

# Etats électroniques excités

Rodolphe Vuilleumier

Département de chimie de l'ENS

Tutorial CPMD-CP2K

# Table des matières

## Théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps

Théorème de Runge-Gross

Energie des états électroniques excités

## Dynamique dans les états électroniques excités

Dynamique de Ehrenfest

Surface Hopping

# Table des matières

## Théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps

Théorème de Runge-Gross

Energie des états électroniques excités

## Dynamique dans les états électroniques excités

Dynamique de Ehrenfest

Surface Hopping

# Théorème de Runge Gross

Pour un système d'électrons en interaction :

Etant *donnée* une fonction d'onde initiale  $\Psi_0(t_0)$ , l'application

$$v(\vec{r}, t) \rightarrow \rho(\vec{r}, t),$$

pour  $t > t_0$ , restreinte aux potentiels extérieurs  $v(\vec{r}, t)$  possédant un développement de Taylor en  $t_0$ , est *inversible*.

Le théorème de Runge-Gross est valable aussi pour un système d'électrons sans interaction.

# Equation de Kohn-Sham dépendant du temps

Si on considère que le système est dans l'état fondamental à l'instant  $t_0$ , avec une densité  $\rho_0 \equiv \rho(\vec{r}, t_0)$ , alors  $\Psi_0[\rho_0]$  et  $\varphi_0[\rho_0]$  d'après HK.

On aboutit alors à l'équation de Kohn-Sham dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i + v_s(\vec{r}, t) \phi_i$$

où  $v_s(\vec{r}, t)$  est le potentiel de Kohn-Sham dépendant du temps :

$$v_s(\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t; [\rho(\tau)]) + v_{\text{xc}}(\vec{r}, t; [\rho(\tau)])$$

# Potentiel d'échange-corrélation

potentiel de Hartree :

$$v_H(\vec{r}, t; [\rho(\tau)]) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Terme d'échange-corrélation,  $v_{xc}(\vec{r}, t; [n(\tau)])$  non-local spatialement et en *temps*

## Adiabatic Local Density Approximation (ALDA)

suppose que  $v_{xc}(\vec{r}, t; [\rho(\tau)])$  est local en temps et que l'on peut utiliser le potentiel d'échange-corrélation pour l'état fondamental évalué en  $\rho(t)$

# Réponse linéaire à une perturbation dépendant du temps

$\delta\rho_1(\vec{r}, t)$  réponse à une perturbation  $\delta v_1(\vec{r}, t)$  :

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int \chi(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \delta v_1(\vec{r}', t')$$

$\chi(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$  : fonction de réponse densité-densité

Perturbation d'un système stationnaire :

$$\chi(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \equiv \chi(\vec{r}, \vec{r}'; t - t')$$

On définit alors par transformée de Fourier :  $\chi(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$

# Représentation de Lehmann

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0) + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0) + i\eta}$$

pôles en  $\omega = E_n - E_0$ .



# Système sans interaction

$$\hat{H}_S \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

$$\chi_S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{\omega - (\epsilon_i - \epsilon_j) + i\eta}$$

## Lien entre $\chi$ et $\chi_S$ (1/3)

$$\begin{aligned}\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) &= \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v^{(1)}(\vec{r}', \omega) \\ &= \int d\vec{r}' \chi_S(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v_S^{(1)}(\vec{r}', \omega)\end{aligned}$$

$$v_S^{(1)}(\vec{r}', \omega) = v^{(1)}(\vec{r}', \omega) + v_H^{(1)}(\vec{r}', \omega) + v_{xc}^{(1)}(\vec{r}', \omega)$$

## Lien entre $\chi$ et $\chi_S$ (2/3)

Potentiel de Hartree :

$$v_H^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho^{(1)}(\vec{r}', \omega)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Terme d'échange-corrélation :

$$v_{xc}^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int d^3\vec{r}' \rho^{(1)}(\vec{r}', \omega) \frac{\partial v_{xc}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r}' )}$$

définit le noyau d'échange-corrélation

$$f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\partial v_{xc}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r}' )}$$

## Lien entre $\chi$ et $\chi_S$ (3/3)

Cela conduit à

$$\begin{aligned}\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) &= \int d\vec{r}' \chi_S(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v^{(1)}(\vec{r}', \omega) \\ &+ \int d\vec{q} \int d\vec{r}' \chi_S(\vec{r}, \vec{q}, \omega) \left[ \frac{1}{|\vec{q} - \vec{r}'|} + f_{xc}(\vec{q}, \vec{r}') \right] \rho^{(1)}(\vec{r}', \omega)\end{aligned}$$

Soit, finalement,

$$\begin{aligned}\chi(\vec{r}, \vec{R}, \omega) &= \chi_S(\vec{r}, \vec{R}, \omega) \\ &+ \int d\vec{q} \int d\vec{r}' \chi_S(\vec{r}, \vec{q}, \omega) \left[ \frac{1}{|\vec{q} - \vec{r}'|} + f_{xc}(\vec{q}, \vec{r}') \right] \chi(\vec{r}', \vec{R}, \omega)\end{aligned}$$

Equation de type équation de Dyson.

