

Théorie et simulations de processus ultra-rapides en photochimie

Résumé Dans le domaine des simulations numériques, un rôle important est joué par les techniques de dynamique moléculaire. Ces techniques visent à résoudre les équations du mouvement qui gouvernent le comportement des systèmes microscopiques, afin de permettre aux théoriciens de visualiser la dynamique des molécules au cours du temps. Lorsqu'on s'intéresse à la photochimie, c'est-à-dire aux réactions chimiques initiées par la lumière, les approches de dynamique moléculaire sont combinées à la chimie quantique, qui permet de déterminer les propriétés électroniques dans les molécules d'intérêt dans leurs états excités. Après quelques généralités sur la théorie quantique pour la photochimie, cet article présente des exemples d'approches théoriques appliquées à des réactions photochimiques.

Mots-clés Photochimie, dynamique ultra-rapide, processus non adiabatiques, dynamique moléculaire dans les états excités.

Abstract Theory and simulations of ultra-fast processes in photochemistry

In the field of numerical simulations, molecular dynamics techniques play an important role. These techniques aim at solving the equations of motion that govern the behavior of microscopic systems, in order to allow theoreticians to visualize the dynamics of molecules over time. When dealing with photochemistry, i.e. chemical reactions initiated by light, molecular dynamics approaches are combined with quantum chemistry, which allows to determine the electronic properties of the molecules of interest in their excited states. After some generalities on quantum theory for photochemistry, this article presents examples of theoretical approaches applied to photochemical reactions.

Keywords Photochemistry, ultrafast dynamics, non-adiabatic processes, excited-state molecular dynamics.

Processus ultra-rapides en photochimie

Lorsqu'une molécule interagit avec la lumière, elle peut être excitée par l'absorption de l'énergie des photons. Cette excitation fait passer la molécule d'un état de basse énergie, par exemple son état fondamental, à un état (ou niveau) excité – en se limitant ici à considérer une excitation entre deux niveaux liés de la molécule (voir encadré 1). L'énergie des

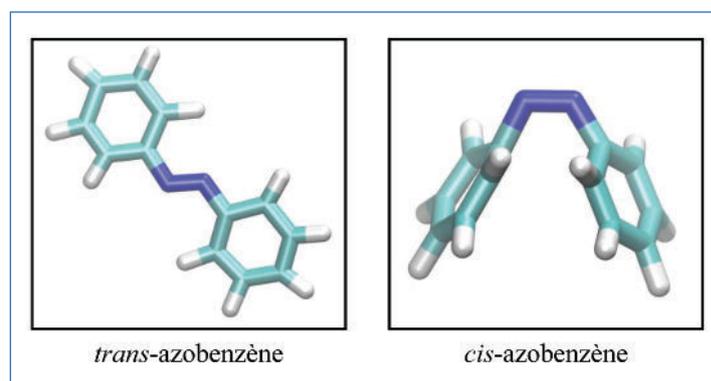


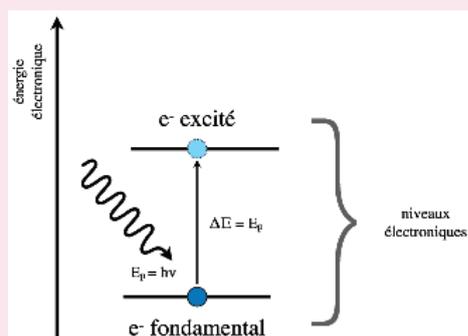
Figure 1 - Configuration *trans* (à gauche) et *cis* (à droite) de l'azobenzène. La photo-isomérisation est activée par photo-absorption de l'état fondamental vers le premier ou le deuxième état excité et se conclut dans 1 ps.

photons E_p , ou encore leur fréquence ν ou longueur d'onde λ , détermine quels sont les états excités accessibles lors d'une telle photo-absorption : si le domaine d'énergie du rayonnement est d'environ $10^0 \div 10^1$ eV, donc dans le rayonnement visible ou ultraviolet, une excitation électronique de valence se produit. On considère dans la suite que ce type d'interaction lumière-matière est si rapide que le reste des degrés de liberté de la molécule, c'est-à-dire les noyaux, n'ont pas le temps de réagir pendant l'intervalle de temps d'interaction (théoriquement, cela veut dire qu'on peut traiter l'excitation en théorie des perturbations). Une telle photo-excitation peut induire dans la molécule une réponse ultra-rapide, c'est-à-dire sur une échelle de temps de quelques centaines de femtosecondes ($fs = 10^{-15} s$), qui entraîne une réaction photochimique, comme une isomérisation *trans-cis* [1], dont on montre l'exemple pour l'azobenzène (figure 1), ou un transfert de proton [2].

Encadré 1

Interaction d'une molécule avec la lumière

Exciter une molécule avec la lumière veut dire qu'elle absorbe des photons d'énergie nécessaire pour passer d'un état de basse énergie à un état de plus haute énergie. La différence en énergie ΔE entre les deux états impliqués doit être la même que l'énergie du photon absorbé E_p . On parle d'excitation électronique (voir figure) lorsqu'on considère que les états impliqués dans le processus sont deux états électroniques liés. Un état lié *a*, par convention, a une énergie négative et est spatialement confiné. On distingue l'excitation de l'ionisation, car dans cette dernière l'état final de l'électron n'est pas lié, mais l'électron est arraché de la molécule.



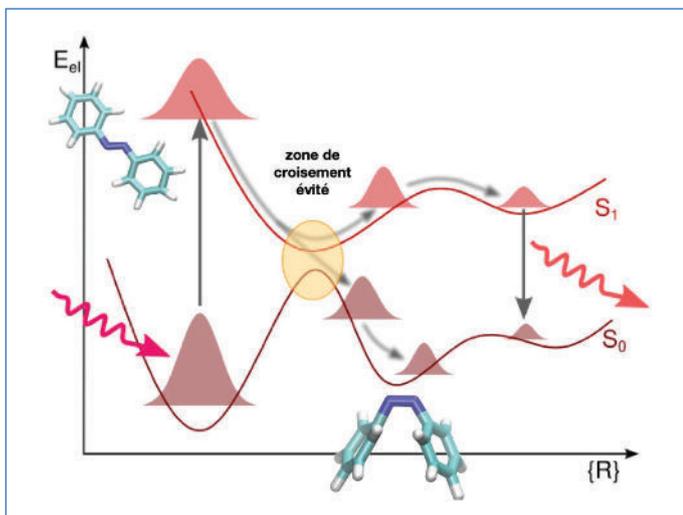


Figure 2 - Représentation schématique d'un processus photochimique (reproduit avec permission de Lea M. Ibele, groupe ThéoSim, ICP).

