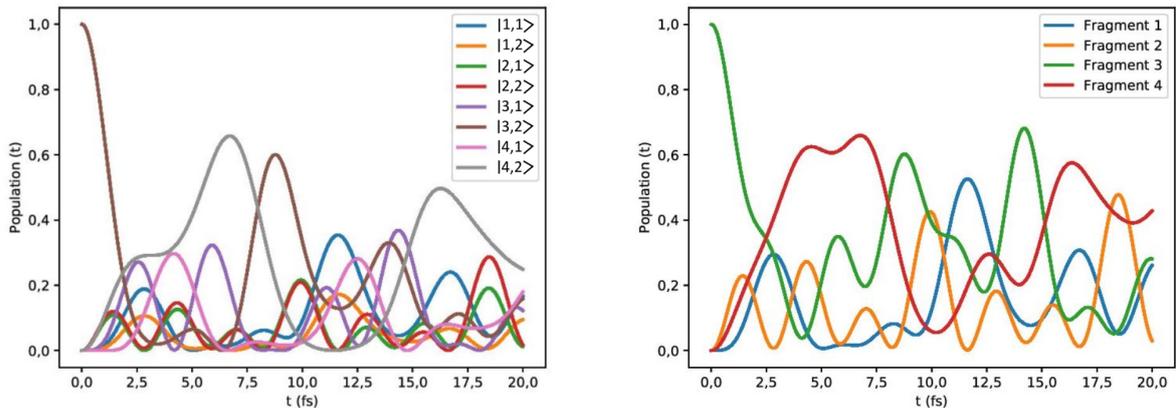


FIGURE G.5 – L'état initial est l'état électronique de plus haute énergie localisé sur le fragment numéro 3 ( $|3, 2\rangle$ ) : cf. Fig. 5.8 dans partie 5.2). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence selon les fragments d'environ 8 fs (fragment 2) à 10 fs (fragments 1 et 4).

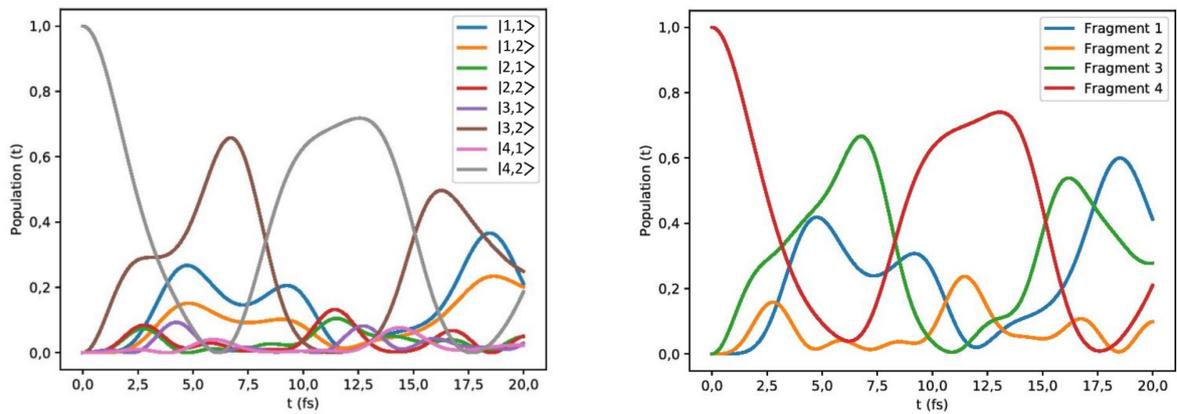


FIGURE G.6 – L'état initial est l'état électronique de plus haute énergie localisé sur le fragment numéro 4 ( $|4, 2\rangle$  : cf. Fig. 5.8 dans partie 5.2). On considère son état vibrationnel fondamental. La dynamique est observée sur 20 fs. A gauche est représentée l'évolution de population entre les 8 états localisés ; à droite le point de vue est entre les quatre fragments. On observe principalement des phénomènes de transport cohérent « aller-retour » associés à un temps de récurrence selon les fragments d'environ 10 fs (fragments 2 et 3) à 12,5 fs (fragments 1 et 4).