# Energie des états excités

On a donc :

$$\chi(\omega) = \chi_S(\omega) + \chi_S(\omega)(V_{ee} + f_{xc}(\omega))\chi(\omega)$$

$\chi$  possède des poles en  $\Omega_n = E_n - E_0$ , que n'a pas  $\chi_S$ . Alors,

$$\chi_S(\omega)(V_{ee} + f_{xc}(\omega))\gamma(\omega) = \lambda(\omega)\gamma(\omega), \quad \lim_{\omega \rightarrow \Omega_n} \lambda(\omega) = 1$$

On se ramène par des manipulations suivantes à une équation linéaire aux valeurs propres dont les solutions sont les énergies d'excitation  $\Omega_n$

La réponse à une perturbation des coefficients de ce problème au valeur propre donne aussi accès aux dérivées  $\frac{\partial \Omega_n}{\partial R_l}$

# Utilisations de la TD-DFT

- ▶ Calcul des énergies d'excitation
- ▶ Réponse temporelle à une perturbation, dynamique des électrons dans des champs laser intenses
- ▶ Construction de meilleures approximations pour le potentiel d'échange corrélation fondé sur les fonctions de réponse dépendant du temps. Par exemple, calcul du terme  $C_6$  de dispersion à longue distance, en  $\frac{1}{r^6}$ , entre deux atomes.

## Ce que la TDDFT *n'est pas*

- ▶ *n'est pas* une théorie de la fonctionnelle de densité des états excités
- ▶ *n'est pas* fondée sur un principe variationnel

# Problèmes connus

- ▶ énergie des états excités à transfert de charge
- ▶ nécessite une bonne description du fondamental
- ▶ ne corrige pas pour le gap HOMO-LUMO trop faible en phase condensée
- ▶ pas d'excitons dans les semiconducteurs
- ▶ excitations doubles ?



# Table des matières

Théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps

Théorème de Runge-Gross

Energie des états électroniques excités

Dynamique dans les états électroniques excités

Dynamique de Ehrenfest

Surface Hopping

# Retour sur la dérivation de l'approximation Born-Oppenheimer

Pour un système noyau plus électrons, on développe la fonction d'onde totale comme  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_i \phi_i(\vec{r}; \vec{R}) \varphi_i(\vec{R}, t)$ . L'équation de Schrödinger devient :

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_i(\vec{R})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \varphi_i + \sum_j -\frac{\hbar^2}{M} c_{ij}(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}} \varphi_j(\vec{R}) \\ + \sum_j -\frac{\hbar^2}{2M} d_{ij}(\vec{R}) \varphi_j(\vec{R}) + (V(\vec{R}) + E_i(\vec{R})) \varphi_i(\vec{R})$$

avec

$$c_{ij} = \langle \phi_i | \nabla_{\vec{R}} | \phi_j \rangle, \text{ et } d_{ij} = \langle \phi_i | \nabla_{\vec{R}}^2 | \phi_j \rangle$$

Born-Oppenheimer sur l'état  $i$  :  $c_{ij} \approx 0$ ,  $d_{ij} \approx 0$

# Une solution

Tout traité quantiquement. Par exemple, MCTDH etc.

# Dynamique de Ehrenfest : approximation locale ou de champ moyen

Si on prend une limite classique en considérant que toutes les fonctions d'onde nucléaires  $\varphi_i(\vec{R})$  sont piquées autour d'un *même*  $\vec{R}$ ,

alors l'évolution de fonction d'onde électronique est donnée par :

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_r^2 \phi + \left( V_{ee} + V_{eN}(\vec{r}; \vec{R}(t)) \right) \phi$$

et l'évolution des noyaux par

$$M \frac{\partial^2 \vec{R}_I}{\partial t^2} = - \sum_J \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \langle \phi | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} V_{eN}(\vec{r}; \vec{R}(t)) | \phi \rangle$$

# Dynamique de Ehrenfest

- ▶ On peut utiliser la TDDFT pour propager la densité électronique
- ▶ Application à la dynamique dans des champs intenses
- ▶ ~ Valide aux temps courts

# Algorithme de Surface Hopping

La fonction d'onde électronique

$\phi(\vec{r}, t) = \sum_i a_i(t) \phi_i(\vec{r}; \vec{R}(t))$  évolue suivant

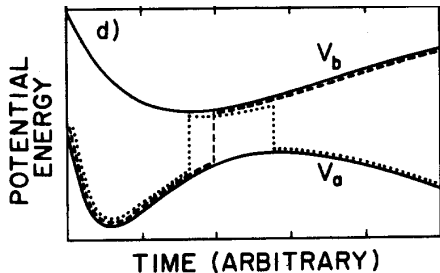
$$i\hbar \dot{a}_i = E_i a_i - i\hbar \sum_j \dot{R}_{c_{ij}} a_j$$

Les noyaux évoluent sur la surface de potentiel  $i$

La probabilité de saut de la surface  $i$  à la surface  $j$  est :

$$P_{ij}(t, t + dt) = \max\left(0, \frac{dt \dot{N}_j}{N_i}\right)$$

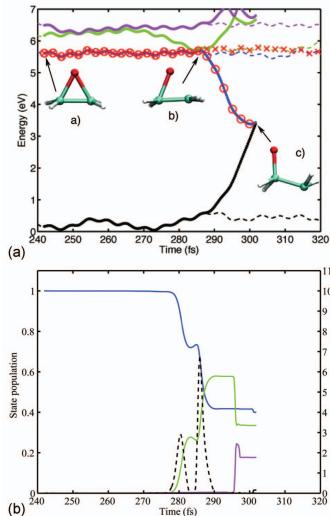
avec  $N_i = a_i^* a_i$  la population de  $i$ , si l'énergie cinétique est suffisante



Statistique sur un ensemble de trajectoires

# Un exemple

## Photochimie de l'oxirane



## Autres méthodes de chemins

- ▶ Quantum-classical Liouville dynamics : R. Kapral, G. Ciccotti
- ▶ LAND-Map : D. Coker, S. Bonella

Rationalisation de la méthode de Surface Hopping.

Font intervenir des portions de trajectoire sur les surfaces de potentiel  $\frac{E_i + E_j}{2}$

Equivalence des méthodes démontrée par S. Bonella