

Projet ANR- 17-CE05-0005

WSPLIT

Programme APG 2017

A	IDENTIFICATION	2
B	RESUME CONSOLIDE PUBLIC	3
B.1	Instructions pour les résumés consolidés publics	3
B.2	Résumé consolidé public en français	4
B.3	Résumé consolidé public en anglais.....	6
C	MEMOIRE SCIENTIFIQUE	8
C.1	Résumé du mémoire	8
C.2	Enjeux et problématique, état de l’art	8
C.3	Approche scientifique et technique.....	9
C.4	Résultats obtenus	9
C.4.1	Experimental work	9
C.4.2	Theoretical work	10
C.5	Exploitation des résultats.....	11
C.6	Discussion	11
C.7	Conclusions.....	12
C.8	Références.....	12
D	LISTE DES LIVRABLES	13
E	IMPACT DU PROJET	14
E.1	Indicateurs d’impact	14
E.2	Liste des publications et communications.....	15
E.3	Liste des éléments de valorisation.....	15
E.4	Pôles de compétitivité (projet labellisés)	16
E.5	Impact au niveau des partenaires industriels (le cas échéant) ...	16
E.6	Bilan et suivi des personnels recrutés en CDD (hors stagiaires)	17

A IDENTIFICATION

Acronyme du projet	WSPLIT
Titre du projet	Dissociation photo induite de l'eau en phase gazeuse
Coordinateur du projet (société/organisme)	Institut de Chimie Radicalaire - Aix Marseille Université
Période du projet (date de début – date de fin)	01/10/2017 31/03/2022
Site web du projet, le cas échéant	

Rédacteur de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	M BARBATTI Mario
Téléphone	04 13 94 58 88
Adresse électronique	mario.barbatti@univ-amu.fr - www.barbatti.org
Date de rédaction	16/03/2022

Si différent du rédacteur, indiquer un contact pour le projet	
Civilité, prénom, nom	
Téléphone	
Adresse électronique	

Liste des partenaires présents à la fin du projet (société/organisme et responsable scientifique)	Aix Marseille Université, ICR UMR 7273, M. Barbatti Aix Marseille Université, PIIM - UMR 7345, C. Juvet Université Paris Sud, ISMO UMR 8214, G. Grégoire
---	--

	<h1>Compte-rendu de fin de projet</h1>	<table border="1" style="width: 100%; height: 100%;"> <tr><td style="height: 20px;"></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td></tr> <tr><td style="height: 20px;"></td></tr> </table>			

B RESUME CONSOLIDE PUBLIC

Ce résumé est destiné à être diffusé auprès d'un large public pour promouvoir les résultats du projet, il ne fera donc pas mention de résultats confidentiels et utilisera un vocabulaire adapté mais n'excluant pas les termes techniques. Il en sera fourni une version française et une version en anglais. Il est nécessaire de respecter les instructions ci-dessous.

B.1 INSTRUCTIONS POUR LES RESUMES CONSOLIDES PUBLICS

Les résumés publics en français et en anglais doivent être structurés de la façon suivante.

Titre d'accroche du projet (environ 80 caractères espaces compris)

Titre d'accroche, si possible percutant et concis, qui résume et explicite votre projet selon une logique grand public : il n'est pas nécessaire de présenter exhaustivement le projet mais il faut plutôt s'appuyer sur son aspect le plus marquant.

Sous-titre / Argument du projet (300 caractères max espaces compris)

Développement du titre en une à deux phrases, focalisant sur les enjeux.

Les deux premiers paragraphes sont précédés d'un titre spécifique au projet rédigé par vos soins.

Titre 1 : situe l'objectif général du projet et sa problématique (150 caractères max espaces compris)

Paragraphe 1 : (environ 1200 caractères espaces compris)

Le paragraphe 1 précise les enjeux et objectifs du projet : indiquez le contexte, l'objectif général, les problèmes traités, les solutions recherchées, les perspectives et les retombées au niveau technique ou/et sociétal

Titre 2 : précise les méthodes ou technologies utilisées (150 caractères max espaces compris)

Paragraphe 2 : (environ 1200 caractères espaces compris)

Le paragraphe 2 indique comment les résultats attendus sont obtenus grâce à certaines méthodes ou/et technologies. Les technologies utilisées ou/et les méthodes permettant de surmonter les verrous sont explicitées (il faut éviter le jargon scientifique, les acronymes ou les abréviations).

Résultats majeurs du projet (environ 600 caractères espaces compris)

Faits marquants diffusables en direction du grand public, expliciter les applications ou/et les usages rendus possibles, quelles sont les pistes de recherche ou/et de développement originales, éventuellement non prévues au départ.

Préciser aussi toute autre retombée= partenariats internationaux, nouveaux débouchés, nouveaux contrats, start-up, synergies de recherche, pôles de compétitivités, etc.

Perspectives (environ 600 caractères espaces compris)

Préciser les perspectives ouvertes par le projet en termes d'applications ou/et les usages à développer, de nouvelles recherches à mener, d'impact sociétal ou environnemental, etc.

Production scientifique et brevets depuis le début du projet (environ 500 caractères espaces compris)

Ne pas mettre une simple liste mais faire quelques commentaires. Vous pouvez aussi indiquer les actions de normalisation

Illustration

Une illustration avec un schéma, graphique ou photo et une brève légende. L'illustration doit être clairement lisible à une taille d'environ 6cm de large et 5cm de hauteur. Prévoir une résolution suffisante pour l'impression. Envoyer seulement des illustrations dont vous détenez les droits.

