

Embedded Wave Functions for Periodic Systems

Directeur de thèse : Stephan Steinmann

Co-directeur de thèse : Tanguy Le Bahers

Pour modéliser des systèmes périodiques et leurs propriétés électroniques, la DFT est de loin la méthode la plus utilisée. Cela est typiquement le cas pour des réaction aux surfaces (en catalyse hétérogène), mais aussi pour la réactivité en solution ou encore les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs.

Néanmoins, quand on s'intéresse aux états excités, les calculs périodiques ne sont plus adaptés. De manière similaire, des méthodes de fonction d'onde corrélés (par exemple CASPT2, CCSD(T)) utilisées pour les systèmes moléculaires ne sont pas faisables pour des systèmes périodiques. C'est pour cela que des approches dites « embedded », où un cluster extrait d'un système périodique est couplé avec un environnement simulant le système périodique, sont les plus attractives pour exploiter les avantages d'une description périodique et les méthodes de simulation d'états excités des codes moléculaires.

Même si des méthodes pour coupler des calculs périodiques avec des calculs moléculaires ont été proposé depuis une vingtaine d'année,¹ ce n'est que très récemment que des approches ont été développées permettant de déterminer de manière automatique, sans approximations drastiques supplémentaires, le potentiel qui couple les deux sous-systèmes.^{2,3} Néanmoins, ces méthodes n'ont, pour l'instant, pas été implémentées dans des codes périodiques largement utilisés.

Dans cette thèse nous proposons d'exploiter l'implémentation périodique du couplage des sous-systèmes^{4,5} dans le code libre CP2K pour extraire les orbitales moléculaires afin de réaliser des calculs d'états excités dans le code moléculaire libre Orca.

Les applications de ces techniques seront diverses et incluses entre autre toutes les propriétés spectroscopiques des solides dominées par des défauts ponctuels comme le photochromisme de minéraux naturels.⁶ Les résultats pourront être confronté avec des approches plus approximatives tels que l'utilisation de charges ponctuelles et de pseudopotentiels, déjà en cours.⁷ L'évaluation d'énergies d'adsorptions sur des surfaces d'alumine γ ⁸ pour illustrer l'utilité d'aller au de la de la DFT complètera cette étude.

- (1) Kluner, T.; Govind, N.; Wang, Y. A.; Carter, E. A. Prediction of Electronic Excited States of Adsorbates on Metal Surfaces from First Principles. *Phys Rev Lett* **2001**, *86* (26), 5954–5957.
- (2) Wen, X.; Graham, D. S.; Chulhai, D. V.; Goodpaster, J. D. Absolutely Localized Projection-Based Embedding for Excited States. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (1), 385–398.
- (3) Macetti, G.; Wieduwilt, E. K.; Assfeld, X.; Genoni, A. Localized Molecular Orbital-Based Embedding Scheme for Correlated Methods. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (6), 3578–3596.
- (4) Khaliullin, R. Z.; VandeVondele, J.; Hutter, J. Efficient Linear-Scaling Density Functional Theory for Molecular Systems. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (10), 4421–4427.
- (5) Staub, R.; Iannuzzi, M.; Khaliullin, R. Z.; Steinmann, S. N. Energy Decomposition Analysis for Metal Surface–Adsorbate Interactions by Block Localized Wave Functions. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (1), 265–275.
- (6) Curutchet, A.; Le Bahers, T. Modeling the Photochromism of S-Doped Sodalites Using DFT, TD-DFT, and SAC-CI Methods. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 414–423.
- (7) Colinet, P.; Gheeraert, A.; Curutchet, A.; Le Bahers, T. On the Spectroscopic Modeling of Localized Defects in Sodalites by TD-DFT. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (16), 8949–8957.
- (8) Blanck, S.; Loehlé, S.; Steinmann, S. N.; Michel, C. Adhesion of Lubricant on Aluminium through Adsorption of Additive Head-Groups on γ -Alumina: A DFT Study. *Tribol. Int.* **2020**, *145*, 106140.