Encadré 2

Paquet d'ondes nucléaire

Un paquet d'ondes nucléaire est une distribution spatiale plus ou moins localisée qui représente l'état quantique (nucléaire) du système. Un paquet d'ondes est une superposition – paquet – d'ondes qui se comporte comme une seule entité.

L'évolution temporelle d'une molécule lors d'une réaction photochimique est représentée schématiquement sur la figure 2. Les courbes brune et rouge claire représentent deux niveaux électroniques moléculaires : S_0 indique l'état fondamental et S_1 le premier état excité. Dans les molécules, à la différence des atomes, les énergies électroniques (E_{el} sur l'axe vertical de la figure 2) dépendent de la configuration nucléaire, c'est-à-dire de la structure moléculaire, qui est indiquée par le symbole $\{R\}$ sur l'axe horizontal de la figure 2. Ces courbes, ou surfaces, sont appelées courbes/surfaces d'énergie potentielle électronique.

La photo-absorption permet de promouvoir instantanément la molécule de l'état électronique fondamental S_0 vers l'état électronique excité S_1 . Les zones colorées sur la figure 2, en brun sur S_0 et en rouge clair sur S_1 , sont des paquets d'ondes nucléaires (voir encadré 2), représentant différentes configurations nucléaires le long du processus photochimique et au cours du temps. Les flèches grises floues indiquent des chemins de réaction possibles sur le « paysage » des courbes de potentiel.

Sur le côté gauche de la figure 2, la photo-absorption, qui est montrée comme une flèche magenta ondulée, excite la fonction d'onde nucléaire initiale dans S_0 et crée un paquet d'ondes nucléaire photo-excité dans S_1 – par exemple, le *trans*-azobenzène excité. Ce paquet d'ondes descend vers un croisement évité (en jaune en figure 2) ou une intersection conique (voir encadré 3), régions dites d'interaction *non adiabatique* et identifiées par une petite différence en énergie entre S_0 et S_1 . En agissant comme un « entonnoir » sur le paquet d'onde S_1 , l'interaction non adiabatique a comme effet de le transférer par conversion interne (voir encadré 3) vers l'état électronique fondamental S_0 et vers une nouvelle configuration nucléaire – par exemple, *cis*-azobenzène sur l'état fondamental.

Encadré 3

Intersections coniques, conversion interne et interactions non adiabatiques

Une intersection conique est un point de dégénérescence, c'est-à-dire de même énergie, de deux ou plusieurs surfaces d'énergie potentielle électronique ayant une forme typique à double cône. Le passage d'un paquet d'ondes nucléaire à travers une intersection conique entraîne en effet d'entonnoir qui provoque la désexcitation non radiative du système : ce processus est appelé conversion interne. Lorsque les courbes ou surfaces d'énergie potentielle électronique ne sont pas dégénérées mais restent quand même proches, on parle plutôt de croisements évités.

Les interactions non adiabatiques sont à la base d'un grand nombre de réactions photochimiques. Un processus non adiabatique est caractérisé par la participation de plusieurs états électroniques, dont les couplages deviennent importants lorsque l'échelle de temps typique du processus est ultra-rapide. Dans le cas adiabatique, par contre, un seul état électronique intervient.

En résumé, la photo-excitation électronique du *trans*-azobenzène est à l'origine d'une réorganisation structurale de la molécule, c'est-à-dire d'une isomérisation, qui mène la molécule à se désexciter à travers une intersection conique sur une échelle de temps sub-picoseconde vers le *cis*-azobenzène.

Si plutôt que se désexciter par conversion interne, le paquet d'ondes continue son évolution sur S_1 , il se désexcite finalement sur S_0 , comme montré par la flèche rouge ondulée à droite de la figure 2, en émettant du rayonnement par fluorescence mais sur une échelle de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde ($ps = 10^{-12} s$; $ns = 10^{-9} s$).

La théorie quantique des interactions non adiabatiques combinée à la dynamique moléculaire des états excités [3] permet de développer des techniques de simulation visant à résoudre de manière numérique les équations fondamentales qui décrivent mathématiquement les phénomènes physiques et chimiques à la base des réactions photochimiques, dont des exemples ont été donnés ci-dessus (un aperçu général de la théorie est présenté ci-après). Dans ce domaine, l'équipe « Processus photochimiques et spectroscopie » au sein du groupe ThéoSim de l'Institut de chimie physique à l'Université Paris-Saclay développe des techniques de simulation au-delà de l'état de l'art et basées sur des nouvelles approches théoriques, afin de les appliquer à une large gamme de réactions photochimiques, dont des exemples sont donnés plus loin.

Généralités sur la théorie quantique pour la photochimie

L'évolution temporelle d'une molécule au cours d'une réaction photochimique est décrite par l'équation de Schrödinger dépendant du temps : $i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(r, R, t) = \hat{H} \Psi(r, R, t)$. Cette équation définit la variation au cours du temps – à travers la dérivée temporelle $\frac{d}{dt}$ – de la fonction d'onde moléculaire $\Psi(r, R, t)$ qui est produite par l'action de l'opérateur hamiltonien \hat{H} du système. Les positions des électrons et des noyaux sont indiquées avec les symboles r et R ; \hbar est la constante de Planck réduite.

En résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps, on a accès à toutes les informations concernant l'état $\Psi(r, R, t)$ du système, dans ce cas de la molécule, pendant la réaction