Informations factuelles

Rédiger une phrase précisant le type de projet (recherche industrielle, recherche fondamentale, développement expérimental, exploratoire, innovation, etc.), le coordonnateur, les partenaires, la date de démarrage effectif, la durée du projet, l'aide ANR et le coût global du projet, par exemple « Le projet XXX est un projet de recherche fondamentale coordonné par xxx. Il associe aussi xxx, ainsi que des laboratoires xxx et xxx). Le projet a commencé en juin 2006 et a duré 36 mois. Il a bénéficié d'une aide ANR de xxx € pour un coût global de l'ordre de xxx € »

B.2 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN FRANÇAIS

Dynamique de dissociation de l'eau photo-induite basée sur des chromophores organiques

Le projet WSPLIT propose d'utiliser des chromophores organiques pour photo-induire des réactions radicalaires, agissant comme co-catalyseurs dans les processus de dissociation de l'eau, avec des gains en production de H₂.

Détermination des types de molécules pouvant subir des processus WSPLIT

WSPLIT est un projet de science fondamentale visant à fournir une compréhension approfondie de la production de radicaux résultant de la dissociation photo-induite de l'eau catalysée par un chromophore organique. Notre hypothèse est que ces réactions radicalaires peuvent être appliquées comme co-catalyseurs aux processus de dissociation de l'eau, augmentant ainsi la production de H₂. Ces réactions radicalaires étaient très peu connues avant le projet. C'est pourquoi nous avons travaillé sur des systèmes modèles composés d'un radical organique dans un petit cluster d'eau. Ces systèmes modèles ont pour but de fournir des signatures expérimentales claires afin de permettre une synergie parfaite avec l'analyse théorique. Les principaux objectifs du projet WSPLIT étaient : 1) Utiliser des techniques expérimentales et computationnelles avancées pour caractériser la dynamique des radicaux dans les clusters organiques micro-solvatés. 2) Utiliser ces connaissances pour rechercher des moyens de réduire le taux de recombinaison dans ces photoréactions. 3) Tester l'efficacité des réactions radicalaires lorsqu'elles sont photo-induites par différents types de chromophores organiques.

Combinaison de la théorie et des expériences pour comprendre le processus WSPLIT

Le projet WSPLIT conjugue les efforts de trois groupes de recherche aux compétences complémentaires. Le groupe de l'ICR se concentre sur le développement de méthodes, l'implémentation de logiciels et l'application de techniques de chimie théorique pour la simulation d'états excités moléculaires. L'équipe est responsable du développement de la plateforme Newton-X. Le groupe de l'ISMO a une longue expérience de l'étude des complexes moléculaires isolés en phase gazeuse. L'équipe est spécialisée dans les études dynamiques utilisant des expériences picosecondes de type pump-probe. Le groupe du PIIM travaille depuis plusieurs décennies sur l'étude des systèmes photo-réactifs isolés dans des clusters moléculaires et des systèmes à liaison hydrogène isolés dans des matrices de gaz rares. L'équipe possède une expertise sur l'expansion supersonique combinée à une spectrométrie de masse à temps de vol.

Résultats majeurs du projet

Nous avons mesuré expérimentalement le rendement de la réaction WSPLIT pour plusieurs molécules organiques. Cette analyse nous a permis de mieux comprendre comment sélectionner les molécules pour favoriser la réaction. Nous avons appris, par exemple, que

l'excitation des modes de vibrations hors plan du cycle aromatique réduit fortement l'efficacité de la réaction de water splitting. En outre, nous avons développé de nouvelles méthodes théoriques pour faciliter les simulations. Toutes ces méthodes sont disponibles publiquement.

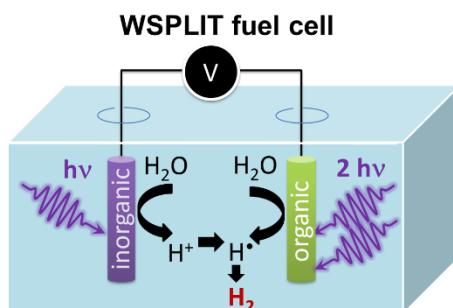
Perspectives

Les connaissances acquises sur les mécanismes moléculaires qui favorisent ou empêchent la réaction WSPLIT ouvrent de nouvelles voies d'investigation. Nous pouvons optimiser le rendement en sélectionnant des molécules rigides pour minimiser les distortions hors du plan. Les candidats moléculaires de cette classe sont les azo-carbones aromatiques polycycliques. Les résultats préliminaires obtenus avec l'heptazine indiquent que cette stratégie pourrait être fructueuse. D'autres possibilités impliquent l'étude d'espèces anioniques ou protonées.

Production scientifique depuis le début du projet

Les partenaires de WSPLIT ont publié 12 articles scientifiques directement liés au projet, dont deux revues dans la prestigieuse Chemical Reviews. Une publication finale est soumise pour publication et peut être consultée en tant que preprint sur ChemRxiv. Plusieurs publications couvrent des études phénoménologiques où les expériences et la théorie sont utilisées pour explorer la nature de la réaction WSPLIT. D'autres rapportent le développement de nouvelles méthodologies théoriques.