# Bibliographie

- [1] Klaus D Sattler. *Handbook of nanophysics : principles and methods*. CRC press, 2010.
- [2] Klaus D Sattler. *Handbook of nanophysics : nanoelectronics and nanophotonics*. CRC press, 2010.
- [3] Elisa Guillermain. *Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux : Technologie et application à la bio-détection*. PhD thesis, Institut des Nanotechnologies de Lyon, 2007.
- [4] Rose K Cersonsky, James Antonaglia, Bradley D Dice, and Sharon C Glotzer. The diversity of three-dimensional photonic crystals. *Nature communications*, 12(1) :1–7, 2021.
- [5] Riccardo Sapienza. *Photonic nano materials : anisotropic transport and optical Bloch oscillations*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2005.
- [6] Chenguang Guan and Xingyue Guan. A brief introduction to anderson localization. *Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology*, 2019.
- [7] Yaohao Song, Jinxing Li, Runli Xia, Hao Xu, Xinxin Zhang, Huanyu Lei, Weifeng Peng, Shuqi Dai, Satoshi Aya, and Mingjun Huang. Development of emergent ferroelectric nematic liquid crystals with highly fluorinated and rigid mesogens. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(19) :11536–11543, 2022.
- [8] Sergey A Shvetsov, Alexander V Emelyanenko, Miron A Bugakov, Natalia I Boiko, and Victor Ya Zyryanov. Photo-orientation of nematic liquid crystal without preliminary cell surface treatment. *Optical Materials Express*, 9(6) :2595–2600, 2019.

- 
- [9] Alexandra Olaya-Castro and Gregory D Scholes. Energy transfer from förster–dexter theory to quantum coherent light-harvesting. *International Reviews in Physical Chemistry*, 30(1) :49–77, 2011.
- [10] Ivan L Volkov, Zakhar V Reveguk, Pavel Yu Serdobintsev, Ruslan R Ramazanov, and Alexei I Kononov. Dna as uv light–harvesting antenna. *Nucleic acids research*, 46(7) :3543–3551, 2018.
- [11] Caroline D Bösch, Elif Abay, Simon M Langenegger, Maryam Nazari, Andrea Cannizzo, Thomas Feurer, and Robert Häner. Dna-organized light-harvesting antennae : Energy transfer in polyaromatic stacks proceeds through interposed nucleobase pairs. *Helvetica chimica acta*, 102(8) :e1900148, 2019.
- [12] Christian B Winiger, Shaoguang Li, Ganesh R Kumar, Simon M Langenegger, and Robert Häner. Long-distance electronic energy transfer in light-harvesting supramolecular polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(49) :13609–13613, 2014.
- [13] Dominik Brey, Wjatscheslaw Popp, Praveen Budakoti, Gabriele D’avino, and Irene Burghardt. Quantum dynamics of electron–hole separation in stacked perylene diimide-based self-assembled nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(45) :25030–25043, 2021.
- [14] Mi Kyung Lee and David F Coker. Modeling electronic-nuclear interactions for excitation energy transfer processes in light-harvesting complexes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(16) :3171–3178, 2016.
- [15] Jeremy Moix, Jianlan Wu, Pengfei Huo, David Coker, and Jianshu Cao. Efficient energy transfer in light-harvesting systems, iii : The influence of the eighth bacteriochlorophyll on the dynamics and efficiency in fmo. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(24) :3045–3052, 2011.
- [16] Jan Schulze, Mohamed F Shibl, Mohammed J Al-Marri, and Oliver Kuhn. High-dimensional exciton-vibrational wave-packet dynamics in the fmo complex. influence of site-specific spectral densities. In *EPJ Web of Conferences*, volume 205, page 10010. EDP Sciences, 2019.