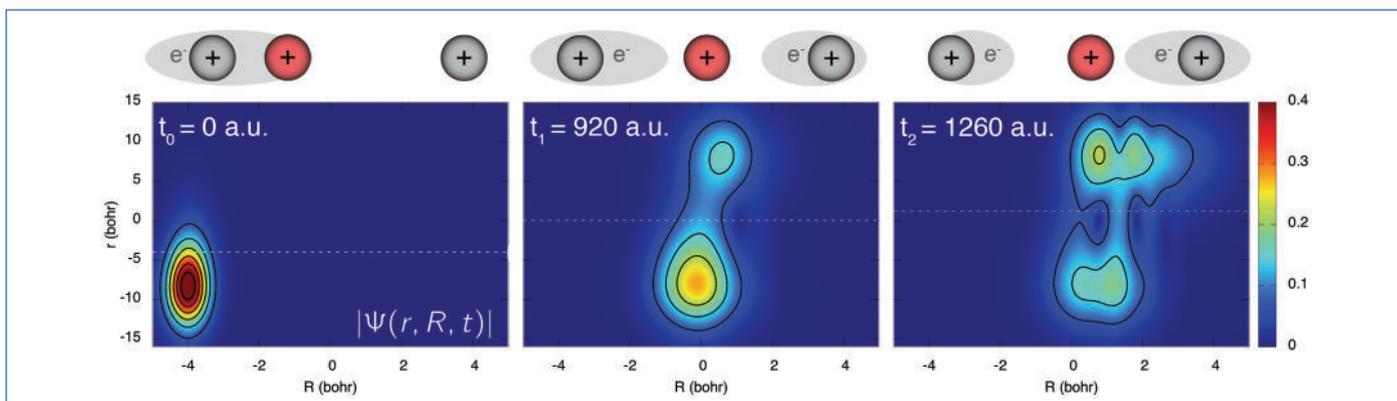


Figure 3 - Représentation d'un processus de transfert de proton couplé à un transfert d'électron au cours du temps en comparant la vision quantique (panneaux en bas), en termes de la fonction d'onde moléculaire, et la vision quantique-classique (panneaux en haut). (Reproduit de [3] avec permission. © 2019 Wiley Periodicals Inc.).

photochimique d'intérêt, et par conséquent, à toutes les propriétés du système, par exemple sa conformation, son moment dipolaire ou son énergie. Malheureusement, une telle tâche n'est possible que pour les systèmes de plus petite taille, car les ressources computationnelles d'aujourd'hui ne permettent pas de résoudre cette équation pour l'étude de systèmes ou problèmes « réels », dont un exemple peut être l'étude des effets de solvation sur la réaction de photoisomérisation de l'azobenzène [4]. La raison est « the curse of dimensionality » (la malédiction de la dimensionnalité), c'est-à-dire la croissance exponentielle du coût de calcul pour stocker les valeurs de la fonction d'onde moléculaire $\Psi(r, R, t)$ au cours de son évolution temporelle dans la mémoire de l'ordinateur. Une simplification de la façon de décrire une molécule est alors nécessaire ; l'approche quantique-classique utilisée en dynamique moléculaire des états excités est présentée ci-après [5].

Approximation quantique-classique de la fonction d'onde moléculaire

Introduire une description quantique-classique d'une molécule n'est pas seulement un moyen pour rendre les calculs numériques faisables, mais présente aussi des avantages du point de vue de l'interprétation. L'approche quantique-classique permet de visualiser une molécule en termes d'électrons quantiques, représentés par leur fonction d'onde, et de noyaux classiques, qui deviennent des particules ponctuelles autour desquelles les électrons se délocalisent. Cette vision mixte quantique-classique est souvent utilisée en chimie, par exemple pour déterminer les structures de Lewis ou pour identifier les géométries moléculaires.

La figure 3 montre schématiquement la comparaison entre la représentation quantique et la représentation quantique-classique [3] pour un processus non adiabatique de transfert d'un proton (cercle rouge avec le symbole « + ») couplé au transfert d'un électron (nuage gris avec symbole « e⁻ ») entre deux protons de masse infinie (cercles gris avec le symbole « + »). Les protons gris ont été choisis dans ce modèle avec une masse infinie pour le fixer dans l'espace et produire ainsi un potentiel qui confine le proton rouge entre eux. Dans les panneaux en bas, la valeur absolue de fonction d'onde moléculaire est représentée sous forme de carte de couleurs à trois temps consécutifs, indiqués sur la figure comme t_0 , t_1 , t_2 et donnés en unités atomiques (a.u.). On rappelle que pour les unités de temps on a $1 \text{ ua} = 0,024 \text{ fs}$, et pour les unités de longueur on utilise le rayon de Bohr $1 a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. On peut lire sur l'axe horizontal la valeur de la position nucléaire R et sur

l'axe vertical celle de la position électronique r en bohr : le proton, initialement localisé autour de $R = -4 \text{ bohr}$ (à gauche), se déplace vers la position $R = 0$ (au milieu) pour être enfin délocalisé entre $R = 0$ et $R = 3 \text{ bohr}$ (à droite) ; en même temps, et en suivant l'évolution du proton, l'électron est initialement centré environ en $r = -10 \text{ bohr}$ (à gauche), mais il est déjà beaucoup plus délocalisé par rapport au proton, et est partiellement transféré vers la position $r = 10 \text{ bohr}$ (au milieu), tout en restant complètement délocalisé sur tout le domaine en r jusqu'au temps final (à droite).

Même si avec une représentation quantique-classique (haut de la figure 3), des informations sont perdues, concernant par exemple le caractère délocalisé du proton, l'interprétation et la visualisation de la réaction photochimique deviennent assez simples : on peut suivre le déplacement du proton classique (cercle rouge avec le symbole « + ») de gauche à droite accompagné par les modifications du nuage électronique.

Les informations perdues peuvent être partiellement récupérées dans l'approche quantique-classique grâce à une représentation de chaque noyau classique par plusieurs « copies », avec des positions et vitesses légèrement différentes les unes des autres. Cette idée est illustrée dans la figure 4 pour le processus photochimique d'ouverture du cycle de l'oxirane

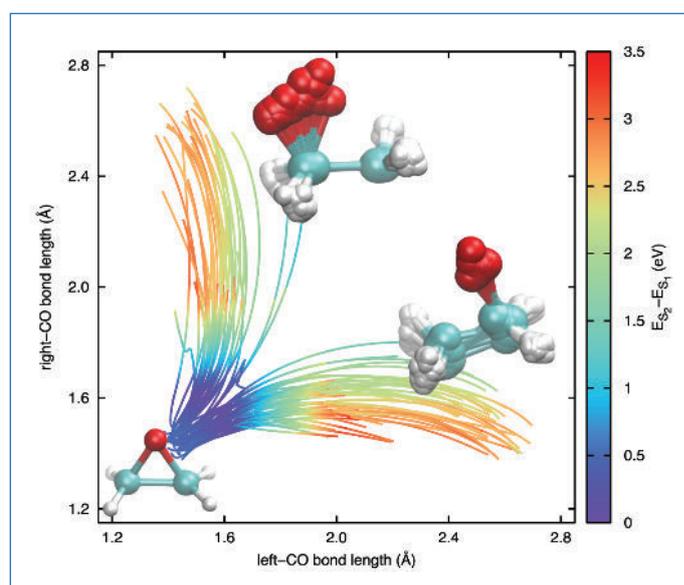


Figure 4 - Processus photochimique d'ouverture du cycle de l'oxirane simulé par une approche computationnelle quantique-classique. (Reproduit de [6] avec permission ; © 2017 American Chemical Society).