Illustration



La réaction WSPLIT peut être utilisée pour générer un radical hydrogène à partir de H_2O sur une électrode recouverte d'un chromophore organique. Ce radical H réagit avec les protons d'un catalyseur H_2O classique pour générer du H_2 .

Informations factuelles

Le WSPLIT est un projet de recherche fondamentale coordonné par Mario Barbatti, professeur à l'Institut de Chimie Radicalaire (ICR) d'Aix Marseille Université. Il associe également Christophe Juvet du laboratoire Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) d'Aix Marseille Université et Gilles Grégoire de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) de l'Université Paris-Saclay. Le projet a débuté en octobre 2017 et a duré 54 mois. Il a bénéficié d'une subvention de l'ANR de 306.000 €.

B.3 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN ANGLAIS

Photoinduced Water Splitting Dynamics Based on Organic Chromophores (WSPLIT)

The WSPLIT project proposes to use organic chromophores to photo-induce radical reactions, acting as co-catalysts to water splitting processes, with gains in terms of H₂ production.

Understanding which types of molecules can undergo WSPLIT processes

WSPLIT is a basic science project designed to provide a deep understanding of the production of radical pairs resulting from the photoinduced dissociation of water sensitized by an organic chromophore. Our working hypothesis is that such radical reactions may be applied as co-catalysts to water splitting processes, increasing the H₂ production. Very little was known about these radical reactions before the project. For this reason, we worked on model systems composed of an organic radical within a small water cluster. Such model systems are aimed at providing clear experimental signatures to allow a perfect synergy with the theoretical analysis. The main goals of the WSPLIT project were: 1) To use advanced experimental and computational techniques to characterize the radical dynamics in micro-solvated organic clusters. 2) To use this basic dynamical knowledge to search for ways to reduce the recombination rate in these photoreactions. 3) To test the efficiency of the radical reactions when photoinduced by different types of organic chromophores.

Combining theory and experiments for understanding the WSPLIT process

The WSPLIT project joins the effort of three research groups with complementary expertise. The ICR group focuses on method development, software implementation, and applying theoretical chemistry methods for simulating molecular excited states. The team is responsible for the development of the Newton-X platform. The ISMO group has long experience studying molecular complexes isolated in the gas phase. The team is specialized in dynamical studies using pump-probe picosecond experiments. The PIIM team has been working for many decades the study of photoreactive systems isolated in molecular clusters and hydrogen-bonded systems isolated in rare gas matrices. The team has expertise on supersonic expansion combined with a time-of-flight mass spectrometry.

Main results of the project

In WSPLIT, we have experimentally measured the yield of the WSPLIT reaction in several aromatic organic molecules. This mapping gave us a deep insight into how to select molecules to enhance the reaction. We learned, for instance, that reducing the flexibility for out of plane vibrations, is one of the main factors impacting the WSPLIT efficiency, because as this type of motion induces heat loss to the environment. Additionally, we have developed and implemented new theoretical methods to help in the simulations of the processes of interest. All these methods are publically available.

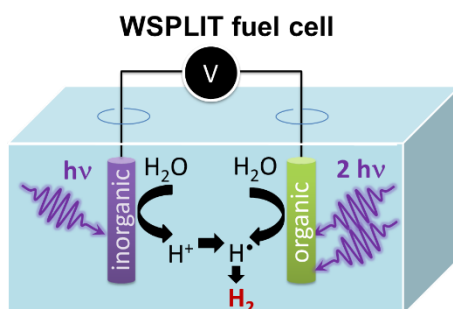
Perspectives

The acquired knowledge about the molecular mechanisms that enhance or prevent the WSPLIT reaction opens new avenues for investigations. We can optimize the yield by selecting rigid molecules to minimize out-of-plane distortions. The molecular candidates in this class are polycyclic aromatic azo-carbons. Preliminary results with heptazine indicate that this may be a fruitful strategy. Other possibilities involve the investigation of charged anionic or protonated species.

Scientific production since the beginning of the project

The three WSPLIT partners have published 12 scientific papers directly related to the project, being two reviews in the prestigious Chemical Reviews. A final publication is submitted for publication and can be accessed as a preprint at the ChemRxiv. Several publications span phenomenological studies where experiments and theory are employed to explore the nature of the WSPLIT reaction. Others report the development and implementation of novel theoretical methodologies.

Illustration



The WSPLIT reaction can be used to generate hydrogen radical from H_2O at an electrode coated with an organic chromophore. This H radical reacts with protons from a conventional H_2O catalyst to generate H_2 .

Factual information

The WSPLIT is a fundamental research project coordinated by Mario Barbatti, professor at the Institute de Chimie Radicalaire (ICR) of the Aix Marseille University. It also associates Christophe Juvet from the Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM) laboratory of the Aix Marseille University and Gilles Grégoire from the Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO) of the Université Paris-Saclay. The project started in October 2017 and lasted 54 months. It received an ANR grant of 306.000 €.

C MEMOIRE SCIENTIFIQUE

Mémoire scientifique confidentiel : non

C.1 RESUME DU MEMOIRE

The WSPLIT project is a basic science project designed to provide a deep understanding of the production of radical pairs resulting from the photoinduced dissociation of water sensitized by an organic chromophore. Our working hypothesis is that such radical reactions may be applied as co-catalysts to water splitting processes, with gains in terms of H₂ production.