- 
- [17] Felix Plasser and Hans Lischka. Analysis of excitonic and charge transfer interactions from quantum chemical calculations. *Journal of chemical theory and computation*, 8(8) :2777–2789, 2012.
- [18] Jacques Delaire, Jonathan Piard, Rachel Méallet-Renault, and Gilles Clavier. *Photophysique et photochimie : Des fondements aux applications*, chapter Introduction. EDP sciences, 2017.
- [19] Y. V. Il'ichev, "Photochimie : concepts théoriques et mécanismes de réaction", Cordis Coporation, **2009**, rapport technique.
- [20] A. Monari, "Theoretical Photophysics and Photochemistry in Complex Systems", RFCT, Cours, **2020**.
- [21] Felipe Cordova Lozano. *Photochemistry from Density-Functional Theory*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [22] J. Toulouse, "Développements méthodologiques récents en théorie de la fonctionnelle de la densité et en Monte Carlo quantique", Université Paris-Sud : LCP, Orsay, **2015**, Cours.
- [23] Felix Plasser, Michael Wormit, and Andreas Dreuw. New tools for the systematic analysis and visualization of electronic excitations. i. formalism. *The Journal of chemical physics*, 141(2) :024106, 2014.
- [24] Stéphane Kéna-Cohen. *Strong exciton-photon coupling in organic semiconductor microcavities*. Princeton University, 2010.
- [25] P. Chaquin, "Principe de la méthode de Hartree-Fock du champ auto-cohérent." dans *Pratique de la Chimie Théorique*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **2009**, Cours M1-M2.
- [26] Hans Lischka, Dana Nachtigallova, Adelia JA Aquino, Peter G Szalay, Felix Plasser, Francisco BC Machado, and Mario Barbatti. Multireference approaches for excited states of molecules. *Chemical reviews*, 118(15) :7293–7361, 2018.
- [27] Anna I Krylov. From orbitals to observables and back. *The Journal of Chemical Physics*, 153(8) :080901, 2020.
- [28] S. Antonczak, J. Golebiowski, S. Fiorucci, J. Diharce, J. Topin, F. Fontaine-Vive, "Les différentes méthodes de chimie computationnelle-

- 
- Les méthodes post-HF", *Unisciel : CDIEC*, Université de Nice Sophia Antipolis, **2012**, Cours.
- [29] JM Foster and SFi Boys. Canonical configurational interaction procedure. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2) :300, 1960.
- [30] Björn O Roos. The configuration interaction method. In *Lecture notes in quantum chemistry*, volume 58. Springer, 1992.
- [31] Igor Ying Zhang and Andreas Grüneis. Coupled cluster theory in materials science. *Frontiers in Materials*, 6 :123, 2019.
- [32] Björn O Roos, Peter R Taylor, and Per EM Sigbahn. A complete active space scf method (casscf) using a density matrix formulated super-ci approach. *Chemical Physics*, 48(2) :157–173, 1980.
- [33] John M Herbert. Density functional theory for electronic excited states. *arXiv preprint arXiv :2204.10135*, 2022.
- [34] Abdelmadjid Kherrouba. Etude par dft et td-dft de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. 2010.
- [35] Thibaud Etienne, Xavier Assfeld, and Antonio Monari. New insight into the topology of excited states through detachment/attachment density matrices-based centroids of charge. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(9) :3906–3914, 2014.
- [36] Gunter Hermann, Vincent Pohl, Jean Christophe Tremblay, Beate Paulus, Hans-Christian Hege, and Axel Schild. Orbkit : A modular python toolbox for cross-platform postprocessing of quantum chemical wavefunction data, 2016.
- [37] Vincent Pohl, Gunter Hermann, and Jean Christophe Tremblay. An open-source framework for analyzing n-electron dynamics. i. multiterminantal wave functions. *J. Comput. Chem.*, 38(17) :1515–1527, 2017.
- [38] Gunter Hermann, Vincent Pohl, and Jean Christophe Tremblay. An open-source framework for analyzing n-electron dynamics. ii. hybrid

