
Full-dimensional multi-state potential energy surface models: Application to Aminobenzonitrile

PERVEAUX Aurelie^{a,c}; CASTRO PELAZ Pedro Javier^b; REGUERO Mar^b; LAUVERGNAT David^a, LASORNE Benjamin^c

A) *Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud and CNRS, UMR 8000, 91405 Orsay, France*

; B) *Departament de Química Física i Inorgànica, Pl. Imperial Tarraco 1, 43005 Tarragona, Spain; C) CTMM, Institut Charles Gerhardt Montpellier, F-34095 Montpellier Cedex 5, France*

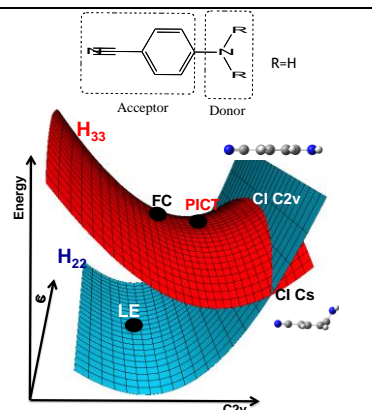
Contact: aurelie.perveaux@u-psud.fr

The photochemical reactivity of aminobenzonitrile^{1,2} was studied with CASSCF calculations to analyze the potential energy surfaces. We also developed models for the potential energy surfaces to perform quantum dynamics calculations in full dimensionality⁵.

Aminobenzonitrile-like molecules are an example where different fluorescence patterns are observed, depending of the solvent or its substituents². Such properties are crucial in the field of organic materials to understand and design fluorescent markers³.

One of the major challenges in theoretical chemistry concerns the study of photochemical processes in large molecules (several tens of modes), where a conical intersection (CI) plays a crucial role by transferring population between electronic states⁴. This requires the calculation of more than one electronic state and the non-adiabatic couplings between them, the development of models of potential energy surfaces and couplings, and the use of modern quantum dynamics simulation methods (i.e. ML-MCTDH).

For Aminobenzonitrile S_2/S_1 photoreactivity, a C_s pathway has already been documented². However, we have found a new C_{2v} pathway. Both are complementary and in competition during the photoinduced process. The C_{2v} pathway is along the in-plane quinoidal deformation. This motion drives the system to a sloped C_{2v} CI leading to the fluorescent minimum on S_1 (i.e. LE). Our calculations show that the early transfer of population between S_2 and S_1 occurs in the C_{2v} CI region and not in the C_s one, explaining the absence of dual fluorescence for aminobenzonitrile and dimethylaminobenzonitrile.



¹ Z. R. Grabowski and K. Rotkiewicz, *Chem. Rev* **103**, (2003),3899-4031

² Gómez, M. Reguero, M. Boggio-Pasqua, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc* **127**,19 (2005)

³ C. Bosshard, K. Sutter, P. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz, and P. Gunter. *Organic Nonlinear Optical Materials*, Advances in Nonlinear Optics. Gordon and Breach Publishers, New York, 1995

⁴ O. Vendrell and H-D Meyer, *J. Chem. Phys.* **134**, (2011) 044135

⁵ A. Perveaux, P. J. Castro, D. Lauvergnat, M. Reguero, and B. Lasorne, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1316-1320, 2015

COUPLED ELECTRON-NUCLEAR DYNAMICS FOLLOWING IONIZATION OF TOLUENE

VACHER Morgane^A; JENKINS Andrew J.^A; MEISNER Jan^B; MENDIVE-TAPIA David^C; STEINBERG Lee^D; BEARPARK Michael J.^A; ROBB Michael A.^A;

A) Department of Chemistry, Imperial College London, SW7 2AZ, United Kingdom;

B) Institute of Theoretical Chemistry, University of Stuttgart, Germany;

C) CTMM, Institut Charles Gerhardt Montpellier, France; D) School of Chemistry, University of Bristol, BS8 1TS, United Kingdom

Contact: morgane.vacher@imperial.ac.uk

Photoionization can create a coherent superposition of electronic states and therefore initiates electron dynamics in molecules. Observing and controlling this experimentally is a target of attosecond spectroscopy. Theoretical studies of pure electron dynamics at a fixed nuclear geometry have demonstrated oscillatory charge migration.¹ Using a CASSCF implementation of the Ehrenfest method,² we can study the evolution of a non-stationary electronic wave function for fixed atomic nuclei, and where the nuclei are allowed to move, to investigate the differences.³⁻⁵

We show the effect of sampling the initial geometry on both electron and coupled electron-nuclear dynamics in toluene cation, with a Wigner distribution to mimic the zero-point energy of the neutral species.⁵ For example, sampling changes the initial energy gap between the electronic eigenstates and therefore the timescale of electron dynamics.

