

Introducción a la teoría del funcional de la densidad tiempo- dependiente

Miquel Huix-Rotllant
CNRS – Aix-Marseille Université

CTTC2016
Trujillo, 25th September 2016



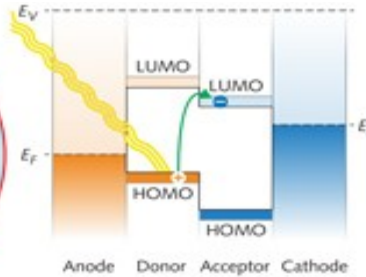
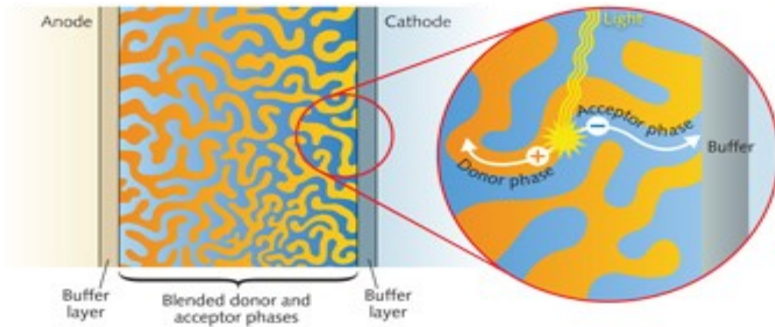
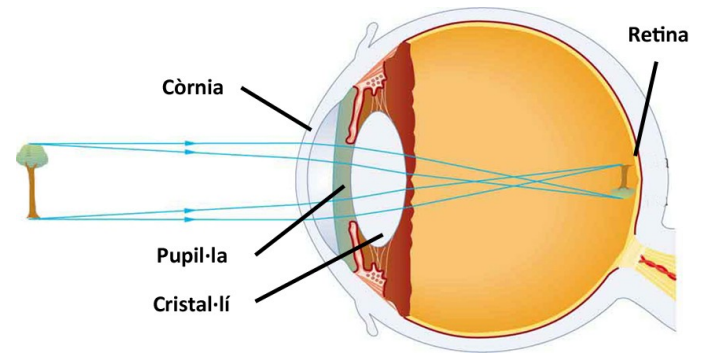
Aix*Marseille
université

Estados excitados

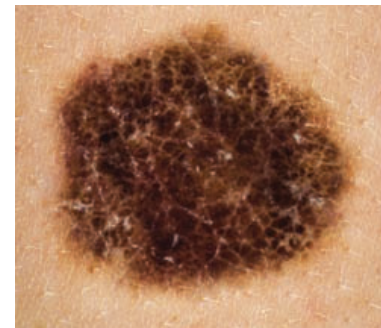
Placas solares



Bioquímica

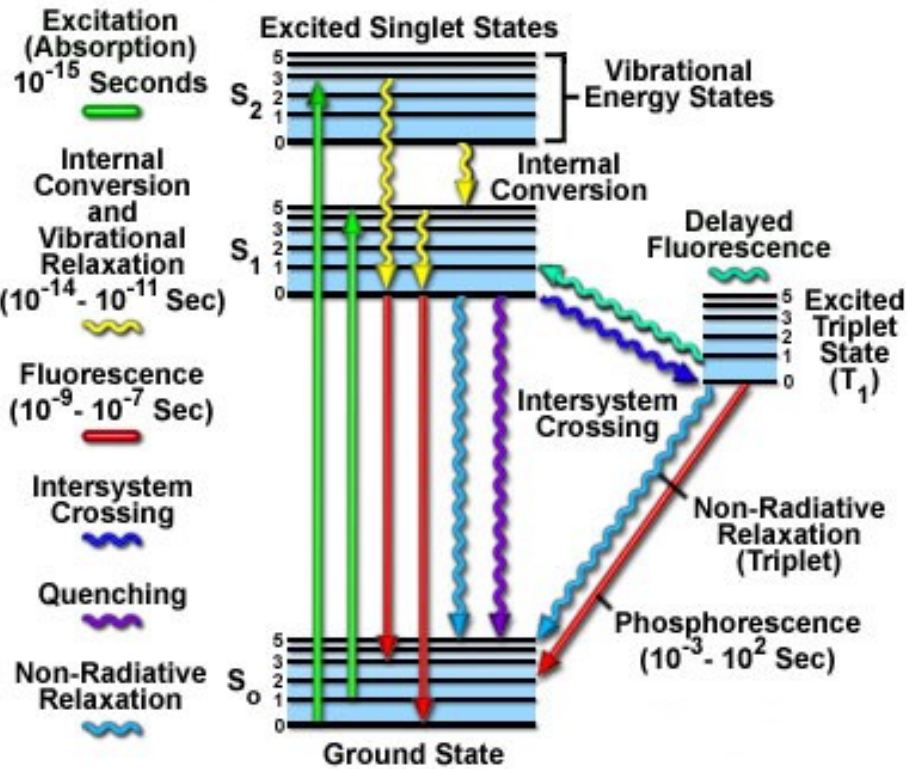


Cancer de piel



Diagramas de Jablonsky

Jablonsky diagrams:



Iniciacion: Absorción de un foton

Relajación radiativa

Relajación no-radiativa

Fluorescencia
Fosforescencia

Conversion interna
Cruce intersistema

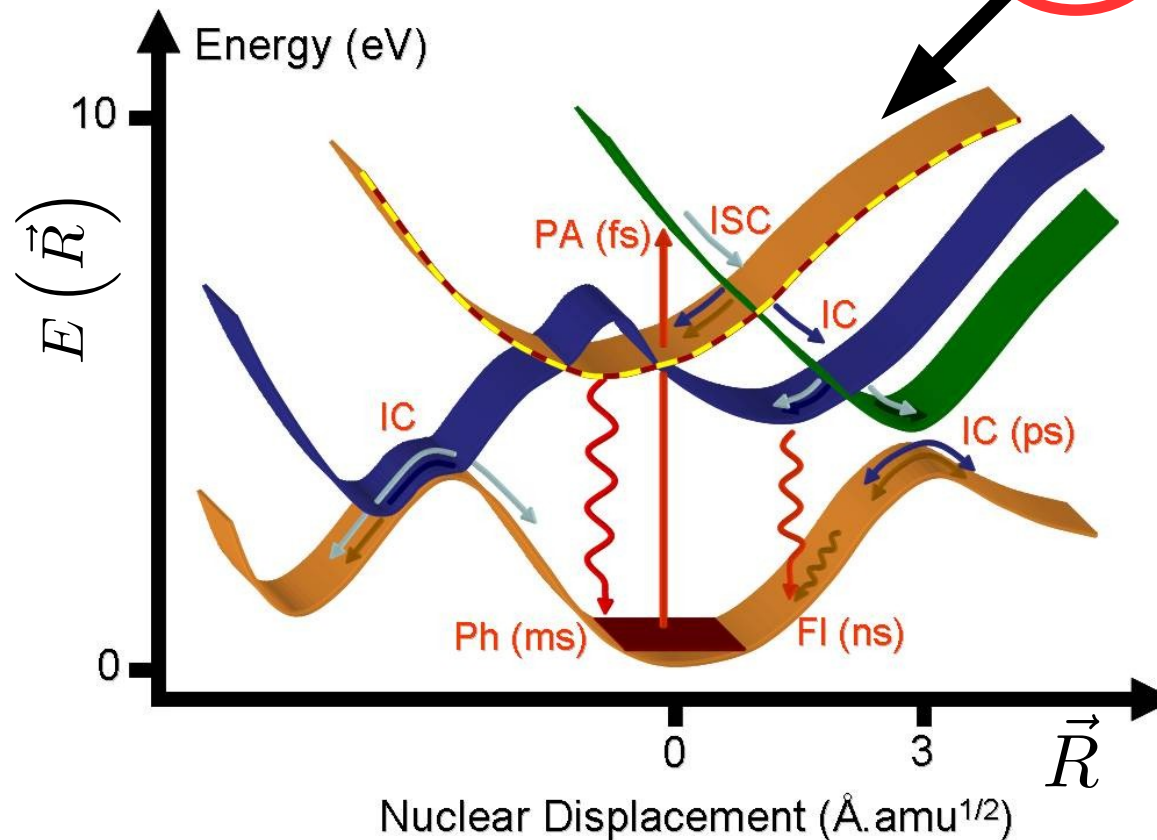
Procesos en competencia.
Rendimientos cuánticos (Quantum yield):

$$\Phi = \frac{\# \text{ fotones emitidos}}{\# \text{ fotones absorbidos}}$$

Superficies de energía potencial

En la separación Born-Oppenheimer, la función de onda y la energía dependen paraméricamente de la configuración nuclear:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \right) \Psi(\vec{R}) = E(\vec{R}) \Psi(\vec{R})$$

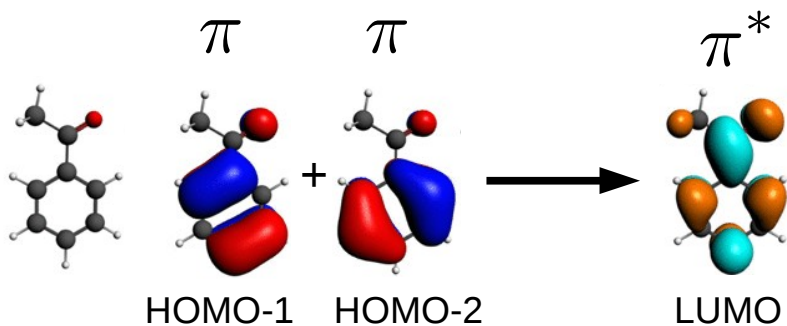


Tipos de estados excitados usuales

Moléculas orgánicas conjugadas :