- 
- density functional theory/configuration interaction methodology. *J. Comput. Chem.*, 38(28) :2378–2387, 2017.
- [39] F Plasser. Theodore : a package for theoretical density, orbital relaxation, and exciton analysis. *URL : <http://theodore-qc.sourceforge.net>*, 2017.
- [40] JV Ortiz. Dyson-orbital concepts for description of electrons in molecules. *The Journal of chemical physics*, 153(7) :070902, 2020.
- [41] Richard L Martin. Natural transition orbitals. *J. Chem. Phys.*, 118(11) :4775–4777, 2003.
- [42] Koen Veys and Daniel Escudero. Anti-kasha fluorescence in molecular entities : Central role of electron–vibrational coupling. *Accounts of Chemical Research*, pages 7228–7237, 2022.
- [43] Maryam Nazari Haghighi Pashaki, Caroline D. Bösch, Florian Garo, Ambre Blanc, Marco Marazzi, Ariana Rondi, Michela Gazzetto, Maryam Akbarimoosavi, Jean Christophe Tremblay, Simon Matthias Langenegger, Antonio Monari, Thomas Feurer, Robert Häner, and Andrea Cannizzo. Long range coherent energy transfer in artificial multichromophoric antenna systems – a case of breaking kasha’s rule. 2023. (in preparation).
- [44] Ambre Blanc, Antonio Monari, and Jean Christophe Tremblay. A posteriori localization of many-body excited states through simultaneous diagonalization. *Journal of computational chemistry*, 2022.
- [45] Clarence Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 137(833) :696–702, 1932.
- [46] Guang Yuan Zhu, Yi Qin, Miao Meng, Suman Mallick, Hang Gao, Xiaoli Chen, Tao Cheng, Ying Ning Tan, Xuan Xiao, Mei Juan Han, et al. Crossover between the adiabatic and nonadiabatic electron transfer limits in the landau-zener model. *Nature communications*, 12(1) :456, 2021.

- 
- [47] Max Born and W Heisenberg. Zur quantentheorie der molekeln. In *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, pages 216–246. Springer, 1985.
- [48] Gerald I Kerley. On corrections to the born-oppenheimer approximation. *arXiv preprint arXiv :1306.6574*, 2013.
- [49] David Wallace. An introduction to hellmann-feynman theory. 2005.
- [50] Thomas Schaupp and Volker Engel. A classical ride through a conical intersection. *The Journal of chemical physics*, 150(3) :034301, 2019.
- [51] Xavier Mercier. RPF. (2015, 4 décembre). Notions de base de spectroscopie électronique des molécules diatomiques dans le domaine de l’UV-visible. [Vidéo]. Canal-U. <https://www.canal-u.tv/81301>. (Consultée le 16 novembre 2022).
- [52] G. Collin, "Sauts électroniques dans les molécules diatomiques." dans *Chimie théorique : la molécule et sa structure*, Université du Québec, Chicoutimi, **2014**, Cours.
- [53] Mikas Vengris. Introduction to time-resolved spectroscopy, with applications in biophysics and physical chemistry, 2015. <http://web.vu.lt/ff/m.vengris/>.
- [54] Rudi Berera, Rienk van Grondelle, and John TM Kennis. Ultrafast transient absorption spectroscopy : principles and application to photosynthetic systems. *Photosynthesis research*, 101 :105–118, 2009.
- [55] M Chergui. 1.19. ultrafast structural dynamics of biological systems. *Comprehensive Biophysics*, pages 398–424, 2012.
- [56] M Nazari, CD Bösch, Ariana Rondi, A Francés-Monerris, Marco Marazzi, Elise Lognon, Michela Gazzetto, Simon Matthias Langenegger, Robert Häner, Thomas Feurer, et al. Ultrafast dynamics in polycyclic aromatic hydrocarbons : the key case of conical intersections at higher excited states and their role in the photophysics of phenanthrene monomer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(31) :16981–16988, 2019.

