

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *Chimie Physique, Chimie Théorique* »

Par

Isabella MERRITT

Modelling of photochemical reactions through non-adiabatic dynamics simulations

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 14/11/2023

Unité de recherche : CEISAM – UMR CNRS 6230, Faculté des Sciences et Techniques, 2 Rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3

Rapporteurs avant soutenance :

Nadja DOSLIC
Daniel PELAEZ RUIZ

Full Professor, Ruđer Bošković Institute
Professeur des Universités, Université Paris-Saclay, ISMO

Composition du Jury :

Examineurs : Sandra GOMEZ
Benjamin LASORNE
Dir. de thèse : Denis JACQUEMIN
Co-enc. de thèse : Morgane VACHER

Senior Research Fellow, Universidad de Salamanca
Directeur de Recherche, Univ Montpellier, ICGM
Professeur des Universités, Nantes Université, CEISAM
Chargée de Recherche, Nantes Université, CEISAM

Titre : Modélisation des réactions photochimiques par simulations dynamiques non-adiabatiques**Mots clés :** Photochimie, calculs *ab initio*, dynamique non-adiabatique, azobenzène, TSH, MCTDH

Résumé : Cette thèse porte sur la modélisation des réactions photochimiques, en particulier du photochrome azobenzène (AZB). Le photochromisme est la transformation réversible d'une molécule entre deux formes métastables différents, en utilisant la lumière dans au moins une direction. Les réactions photochimiques étudiées sont non-adiabatiques (NA), ce qui signifie que la relaxation vers l'état électronique fondamental se produit sans émission d'un photon.

Dans cette thèse, deux méthodes de dynamique NA sont utilisées pour modéliser la photoswitching: « Trajectory Surface Hopping » (TSH), une méthode mixte quantique classique, et « Multi-Configuration Time Dependent Hartree » (MCTDH), qui est totalement quantique.

Nous avons d'abord utilisé le TSH pour décrire

la transformation *cis-trans* de l'AZB. Les simulations de la direction opposée ont ensuite permis d'identifier et de corriger une approximation erronée dans l'implémentation de TSH dans OpenMOLCAS. Cinq schémas TSH populaires ont ensuite été comparés sur un groupe représentatif de réactions, afin d'identifier quels schémas fournissent des résultats fiables à un moindre coût.

MCTDH a également été utilisé pour modéliser la photoréaction *trans-cis* de l'AZB. Tout d'abord, des calculs statiques ont été effectués sur ce processus, ce qui a conduit à la construction d'un modèle Hamiltonien de dimensionnalité réduite à 3 modes et 4 états. À l'aide de ce modèle, nous avons simulé la photoréaction en utilisant MCTDH, avant d'analyser de manière critique la valeur et la précision de notre modèle.

Title : Modelling of photochemical reactions through non-adiabatic dynamics simulations**Keywords :** Photochemistry, *ab initio* calculations, non-adiabatic dynamics, azobenzene, TSH, MCTDH

Abstract : This thesis is concerned with the modelling of photochemical reactions, especially of the popular azobenzene (AZB) photochrome. Photochromes are molecules which can be switched between two different meta-stable forms, using light for at least one direction. The photochemical reactions studied are non-adiabatic (NA), meaning that relaxation to the electronic ground state occurs without release of a photon.

In this thesis, two NA dynamics methods are used to model photoswitching. The first, trajectory surface hopping (TSH), is mixed quantum classical while the second, Multi-Configuration Time Dependent Hartree (MCTDH) is fully quantum mechanical.

We first used TSH to describe the *cis-to-trans* switching of AZB. Simulations of the opposite

trans-to-cis direction then led to identification and correction of a flawed approximation within the TSH implementation in OpenMOLCAS used. Five popular TSH schemes were then benchmarked on a representative set of reactions, to identify which schemes provide reliable results at lower cost.

MCTDH has also been used to model the *trans-to-cis* photoswitching of AZB. First, static investigations were carried out into the photoswitching process, leading to construction of a reduced dimensionality 3-mode 4-state model Hamiltonian. Using this model, we then simulated using MCTDH the photoreaction, before critically analysing the value and accuracy of our model.