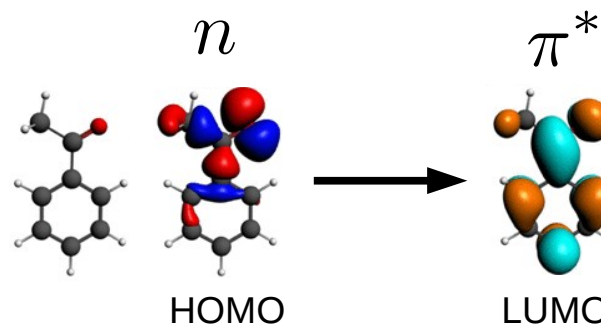
- Estados $\pi\pi^*$

Ex.: Acetofenona



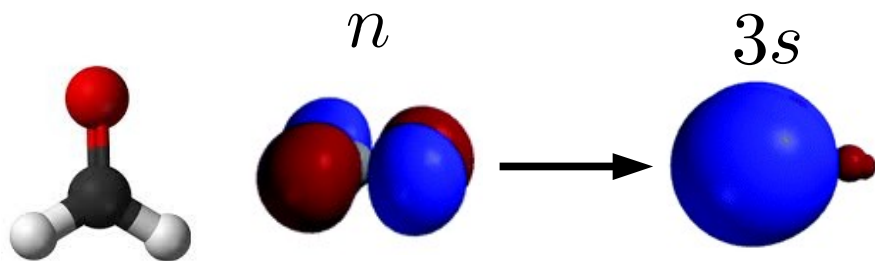
- Estados $n\pi^*$

Ex.: Acetofenona



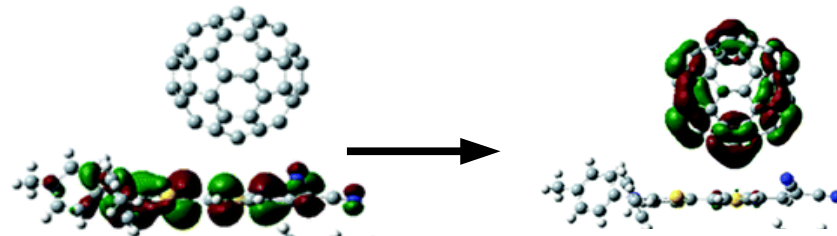
- Estados Rydberg

Ex.: Formaldehído



- Estados de transferencia de carga

Ex.: Fullereneno-Tiofeno



Repaso de la DFT fundamental

Reformulación de la ecuación de Schrödinger tiempo-independiente:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{v}_{ext} + \hat{W} \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$



Teoremas de Hohenberg-Kohn:

Teorema HK 1: existencia $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow |\Psi\rangle \rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}) + c$

Teorema HK 2: principio variacional $E[\rho] \leq E[\tilde{\rho}]$

Minimización de la energía: $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0$

Repaso de la DFT fundamental

El funcional exacto de la DFT:

$$E[\rho] = \inf_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r})$$

$$E[\rho] = \inf_{\Phi \rightarrow \rho} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r})$$

Equaciones de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2$$


$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{Hxc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r})$$

$$v_{Hxc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Fundamentos de la TDDFT

Reformulación de la ecuación de Schrödinger tiempo-dependiente:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{v}_{appl}(t) + \hat{W} \quad \hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t}$$


$$v_{laser}(\vec{\mathbf{r}}, t) = f(t)E \sin(\omega t) \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{r}}_i \cdot \alpha$$

Fundamentos de la TDDFT

Reformulación de la ecuación de Schrödinger tiempo-dependiente:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{v}_{appl}(t) + \hat{W} \quad \hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t}$$



Teoremas de Runge-Gross:

Teorema RG 1: existencia $\rho(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rightarrow v_{appl}(\mathbf{r}, t) + c(t)$

Teorema RG 2: principio de mínima acción

$$A[\rho] = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi(t) | \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle$$

Fundamentos de la TDDFT

Reformulación de la ecuación de Schrödinger tiempo-dependiente:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{v}_{appl}(t) + \hat{W} \quad \hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t}$$



Teoremas de Runge-Gross:

Teorema RG 1: existencia $\rho(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rightarrow v_{appl}(\mathbf{r}, t) + c(t)$

Teorema RG 2: principio de mínima acción

$$A[\rho] = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi(t) | \hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle$$

Causality problem:

$$0 \neq \frac{\delta^2 A[\rho]}{\delta \rho(t) \delta \rho(t')} = \frac{\delta^2 A[\rho]}{\delta \rho(t') \delta \rho(t)} = 0$$

$t > t'$

Vignale action: Vignale,
Phys. Rev. A 77,062511 (2008)

$$A^V[\rho] = A[\rho] - i \langle \delta \Psi(t_f) | \Psi(t_f) \rangle$$

R. van Leeuwen,
Phys. Rev. Let. 80, 1280--1283.

Fundamentos de la TDDFT

Equacion de Kohn-Sham tiempo-dependiente:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hxc}(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

Densidad tiempo-dependiente:

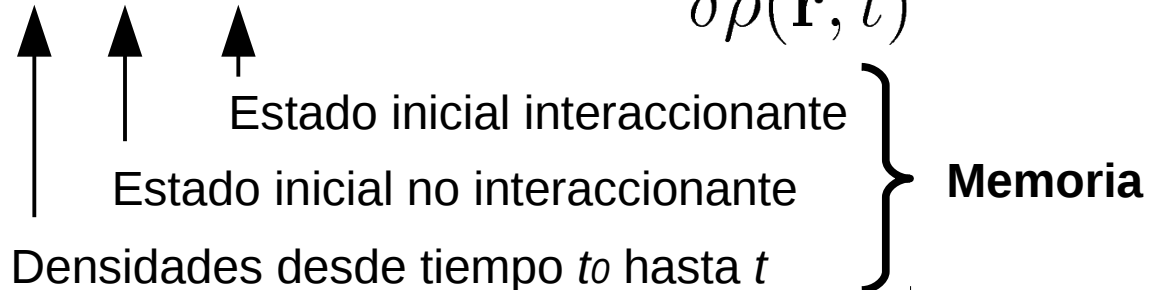
$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i f_i |\phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t)|^2$$

Potencial de Hartree:

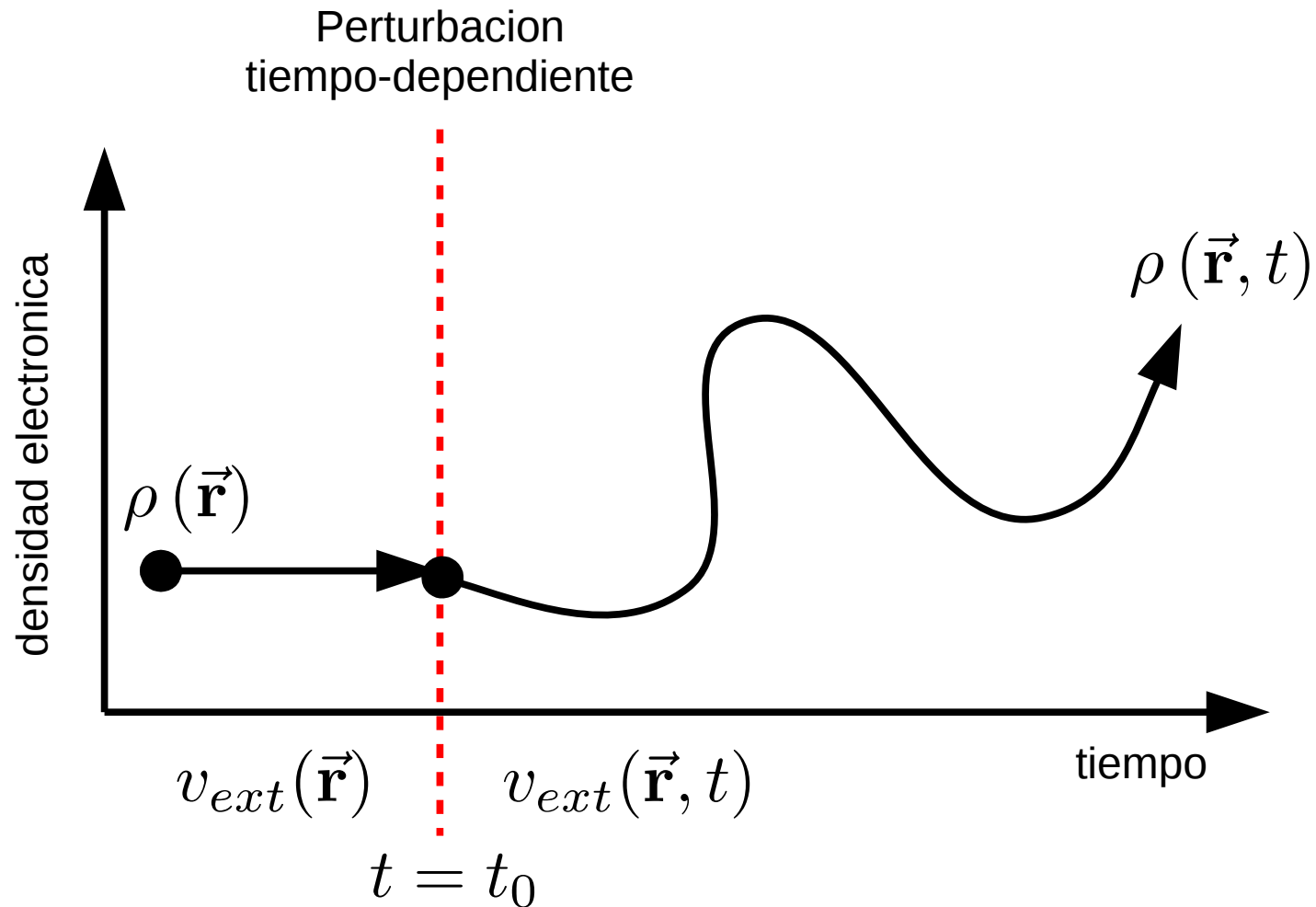
$$v_H[\rho_t](\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Potencial de intercambio correlacion:

$$v_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}$$



Fundamentos de la TDDFT



Formulación en tiempo real

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{appl}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{Hxc}}(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