- 
- [57] D. Friedrich. Time-resolved terahertz spectroscopy. In *Time-resolved Spectroscopy*. Helmholtz Zentrum Berlin, Division Renewable Energies.
- [58] Juan Carlos Del Valle and Javier Catalán. Kasha's rule : a reappraisal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(19) :10061–10069, 2019.
- [59] Anthony Scemama. *Corrélation électronique et parallélisme à grande échelle*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2017.
- [60] Louise M Debeve and Christopher J Pollock. Systematic assessment of dft methods for geometry optimization of mononuclear platinum-containing complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(43) :24780–24788, 2021.
- [61] J Coleman Howard, Jordan D Enyard, and Gregory S Tschumper. Assessing the accuracy of some popular dft methods for computing harmonic vibrational frequencies of water clusters. *The Journal of chemical physics*, 143(21) :214103, 2015.
- [62] Diola Bagayoko. Understanding the relativistic generalization of density functional theory (dft) and completing it in practice. *Journal of Modern Physics*, 7(9) :911–919, 2016.
- [63] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [64] RT Ranaivoson, Andriambololona Raelina, H Andrianiana, and R Hanitriarivo. Density functional theory and its applications in nanotechnology. 2018.
- [65] Julian Tirado-Rives and William L Jorgensen. Performance of b3lyp density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of chemical theory and computation*, 4(2) :297–306, 2008.
- [66] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [67] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.

- 
- [68] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) :785, 1988.
- [69] M. 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 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**).
- [70] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma,

- 
- O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [71] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(44) :6615–6620, 2008.
- [72] IC Gerber and JG Ángyán. London dispersion forces by range-separated hybrid density functional with second order perturbational corrections : The case of rare gas complexes. *The Journal of chemical physics*, 126(4) :044103, 2007.
- [73] Jianmin Tao and John P Perdew. Test of a nonempirical density functional : Short-range part of the van der waals interaction in rare-gas dimers. *The Journal of chemical physics*, 122(11) :114102, 2005.
- [74] Jianmin Tao, John P Perdew, and Adrienn Ruzsinszky. Long-range van der waals interaction. *International Journal of Modern Physics B*, 27(18) :1330011, 2013.
- [75] Page Web "CCL :G : Normal mode displacement in GAUSSIAN" : [http://openmopac.net/manual/Hessian\\_Matrix.html](http://openmopac.net/manual/Hessian_Matrix.html).
- [76] V Barone, J Bloino, and M Biczysko. Vibrationally-resolved electronic spectra in gaussian 09. *Revision a*, 2 :1–20, 2009.
- [77] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical review letters*, 52(12) :997, 1984.
- [78] Mark E Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. In *Recent Advances In Density Functional Methods : (Part I)*, pages 155–192. World Scientific, 1995.
- [79] D. Guéry-Odelin, C. Fabre., "Matrice densité", Ecole Normale Supérieure : Dept. de Physique, **2005**, Cours.
- [80] Page Web "Bruit - Décohérence et canaux en MQ" : <https://documents.epfl.ch/groups/i/ip/ipg/www/2015-2016/Traitement%20quantique%20de%20l%27information/bruit-et-decoherence.pdf>.

- 
- [81] Page Web "Décohérence et opérateur densité" : <http://bouteloup.pierre.free.fr/art/mq/decoh.pdf>.
- [82] So Hirata and Martin Head-Gordon. Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation. *Chemical Physics Letters*, 314(3-4) :291–299, 1999.
- [83] Maxime Morinière. *Formalismes et méthodes pour le calcul de la réponse linéaire des systèmes isolés*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [84] Péter G Szalay, Juana Vázquez, Chris Simmons, and John F Stanton. Triplet instability in doublet systems. *The Journal of chemical physics*, 121(16) :7624–7631, 2004.
- [85] Michael JG Peach, Matthew J Williamson, and David J Tozer. Influence of triplet instabilities in tddft. *Journal of chemical theory and computation*, 7(11) :3578–3585, 2011.
- [86] Janus J Eriksen, Stephan PA Sauer, Kurt V Mikkelsen, Ove Christiansen, Hans Jørgen Aa Jensen, and Jacob Kongsted. Failures of tddft in describing the lowest intramolecular charge-transfer excitation in para-nitroaniline. *Molecular Physics*, 111(9-11) :1235–1248, 2013.
- [87] Jeff R Cash and Alan H Karp. A variable order runge-kutta method for initial value problems with rapidly varying right-hand sides. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 16(3) :201–222, 1990.
- [88] Stefan Klinkusch, Tillmann Klamroth, and Peter Saalfrank. Long-range intermolecular charge transfer induced by laser pulses : an explicitly time-dependent configuration interaction approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(20) :3875–3884, 2009.
- [89] Daniel Manzano. A short introduction to the lindblad master equation. *Aip Advances*, 10(2) :025106, 2020.
- [90] Jean Christophe Tremblay, Tillmann Klamroth, and Peter Saalfrank. Time-dependent configuration-interaction calculations of laser-driven dynamics in presence of dissipation. *The Journal of chemical physics*, 129(8) :084302, 2008.