At the beginning of the WSPLIT project, very little was known about these radical reactions. For this reason, we worked on model systems composed of either bare or micro-solvated organic chromophores. Such model systems were aimed at providing clear experimental signatures to allow a perfect synergy with the theoretical analysis. The main goals of the WSPLIT project were:

- To use advanced experimental and computational techniques to characterize the radical dynamics in micro-solvated organic clusters.
- To use this basic dynamical knowledge to find ways to reduce the recombination rate in these photoreactions.
- To test the efficiency of the radical reactions when photoinduced by different types of organic chromophores.

C.2 ENJEUX ET PROBLEMATIQUE, ETAT DE L'ART

An exciting class of photoreactions that may enable water splitting catalysis has been revealed by Sobolewski, Domcke, and coworkers.^{1,2} Based on ab initio calculations, these authors showed that when a pyridine-water (PyH₂O) complex is photo-excited, water dissociation occurs through the reaction:

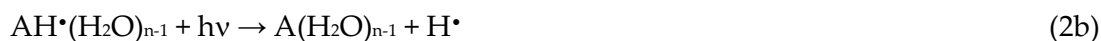


generating pyridinyl and hydroxyl radicals. The energy for the UV excitation of PyH₂O is 1.8 eV lower than the energy necessary to photodissociate water directly. The pyridinyl radical can further release a hydrogen atom upon irradiation with visible light:



Reactions (1a) and (1b) may contain the seed for significant innovation in the H₂ generation from photoinduced water splitting.

The WSPLIT project has been designed to provide a deep understand of the photoinduced production of radical pair in model systems, given by the general reactions:



(where A is a generic organic chromophore), as to check how close it is to satisfy some necessary conditions for future applications.

C.3 APPROCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

The WSPLIT project was executed by three independent teams, each one responsible for one activity block. The activities of the three teams focus on theoretical description (ICR), time-resolved experiments (ISMO), and laser spectroscopy coupled to mass spectrometry (PIIM).

The main experimental setup comprises a pulsed supersonic expansion combined with a time-of-flight (TOF) mass spectrometer. A discharge source is used to produce hydrogenated radicals. The radicals are cooled down in the expansion and ionized between the extraction plates of the reflectron TOF mass spectrometer. Two laser beams are temporally and spatially synchronized between the extraction plates of the mass spectrometer. The pump laser excites the clusters while the probe laser ionizes the radicals. Details are discussed in Ref.³⁻⁴

The primary quantum-chemical methodology applied for the theoretical investigations was algebraic diagrammatic construction to the second-order (ADC(2))⁵ for electronic structure, decoherence-corrected fewest switches surface hopping⁶ for nonadiabatic dynamics, and the nuclear ensemble approach⁷ for spectrum simulations. These and the novel developed methods were used within the Newton-X software platform.⁸⁻⁹

C.4 RESULTATS OBTENUS

C.4.1 EXPERIMENTAL WORK

C.4.1.1 Gauging H-transfer reactions in organic molecules

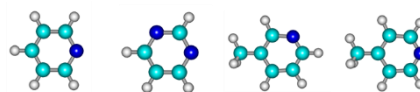
We have studied the hydrogen-transfer reaction (2a) on a series of pyridine derivatives using the original method that we have developed.⁴ It consists of the characterization of the hydrogenated radical obtained by discharge in a supersonic jet. Once this step is done, the photoreactivity is studied.

The experiment starts with forming A-(H₂O)_n clusters followed by their laser excitation in the first excited electronic state, which can lead to the formation of the hydrogenated radical if the H transfer reaction is efficient. These radicals are then detected by ionization with a probe laser and characterized by mass spectrometry.

Our work aimed to see which molecules can follow this reactive scheme and understand what governs the efficiency of the process. The reaction has been demonstrated in mono aromatic molecules.^{3, 10} The relative yield of the reaction is approximately the same for all pyrimidine derivatives. However, pyrazine does not react or has a much lower output (Fig. 1). In fact, all mono aromatic molecules except Py have a shorter excited state lifetime shorter than ps, limited by the internal conversion process. The comparison between experiments and calculations on pyrimidine suggests a competition between reactivity and relaxation towards the ground state.

We studied bi-cyclic aromatic and their hydrogenated radicals to redshift the absorption spectrum. All these experiments were disappointing either because it was not possible to

Reaction (2a) is observed:



Reaction (2a) is NOT observed:

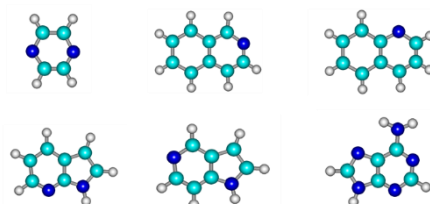


Fig. 1 Molecules where WSPLIT reaction (2a) occurs and does not occur.

obtain the hydrogenated radical (case of quinoline) or because the lifetime of S_1 is too short to be detected by our methods (quinoline and iso-quinoline).