+ Propagación de las ecuaciones TDDFT en tiempo real:

$$\phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t) = e^{-i \int_{t_0}^t dt' h_s(t')} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t_0)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i f_i |\phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t)|^2$$

<http://www.tddft.org>



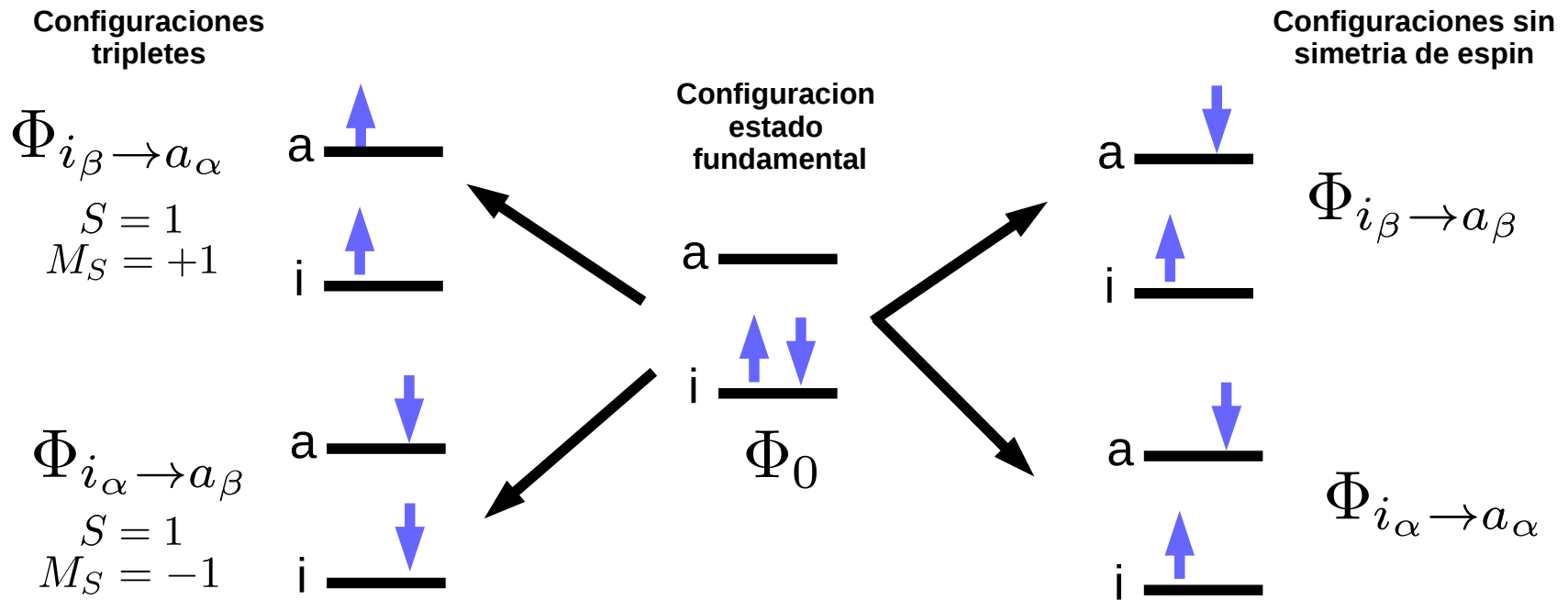
octopus

Ventajas: + Funciona con campos de cualquier tipo (lasers, etc.)
+ Solo se necesita información de los orbitales ocupados
+ Buen scaling con el número de electrones

Inconvenientes: + Menos información sobre los estados excitados

Modelo de dos niveles y dos electrones

Del espacio de **excitaciones simples*** obtendremos una base de 4 configuraciones, donde construimos 3 estados tripletes (degenerados) y 1 estado singulete:



*Respecto a la configuración del estado fundamental:

Excitaciones simples: transición de un electrón a un orbital virtual
Excitaciones dobles: transición de dos electrón a orbitales virtuales

...

Modelo de dos niveles y dos electrones

Combinaciones de las configuraciones sin simetría de espín generan 1 triplete y 1 singlete:

Estado excitado triplete:

$$\Psi^T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} - \Phi_{i_\beta \rightarrow a_\beta})$$

$$S = 1 \quad M_S = 0$$

Estado excitado singlete:

$$\Psi^S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} + \Phi_{i_\beta \rightarrow a_\beta})$$

$$S = 0 \quad M_S = 0$$

Multiplet sum method:

Aunque el estado singlete es multiconfiguracional, podemos calcular su energía con determinantes simples:

$$E_S = \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle = \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} \rangle + \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\beta \rightarrow a_\beta} \rangle$$

$$E_T = \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} \rangle - \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\beta \rightarrow a_\beta} \rangle$$

$$\left. \begin{aligned} E_S + E_T &= 2 \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} \rangle \\ E_T &= \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} \rangle \end{aligned} \right\} \begin{aligned} E_S &= 2 \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} \rangle \end{aligned}$$

Modelo de dos niveles y dos electrones

Multiplet sum method:

$$E_T = \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} \rangle$$

$$E_S = 2 \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\alpha} \rangle - \langle \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} | \hat{H} | \Phi_{i_\alpha \rightarrow a_\beta} \rangle$$

Si calculamos estos determinantes con Hartree-Fock:

$$\omega_T = E_T - E_{HF} = \epsilon_a^{HF} - \epsilon_i^{HF} - (aa|f_H|ii)$$

$$\omega_S = E_S - E_{HF} = \underbrace{\epsilon_a^{HF} - \epsilon_i^{HF}}_{\text{Orden 0 de energía de excitación}} + \underbrace{2(ai|f_H|ia) - (aa|f_H|ii)}_{\text{Interacción entre el electron y el agujero}}$$

Notacion:

Energía del orbital j: ϵ_j^{HF} Orbital j: $\phi_j(\mathbf{r})$

Integrales de dos electrones y cuatro centros:

$$(ij|f|kl) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})f(\mathbf{r},\mathbf{r}')\phi_k^*(\mathbf{r}')\phi_l(\mathbf{r}')$$

Kernel de Hartree:

$$f_H = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Formulación de Casida (respuesta lineal)

Respuesta lineal de la densidad:

$$\delta\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0$$

Funcion respuesta densidad-densidad:

$$\delta\hat{v}_{appl}(t) = \int_{t_0}^t dt' \hat{\chi}^{-1}(t-t') \delta\hat{\rho}(t')$$

↓ Transformada de Fourier

$$\delta\hat{v}_{appl}(\omega) = \hat{\chi}^{-1}(\omega) \delta\hat{\rho}(\omega)$$

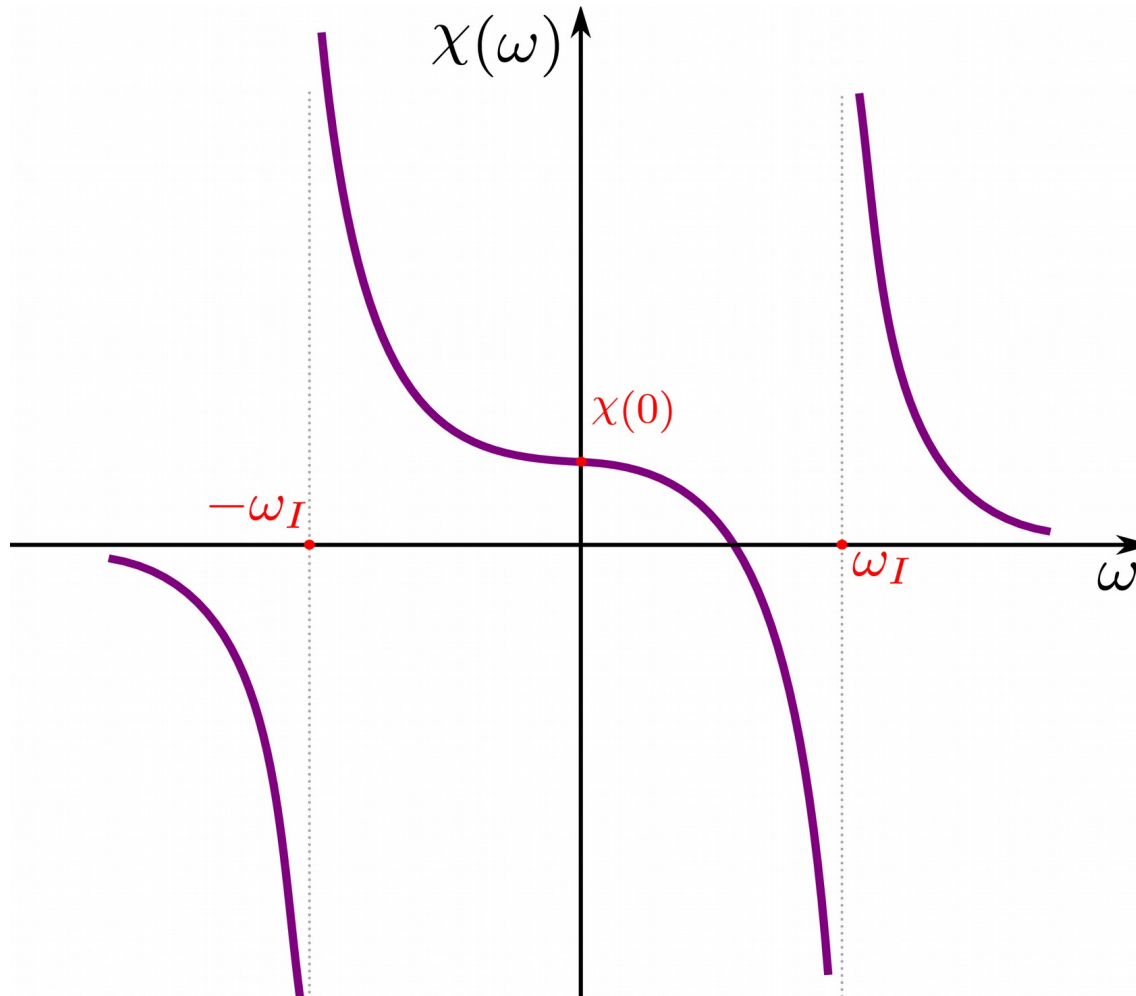
Representacion de Lehman de las funciones respuesta:

$$\hat{\chi}(\omega) = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_I - E_0)} - \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_0 - E_I)}$$

