

# Modelowanie stanów wzbudzonych układów molekularnych o potencjalnym znaczeniu w inżynierii materiałów optycznych

Rafał Abram

7 grudnia 2009

- 1 Plan prezentacji
- 2 Motywacja
- 3 Cele pracy
- 4 Metodologia
- 5 Wyniki pracy

# Dlaczego stany wzbudzone?

- dokładna znajomość właściwości stanów wzbudzonych jest konieczna w projektowaniu materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych
- stany wzbudzone są kluczowe w badaniu wielu procesów fizycznych i chemicznych

# Dlaczego stany wzbudzone?

- dokładna znajomość właściwości stanów wzbudzonych jest konieczna w projektowaniu materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych
- stany wzbudzone są kluczowe w badaniu wielu procesów fizycznych i chemicznych

# Jak dokładnie wyznaczyć energie stanów wzbudzonych?

należy uwzględnić **korelację elektronową**

W tym celu można użyć niektórych z metod obliczeniowych opartych na funkcji falowej, w których

- uwzględnienie korelacji elektronowej jest bardzo kosztowne
- wykonywanie obliczeń staje się utrudnione wraz ze wzrostem układu

Chcemy badać duże układy, dlatego

**potrzeba bardziej wydajnych metod obliczeniowych**

# Jak dokładnie wyznaczyć energie stanów wzbudzonych?

należy uwzględnić **korelację elektronową**

W tym celu można użyć niektórych z metod obliczeniowych opartych na funkcji falowej, w których

- uwzględnienie korelacji elektronowej jest bardzo kosztowne
- wykonywanie obliczeń staje się utrudnione wraz ze wzrostem układu

Chcemy badać duże układy, dlatego

**potrzeba bardziej wydajnych metod obliczeniowych**

# Jak dokładnie wyznaczyć energie stanów wzbudzonych?

należy uwzględnić **korelację elektronową**

W tym celu można użyć niektórych z metod obliczeniowych opartych na funkcji falowej, w których

- uwzględnienie korelacji elektronowej jest bardzo kosztowne
- wykonywanie obliczeń staje się utrudnione wraz ze wzrostem układu

Chcemy badać duże układy, dlatego

**potrzeba bardziej wydajnych metod obliczeniowych**

# Jak dokładnie wyznaczyć energie stanów wzbudzonych?

W chwili obecnej możliwość badania stanów wzbudzonych dużych układów daje metoda **TDDFT**, która

- uwzględnia korelacje kulombowską
- stosunkowo dobrze się skaluje ze wzrostem układu
- dostarcza dość dokładnych wyników



# Jak dokładnie wyznaczyć energie stanów wzbudzonych?

W chwili obecnej możliwość badania stanów wzbudzonych dużych układów daje metoda **TDDFT**, która

- uwzględnia korelacje kulombowską
- stosunkowo dobrze się skaluje ze wzrostem układu
- dostarcza dość dokładnych wyników

# Jak dokładnie wyznaczyć energie stanów wzbudzonych?

W chwili obecnej możliwość badania stanów wzbudzonych dużych układów daje metoda **TDDFT**, która

- uwzględnia korelacje kulombowską
- stosunkowo dobrze się skaluje ze wzrostem układu
- dostarcza dość dokładnych wyników

# Wady TDDFT

- charakter jonowy stanów wzbudzonych
  - nie przewiduje poprawnie energii stanów wzbudzonych mających charakter jonowy
  - problem ten występuje w praktycznych obliczeniach, np. w poliofenach (stan  $1B$ )
- udział konfiguracji podwójnie wzbudzonych
  - TDDFT nie opisuje poprawnie stanów wzbudzonych zawierających duży udział konfiguracji podwójnie wzbudzonych
  - wynika z niego np. niezbyt dobry opis stanu  $2A$  w poliofenach

# Wady TDDFT

- charakter jonowy stanów wzbudzonych
  - nie przewiduje poprawnie energii stanów wzbudzonych mających charakter jonowy
  - problem ten występuje w praktycznych obliczeniach, np. w poliofenach (stan  $1B$ )
- udział konfiguracji podwójnie wzbudzonych
  - TDDFT nie opisuje poprawnie stanów wzbudzonych zawierających duży udział konfiguracji podwójnie wzbudzonych
  - wynika z niego np. niezbyt dobry opis stanu  $2A$  w poliofenach

# Cel pracy?

- wyznaczyć energie niskoenergetycznych stanów wzbudzonych **oligotiofenów** ze względu na ich potencjalne zastosowanie w inżynierii materiałów optycznych
- przyspieszenie obliczeń

# Cel pracy?

- wyznaczyć energie niskoenergetycznych stanów wzbudzonych **oligotiofenów** ze względu na ich potencjalne zastosowanie w inżynierii materiałów optycznych
- przyspieszenie obliczeń

# TDDFT

## Postać macierzowa Cassidy

W przybliżeniu adiabatycznym stany wzbudzone dane są przez uogólnione zagadnienie własne

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

gdzie

- $A_{ai,bj} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + (ai|jb) + (ai|f_{xc}|jb) - c_{HF}(ab|ji)$
- $B_{ai,bj} = (ai|bj) + (ai|f_{xc}|bj) - c_{HF}(aj|bi)$
- $c_{HF}$  wyznacza udział wymiany Focka dla funkcjonałów hybrydowych
- a, i - zajęte i wirtualne orbitale Kohna-Shama