C.4.1.2 Lack of H-transfer in azaindole

Among the bi-cyclic aromatics, 7-azaindole is known to have a long lifetime in the S_1 state, and, therefore, it could be a good candidate for hydrogen transfer. However, the expected hydrogen-transfer reaction was not observed. This lack of photoproduct is probably related to the competition with the excited-state proton transfer from the pyrrole to the pyridine group through the molecular wire of water molecules. For 5- and 6-azaindole, the molecule itself could not be observed by multiphoton ionization, which implies that the first excited state has a very short lifetime: this has since been confirmed by femtosecond studies.¹¹ Why does such a variation in the lifetime of S_1 for relatively minor structural changes occur?

In the literature, it is commonly written that the presence of the $n\pi^*$ state lower in energy than the $\pi\pi^*$ state induces a fast relaxation to S_0 . But once this is said, there is not much more available information. To differentiate what is due to the $n\pi^*$ states from what is intrinsic to the $\pi\pi^*$ states in the non-radiative dynamics processes, we have studied these molecules by *removing* the $n\pi^*$ states. The original method consists in protonating the molecule; the n orbital becomes a σ orbital, which is strongly stabilized, and the $\sigma\pi^*$ states are much higher in energy, not interfering in the dynamics. With such protonation, we found a relation between the stability of the Dewar form (boat shape deformation of the ring) of the pyridine ring and the lifetime of the excited states.¹² To better understand this effect, we also performed molecular excited-state molecular dynamics (see Section C.4.2.2).¹³

C.4.2 THEORETICAL WORK

C.4.2.1 Method development and software implementation

The first theoretical research axis stems from the methodological gaps to theoretically describe the photo-processes we expect to occur in the WSPLIT process.

Fast recombination is the primary source of efficiency loss in the WSPLIT process. Theoretical methods for describing dynamics in full nuclear dimensionality are unavailable when recombination involves self-ionization. We derived and implemented methods to simulate full-dimensional dynamics of transient anions. We started by proposing a novel theoretical framework for describing the competition dynamics between dissociative electron attachment and autodetachment.¹⁴ The idea is to propagate nuclei on complex-valued potential energy surfaces computed on-the-fly. Later, we generalized this technique to simulate the competition between the quantum-dissipative dynamics and the nonadiabatic transitions.¹⁵ It is based on the trajectory surface hopping for complex-valued potential energy surfaces while employing the fewest-switches surface hopping (FSSH) for the hopping probabilities.

Another process that may impact the WSPLIT processes and require better methodologies is tunneling. Our approach in this research line was to use mixed quantum-classical dynamics simulations⁶ to create nuclear distributions and allow for hoppings to the other side of the barrier, using a stochastic algorithm and tunneling probabilities when the molecule reaches the classical turning point. The first challenge was to determine the barrier extension. We built an extrapolation algorithm that uses the information accumulated during the dynamics to determine the barrier shape. Unfortunately, although our tests show that the barriers are well predicted, we have not been able to obtain accurate tunneling rates.

The second challenge is to have enough trajectories reaching the classical turning point. To improve the odds without propagating too-long trajectories, we should resort to biased samplings. We implemented an importance-sampling technique to create a mapping between two distributions,¹⁶ to increase the representative points at the classical turning point.

When simulating nonadiabatic dynamics, we must care about the tread-off between accuracy and computational cost. On the accuracy side, we implemented surface hopping based on XMS-CASPT2.¹⁷ On the computational costs side, we proposed a model for propagating nonadiabatic dynamics based on machine learning potentials.¹⁸

All these methods were implemented in Newton-X and are distributed with open source and free of charge.⁹

C.4.2.2 Phenomenological studies

Dynamics of thymine-water clusters. When chromophore is photoexcited, it transfers the photo-energy to the environment. We have investigated this process in thymine-water clusters.¹⁹ After relaxing to the first excited state, an electron transfer from the lone pair at the thymine's carbonyl group (C=O) to the π system disrupts the hydrogen bond network, and the two water molecules attached to the carbonyl fly away. This micro-evaporation starts just 30 fs after the photoexcitation. The vibrational relaxation, the transfer of the photo-energy from the chromophore to the solvent, starts after 200 fs with a dissipation rate of 2 eV/ps.

Dynamics of protonated azaindole. In a collaborative effort between the experimental and theoretical WSPLIT groups, we have been analyzing the excited state relaxation of protonated azaindole. The interest in this molecule is to determine why it does not do a proton transfer when in water. We have experimentally shown that the S_3 excited-state lifetime is ten times longer in the 6-isomer than in the 7-isomer.¹² The theoretical simulation showed that this difference was due to pre-Dewar structure formed only in the 6-isomer (Fig. 2).¹³

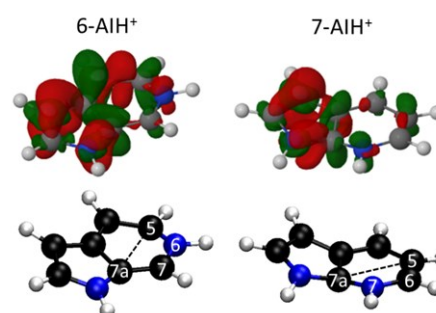


Fig. 2 Density difference between the S_2 and S_0 states of 6- (left) and 7- (right) protonated azaindole. The electron is promoted from the red to green regions.