Condicion para extraer los polos (energias de excitacion):

$$\omega_I = E_I - E_0 \longrightarrow \hat{\chi}(\omega_I) = \infty \longrightarrow \delta v_{appl}(\omega_I) = 0$$

Formulación de Casida (respuesta lineal)



Formulacion de Casida (respuesta lineal)

Sistema interaccionante: $\delta\hat{v}_{appl}(\omega) = \hat{\chi}^{-1}(\omega)\delta\hat{\rho}(\omega)$

$$\hat{\chi}(\omega) = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_I - E_0)} - \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{\rho} | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_0 - E_I)}$$

Sistema no-interaccionante: $\delta\hat{v}_s(\omega) = \hat{\chi}_s^{-1}(\omega)\delta\hat{\rho}(\omega)$

$$\hat{\chi}_s(\omega) = \sum_{ia} \frac{1}{\omega - (\epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS})} - \sum_{ia} \frac{1}{\omega + (\epsilon_i^{KS} - \epsilon_a^{KS})}$$

Formulación de Casida (respuesta lineal)

$$\delta v_s(\omega) - \delta \hat{v}_H - \delta v_{xc}(\omega) = \delta v_{appl}(\omega)$$



$$\hat{\chi}_s^{-1}(\omega) \delta \hat{\rho}(\omega) - \delta \hat{v}_H - \delta v_{xc}(\omega) = \delta v_{appl}(\omega)$$



$$\hat{\chi}_s^{-1}(\omega) \delta \hat{\rho}(\omega) - \frac{\delta \hat{v}_H - \delta v_{xc}(\omega)}{\delta \hat{\rho}(\omega)} \delta \hat{\rho}(\omega) = \delta v_{appl}(\omega)$$



$$\left[\hat{\chi}_s^{-1}(\omega) - \hat{f}_H - \hat{f}_{xc}(\omega) \right] \delta \hat{\rho}(\omega) = \delta v_{appl}(\omega)$$

Formulación de Casida (respuesta lineal)

$$\hat{\chi}^{-1}(\omega)\delta\hat{v}_{appl}(\omega) = \delta\hat{\rho}(\omega)$$

$$\omega_I = E_I - E_0 \longrightarrow \delta v_{appl}(\omega_I) = 0$$

$$\left[\hat{\chi}_s^{-1}(\omega_I) - \hat{f}_H - \hat{f}_{xc}(\omega_I) \right] \delta\hat{\rho}(\omega_I) = 0$$

Equaciones de Casida:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}^*(\omega) & \mathbf{A}^*(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X}(\omega) \\ \mathbf{Y}(\omega) \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X}(\omega) \\ \mathbf{Y}(\omega) \end{bmatrix}$$

$$[A(\omega)]_{ai,bj} = (\epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS}) + (ia|f_{Hxc}(\omega)|bj)$$

$$[B(\omega)]_{ai,bj} = (ia|f_{Hxc}(\omega)|jb)$$

a,b,c,... = orbitales desocupados // i,j,k,... = orbitales ocupados

Fundamentos de la TDDFT

1. TDDFT no funciona para los estados de transferencia de carga
2. TDDFT no funciona para las intersecciones conicas
3. TDDFT no incluye caracter multiconfiguracional (excitaciones dobles, etc)
4. TDDFT da diferente error por estados de diferente naturaleza

..... pero TDDFT es una teoria exacta en principio!



Estos problemas salen de las aproximaciones del funcional TDDFT!!

Fundamentos de la TDDFT

Funcionales con memoria:

$$v_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}$$

- + Principal efecto de la memoria en el funcional de correlacion
- + Altamente no-local en el tiempo
- + No-local en espacio y tiempo (**Memoria no es compatible con LDA!!**)

Zero memoria → Funcionales adiabaticos:

$$v_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0](\mathbf{r}, t) \approx v_{xc}^{AA}[\rho_t](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r})}$$

En ese punto amalgamamos TDDFT y DFT

Fundamentos de la TDDFT

$$v_{xc}^{AA}[\rho_t](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r})}$$

Problemas ligados a la TDDFT (memoria):

+ Las funciones respuesta no incluyen todo el espacio de dobles excitaciones o superior



Funcionales TDDFT con memoria

Problemes lligats a la DFT:

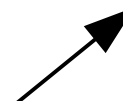
+ Incorrect long-range of exchange



Funcionales long-range corrected

Problemas ligados a DFT/TDDFT :

+ Excitaciones de transferencia de carga a larga distancia



Formulación de Casida (respuesta lineal)

Aproximación adiabática en LR-TDDFT:

$$v_{xc}^{AA}[\rho_t](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r})} \longrightarrow f_{xc}^{AA}[\rho_t](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\mathbf{r}') \delta \rho_t(\mathbf{r})}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}$$

$$[A]_{ai,bj} = (\epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS}) + (ia|f_{Hxc}|bj)$$

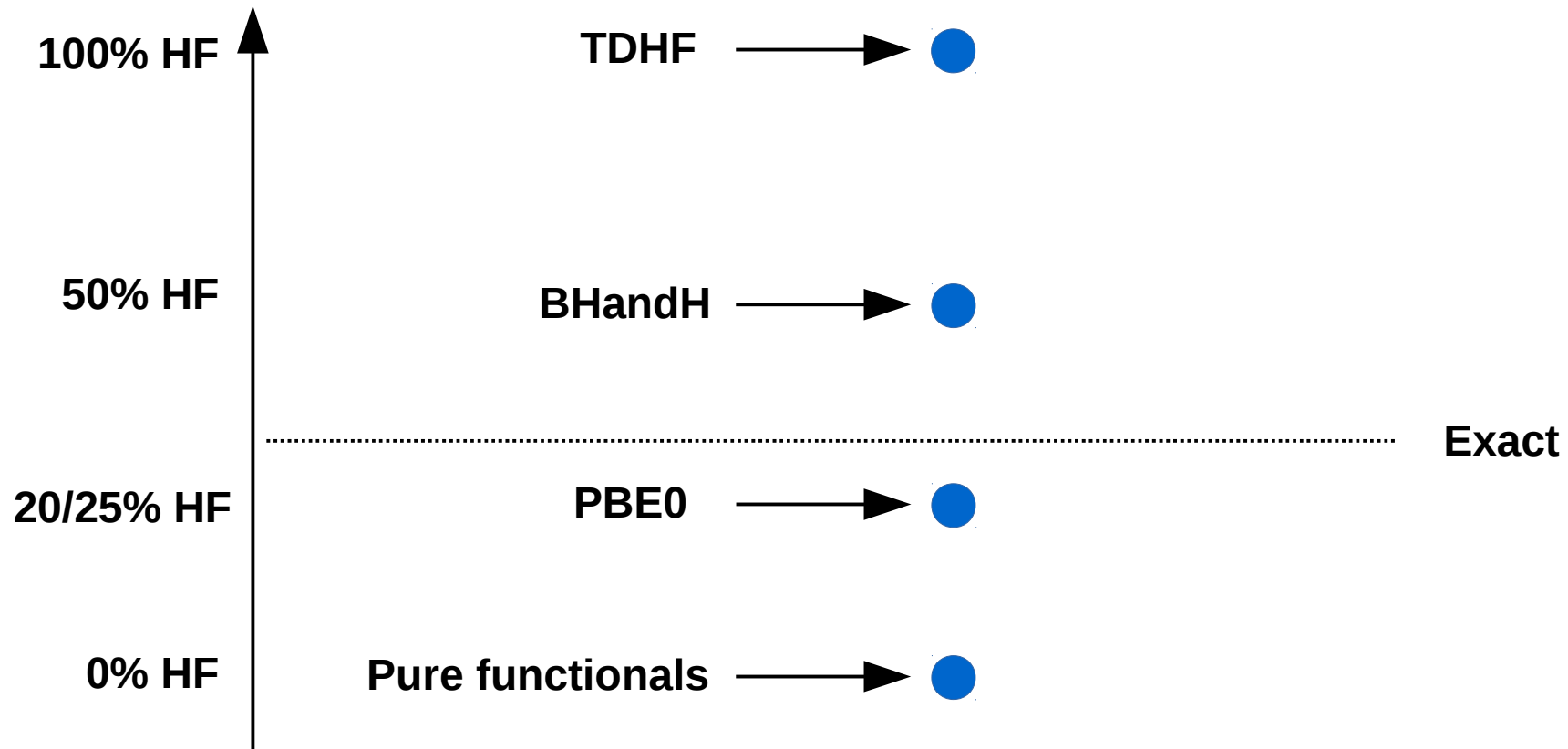
$$[B]_{ai,bj} = (ia|f_{Hxc}|jb)$$

Numero de soluciones = Numero de excitaciones simples!

