
Energies d'excitation par théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps

Elisa Rebolini*¹, Julien Toulouse¹, Andrew Teale², Trygve Helgaker³, and Andreas Savin¹

¹Laboratoire de chimie théorique (LCT) – CNRS : UMR7616, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – Tour 12-13, 4ème étage, 4 place Jussieu, Case Courrier 137, 75252 PARIS, France

²School of Chemistry, University of Nottingham – Royaume-Uni

³Centre for Theoretical and Computational Chemistry, Department of Chemistry, University of Oslo – Norvège

Résumé

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) en réponse linéaire est aujourd'hui la méthode de référence pour le calcul des énergies d'excitation électroniques. Cependant dans les approximations semi-locales et adiabatiques usuelles, elle ne permet pas de reproduire les excitations multiples ou à transfert de charge. En principe, la dépendance en temps n'est pas nécessaire au calcul des énergies d'excitation et des méthodes alternatives indépendantes du temps sont également développées.

Nous présentons ici une méthode indépendante du temps pour le calcul des énergies d'excitation, où au lieu de partir du système Kohn-Sham sans interaction, on utilise un système en interaction partielle où seule la longue portée de l'interaction est incluse. Dans ce cas, à mesure que l'interaction est incluse, les énergies d'excitation deviennent de meilleures estimations des énergies du système réel et cela même dans des cas de corrélation statique forte comme pour la molécule de dihydrogène lors de sa dissociation. [1]

Ce travail étudie en détail le comportement des énergies d'excitation en l'absence d'approximations autres que celle d'une base orbitale finie afin de proposer des conditions exactes et des données de référence pour le développement de méthodes à séparation de portée comme par exemple la méthode TD-MC-srDFT récemment proposée [2].

L'analyse des développements de Taylor de ces énergies au voisinage du système physique nous a également permis de proposer une méthode d'extrapolation [3] améliorant la description des énergies d'excitation à partir d'un point intermédiaire de la connexion.

Rebolini, E., Toulouse, J., Teale, A. M., Helgaker, T., & Savin, A. (2014). *Journal of Chemical Physics*, submitted.

Fromager, E., Knecht, S., & Jensen, H. J. A. (2013). *The Journal of chemical physics*, 138(8), 084101. doi:10.1063/1.4792199

Savin, A. (2011). *The Journal of Chemical Physics*, 134(21), 214108. doi:10.1063/1.3592782

*Intervenant

Mots-Clés: énergies d'excitation, DFT, séparation de portée