[6]. La molécule d'oxirane OC_2H_4 est photo-excitée au temps initial de S_0 vers S_2 . En moins de 20 fs, la molécule se désexcite de S_2 à S_1 par conversion interne à travers une intersection conique, et c'est alors que les processus d'ouverture du cycle $\text{OC}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}_2\text{C}^*$ et $\text{OC}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}_2\text{C}^+$ commencent, pendant que la molécule descend vers l'état fondamental S_0 à travers une deuxième intersection conique. La *figure 4* montre que le cycle de l'oxirane peut s'ouvrir à la suite de la rupture d'une des deux (totalement équivalentes) liaisons CO : la structure en bas à gauche sur la figure représente la conformation de départ (réactif) et les deux structures en haut et à droite sont celles d'arrivée (produits) ; les lignes colorées sur la figure représentent la variation de la longueur des deux liaisons CO pendant la réaction d'ouverture du cycle (les axes horizontal et vertical montrent les longueurs des liaisons CO en Angström avec $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$). Si on mène une simulation de dynamique moléculaire de ce processus photochimique sur plusieurs copies des noyaux (classiques), il est possible de suivre en même temps plusieurs chemins réactionnels. Dans la *figure 4*, l'évolution de la molécule est représentée dans un espace réduit, en utilisant comme coordonnées de réaction seulement les distances CO des deux liaisons. Les lignes colorées représentent alors toutes les longueurs de liaisons au cours du processus d'ouverture du cycle pour chaque copie de la molécule, et les couleurs représentent les valeurs absolues des écarts énergétiques entre S_2 et S_1 rencontrés au cours de l'évolution, en indiquant en violet la région de l'intersection conique.

Mathématiquement, passer d'une représentation quantique, en termes de fonctions ou paquets d'ondes, à une représentation classique des noyaux sous-tend l'introduction de l'équation de Newton $M\ddot{R}(t) = F$, qui relie l'accélération $\ddot{R}(t)$ d'une particule de masse M à la force F qui agit sur la particule. L'équation de Newton génère alors l'évolution temporelle [7] à la place de l'équation de Schrödinger. Un ensemble de conditions initiales (positions et vitesses) évolue alors au cours du temps et produit des trajectoires nucléaires, comme dans l'exemple de l'oxirane (*figure 4*). Pour la dynamique non adiabatique d'un système moléculaire, et par conséquent en photochimie, la limite quantique-classique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps reste à ce jour encore un problème non entièrement résolu et, par conséquent, plusieurs différentes stratégies de simulation existent [5, 8-11].

Description des électrons dans les approches quantiques-classiques à la photochimie

Nous avons introduit plus haut exclusivement la description classique de la dynamique nucléaire dans un système moléculaire, comme l'oxirane, dans lequel une réaction photochimique ultra-rapide se produit. On peut donc se demander maintenant quel est le rôle joué par les électrons quantiques dans la théorie des processus non adiabatiques ultra-rapides. D'une certaine manière, la réponse à cette question a été déjà apportée dans la *figure 2* : les électrons apparaissent dans le problème à travers leur énergie, qui est fonction des coordonnées nucléaires, donc à travers les courbes/surfaces d'énergie potentielle qui guident l'évolution nucléaire.

L'origine d'une telle vision d'une molécule en termes de noyaux – quantiques ou classiques – qui sont « collés » les uns aux autres à former une certaine structure moléculaire par le nuage électronique (ou liaisons chimiques) et qui sont « guidés » dans leur dynamique par le paysage d'énergie potentielle électronique peut être retrouvée dans l'article de Born et

Oppenheimer publié en 1927, *Zur Quantentheorie der Molekeln* [12-13]. Cette vision est souvent utilisée dans le cadre des simulations de dynamique moléculaire des états excités, où les électrons participent à la dynamique au moyen de plusieurs propriétés qui dépendent du processus d'intérêt [14-16] : si on s'intéresse aux conversions internes, comme dans le cas de la photo-isomérisation de l'azobenzène ou de l'ouverture photo-induite du cycle de l'oxirane, on utilisera les énergies électroniques, les gradients de l'énergie par rapport aux positions nucléaires et les couplages parmi les états électroniques ; si on s'intéresse au processus de photo-excitation par le laser, par exemple, il faudra considérer le moment dipolaire de transition qui couple le système moléculaire au champ laser [17].

Deux exemples de processus photochimiques ultra-rapides basés sur deux approches différentes pour décrire la participation électronique dans la dynamique sont présentés ci-après.

Processus ultra-rapides en photochimie décrits par dynamique moléculaire

Nous présentons ici les processus ultra-rapides d'ouverture du cycle de l'oxirane produite par photo-excitation et de photo-isomérisation *cis-trans* du rétinol 2-*cis*-penta-2,4-diéminium (PSB3).

Les simulations de dynamique moléculaire non adiabatique, c'est-à-dire dans les états excités, ont été menées par une approche *ab initio* dans le cas de l'oxirane [6, 18] : la molécule est traitée en dimensionnalité complète, donc en considérant $3N_{at}$ degrés de liberté classiques nucléaires, avec N_{at} le nombre d'atomes, tandis que les propriétés électroniques nécessaires à la dynamique – énergies, gradients et couplages – sont calculées « on-the-fly » seulement pour les configurations nucléaires visitées au cours de la dynamique par chimie quantique [19] en considérant les états singulets S_0, S_1, S_2 . Les simulations du rétinol [20] ont été menées en utilisant un hamiltonien modèle à deux états électroniques et à trois coordonnées nucléaires [21] : la molécule est donc traitée en dimensionnalité réduite, en utilisant seulement trois degrés de liberté nucléaires (les autres 39 degrés de liberté sont considérés comme « gelés » tout au long de la dynamique), tandis que les énergies des états électroniques sont décrites par des fonctions analytiques des coordonnées nucléaires et sont paramétrisées sur la base de calculs de structure électronique par chimie quantique.

