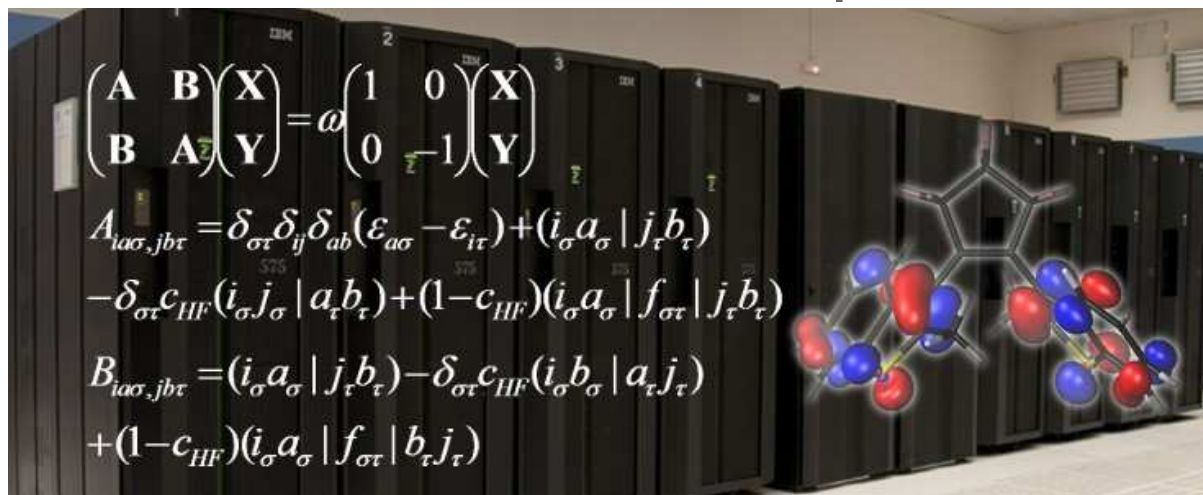


États électroniques excités : présentation et performances des méthodes théoriques



$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

$$A_{ia\sigma, jbr} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\tau}) + (i_{\sigma} a_{\sigma} | j_{\tau} b_{\tau})$$
$$- \delta_{\sigma\tau} c_{HF} (i_{\sigma} j_{\sigma} | a_{\tau} b_{\tau}) + (1 - c_{HF}) (i_{\sigma} a_{\sigma} | f_{\sigma\tau} | j_{\tau} b_{\tau})$$
$$B_{ia\sigma, jbr} = (i_{\sigma} a_{\sigma} | j_{\tau} b_{\tau}) - \delta_{\sigma\tau} c_{HF} (i_{\sigma} b_{\sigma} | a_{\tau} j_{\tau})$$
$$+ (1 - c_{HF}) (i_{\sigma} a_{\sigma} | f_{\sigma\tau} | b_{\tau} j_{\tau})$$

Journée CPPS | Rodolphe Pollet

Tour d'horizon des méthodes

Méthodes de la chimie quantique

■ précision élevée mais effort de calcul important

- molécules de moins de 50 atomes
- coût en N^5 pour CC2 mais exponentiel pour CASPT2
- base de grande taille (parfois fonctions diffuses)

■ plusieurs familles

- une seule configuration électronique (CC2, CC3, EOM-CCSD) →
- plusieurs configurations électroniques (CASSCF) →
- corrections perturbatives (CASPT2), à effet différentiel →

« boîte noire »
1 configuration
excitations simples

intersections coniques
choix de l'espace actif
et du nombre de solutions (SA)

■ résultats attendus

- CASPT2 ou CC3 (Dalton) comme méthodes de référence
- 0,2—0,3 eV avec CC2, voire 0,1 eV pour $^1(n-\pi^*)$
- méthodes CC adaptées pour les excitations simples (T1 > 90%)

J. Chem. Phys. **2008**, 128, 134110

TDDFT

- bon compromis entre précision et effort de calcul
 - états de basses énergies
 - excitations localisées
 - mono-excitations
- plusieurs approximations
 - LDA, GGA, meta-GGA, hybrides, ...
 - améliorations non systématiques
 - difficultés si transferts de charge, états de Rydberg, interactions dispersives
- résultats attendus
 - déviation absolue moyenne de 0,2—0,3 eV pour les transitions entre singulets
 - > 0,4 eV (hybrides de type PBE0) pour les écarts entre singulets et triplets
 - choix de la fonctionnelle crucial pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$