- 
- [91] Jean Christophe Tremblay, Pascal Krause, Tillmann Klamroth, and Peter Saalfrank. Time-dependent response of dissipative electron systems. *Physical Review A*, 81(6) :063420, 2010.
- [92] Stefan Klinkusch and Jean Christophe Tremblay. Resolution-of-identity stochastic time-dependent configuration interaction for dissipative electron dynamics in strong fields. *The Journal of Chemical Physics*, 144(18) :184108, 2016.
- [93] Donald G Truhlar and Bruce C Garrett. Reduced mass in the one-dimensional treatment of tunneling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(19) :4006–4007, 2003.
- [94] Vincent Pohl and Jean Christophe Tremblay. Field-induced conformational change in a single-molecule-graphene–nanoribbon junction : Effect of vibrational energy redistribution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(50) :28808–28819, 2016.
- [95] Jean Christophe Tremblay. Vibrational quantum dynamics at metallic surfaces. In *Chemical Modelling*, pages 84–118. 2015.
- [96] Gabriel Braun, Itamar Borges Jr, Adelia Aquino, Hans Lischka, Felix Plasser, Silmar Andrade Do Monte, Elizete Ventura, Saikat Mukherjee, and Mario Barbatti. Non-kasha fluorescence of pyrene emerges from a dynamic equilibrium between excited states. *The Journal of Chemical Physics*, 2022.
- [97] Agustina Cotic, Koen Veys, Daniel Escudero, and Alejandro Cadranel. Unusually high energy barriers for internal conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022.
- [98] Eric L Graef and João BL Martins. Analysis of lowest energy transitions at td-dft of pyrene in vacuum and solvent. *Journal of Molecular Modeling*, 25(7) :1–9, 2019.
- [99] Michael Kasha, Henry R Rawls, and M Ashraf El-Bayoumi. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and applied Chemistry*, 11(3-4) :371–392, 1965.

- 
- [100] Christian Friedl, Dmitri G Fedorov, and Thomas Renger. Towards a quantitative description of excitonic couplings in photosynthetic pigment–protein complexes : Quantum chemistry driven multiscale approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(8) :5014–5038, 2022.
- [101] Nina Berova, Nobuyuki Harada, and Koji Nakanishi. Exciton coupling. 2017.
- [102] Victor Despré, Nikolay V Golubev, and Alexander I Kuleff. Charge migration in propiolic acid : A full quantum dynamical study. *Phys. Rev. Lett.*, 121(20) :203002, 2018.
- [103] Alexander I Kuleff, Nikolai V Kryzhevoi, Markus Pernpointner, and Lorenz S Cederbaum. Core ionization initiates subfemtosecond charge migration in the valence shell of molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 117(9) :093002, 2016.
- [104] Dietrich Haase, Gunter Hermann, Jörn Manz, Vincent Pohl, and Jean Christophe Tremblay. Electron symmetry breaking during attosecond charge migration induced by laser pulses : Point group analyses for quantum dynamics. *Symmetry*, 13(2) :205, 2021.
- [105] JW Gao, Y Wu, N Sisourat, JG Wang, and A Dubois. Single-and double-electron transfer in low-and intermediate-energy c 4++ he collisions. *Phys. Rev. A*, 96(5) :052703, 2017.
- [106] G Hermann and JC Tremblay. Ultrafast photoelectron migration in dye-sensitized solar cells : Influence of the binding mode and many-body interactions. *J. Chem. Phys*, 145(17) :174704, 2016.
- [107] Michael A Collins and Ryan PA Bettens. Energy-based molecular fragmentation methods. *Chem. Rev.*, 115(12) :5607–5642, 2015.
- [108] André Severo Pereira Gomes and Christoph R Jacob. Quantum-chemical embedding methods for treating local electronic excitations in complex chemical systems. *Annual Reports Section " C"(Physical Chemistry)*, 108 :222–277, 2012.