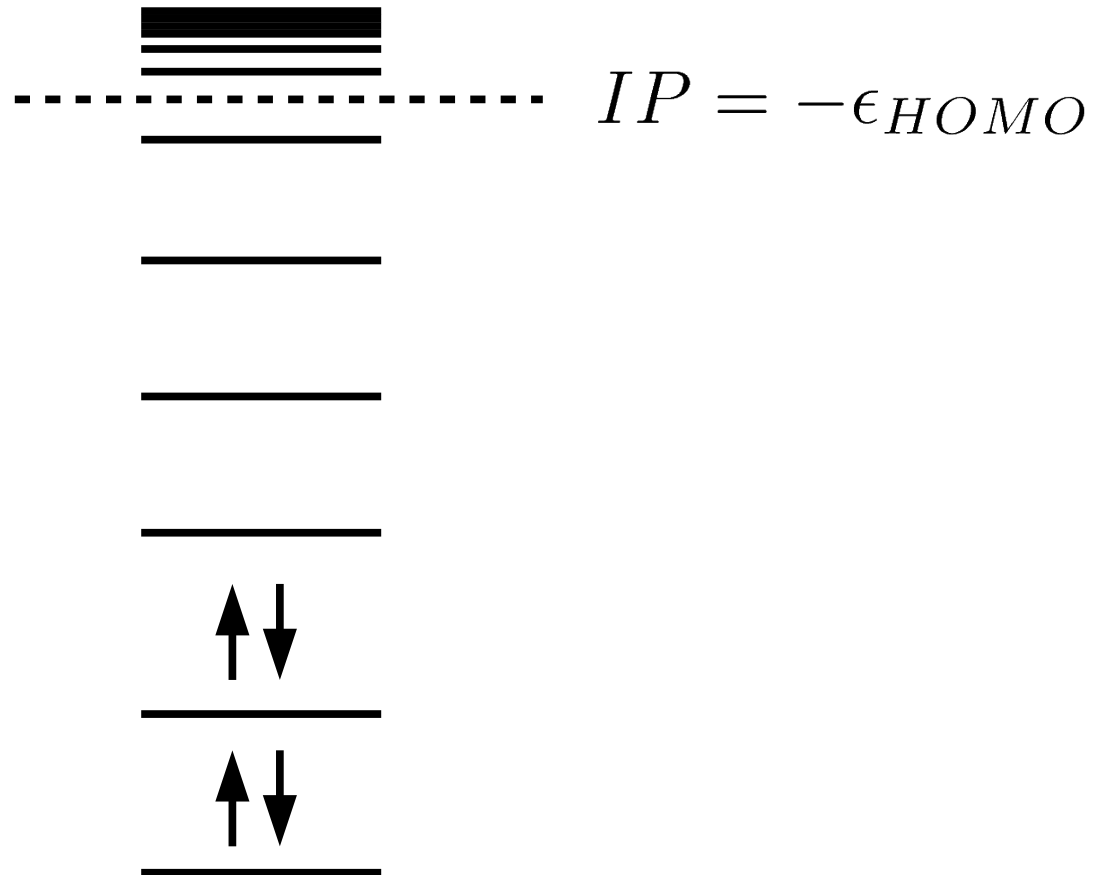
Repaso de la DFT fundamental

	Argumentos	Tipo
Functional ↑	$\rho(\mathbf{r})$	Exact
	...	
	$\phi_p^{KS}(\mathbf{r})$	OEP
	$c \cdot \rho(\mathbf{r}) + (1 - c) \cdot \phi_p^{KS}(\mathbf{r})$	Hybrid
	$\rho(\mathbf{r}) \quad \nabla\rho(\mathbf{r}) \quad \tau(\mathbf{r})$	meta-GGA
	$\rho(\mathbf{r}) \quad \nabla\rho(\mathbf{r})$	GGA
	$\rho(\mathbf{r})$	LDA

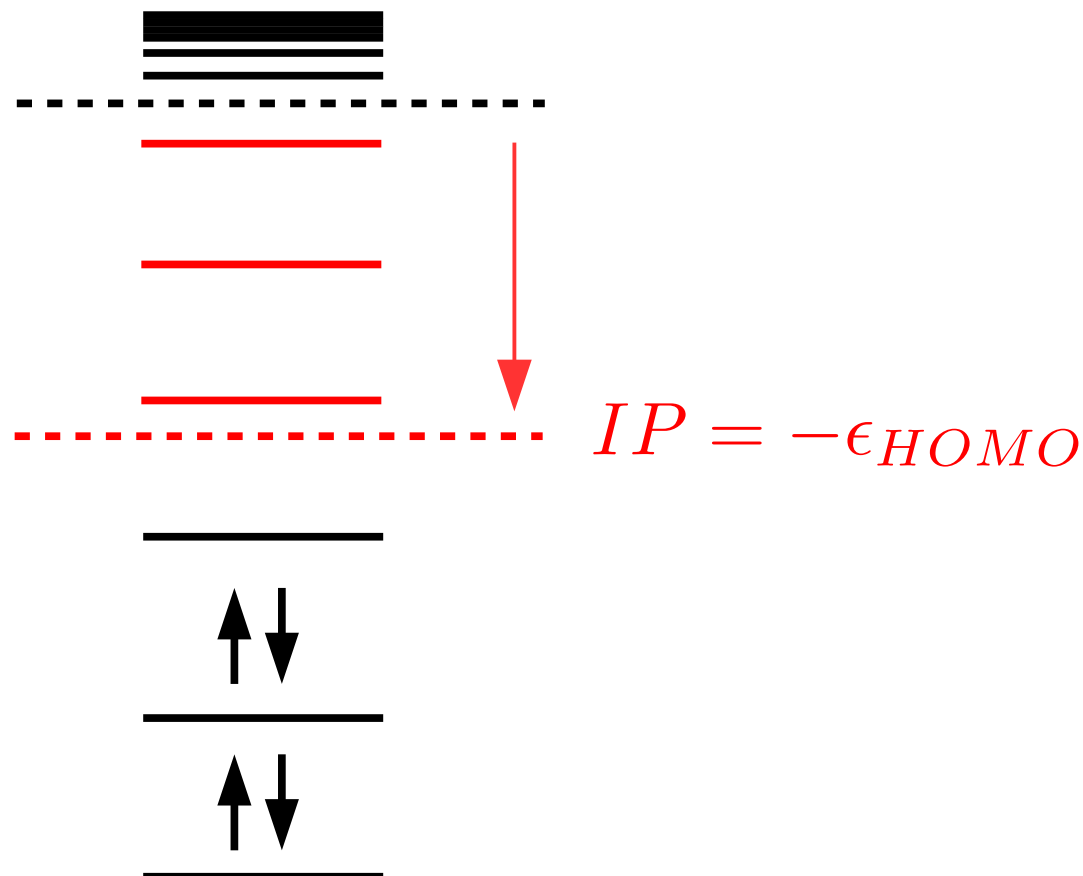
Dependencia en el % de intercambio HF



Correcciones de long-range



Correcciones de long-range



Tamm-Dancoff approximation

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}$$

$$\downarrow \mathbf{B} = 0$$

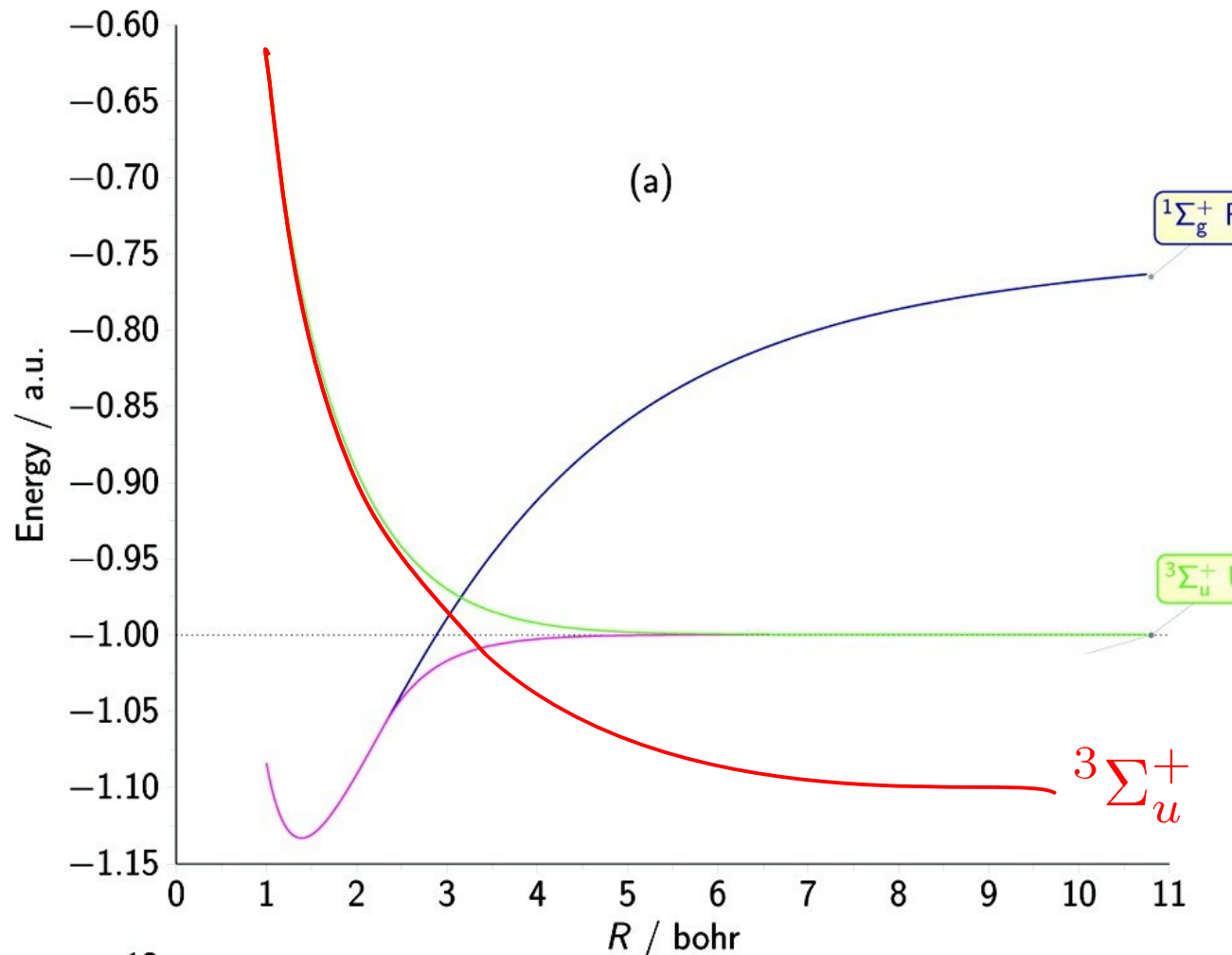
$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X}$$

$$[A]_{ai,bj} = (\epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS}) + (ia|f_{Hxc}|bj)$$