Suppléments théoriques sur la TDDFT

Éléments théoriques

■ méthode générale

- réponse linéaire du système **réel** à un potentiel **externe** couplé à la densité

$$\delta\rho(r, \omega) = \int d^3r' \chi(r, r'; \omega) \delta v(r, \omega)$$

- pôles de la fonction réponse aux **énergies d'excitation**

■ méthode de Kohn-Sham

- réponse d'un système **sans interaction** à un potentiel **effectif**

$$\delta\rho(r, \omega) = \int d^3r' \chi_{\text{KS}}(r, r'; \omega) \delta v^{\text{eff}}(r, \omega)$$

- pôles de la fonction réponse KS aux énergies de **transitions orbitales**

■ résolution numérique

- formulation de Casida
- problème aux valeurs propres

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

- algorithmes itératifs pour extraire les solutions les plus basses

Approximations habituelles

- « localité temporelle » : approximation adiabatique
 - ρ varie avec t et le potentiel d'échange-corrélation change instantanément
 - aucuns effets de mémoire (histoire et conditions initiales)
 - di-excitations exclues
- « semi-localité spatiale » : approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation
 - pures ou mélangées avec de l'échange HF
 - comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation ?
 - corrections à la *self-interaction* ?
- approximation de Tamm-Dancoff (TDA)
 - $B = 0$ (découplage excitations et dé-excitations)
$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$

RT-TDDFT

- intégration des équations de KS dépendantes du temps

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad \phi_i(\mathbf{r}, 0) = \phi_i(\mathbf{r}),$$

- méthodologie

- propagation des orbitales de KS
- propriétés optiques à partir du moment dipolaire induit
- code Octopus

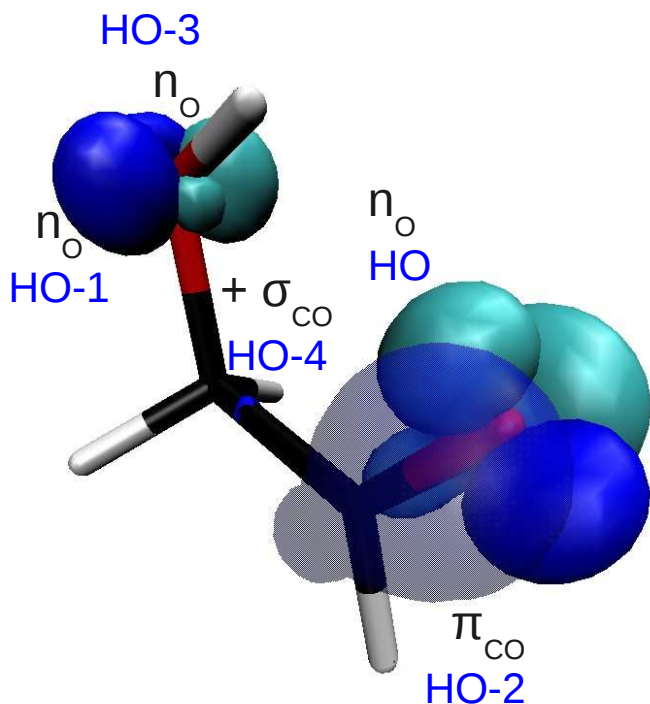
- applications en optique non-linéaire

- laser intense (10^{13} — 10^{15} W/cm²)
- génération d'harmoniques d'ordre élevé
- ionisation multiphotonique