# TDDFT-warianty

## RPA (*Random Phase Approximation*)

- bez dalszych przybliżeń

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

## TDA (*Tamm-Dancoff Approximation*)

- $B = 0$

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

- dla polienów **wyniki lepsze niż z RPA** dla stanów o symetrii  $B_u$  (stany o charakterze jonowym)



# TDDFT–rozszerzenia

Dressed TDA-TDDFT (Maitra et al. 2004)

- baza
  - stan pojedynczo wzbudzony  $\Phi_q$
  - konfiguracja dwukrotnie wzbudzona  $\Phi_d$
- hamiltonian

$$H = \begin{pmatrix} H_{qq} & H_{qd} \\ H_{qd} & H_{dd} \end{pmatrix}$$

# TDDFT–rozszerzenia

Dressed TDA-TDDFT (Maitra et al. 2004)

Diagonalizując hamiltonian otrzymujemy energię stanu wzbudzonego

$$E = H_q + \frac{|H_{qd}|^2}{E - H_{dd}}$$

Wprowadzając:

$$E = E_0 + \omega \quad H_q = E_0 + \omega_q \quad H_d = E_0 + \omega_d$$

mamy:

$$\omega = \omega_q + \frac{|H_{qd}|^2}{\omega - (\omega_d)}$$

gdzie:

- $E_0$  - energia stanu podstawowego
- $\omega$  - energia wzbudzenia

# TDDFT–rozszerzenia

Dressed TDA-TDDFT (Maitra et al. 2004)

Przybliżenie energii stanu pojedynczo wzbudzonego  $\omega_q$  metodą TDDFT/TDA prowadzi do przybliżenia Dressed Tamm-Dancoff Approximation (Dressed TDA-TDDFT).

Ponieważ, że  $|q\rangle$  jest liniową kombinacją konfiguracji pojedynczo-wzbudzonych

$$|q\rangle = \sum_n c_n |q_n\rangle$$

energia wzbudzenia układu może być wyrażona przez

$$\omega = \omega_q + \frac{1}{\omega - \omega_d} \sum_{mn} c_m^* c_n \langle q_m | \hat{H} | d \rangle \langle d | \hat{H} | q_n \rangle$$

# TDDFT–rozszerzenia

Dressed TDA-TDDFT (Maitra et al. 2004)

Macierz efektywnego jądra korelacyjno-wymiennego

$$2\langle q_m | f_{HXC}(\omega) | q_n \rangle = 2\langle q_m | f_{HXC}^A | q_n \rangle + \frac{\langle q_m | H | d \rangle \langle d | H | q_n \rangle}{\omega - \omega_d}$$

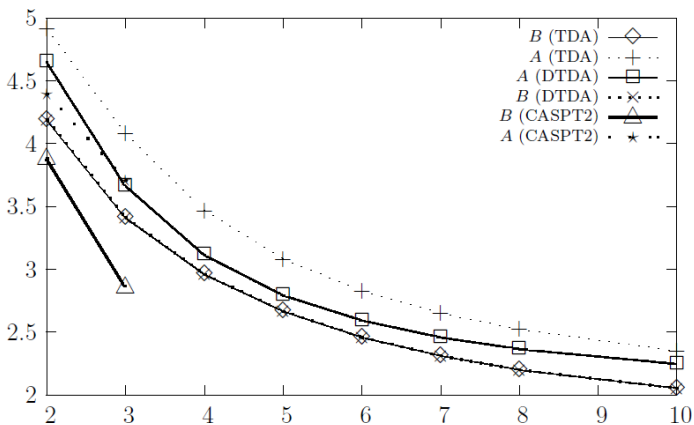
Poprawka do jądra korelacyjno-wymiennego wynosi

$$\frac{\langle q_m | H | d \rangle \langle d | H | q_n \rangle}{2(\omega - \omega_d)}$$

gdzie

- $\omega$  - oszacowana z energii wzbudzenia z TDDFT/TDA
- $\omega_d$  - szacowana z energii orbitalnych
- $H_{qd}$  - szacowana z reguł Slatera-Condona

# Kolejność najniższych stanów singletowych oligotiofenów



# Rzędy wiązań w butadienie

wpływ konfiguracji podwójnie wzbudzonej–TDDFT

Wiązanie	TDA–TDDFT	Dressed TDA–TDDFT	CASPT2
r(C=C)	1.41	1.47	1.500
r(C-C)	1.45	1.41	1.401

# Rzędy wiązań w butadienie

wpływ konfiguracji podwójnie wzbudzonej – model Hückela

konfiguracja	Rząd wiązania		Stosunek rzędów wiązań
	$C_1-C_2$	$C_2-C_3$	
$1a_u^2 1b_g^2$	0.895	0.447	2
$1a_u^2 1b_g^1 2b_g^1$	0.448	0.224	2
$1a_u^1 1b_g^2 2a_u^1$	0.448	0.448	1
$1a_u^2 2a_u^2$	0.0	1.4	0

# Zmiana organizacji obliczeń

## Efekt

W konsekwencji dokonanych zmian czasy obliczeń zostały znacząco skrócone. Stwarzyło to możliwość policzenia stanów wzbudzonych większych układów molekularnych takich jak oligotiofeny.



Dziękuję za uwagę!