Photochimie de l'oxirane

Dans la référence [18], nous avons étudié la photochimie de l'oxirane sur la base de simulations de dynamique non adiabatique menées avec le code CPMD [22] en utilisant deux approches quantiques-classiques. Le but de cette étude est de valider le nouvel algorithme CT-MQC (« coupled-trajectory mixed quantum-classical ») développé en [23] avec une approche standard de champ moyen (Ehrenfest) implémenté en CPMD.

Les simulations commencent au moment où, après avoir absorbé un photon, la molécule d'oxirane est photo-excitée de son état électronique fondamental S_0 à l'état brillant le plus bas, S_2 . Cette photo-excitation induit une réponse ultra-rapide de la molécule qui conduit finalement le système à travers une intersection conique entre S_2 et S_1 entre 7 et 15 fs. Ce processus est illustré dans la *figure 5*, qui montre la population moyenne des états électroniques. Lorsque la molécule atteint l'intersection conique, on observe un transfert de population

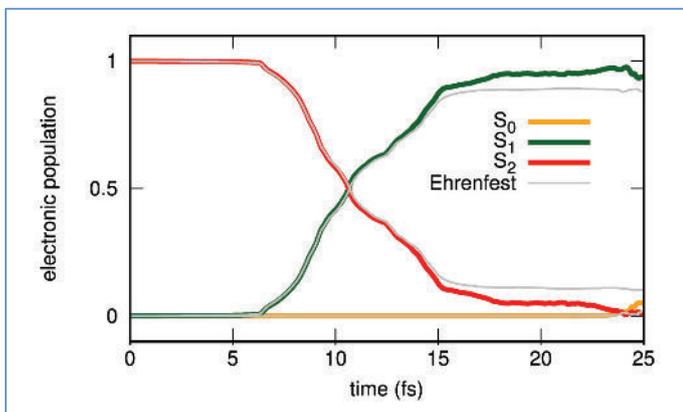


Figure 5 - Populations électroniques calculées par CT-MQC de l'état fondamental (orange), du premier état excité (vert) et du second état excité (rouge) en fonction du temps. Les lignes grises fines font référence aux résultats d'Ehrenfest. (Reproduit de [18] avec permission ; © 2018 EDP Sciences, SIF, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature).

de S₂ (rouge), entièrement peuplé au temps initial, vers le premier état excité S₁ (vert), qui est achevé après environ 25 fs. Puis la dynamique se poursuit jusqu'à ce qu'une intersection conique entre S₁ et S₀ soit finalement atteinte. Cependant, ce deuxième événement n'est pas discuté ici. On observe un transfert de population presque total entre S₂ et S₁ avec CT-MQC (courbes colorées), mais des résultats légèrement différents sont obtenus en utilisant l'approche d'Ehrenfest, car la transition n'implique pas un transfert complet de la population de S₂ et S₁ (courbes grises). Cependant, l'échelle de temps du franchissement de l'intersection conique correspond étroitement à celle obtenue avec CT-MQC : le croisement des courbes se passe de la même manière dans les deux simulations.

Du point de vue de la structure de l'oxirane après photo-excitation, quatre structures finales sont observées : (i) deux structures à cycle ouvert par rupture d'une des deux liaisons

CO (observées avec une probabilité de 83 %) comme montré sur la figure 4, (ii) une structure à cycle ouvert par rupture de la liaison CC (observée avec une probabilité de 10 %), et (iii) une structure non réactive qui reste à cycle fermé (observée avec une probabilité de 7 %). Toutes les valeurs de probabilité indiquées sont calculées comme le rapport entre le nombre de trajectoires aboutissant à la configuration cible et le nombre total de trajectoires (100 dans les simulations analysées en [18]).

Afin d'analyser plus en détail comment les différents produits de cette réaction photochimique sont formés, deux trajectoires CT-MQC sélectionnées sont présentées dans la figure 6 parmi celles du groupe (i) à gauche et parmi celles du groupe (ii) à droite. En comparant les panneaux de gauche et de droite, on s'aperçoit que : le transfert de population de S₂ vers S₁ (en haut de la figure) en traversant la première intersection conique est plus rapide pour les trajectoires qui atteignent la configuration finale (i) par rapport aux trajectoires (ii) (voir la largeur de la région grisée sur la figure 6) ; de plus, la portion de surface d'énergie potentielle qui guide la dynamique des trajectoires de type (i) amène la molécule rapidement vers la deuxième intersection conique entre S₁ et S₀ (en bas de la figure), tandis que pour les trajectoires de type (ii) l'état fondamental reste inaccessible pendant toute la durée de la simulation (voir les flèches noires sur la figure 7).

Photochimie d'une molécule : le rétinal

Dans la référence [20], nous avons étudié la photo-isomérisation *cis-trans* du rétinal PSB3 en comparant une approche quantique de dynamique de paquets d'ondes vibroniques avec plusieurs approches quantiques-classiques, dont CT-MQC et Ehrenfest, et la méthode dite « surface hopping » [24]. Les simulations ont été menées avec les codes ELVibRot [25] et G-CTMQC [26]. Aussi dans ce cas, le but de cette étude est de valider l'algorithme CT-MQC en le comparant avec plusieurs méthodes standards.