Quelques exemples concrets

Excitation $^1(n-\pi^*)$

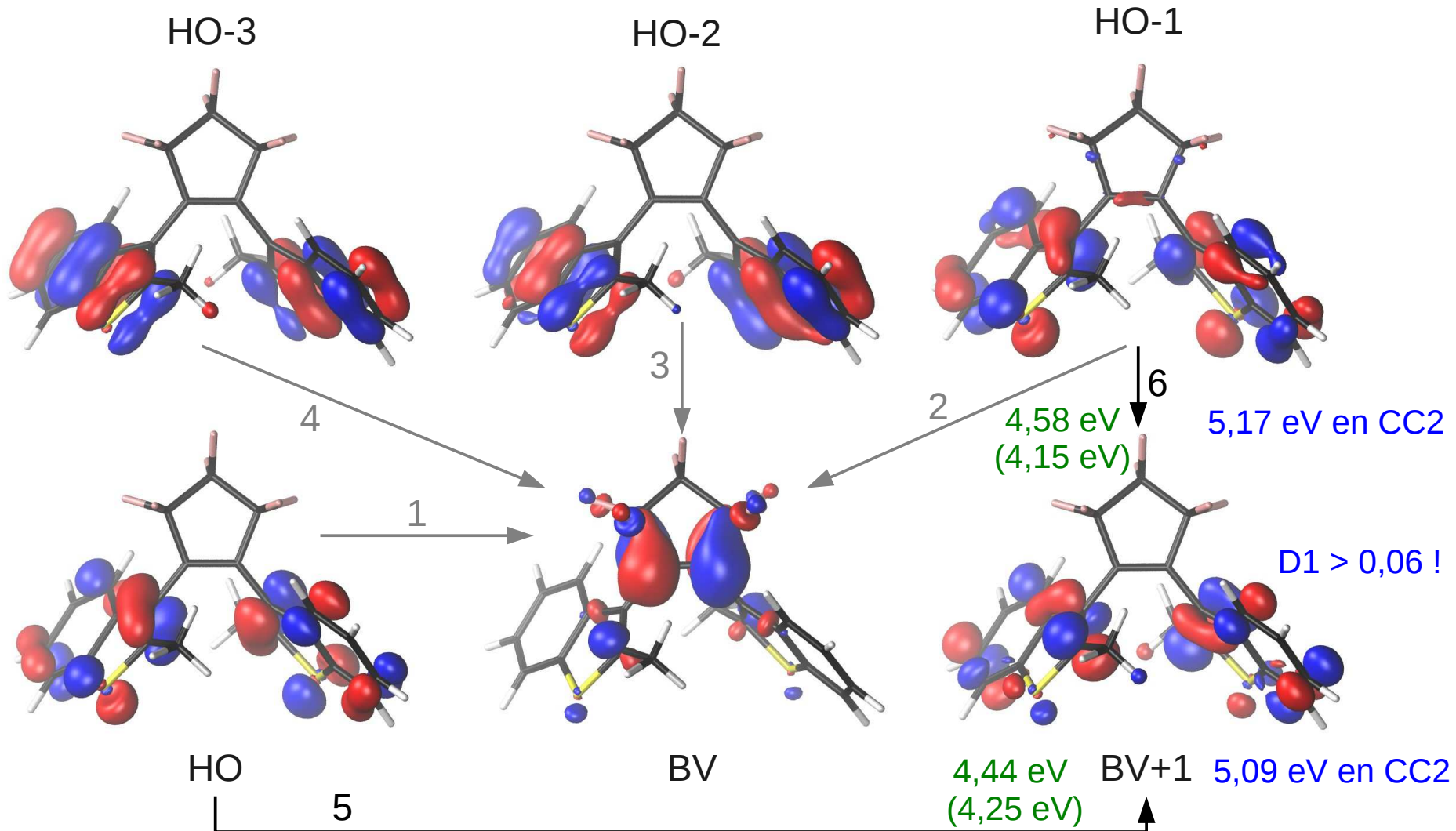
Exp. : 4,52 eV



méthode	base	énergie (eV)	note
CC2	def2-TZVPP	4,73	T1 = 95 % D1 > 0,05 !
CASSCF	cc-pVDZ	4,37	CASSCF(10,8)
SA-CASSCF	cc-pVDZ	4,58	CASSCF(10,8) S0,S1,T1
SA-CASSCF	cc-pVDZ	4,66	CASSCF(10,8) S0,S1,S2,T1,T2
SA-CASSCF	cc-pVDZ	4,51	CASSCF(12,10) S0,S1,T1
SA-CASSCF	def2-TZVPP	4,51	CASSCF(10,8) S0,S1,T1
NEVPT2	cc-pVDZ	4,63	CASSCF(10,8)
NEVPT2	cc-pVDZ	4,67	CASSCF(10,8) S0,S1,T1
NEVPT2	cc-pVDZ	4,69	CASSCF(10,8) S0,S1,S2,T1,T2
NEVPT2	cc-pVDZ	4,70	CASSCF(12,10) S0,S1,T1
NEVPT2	def2-TZVPP	4,61	CASSCF(10,8) S0,S1,T1
LR-TDDFT	def2-TZVPP	4,57 (4,59)	B3LYP (TDA)

Photochromes (collaboration LFP/SIS2M)

LR-TDDFT (B3LYP) / def2-TZVP, excitation laser à 4,66 eV, 45 atomes



En résumé

- LR-TDDFT pour les excitations simples et localisées de grandes molécules
- méthodes post-HF pour la photochimie de systèmes de plus en plus grands
 - décomposition de Cholesky pour le calcul des intégrales biélectroniques
 - méthode RASPT2 (espace actif → RAS1, RAS2, RAS3) *full-CI SD ou SDT*
- efforts nombreux et prometteurs pour étendre les applications de la TDDFT
 - états de Rydberg ou à transferts de charge
 - excitations doubles ou multiples
 - Intersections coniques

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX
Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

DSM
IRAMIS
SIS2M