We systematically investigated the effect of changing the relative amplitude and phase in the initial superposition of electronic states. By controlling the initial electronic conditions in this way, we can control the subsequent initial nuclear motion.⁵ For example, if vertical ionisation of toluene prepares an equal superposition of the two lowest energy states, the nuclear relaxation takes place in a direction orthogonal to the adiabatic dynamics, following the gradient of the superposition.

KEYWORDS: coupled electron-nuclear dynamics; ionization; Ehrenfest method; conical intersection.

¹ A. I. Kuleff and L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* 47 (2014) 124002.

² M. Vacher, D. Mendive-Tapia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *Theo. Chem. Acc.* 113 (2014) 1505.

³ D. Mendive-Tapia, M. Vacher, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 044110.

⁴ M. Vacher, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 201102.

⁵ M. Vacher, D. Mendive-Tapia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 094105.

⁶ M. Vacher, J. Meisner, D. Mendive-Tapia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* (2014) DOI:10.1021/jp509774t.

Modélisation de systèmes moléculaires en matrice d'argon par une approche mixte Density Functional Tight-Binding/Champ de Force

A. Simon¹, C. Iftner¹, F. Spiegelman¹

¹ LCPQ (Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques) UMR 5626 Université de Toulouse UPS & CNRS, IRSAMC, Bât 3R1b4, 118 route de Narbonne 31069 Toulouse Cedex04.

L'étude théorique présentée ici s'inscrit dans le cadre de la volonté de comprendre l'influence de l'environnement sur les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et spectroscopiques de systèmes moléculaires. Nous nous intéressons dans le cas présent à l'influence d'un environnement matriciel (matrice de gaz rare) sur les propriétés de petits agrégats d'eau, pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. Ces études théoriques sont effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de J. Mascetti qui effectue des expériences de photoréactivité de molécules d'hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) avec des molécules et agrégats d'intérêt astrophysique et atmosphérique (Fe, NH₃, H₂O...) en environnement cryogénique (matrice de gaz rare ou glace d'eau) [1].

Afin de décrire l'environnement matriciel, nous avons développé un modèle QM/FF (mécanique quantique/champ de force), où la partie QM décrivant le système moléculaire (HAP, (H₂O)_n...) est traitée en SCC-DFTB (Self-Consistent-Charge Density Functional based Tight Binding), méthode permettant un traitement rapide de la structure électronique (plus rapide que les approches DFT traditionnelles). L'environnement constitué d'un agrégat d'argon est décrit en champ de force. Ce modèle, validé dans un premier temps sur les propriétés structurales et énergétiques de systèmes (C₆H₆)⁺⁰ Ar_n, [2] a été ensuite appliqué à des agrégats d'eau environnés par une « matrice » d'argon, celle-ci étant décrite par un « super » cluster d'environ 350 atomes d'argon de structure cubique faces centrées [3]. Des minima locaux pour ces agrégats - notés ci-après (H₂O)_n/Ar (n=1-6) - ont été optimisés. Les agrégats d'eau constitués de moins de 6 monomères, de dimension 2 (linéaire ou cycliques), sont peu déformés par l'environnement matriciel. Dans le cas de l'hexamère, plus complexe car plusieurs isomères sont en compétition, des distorsions intermoléculaires et des perturbations de la matrice ont été identifiées. Nous avons déterminé plusieurs quantités afin de décrire au mieux les propriétés énergétiques des systèmes (H₂O)_n/Ar (n=1-6) (énergies de substitution, d'insertion...) et nous avons montré en particulier que pour (H₂O)₆/Ar, les isomères Cage, Prism et Bag sont favorisés par rapport au cycle à 6, qui par ailleurs devient plan dans la matrice d'après notre étude.

Les spectres infrarouges (IR) à température finie des systèmes (H₂O)_n/Ar (n=1-6) ont été obtenus à partir de simulations de dynamique moléculaire (DM) Born-Oppenheimer en vol à basse température (10-15K de température cinétique), la structure électronique étant décrite au niveau SCC-DFTB/FF. Dans le cas d'une seule molécule d'eau, nos simulations de DM montrent une rotation libre, et l'analyse des spectres IR montre que la matrice induit un décalage vers le rouge des bandes d'élongation de l'eau, en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats de spectroscopie pour les agrégats d'eau (n < 7) sont également en accord correct avec les résultats expérimentaux validant indirectement notre approche.

Références

- [1] F. Elustondo, M. Dalibert, J. Deroult, J. Mascetti, *Phys. Chem. Earth C*, **24**, 583 (1999) ; Z. Guennoun, C. Aupetit, J. Mascetti, *J. Phys. Chem. A* **115**, 1844 (2011); *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7340 (2011)
- [2] C. Iftner, A. Simon, K. Korchagina, M. Rapacioli, F. Spiegelman, *J. Chem. Phys.* **140**, 034301 (2014)
- [3] A. Simon, C. Iftner, J. Mascetti, F. Spiegelman, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 2449-2467 (2015)