

Sujet de thèse
Implémentation de nouvelles méthodes d'environnement pour simuler les états excités dans les solides.

Encadrant : Tangui Le Bahers (tangui.le_bahers@ens-lyon.fr)

Co-encadrant : Stephan Steinmann (Stephan.steinmann@ens-lyon.fr)

Localisation : Laboratoire de Chimie (Lyon, France)

Durée: 3 years

sujet:

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 réalistes. 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 méthodes de simulation d'états excités des codes moléculaires tout en gardant une description de l'environnement cristallin.

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.

Ces implémentations seront appliquées à deux cas d'étude. Le premier portera sur la simulation d'états excités dans des cristaux de chromophores afin de mieux comprendre l'origine les phénomènes comme la luminescence à long temps de vie. L'autre cas d'étude portera sur la spectroscopie de défauts ponctuels donnant naissance à du photochromisme dans des oxydes naturels.⁶ Les résultats pourront être confronté avec des approches plus approximatives tels que l'utilisation de charges ponctuelles et de pseudopotentiels, déjà employés dans l'équipe.⁷

Skills:

Le(la) candidat(e) doit avoir une solide formation en chimie physique et en chimie théorique. D'un point de vue pratique, des connaissances en programmation et en chimie computationnelle sont aussi importantes.

References:

- (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.
em. Phys., 2020, **22**, 12373–12381.