COLLEGE DOCTORAL PAYS DE LA LOIRE
ED MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX & GEOSCIENCES

Nantes Université

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITÉ

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Chimie Physique, Chimie Théorique

Par
Bartosz CIBOROWSKI

Attochemistry of a photodissociative transition metal complex

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 03.12.2026
Unité de recherche : CEISAM – UMR CNRS 6230, Faculté des Sciences et Techniques,
2 Rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3

Rapporteurs avant soutenance :

Michael ODELIUS Professor, Stockholms Universitet
Alexandra VIEL Directrice de Recherche, Université de Rennes, IPR

Composition du Jury :

Présidente : Aurélie PERRIER Professeur de universités, Université Paris-Cité
Examinateur : Mátyás PÁPAI Senior Research Fellow, HUN-REN Wigner Research Center for Physics
Dir. de thèse : Morgane VACHER Chargée de Recherche, Nantes Université, CEISAM

COLLEGE DOCTORAL PAYS DE LA LOIRE
ED MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX & GEOSCIENCES

Nantes Université

Titre : Attochimie d'un complexe de métal de transition photodissociatif

Mots clés : Attochimie, photochimie, dynamique non-adiabatique, métal de transition, TSH, MCTDH

Résumé : Cette thése étudie la photochimie de Cr(CO)4(2,2'-bipyridine), un complexe de métal de transition photodissociatif. Après absorption de lumière, celui-ci peut libérer un ligand de monoxyde de carbone libre. Le mécanisme photochimique est simulé à l'aide de deux méthodes de dynamique non adiabatique: Trajectory Surface Hopping (TSH), une méthode mixte quantique classique, et Multilayer Multiconfigurational Time-dependent Hartree (ML-MCDTH), une méthode totalement quantique. Pour la dynamique ML-MCTDH, un modèle d'hamiltonien en dimension complète est construit avec un couplage spin-orbite entre 10 états singulets et 9 états triplets.

Les simulations dynamiques réalisées à l'aide des méthodes TSH et ML-MCTDH mettent en évidence l'importance de certains degrés de liberté nucléaires et états électroniques. Les résultats obtenus par la méthode TSH sont ensuite utilisés pour prédire les spectres de photoélectrons et d'absorption transitoire des rayons X, ce qui permet de déterminer la sensibilité de ces techniques pour suivre le processus de photodissociation en temps réel. La méthode ML-MCTDH est enfin utilisée pour modéliser la dynamique suivant l'excitation, par une impulsion lumineuse attoseconde, d'une superposition cohérente d'états électroniques. ça impacte à la fois le rendement quantique de la photodissociation et le taux de croisement intersystème. La phase entre les deux états électroniques excités simultanément peut être modulée pour permettre un contrôle attochimique de la dynamique qui s'ensuit. Plus précisément, la dissociation et le croisement intersystème sont tous deux affectés de manière à la fois dépendante et indépendante de la phase, ce qui apporte un éclairage sur le contrôle attochimique.

Title : Attochemistry of a photodissociative transition metal complex

Keywords : Attochemistry, photochemistry, non-adiabatic dynamics, transition metal, TSH, MCTDH

Abstract: This thesis investigates photochemistry of Cr(CO)4(2,2'-bipyridine), a photodissociative transition metal complex. Upon absorption of light, it can release a free carbon monoxide ligand. The photomechanism is simulated using two non-adiabatic dynamics methods: Trajectory Surface Hopping (TSH), a mixed quantum-classical method, and Multilayer Multiconfigurational Time-dependent Hartree (ML-MCDTH), a fully quantum method. For ML-MCTDH dynamics, a full-dimensional Hamiltonian is constructed with spin-orbit coupling between 10 singlet and 9 triplet states.

TSH and ML-MCTDH dynamics simulations reveal the importance of certain nuclear degrees of freedom and electronic states. TSH results are then used to predict photoelectron and transient X-Ray absorption spectra, determining sensitivity of these techniques for tracking the photodissociation process in real time. ML-MCTDH is finally used to model dynamics following excitation with an attosecond light pulse to a coherent superposition of electronic states. It affects both the quantum yield of photodissociation and the rate of intersystem crossing. The phase between the two simultanouesly excited electronic states can be modulated to achieve attochemical control over the ensuing dynamics. More precisely, both dissociation and intersystem crossing are affected in a phase-dependent and phase-independent way, offering insights into attochemical control.