Advantages: {
 + Better excitation energies
 + No triplet instabilities

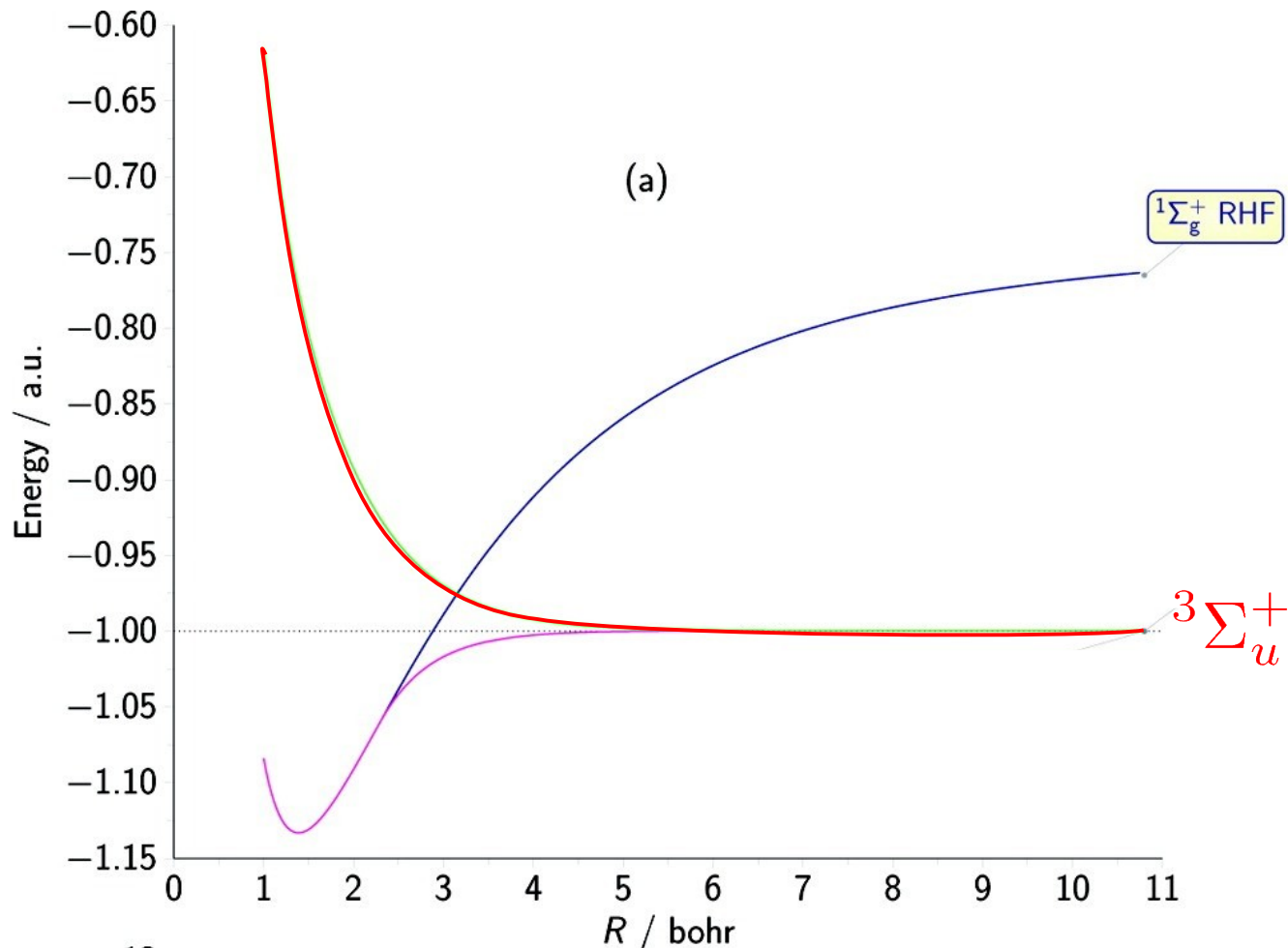
Disadvantages: + Inexact properties

Inestabilidades triplete



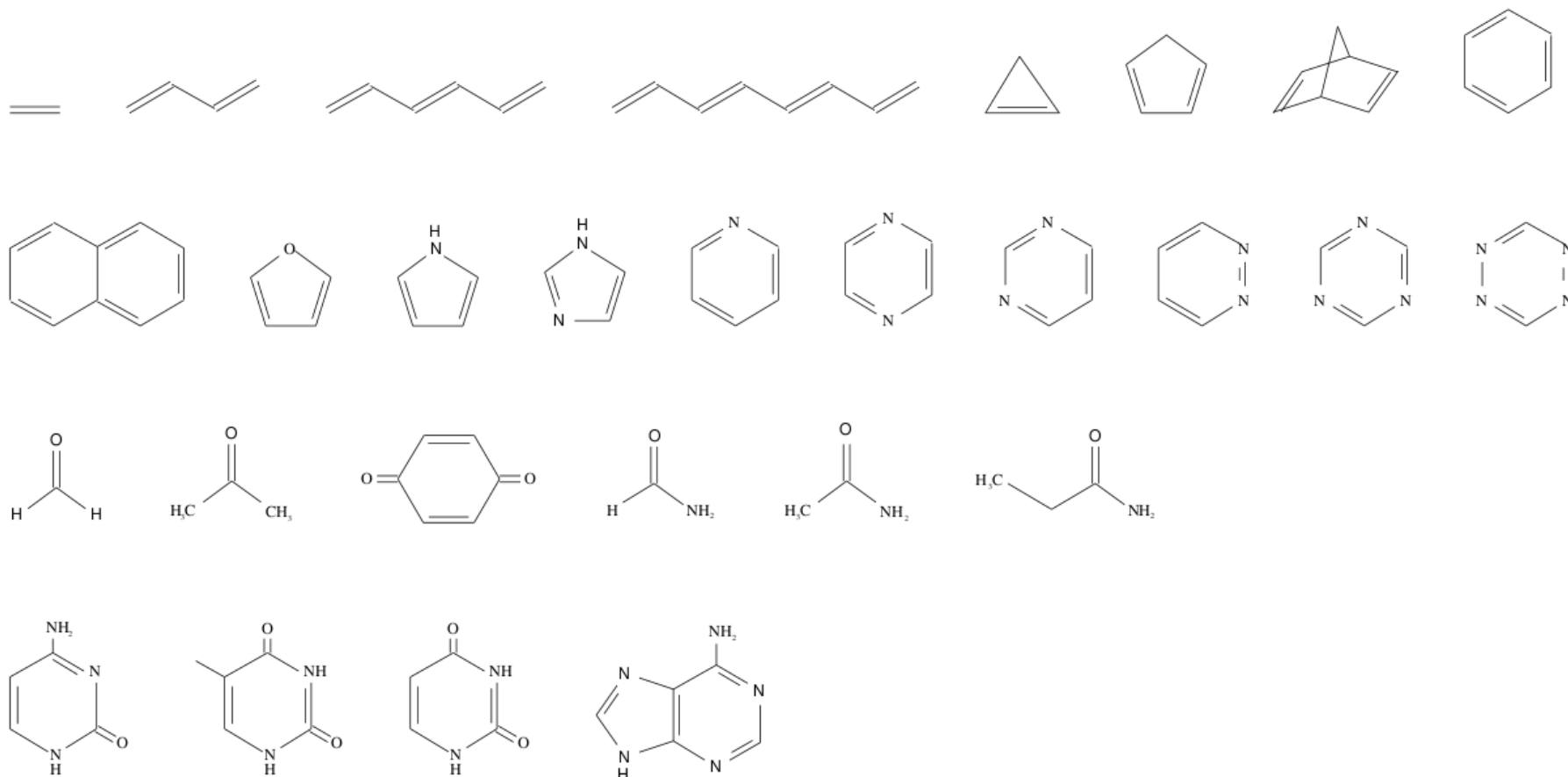
M. J. G. Peach, M. J. Williamson and D. J. Tozer, J. Chem. Theory Comput., 2011, 7, 3578–3585

Inestabilidades triplete



M. J. G. Peach, M. J. Williamson and D. J. Tozer, J. Chem. Theory Comput., 2011, 7, 3578–3585

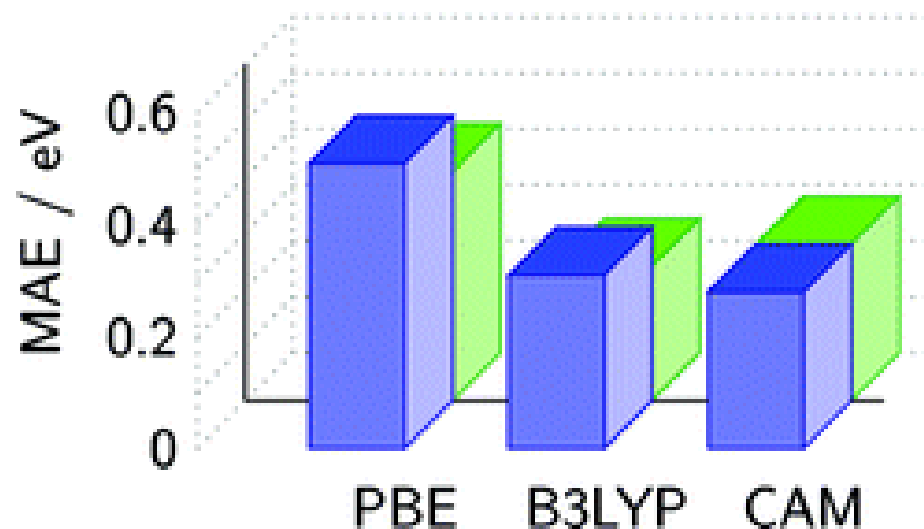
Cual es el mejor funcional xc?