C.5 EXPLOITATION DES RESULTATS

WSPLIT is a basic science research project, and it is still too early to focus on applied aspects. In the knowledge roadmap that will hopefully culminate with constructing a prototypical device for water splitting, we are still in the first step: the fundamental understanding of the elementary process of photoinduced formation of H^\bullet and how to optimize it.

C.6 DISCUSSION

The sequence of studies performed in the frame of the WSPLIT project (see Section C.4.1) gave us profound insights about how to select productive molecules by reducing their out-of-plane deformations.^{3, 12} Ab-initio calculations²⁰ on molecules such as heptazine seem to indicate that these molecules are good candidates for H-transfer reactions, and experiments conducted in the liquid phase on trianisoheptazine confirm it.²¹ Unfortunately, these molecules cannot be

studied with our experimental methods. Following these works and reflections, we have written a review published in the Chemical Reviews.¹⁰

The experimental method we have been using until now has reached its limits. We are currently considering other systems starting from charged molecules. The experimental setup allowing studies on anions is in operation and is being improved to study their photochemistry within water clusters. We must understand the competition between the photoreactivity channels, which is still very little understood.

Most theoretical goals related to method development were accomplished. We have a new ensemble of techniques for sampling rare events,¹⁶ simulating quantum dissipative processes,¹⁴⁻¹⁵ and propagating high-level nonadiabatic dynamics.¹⁷⁻¹⁸ These techniques are tested and implemented in open-source software. We have reviewed all these theoretical methods in the Chemical Reviews.⁶

C.7 CONCLUSIONS

The WSPLIT project comes to an end delivering a deep understanding of which types of molecules can be explored for the photo-producing hydrogen radicals. We learned that we must elongate the excited-state lifetimes to enhance reaction (2a) by reducing ring puckering. We are now starting to explore this idea, either through rigid molecular scaffolds or using the steric hindrance of the clusters to inhibit puckering. This work will be facilitated by the multiple novel theoretical techniques developed during the project.

C.8 REFERENCES

- [1] Liu; Sobolewski; Domcke. *J Phys Chem A* **2014**, *118*, 7788. (DOI: 10.1021/jp505188y)
- [2] Liu, et al. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15*, 5957. (DOI: 10.1039/c3cp44585b)
- [3] Huang, et al. *PCCP* **2020**, *22*, 12502. (DOI: 10.1039/D0CP01562H)
- [4] Sobolewski, et al. *PCCP* **2002**, *4*, 1093. (DOI: 10.1039/b110941n)
- [5] Dreuw; Wormit. *WIREs: Comp Mol Sci* **2015**, *5*, 82. (DOI: 10.1002/wcms.1206)
- [6] Crespo-Otero; Barbatti. *Chem Rev* **2018**, *118*, 7026. (DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00577)
- [7] Crespo-Otero; Barbatti. *Theor Chem Acc* **2012**, *131*, 1237. (DOI: 10.1007/s00214-012-1237-4)
- [8] Barbatti, et al. *WIREs: Comp Mol Sci* **2014**, *4*, 26. (DOI: 10.1002/wcms.1158)
- [9] Barbatti, et al. *Newton-x: A package for newtonian dynamics close to the crossing seam (v. 2.4)*. Available via the internet at www.Newtonx.Org, 2020.
- [10] Soorkia; Jouvét; Grégoire. *Chem Rev* **2020**, *120*, 3296. (DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00316)
- [11] Lamas, et al. *PCCP* **2020**, *22*, 18639. (DOI: 10.1039/D0CP02635B)
- [12] Noble, et al. *PCCP* **2020**, *22*, 27280. (DOI: 10.1039/D0CP03608K)
- [13] Mansour, et al. *ChemRxiv*. **2022**. (DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-nx4n1)
- [14] Kossoski; Varella; Barbatti. *J Chem Phys* **2019**, *151*, 224104. (DOI: 10.1063/1.5130547)
- [15] Kossoski; Barbatti. *Chem Sci* **2020**, *11*, 9827. (DOI: 10.1039/d0sc04197a)
- [16] Kossoski; Barbatti. *JCTC* **2018**, *14*, 3173. (DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00059)
- [17] Polyak, et al. *JCTC* **2019**, *15*, 3929. (DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00396)
- [18] Dral; Barbatti; Thiel. *J Phys Chem Lett* **2018**, *9*, 5660. (DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02469)
- [19] Lischka, et al. *Chem Phys* **2018**, *515*, 472. (DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.07.050)
- [20] Huang; Domcke. *J Phys Chem A* **2021**, *125*, 9917. (DOI: 10.1021/acs.jpca.1c08291)
- [21] Rabe, et al. *J Phys Chem Lett* **2018**, *9*, 6257. (DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02519)

