

TITRE DU PROJET :

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DEPENDANTE DU TEMPS POST-REPOSE LINEAIRE

DESCRIPTION DU PROJET :

Lors de l'absorption d'un photon, une molécule est susceptible de subir une transition électronique d'un état initial vers un état final. Ce phénomène est omniprésent dans la nature et est étudié de manière très intensive dans le cadre de recherches théoriques et expérimentales puisqu'il est au cœur de nombreux enjeux majeurs de notre société contemporaine : santé publique (photothérapie anti-cancéreuse), énergie (panneaux photovoltaïques), sécurité intérieure (détection d'explosifs), etc. La méthode LR-TDDFT (*Linear Response Time-Dependent Density-Functional Theory*) est la méthode la plus utilisée au monde pour calculer les transitions électroniques de systèmes moléculaires complexes¹. Il s'agit d'une méthode quantique dite de *réponse linéaire* — l'interaction rayonnement-matière est traitée comme une perturbation au premier ordre du système électronique — dont la formulation est *exacte-en-principe*, tout comme l'est la version indépendante du temps pour le calcul de l'énergie de l'état électronique fondamental. Si tous les constituants qui composent ces deux théories étaient connus, l'énergie exacte des différents états électroniques d'un système moléculaire complexe à une géométrie donnée serait connue. Dans la pratique, des approximations sont imposées afin de rendre calculables les énergies de transition et les propriétés des états excités. La contrainte de ces approximations n'est pas sans conséquence, et les limitations de la méthode tronquée ainsi obtenue sont connues et documentées dans la littérature scientifique². L'approximation majeure pour l'étude de la photophysique des systèmes moléculaires complexes est l'approximation adiabatique. Elle implique que l'écart à l'état fondamental dans le calcul des transitions électroniques est, dans l'expression des matrices prenant place dans l'équation centrale de la méthode, d'au plus un seul degré (on parle d'excitations simples) alors qu'il peut théoriquement aller jusqu'à un degré égal au nombre d'électrons du système. Une conséquence grave est l'impossibilité de caractériser fidèlement le croisement entre l'état fondamental et n'importe lequel des états excités de la molécule. Ces croisements — ou intersections coniques — sont pourtant extrêmement importants pour l'étude d'un grand nombre de systèmes car c'est à ce point de dégénérescence des états que la nature du système électronique de la molécule est susceptible de basculer brutalement suite à une modification de la géométrie moléculaire. L'approximation adiabatique peut être levée, mais avec des contraintes computationnelles disqualifiantes. Nous proposons de ne pas lever frontalement l'approximation, mais d'en contourner les conséquences en écrivant une méthode itérative : pour une transition électronique donnée, la base de fonctions d'onde mono-électroniques optimisée pour décrire l'état fondamental à partir duquel la réponse linéaire est appliquée n'est pas nécessairement celle optimale pour décrire l'état excité et ses propriétés, ni la transition elle-même. Il existe cependant une méthode de calcul de gradients^{3,4} qui permet d'inclure les effets d'une perturbation — cela s'appelle un calcul couplé-perturbé. Actuellement utilisée pour améliorer la description de la réorganisation de la structure électronique induite par l'interaction rayonnement-matière⁵, cette méthode n'a encore jamais été intégrée (in)directement dans la TDDFT pour en lever certains verrous. Nous proposons donc d'effectuer plusieurs itérations externes au calcul quantique d'états excités avec une transformation de base à chaque itération jusqu'à convergence vers une base optimale pour la description de la transition⁶. Un tel schéma itératif implique que le traitement de la transition serait décrite au moyen d'excitations multiples cachées (ou

déconnectées), ce qui permettrait de calculer les énergies de transition et les propriétés des états excités et les intersections coniques avec l'état fondamental de systèmes jusqu'alors problématiques en LR-TDDFT. L'application de la méthode développée à des molécules d'intérêt pour l'énergie (i.e., la conversion photovoltaïque) est envisagée car outre l'enjeu que représente la mise au point de tels systèmes, ces derniers ont, dans beaucoup d'occurrences, des propriétés d'états excités remarquables tels que des intersections coniques par exemple.

¹M. E. Casida, "Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules," in *Recent Advances in Density Functional Methods, Volume 1 of Recent Advances in Computational Chemistry*, pp. 155– 192, WORLD SCIENTIFIC, 1995.

²N.P. Maitra, "Perspective: Fundamental aspects of time-dependent density functional theory," in *J. Chem. Phys.* 144, 220901, 2016.

³F. Furche, R. Ahlrichs, "Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties," in *J. Chem. Phys.* 117, 7433, 2002.

⁴N.C. Handy, H.F. Schaeffer III, "On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions," in *J. Chem. Phys.*, 81, 5031, 1984.

⁵E. Monino, T. Etienne, "Upper bound for the charge transferred during a molecular electronic transition: insights from matrix analysis," arXiv preprint arXiv:2104.13465, 2021

⁶A.P.L. Rendell, G.B. Backsay, N.S. Hush, N.C. Handy, "The analytic configuration interaction gradient method: The calculation of one electron properties," in *J. Chem. Phys.*, 87, 5976, 1987.