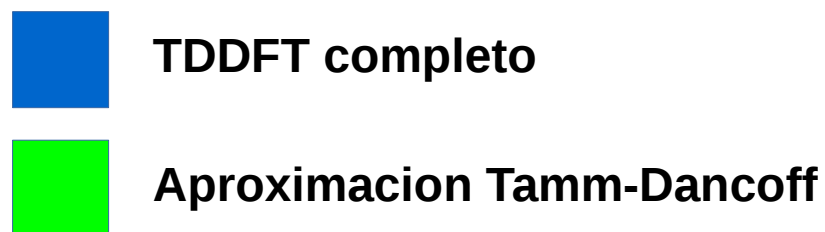
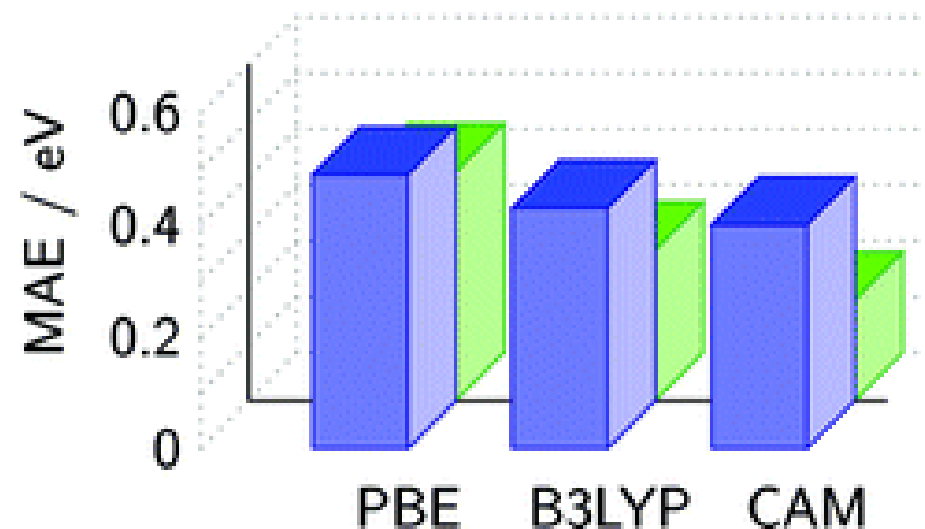
M. Schreiber, M.R. Silva-Junior, S.P.A. Sauer, W. Thiel, Benchmarks for electronically excited states: CASPT2, CC2, CCSD, and CC3, J. Chem. Phys. 128 (2008) 134110

Cual es el mejor funcional xc?

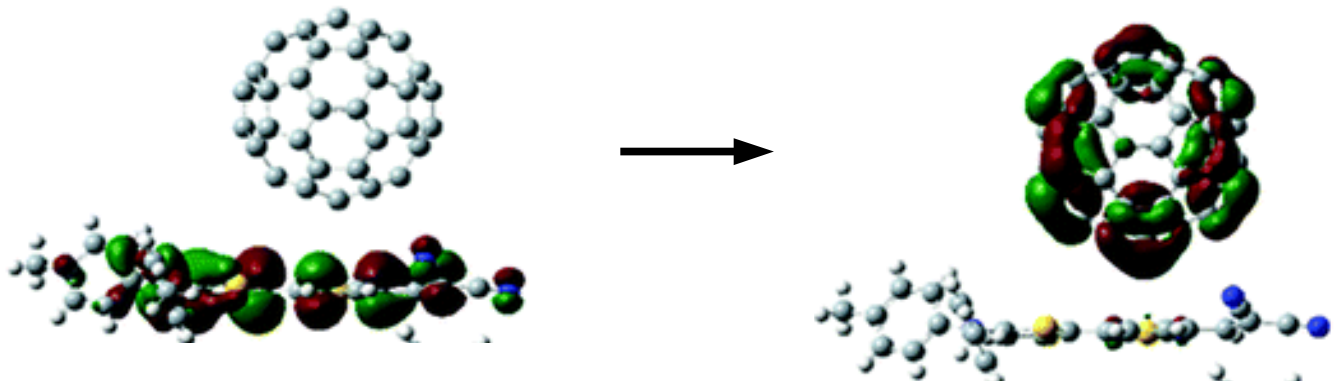
57 Singuletes



63 Triplettes



Excitaciones de transferencia de carga



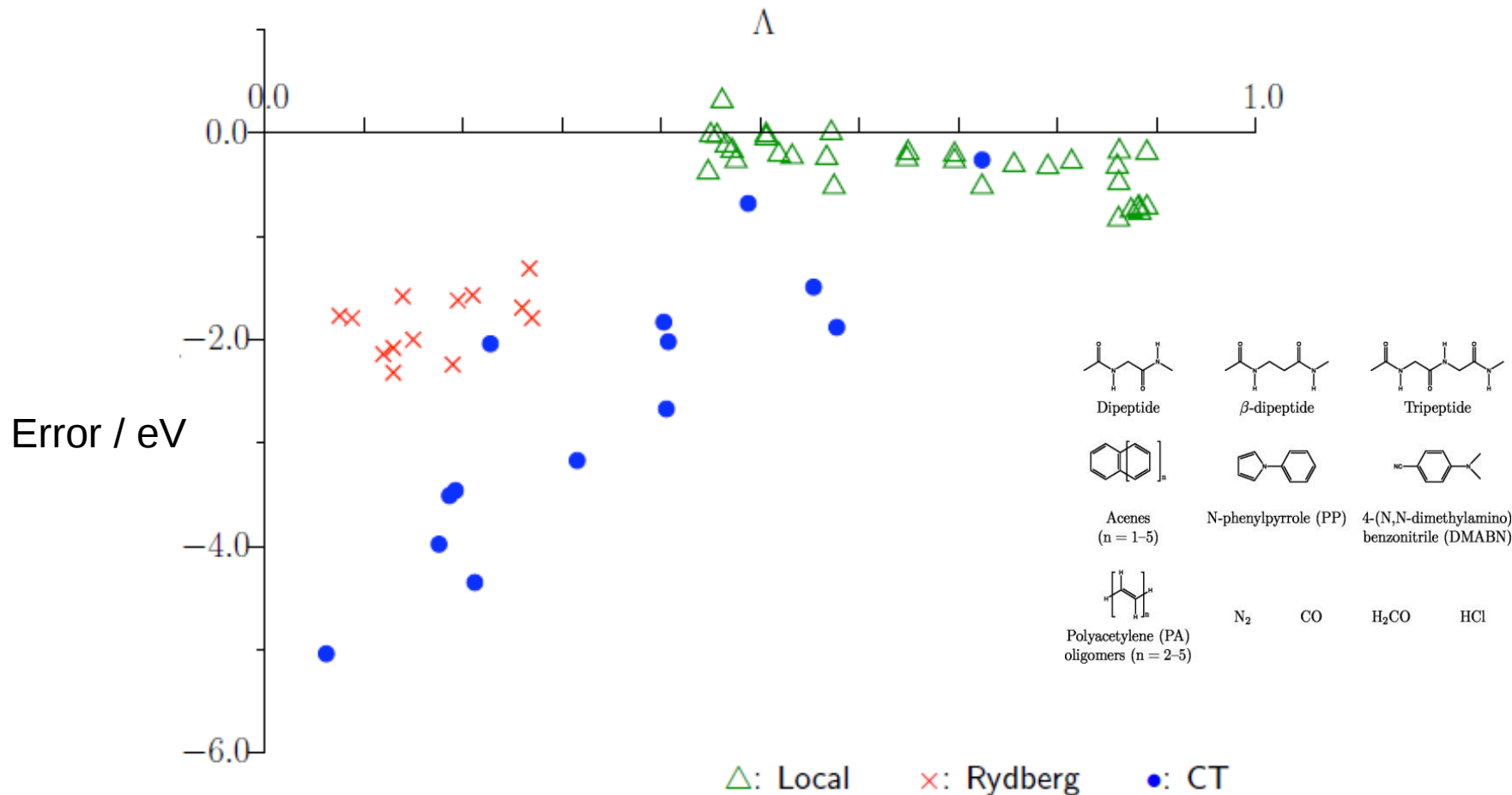
$$\omega_{CT} \approx IP^A - EA^D - \frac{1}{r}$$

$$[A]_{AD,AD} = (\epsilon_A^{KS} - \epsilon_D^{KS}) + (DA|f_{Hxc}|AD)$$

$$(DA|f_{Hxc}|AD) \approx 0 \longrightarrow \omega_{CT} = \epsilon_A^{KS} - \epsilon_D^{KS}$$