D LISTE DES LIVRABLES

N°	Titre	Nature (rapport, logiciel, prototype, données, ...)	Partenaires (souligner le responsable)	Commentaires
1A	Implementation of the biased distribution	Logiciel	<u>Barbatti</u>	DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00059
1B/C	Implementation of the tunneling method	Logiciel	<u>Barbatti</u>	Implemented, but rates were not satisfactory. Replaced by transient anions theory. DOI: 10.1063/1.5130547, DOI: 10.1039/d0sc04197a
1D	Release of new version of Newton-X	Logiciel	<u>Barbatti</u>	Newton-X version 2.4 www.newtonx.org
1E	Finishing dynamics for Py(H ₂ O) _n	Données	<u>Barbatti</u>	Py replaced by thymine. DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.07.050
1F	Finishing dynamics for Py ₂ (H ₂ O) _n	Données	<u>Barbatti</u>	Replaced by dynamics of protonated azaindole. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-nx4n1
2A	IR spectra of reacting clusters investigated in 3A	Données	<u>Grégoire</u>	Still under progress due to problems with IR laser.
2B	Assignment of the structures through comparison with QC calculations	Données	<u>Grégoire</u>	Partially done; still in progress.
2C	Excited-state dynamics on reacting clusters investigated in 2A-3A	Données	<u>Grégoire</u>	Except for Py, all other molecules containing a water cluster have an excited-state lifetime shorter than the time resolution of the ps laser.
2D	IR + UV/UV pump/probe scheme	Données	<u>Grégoire</u>	Replaced by dynamics recorded on Py-(D ₂ O) _n clusters.
3A	Observation of other reactive molecules	Données	<u>Jouvet</u>	DOI: 10.1039/D0CP01562H DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00316
3B	Detection of the OH radical as a product of the reaction	Données	<u>Jouvet</u>	Experiment not successful.
3C	Observation of the radical fragmentation in a well-controlled environment	Données	<u>Jouvet</u>	Still in progress.

E IMPACT DU PROJET

E.1 INDICATEURS D'IMPACT

Nombre de publications et de communications (à détailler en 0)

		Publications multipartenaires	Publications monopartenaires
International	Revue à comité de lecture	2	11
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage		
	Communications (conférence)		
France	Revue à comité de lecture		
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage		
	Communications (conférence)		
Actions de diffusion	Articles vulgarisation		All publications by the ICR group are communicated in the form of blog posts at www.barbatti.org .
	Conférences vulgarisation		
	Autres		The main scientific activities are highlighted in social media (Twitter, Facebook). The ICR group has created Wikipedia entries on "Mixed quantum-classical dynamics" and the "nuclear ensemble approach."

Autres valorisations scientifiques (à détailler en E.3)

	Nombre, années et commentaires (valorisations avérées ou probables)
Brevets internationaux obtenus	
Brevet internationaux en cours d'obtention	
Brevets nationaux obtenus	
Brevet nationaux en cours d'obtention	
Licences d'exploitation (obtention / cession)	
Créations d'entreprises ou essaimage	
Nouveaux projets collaboratifs	French-Thai bilateral collaboration: PHC SIAM 2019-2020 (WSOC)
Colloques scientifiques	1. Franco-Thai Workshop I : Chiang Mai, 07-08/05/2019. 2. Franco-Thai Workshop II : Marseille, 24-30/10/2019.
Autres (préciser)	

E.2 LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

1. Huang, X.; Aranguren, J.-P.; Ehrmaier, J.; Noble, J. A.; Xie, W.; Sobolewski, A. L.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvét, C.; Domcke, W. Photoinduced water oxidation in pyrimidine–water clusters: a combined experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 12502-12514. (DOI: 10.1039/D0CP01562H)
2. Kossoski, F.; Barbatti, M. Nonadiabatic dynamics in multidimensional complex potential energy surfaces. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9827-9835. (DOI: 10.1039/d0sc04197a)
3. Noble, J. A.; Marceca, E.; Dedonder, C.; Phasayavan, W.; Féraud, G.; Inceesungvorn, B.; Jouvét, C. Influence of the N atom position on the excited state photodynamics of protonated azaindole. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 27280-27289. (DOI: 10.1039/D0CP03608K)
4. Noble, J. A.; Marceca, E.; Dedonder, C.; Jouvét, C. Influence of the N atom and its position on electron photodetachment of deprotonated indole and azaindole. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 27290-27299. (DOI: 10.1039/D0CP03609A)
5. Soorkia, S.; Jouvét, C.; Grégoire, G. UV Photoinduced Dynamics of Conformer-Resolved Aromatic Peptides. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 3296-3327. (DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00316)
6. Kossoski, F.; Varella, M. T. d. N.; Barbatti, M. On-the-fly dynamics simulations of transient anions. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 224104. (DOI: 10.1063/1.5130547)
7. Noble, J. A.; Aranguren-Abate, J. P.; Dedonder, C.; Jouvét, C.; Pino, G. A. Photodetachment of deprotonated aromatic amino acids: stability of the dehydrogenated radical depends on the deprotonation site. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23346-23354. (DOI: 10.1039/C9CP04302K)
8. Polyak, I.; Hutton, L.; Crespo-Otero, R.; Barbatti, M.; Knowles, P. J. Ultrafast Photoinduced Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene Using XMS-CASPT2 Surface Hopping. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 3929-3940. (DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00396)
9. Crespo-Otero, R.; Barbatti, M. Recent Advances and Perspectives on Nonadiabatic Mixed Quantum-Classical Dynamics. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7026-7068. (DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00577)
10. Dral, P. O.; Barbatti, M.; Thiel, W. Nonadiabatic Excited-State Dynamics with Machine Learning. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5660-5663. (DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b02469)
11. Kossoski, F.; Barbatti, M. Nuclear Ensemble Approach with Importance Sampling. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 3173-3183. (DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00059)
12. Lischka, H.; Barbatti, M.; Siddique, F.; Das, A.; Aquino, A. J. A. The effect of hydrogen bonding on the nonadiabatic dynamics of a thymine-water cluster. *Chem. Phys.* **2018**, *515*, 472-479. (DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.07.050)
13. Mansour, R.; Mukherjee, S.; Pinheiro Jr, M.; Noble, J. A.; Jouvét, C.; Barbatti, M. Weak Dewar bond modulates protonated azaindole photodynamics. *ChemRxiv.* **2022**. (DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-nx4n1)

