

Internship proposal – Master (M1 or M2) – 4 or 5 months

Optimizing quasi-diabatic electronic states for benzopyran isomerization

Keywords: Photochemistry, Non-adiabatic dynamics, Diabatization, Photoswitches

Abstract:

Light-matter interaction underpins many advanced technologies. A solid theoretical grasp of these interactions¹ is crucial for designing new materials and controlling chemical reactions - for example, in the photoisomerization of molecular switches such as spiropyrans². In theoretical chemistry, we rely on the Born-Oppenheimer approximation to rationalize our understanding. However, this approximation often fails for excited electronic states, in particular near **conical intersections** - regions where two electronic adiabatic states approach each other in energy. At these intersections, the **adiabatic states exhibit singularities** that make simulations challenging. Yet, these intersections are key in photochemistry as they enable non-radiative decay¹.

The limitations of adiabatic states are addressed using **diabatic states** to eliminate the singularities¹. However, exact diabatic states are impractical for complex systems⁴. Instead, **quasi-diabatic states** are used to do it approximately. Yet, this approach is not unique, making it difficult to achieve the optimal solution, which is still the subject of fundamental research today⁵, in particular for constructing models to investigate photoswitches. ***The goal of the project is to develop new methods for designing optimal quasi-diabatic states.***

The student will develop and test a new quasi-diabatization scheme aimed at achieving the global minimum and defining optimal quasi-diabatic states. Two methods will be explored: (i) reformulating the quasi-diabatization problem as a partial differential equation¹, and (ii) using a direct minimization⁶. Both approaches will require skills in linear algebra, numerical differentiation, and optimization. First, the student will learn the methodologies and test them on vibronic coupling models, for which exact solutions are available. Then, the method will be applied to benzopyran, a prototype for spiropyrans². During the project, the student is expected to: explore relevant literature, regularly discuss progress with the team, write a final report, present results to the group, and contribute to the writing of a scientific paper. The project can be tailored to motivated M1 students, and continuation into a PhD program is possible.

Prerequisites: Basic knowledge in Non-adiabatic dynamics. Coding/programming skills. Ability to read and understand scientific papers in English is required. Strong mathematical skills.

Methods: Numerical differentiation. Linear algebra. Constrained optimization. CASSCF

Estimated dates: 02/2026 – 07/2026

Contact:

Loïc Joubert-Doriol, Maître de Conférences (Associate professor)
Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Echelle (MSME), Université Gustave Eiffel
e-mail: loic.joubert-doriol@univ-eiffel.fr

References:

1 Domcke, Wolfgang, Koppel, & Yarkony, eds. Conical intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy” Vol. 15. World Scientific, 2004. 2 Joubert-Doriol *et al.*: *J. Chem. Phys.* **140**, 044301 (2014). 3 Maskri & Joubert-Doriol: *Phil. Trans. R. Soc. A.* **380**, 2223 (2022). 4 Baer, Beyond Born-Oppenheimer: Conical Intersections and Electronic Nonadiabatic Coupling Terms, Wiley-Interscience, 2006. 5 Neville & Schuurman: *J. Chem. Phys.* **160**, 234109 (2024). 6 Mitrushenkov *et al.*: *Mol. Phys.* **98**, 1677 (2000).

Optimisation des états quasi-diabatiques dans l'isomérisation du benzopyrane

Mots-clés : Photochimie, Dynamique non-adiabatique, Diabatisation, Photo-commutateurs

Résumé :

L'interaction lumière–matière est à la base de nombreuses technologies avancées. Une compréhension théorique approfondie¹ est cruciale pour concevoir de nouveaux matériaux et contrôler les réactions chimiques - par exemple, l'isomérisation de photo-commutateurs tels que les spiropyranes². En chimie théorique, l'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée pour rationaliser notre compréhension, mais elle échoue souvent pour les états électroniques excités, à notamment à proximité des **intersections coniques** - régions où deux états électroniques adiabatiques ont des énergies voisines. Dans ces régions, **les états adiabatiques présentent des singularités** qui rendent les simulations difficiles. Pourtant, ces intersections jouent un rôle clé en photochimie, car elles permettent la désactivation non radiative¹.

Les **états diabatiques** permettent de contourner ces difficultés en éliminant ces singularités¹. Les états diabatiques exacts étant inaccessibles en pratique pour les systèmes complexes⁴, des **états quasi-diabatiques** sont utilisés pour les approcher. Ces états ne sont cependant pas définis de manière unique, ce qui complique leur construction et fait toujours l'objet d'intenses recherches⁵, notamment pour la construction de modèles dans l'étude des photo-commutateurs. ***Ce projet vise à développer de nouvelles méthodes pour concevoir des états quasi-diabatiques optimaux.***

L'étudiant·e développera et testera de nouvelles approches minimisant les couplages non-adiabatique globalement afin de définir des états quasi-diabatiques optimaux. Deux méthodes seront explorées : (i) reformuler le problème en équation aux dérivées partielles¹ et (ii) une minimisation directe⁶, nécessitant des compétences en algèbre linéaire, différenciation numérique et optimisation. Les méthodologies seront initialement testées sur des modèles de couplage vibronique avec solutions exactes, puis appliquées à un prototype de spiropyranes : le benzopyrane². L'étudiant·e explorera la littérature, discutera régulièrement de l'avancement du projet, rédigera un rapport final, présentera ses résultats et participera à la rédaction d'un article scientifique. Le projet peut être adapté pour des étudiant·e·s de M1 motivé·e·s, et une poursuite en thèse est possible.

Pré-requis : Connaissances de base en dynamique non-adiabatique. Compétences en codage/programmation. Capacité à lire et comprendre des articles scientifiques en anglais. Solides compétences en mathématiques.

Méthodes : Différenciation numérique, Algèbre linéaire, Optimisation sous contraintes. CASSCF

Dates estimées : 02/2026 – 07/2026

Contact :

Loïc Joubert-Doriol, Maître de Conférences

Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Echelle (MSME), Université Gustave Eiffel

Courriel : loic.joubert-doriol@univ-eiffel.fr

References :

1 Domcke, Wolfgang, Koppel, & Yarkony, eds. Conical intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy” Vol. 15. World Scientific, 2004. 2 Joubert-Doriol *et al.* *J. Chem. Phys.* **140**, 044301 (2014). 3 Maskri & Joubert-Doriol. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **380**, 2223 (2022). 4 Baer, Beyond Born-Oppenheimer. Conical Intersections and Electronic Nonadiabatic Coupling Terms, Wiley-Interscience, 2006. 5 Neville & Schuurman. *J. Chem. Phys.* **160**, 234109 (2024). 6 Mitushenkov *et al.* *Mol. Phys.* **98**, 1677 (2000).