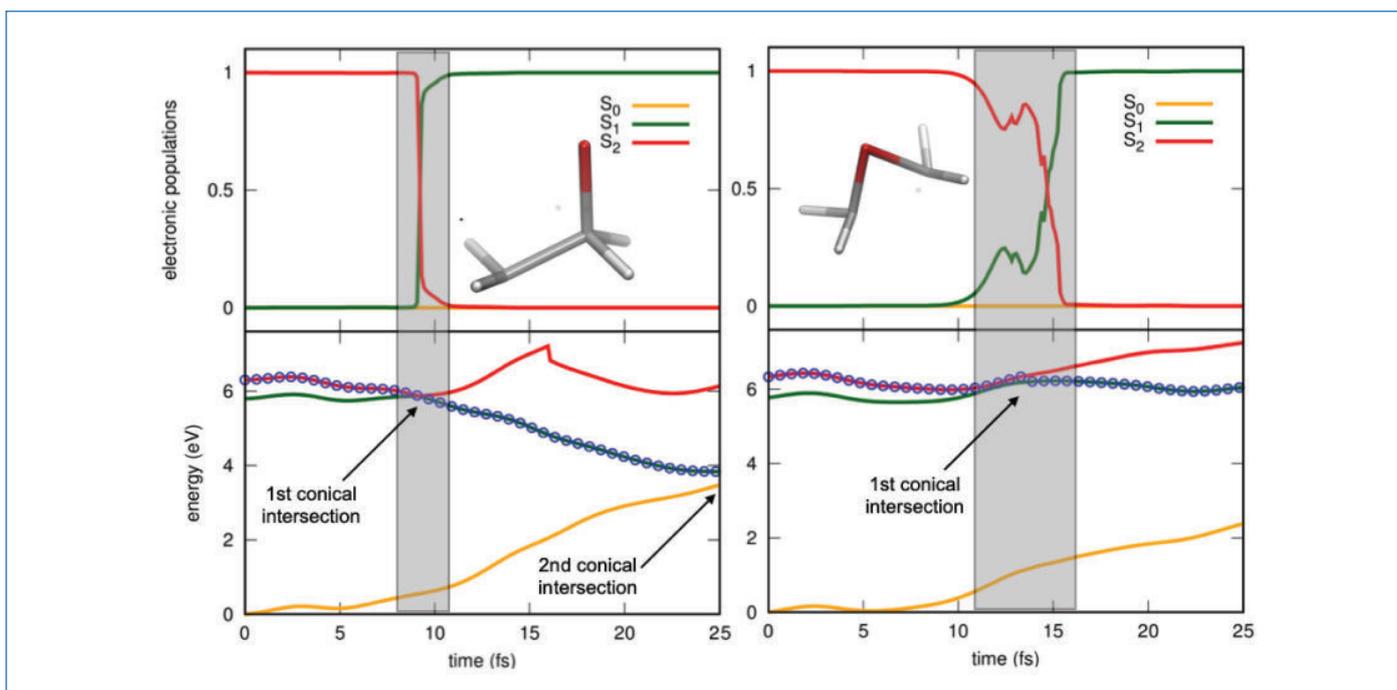


Figure 6 - En haut : populations électroniques en fonction du temps le long de la trajectoire sélectionnée, avec représentation de la structure finale de l'oxirane. En bas : les lignes représentent les énergies électroniques en fonction du temps le long des configurations nucléaires visitées par la trajectoire sélectionnée ; les cercles représentent les énergies électroniques ressenties au cours de son évolution par la trajectoire sélectionnée. Les couleurs des lignes sont les mêmes que celles utilisées dans la figure 5. (Reproduit de [18] avec permission ; © 2018 EDP Sciences, SIF, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature).

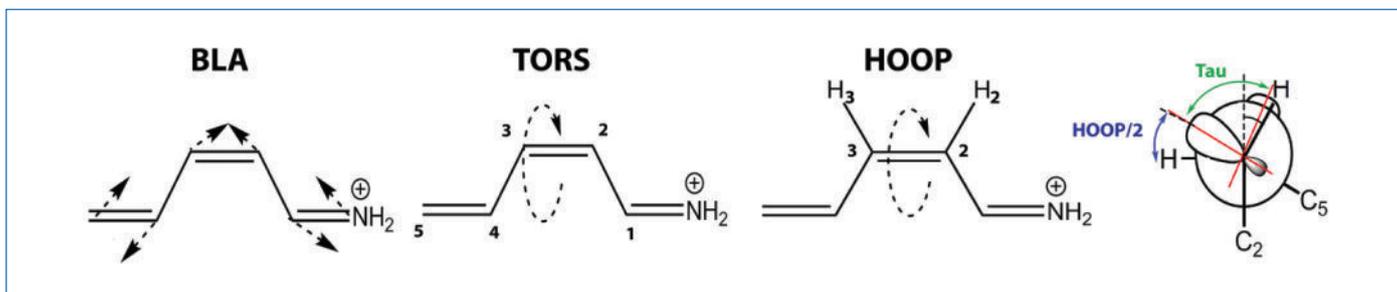


Figure 7 - Représentation schématique de BLA, TORS, et HOOP. La relation entre HOOP et une coordonnée supplémentaire, Tau, qui représente le recouvrement du système π orthogonal à la double liaison réactive, est indiquée à droite : $\text{Tau} = \text{TORS} - \text{HOOP}/2$. (Reproduit de [20] avec permission ; © 2020 American Chemical Society).