E.3 LISTE DES ELEMENTS DE VALORISATION

- **Software:** Barbatti, M.; Granucci, G.; Ruckebauer, M.; Plasser, F.; Crespo-Otero, R.; Pittner, J.; Persico, M.; Lischka, H. NEWTON-X: A package for Newtonian Dynamics Close to the Crossing Seam (v. 2.4). Available via the Internet at www.newtonx.org, 2020.
- **New collaborations:** French-Thai bilateral collaboration: PHC SIAM 2019-2020 (WSOC) involving B. Inceesungvorn and N. Kungwan, Chiang Mai University.

E.4 POLES DE COMPETITIVITE (PROJET LABELLISES)

Collaboration du projet avec le(s) pôle(s) ayant labellisé

...

Activités financées par le complément de pôle (laboratoires publics uniquement)

Montant du complément accordé par l'ANR (pour chaque labo public)	- Partenaire XXX : xxx € - Partenaire YYY : yyy €
--	--

Type d'action menée	Détails (exemples non limitatifs)	Dépenses complément de pôle*
Actions contribuant à la réflexion stratégique et à la programmation scientifique du pôle	Ex : Participation aux journées thématiques organisées par le pôle	Xxx : xxy € Yyy : yyy €
Actions de communication scientifique et publique bénéficiant à la notoriété du pôle	Ex : colloque de projets	Xxx : xxy € Yyy : yyy €
Développement de la recherche partenariale (recherche de partenaires, frais de gestion du partenariat, ingénierie de projets,...)	Ex : accord de consortium, frais de formation à la propriété intellectuelle, à la gestion de projets, dépenses relatives au montage du projet	Xxx : xxy € Yyy : yyy €
Valorisation de la recherche et transfert vers le monde industriel	Ex : étude de brevetabilité	Xxx : xxy € Yyy : yyy €

* Estimation des dépenses imputées sur le complément de financement accordé au titre de la labellisation par un pôle de compétitivité, partenaires publics seulement.

E.5 IMPACT AU NIVEAU DES PARTENAIRES INDUSTRIELS (LE CAS ECHEANT)

Entreprise xxx

Entreprise	Xxx
Rédacteur (nom + adresse mél)	
...	

E.6 BILAN ET SUIVI DES PERSONNELS RECRUTES EN CDD (HORS STAGIAIRES)

Identification				Avant le recrutement sur le projet			Recrutement sur le projet				Après le projet				
Nom et prénom	Sexe H/F	Adresse email (1)	Date des dernières nouvelles	Dernier diplôme obtenu au moment du recrutement	Lieu d'études (France, UE, hors UE)	Expérience prof. Antérieure, y compris post-docs (ans)	Partenaire ayant embauché la personne	Poste dans le projet (2)	Durée missions (mois) (3)	Date de fin de mission sur le projet	Devenir professionnel (4)	Type d'employeur (5)	Type d'emploi (6)	Lien au projet ANR (7)	Valorisation expérience (8)
ARENGURE N Juan Pablo	H	aranguren.jp@gmail.com		PhD	hors UE	0	Jouvet	Post doc	12	31/01/2019	Lecturer	enseignement et recherche publique	Enseignant chercheur sous contrat	Non	Non
VIEIRA DE MOURA Carlos Eduardo	H	Carlos Eduardo de Moura <carlosevmo@ gmail.com>		PhD	hors UE	0	Barbatti	Post doc	23 (3 sur WSPLIT)	31/12/2019	post-doc étranger	enseignement et recherche publique	chercheur	Non	Non
KOSSOSKI Fabris	H	fkossoski@irsamc.ups-tlse.fr		PhD	hors UE	2	Barbatti	Post doc	22 (12 sur WSPLIT)	31/08/2020	post-doc France	enseignement et recherche publique	chercheur	Non	Non

Aide pour le remplissage

- (1) **Adresse email** : indiquer une adresse email la plus pérenne possible
- (2) **Poste dans le projet** : post-doc, doctorant, ingénieur ou niveau ingénieur, technicien, vacataire, autre (préciser)
- (3) **Durée missions** : indiquer en mois la durée totale des missions (y compris celles non financées par l'ANR) effectuées sur le projet
- (4) **Devenir professionnel** : CDI, CDD, chef d'entreprise, encore sur le projet, post-doc France, post-doc étranger, étudiant, recherche d'emploi, sans nouvelles
- (5) **Type d'employeur** : enseignement et recherche publique, EPIC de recherche, grande entreprise, PME/TPE, création d'entreprise, autre public, autre privé, libéral, autre (préciser)
- (6) **Type d'emploi** : ingénieur, chercheur, enseignant-chercheur, cadre, technicien, autre (préciser)
- (7) **Lien au projet ANR** : préciser si l'employeur est ou non un partenaire du projet
- (8) **Valorisation expérience** : préciser si le poste occupé valorise l'expérience acquise pendant le projet.