- 
- [109] Johannes Neugebauer. Subsystem-based theoretical spectroscopy of biomolecules and biomolecular assemblies. *ChemPhysChem*, 10(18) :3148–3173, 2009.
- [110] Tomasz A Wesolowski, Sapana Shedge, and Xiuwen Zhou. Frozen-density embedding strategy for multilevel simulations of electronic structure. *Chem. Rev.*, 115(12) :5891–5928, 2015.
- [111] Hans Martin Senn and Walter Thiel. Qm/mm methods for biomolecular systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(7) :1198–1229, 2009.
- [112] Clyde Edmiston and Klaus Ruedenberg. Localized atomic and molecular orbitals. *Rev. Mod. Phys.*, 35(3) :457, 1963.
- [113] János Pipek and Paul G Mezey. A fast intrinsic localization procedure applicable for abinitio and semiempirical linear combination of atomic orbital wave functions. *J. Chem. Phys.*, 90(9) :4916–4926, 1989.
- [114] Takeshi Yanai, David P Tew, and Nicholas C Handy. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chem. Phys Lett.*, 393(1-3) :51–57, 2004.
- [115] W Von Niessen. Density localization of atomic and molecular orbitals. *Theor. Chim. Acta*, 27(1) :9–23, 1972.
- [116] James Brown and Tucker Carrington Jr. Using an iterative eigensolver to compute vibrational energies with phase-spaced localized basis functions. *J. Chem. Phys.*, 143(4) :044104, 2015.
- [117] Angelika Bunse-Gerstner, Ralph Byers, and Volker Mehrmann. Numerical methods for simultaneous diagonalization. *SIAM journal on matrix analysis and applications*, 14(4) :927–949, 1993.
- [118] François Gygi, Jean-Luc Fattebert, and Eric Schwegler. Computation of maximally localized wannier functions using a simultaneous diagonalization algorithm. *Comp. Phys. Commun.*, 155(1) :1–6, 2003.
- [119] Richard Dawes and Tucker Carrington Jr. A multidimensional discrete variable representation basis obtained by simultaneous diagonalization. *J. Chem. Phys.*, 121(2) :726–736, 2004.

- 
- [120] William A Adkins. Simultaneous diagonalization of matrices parametrized by a projective algebraic curve. *Linear Algebra and its Applications*, 116 :101–108, 1989.
- [121] Jean-François Cardoso and Antoine Souloumiac. Jacobi angles for simultaneous diagonalization. *SIAM J. Mat. Anal. Appl.*, 17(1) :161–164, 1996.
- [122] J. De Leeuw, "Jacobi Eigen in R/C with Lower Triangular Column-wise Compact Storage", **2017**.
- [123] Robert Binder, Sarah Römer, Jan Wahl, and Irene Burghardt. An analytic mapping of oligomer potential energy surfaces to an effective frenkel model. *The Journal of Chemical Physics*, 141(1) :014101, 2014.
- [124] Pascal Krause, Jean Christophe Tremblay, and Annika Bande. Atomistic simulations of laser-controlled exciton transfer and stabilization in symmetric double quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(22) :4793–4804, 2021.
- [125] Vincent Pohl, Lukas Eugen Marsoner Steinkasserer, and Jean Christophe Tremblay. Electronic flux density maps reveal unique current patterns in a single-molecule-graphene-nanoribbon junction. *arXiv preprint arXiv :1707.07635*, 2017.
- [126] Jean Christophe Tremblay. Laser control of molecular excitations in stochastic dissipative media. *The Journal of chemical physics*, 134(17) :174111, 2011.
- [127] Jyrki Piilo, K Härkönen, Sabrina Maniscalco, and K-A Suominen. Open system dynamics with non-markovian quantum jumps. *Physical Review A*, 79(6) :062112, 2009.
- [128] L Uranga-Piña and JC Tremblay. Relaxation dynamics in quantum dissipative systems : The microscopic effect of intramolecular vibrational energy redistribution. *The Journal of Chemical Physics*, 141(7) :074703, 2014.