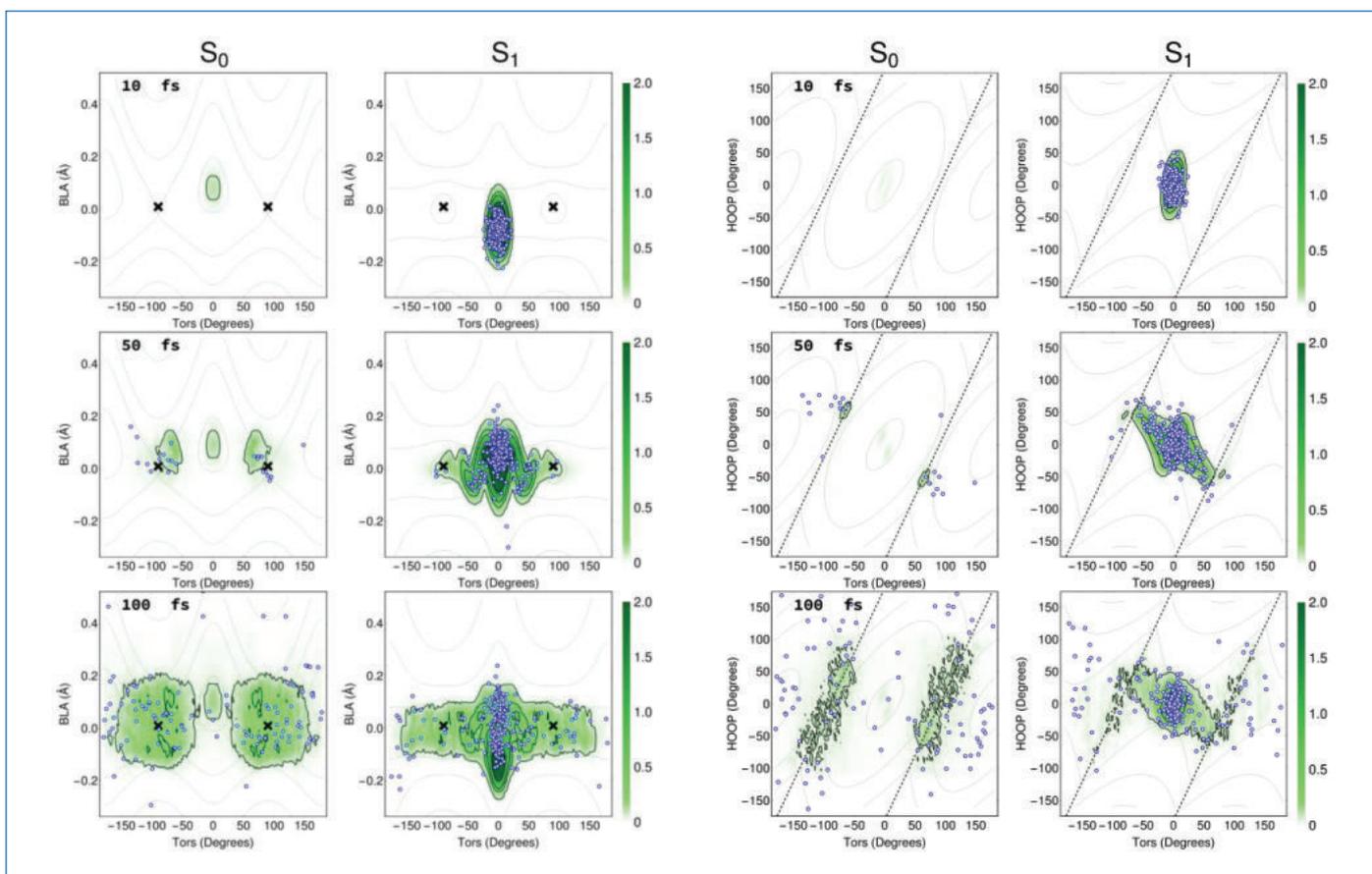


Figure 8 - Densités nucléaires réduites (zones vertes) et distribution des trajectoires CT-MQC (points bleu-blanc) dans S_0 et S_1 . Les surfaces d'énergie potentielle sont représentées par des iso-contours gris, pour HOOP = 0 à gauche et pour BLA = 0 à droite. À gauche : dynamique dans l'espace réduit TORS-BLA, après 10 fs (en haut), 50 fs (au milieu) et 100 fs (en bas) de la photo-excitation. Les croix indiquent les positions des intersections coniques d'énergie minimale. À droite : dynamique dans l'espace réduit de TORS-HOOP. L'espace d'intersection est représenté par des lignes pointillées, pour lequel la condition $\text{TORS} - \text{HOOP}/2 \pm 90 = 0$ est respectée. (Reproduit de [20] avec permission ; © 2020 American Chemical Society).

Dans le modèle analytique de l'hamiltonien électronique développé en [21], les modes, c'est-à-dire les coordonnées nucléaires qui induisent et contrôlent le processus d'isomérisation sont le BLA (« bond length alternation »), la torsion autour de la double liaison CC réactive (TORS) et le HOOP (« hydrogen-out-of-plane »), représentés schématiquement dans la figure 7.

La figure 8 présente la comparaison entre la distribution nucléaire obtenue par dynamique quantique (zones vertes) et avec les trajectoires CT-MQC (points bleus et blancs) à différents pas de temps le long de la dynamique simulée. Les densités réduites sont représentées en utilisant TORS et BLA (à gauche) et TORS et HOOP (à droite) comme coordonnées des axes horizontal et vertical de la figure 8. Dans la figure, on distingue les contributions de l'état électronique fondamental S_0 et de l'état excité S_1 . Les surfaces d'énergie potentielle

adiabatiques sont représentées sur la figure 8 sous forme de courbes de niveau. Le paquet d'ondes est représenté à trois pas de temps pendant l'évolution, les trajectoires CT-MQC suivant de près les densités. Le système est photo-excité au temps initial de S_0 vers S_1 en conformation *cis*. Comme visible à gauche sur la figure, la densité réduite TORS - BLA sur S_1 montre, juste après photo-excitation, des vibrations de longue durée le long de la coordonnée BLA accompagnées, déjà avant 50 fs, d'un effet de conversion interne ultra-rapide vers le produit *trans* à travers les intersections coniques situées dans la région $\text{TORS} = \pm 90^\circ$, $\text{BLA} = 0$ (les intersections coniques sont marquées par des croix à gauche). En raison de la planarité du réactif, le transfert de population de S_1 à S_0 a lieu symétriquement le long des directions dans le sens des aiguilles d'une montre et dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, c'est-à-dire vers $\text{TORS} > 0$ et $\text{TORS} < 0$.

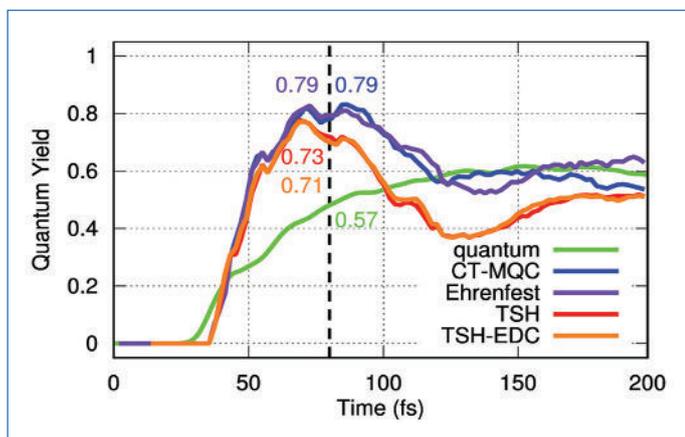


Figure 9 - Rendement quantique en fonction du temps en comparant les résultats des simulations de dynamique quantique (vert) avec les simulations quantiques-classiques (CT-MQC en bleu, Ehrenfest en violet, et deux approches « surface hopping » en rouge et orange). Les valeurs numériques à 80 fs sont explicitement indiquées (ligne pointillée verticale). (Reproduit de [20] avec permission ; © 2020 American Chemical Society).

Il est possible de suivre dans le temps la formation des photo-produits *trans* en calculant en fonction du temps le rapport entre la probabilité de former toutes les espèces *trans* et la probabilité de former tous les produits (en considérant aussi le *cis*), ce qui permet d'estimer le rendement quantique de la réaction photochimique. Cette quantité est présentée dans la figure 9 pour la simulation quantique (en vert) et pour les méthodes quantiques-classiques étudiées dans la référence [20]. Il faut remarquer qu'en [20], deux approches « surface hopping » ont été testées [27] (indiquées dans la figure 9 avec les acronymes TSH et TSH-EDC). Le rendement quantique-classique calculé est surestimé aux temps courts, d'environ 25 à 35 % selon la méthode : on s'attend à une valeur d'environ 0,57 à 80 fs (valeur en vert) mais les méthodes quantiques-classiques prédisent les valeurs 0,71/0,73 (courbes rouge et orange) et 0,79 (courbes bleue et violette). Cependant, il est intéressant de noter que, alors que le rendement quantique prédit par TSH et TSH-EDC est inférieur à la valeur quantique attendue à environ 120 fs, Ehrenfest et CT-MQC montrent un bon accord vers la valeur de 0,6 au même temps et à la fin de la simulation.

Des théories et approches pour mieux comprendre les réactions

Cet article a présenté un aperçu général de la théorie quantique et quantique-classique à la base des approches de simulation de dynamique moléculaire non adiabatique, c'est-à-dire dans les états électroniques excités, utilisées pour décrire les processus ultra-rapides à l'origine des réactions photochimiques. En utilisant les exemples de réactions photochimiques dans l'oxirane et dans le rétinol PSB3, nous avons montré quelles informations sur la dynamique et quelles propriétés des molécules sont accessibles en simulation. L'équipe « Processus photochimiques et spectroscopie » du groupe ThéoSim de l'ICP travaille sur ces thématiques en proposant des techniques de simulation au-delà de l'état de l'art. Un point important de ces recherches est le développement théorique, l'implémentation des algorithmes et la validation de ces techniques sur la base de la comparaison avec d'autres méthodes et avec calculs de référence. Le but est de proposer des méthodes de simulations qui sont un outil efficace et précis pour interpréter les mesures de

spectroscopie résolue en temps [28] et prédire le comportement de systèmes moléculaires photo-excités.

- [1] P. Cattaneo, M. Persico, An abinitio study of the photochemistry of azobenzene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, p. 4739-43.
- [2] J.J. van Thor, Photoreactions and dynamics of the green fluorescent protein, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 2935-50.
- [3] F. Agostini, B.F.E. Curchod, Different flavors of nonadiabatic molecular dynamics, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2019**, *9*, e1417.
- [4] T. Cusati, G. Granucci, M. Persico, Photodynamics and time-resolved fluorescence of azobenzene in solution: a mixed quantum-classical simulation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 5109-23.
- [5] L. González, R. Lindh. *Quantum chemistry and dynamics of excited states: Methods and applications*, John Wiley & Sons, **2020**.
- [6] S.K. Min, F. Agostini, I. Tavernelli, E.K.U. Gross, Ab initio nonadiabatic dynamics with coupled trajectories: a rigorous approach to quantum (de)coherence, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, p. 3048-55.
- [7] F. Agostini, I. Tavernelli, G. Ciccotti, Nuclear quantum effects in electronic (non)adiabatic dynamics, *Eur. Phys. J. B*, **2018**, *91*, art. 139.
- [8] F. Agostini, S. Caprara, G. Ciccotti, Do we have a consistent non-adiabatic quantum-classical mechanics?, *Europhys. Lett.*, **2007**, *78*, 30001.
- [9] R. Crespo-Otero, M. Barbatti, Recent advances and perspectives on nonadiabatic mixed quantum-classical dynamics, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 7026-68.
- [10] B.F.E. Curchod, T.J. Martínez, Ab initio nonadiabatic quantum molecular dynamics, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 3305-36.
- [11] F. Agostini, *et al.*, The exact forces on classical nuclei in non-adiabatic charge transfer, *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*, 084303.
- [12] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.*, **1927**, *84*, p. 457-484.
- [13] F. Agostini, B.F.E. Curchod, Chemistry without the Born-Oppenheimer approximation, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2022**, *380*, 20200375.
- [14] M. Born, K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, **1954**.
- [15] A. Abedi, N.T. Maitra, E.K.U. Gross, Exact factorization of the time-dependent electron-nuclear wave function, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 123002.
- [16] F. Agostini, E.K.U. Gross, Ultrafast dynamics with the exact factorization, *Eur. Phys. J. B*, **2021**, *94*, art. 179.
- [17] L.M. Ibele, B.F.E. Curchod, F. Agostini, A photochemical reaction in different theoretical representations, *J. Phys. Chem. A*, **2022**, *126*, p. 1263-81.
- [18] B.F.E. Curchod, F. Agostini, I. Tavernelli, CT-MQC – a coupled-trajectory mixed quantum/classical method including nonadiabatic quantum coherence effects, *Eur. Phys. J. B*, **2018**, *91*, art. 168.
- [19] F. Agostini, B.F.E. Curchod, R. Vuilleumier, I. Tavernelli, E.K.U. Gross, TDDFT and quantum-classical dynamics: a universal tool describing the dynamics of matter, *Handbook of Materials Modeling*, W. Andreoni, S. Yip (eds.), Springer, **2018**, p. 75-121.
- [20] E. Marsili, M. Olivucci, D. Lauvergnat, F. Agostini, Quantum and quantum-classical studies of the photoisomerization of a retinal chromophore model, *J. Chem. Theory Comput.*, **2020**, *16*, p. 6032-48.
- [21] E. Marsili, M.H. Farag, X. Yang, L. de Vico, M. Olivucci, Two-state, three-mode parametrization of the force field of a retinal chromophore model, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, p. 1710-19.
- [22] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2015, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001, <https://www.lcrn.gov/for-users/software/available-software/cpmd/> (consulté le 16/08/2022).
- [23] S.K. Min, F. Agostini, E.K.U. Gross, Coupled-trajectory quantum-classical approach to electronic decoherence in nonadiabatic processes, *Phys. Rev. Lett.*, **2015**, *115*, 073001.
- [24] J.C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 1061.
- [25] D. Lauvergnat, ElVibRot-TnumTana Quantum Dynamics Code, <https://github.com/lauvergnat/ElVibRot-TnumTana> (consulté le 22/08/2022).
- [26] F. Agostini, E. Marsili, F. Talotta, G-CTMQC, <https://gitlab.com/agostini.work/g-ctmqc> (consulté le 22/08/2022).
- [27] G. Granucci, M. Persico, Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 134114.
- [28] P.J.M. Johnson, A. Halpin, T. Morizumi, V.I. Prokhorenko, O.P. Ernst, R.J.D. Miller, Local vibrational coherences drive the primary photochemistry of vision, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, p. 980.

Federica AGOSTINI,

Maître de conférences, Institut de Chimie Physique (ICP), Université Paris-Saclay.

Federica AGOSTINI a reçu le prix Jeune chercheur 2022 de la division SCF Chimie physique (DCP).

* federica.agostini@universite-paris-saclay.fr