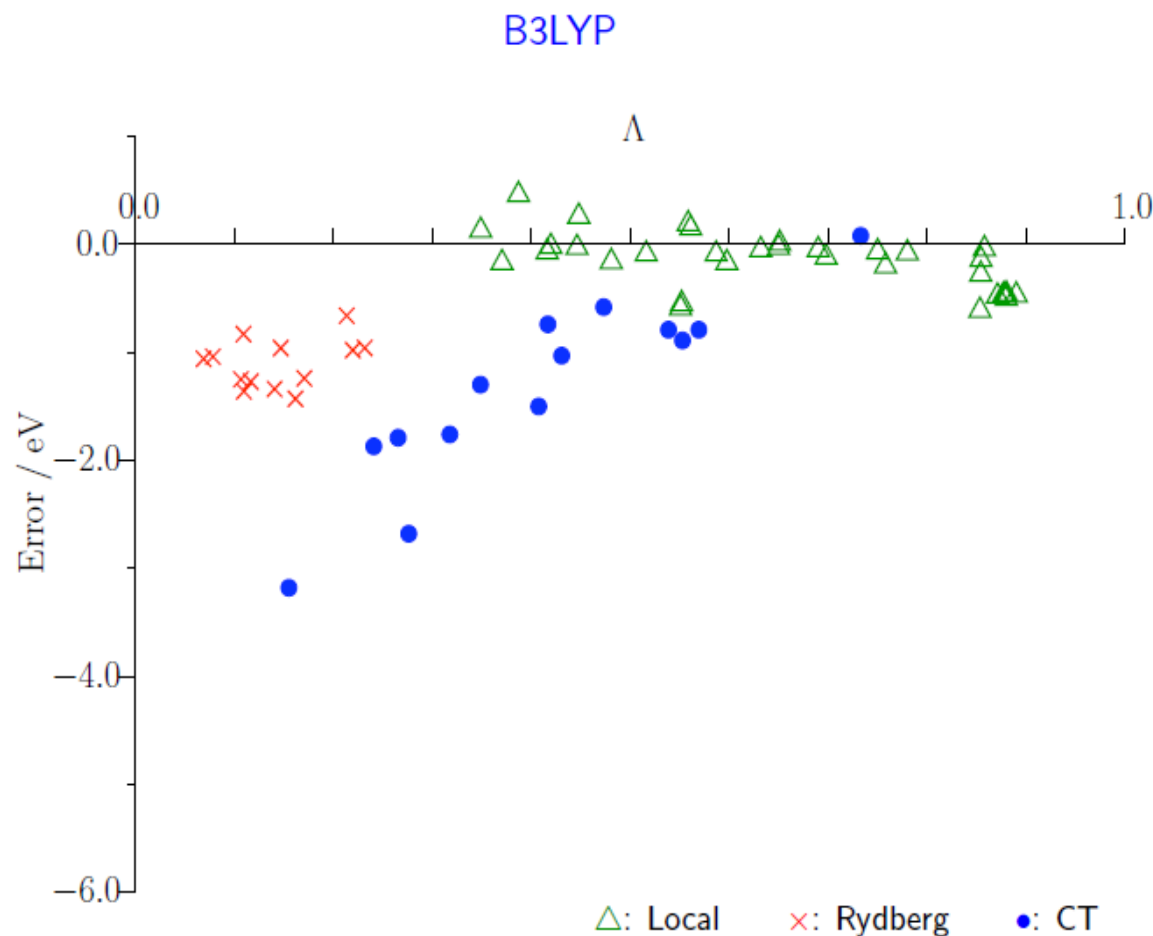
Excitaciones de transferencia de carga

PBE



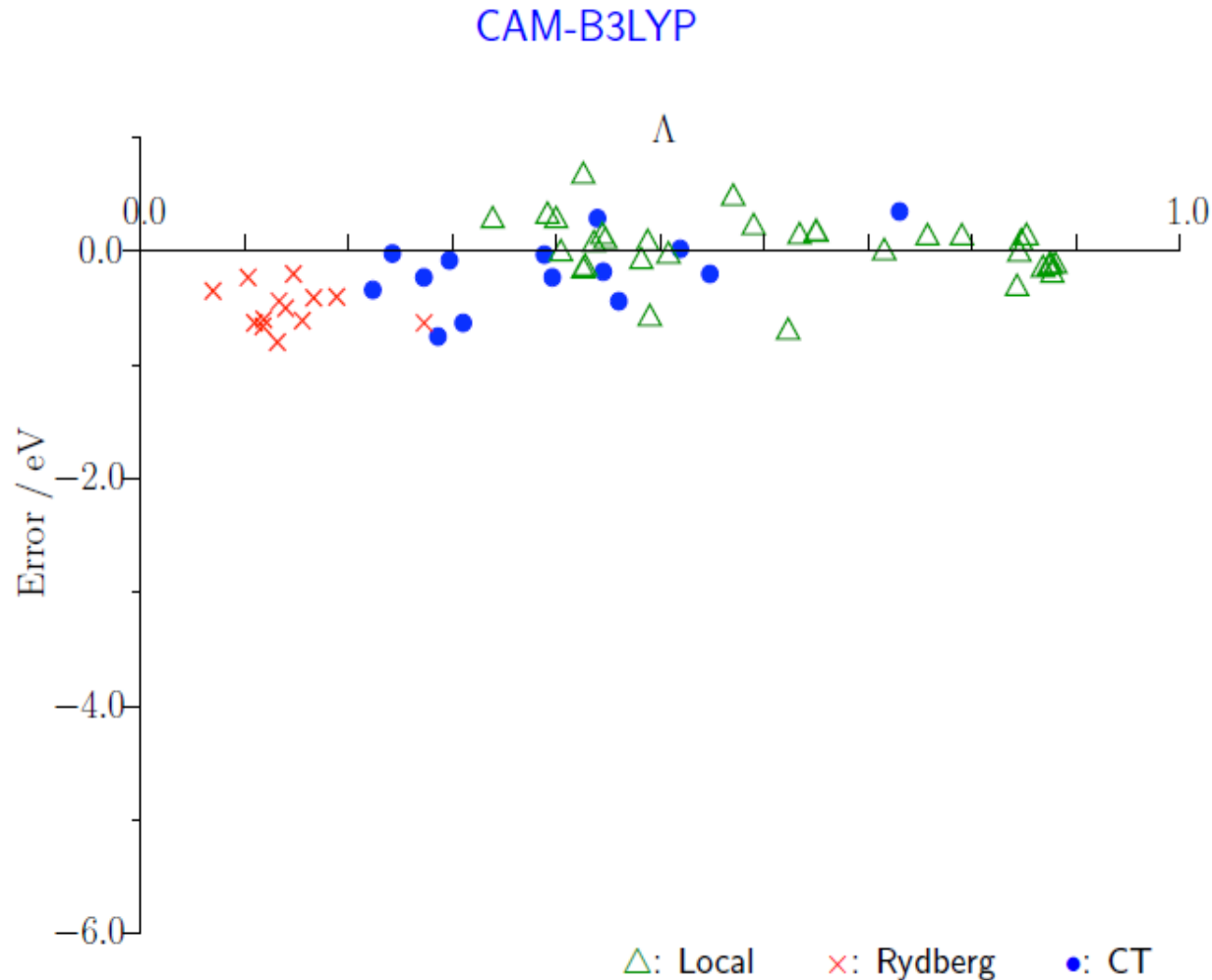
Peach, Benfield, Helgaker, Tozer, J. Chem. Phys. 128 044118 (2008)

Excitaciones de transferencia de carga



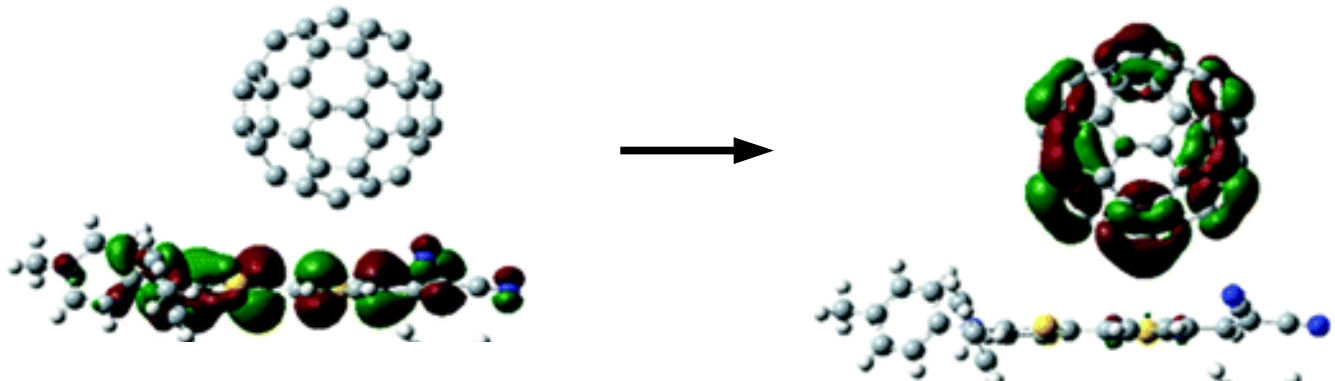
Peach, Benfield, Helgaker, Tozer, J. Chem. Phys. 128 044118 (2008)

Excitaciones de transferencia de carga



Peach, Benfield, Helgaker, Tozer, J. Chem. Phys. 128 044118 (2008)

Excitaciones de transferencia de carga



Hartree-Fock:

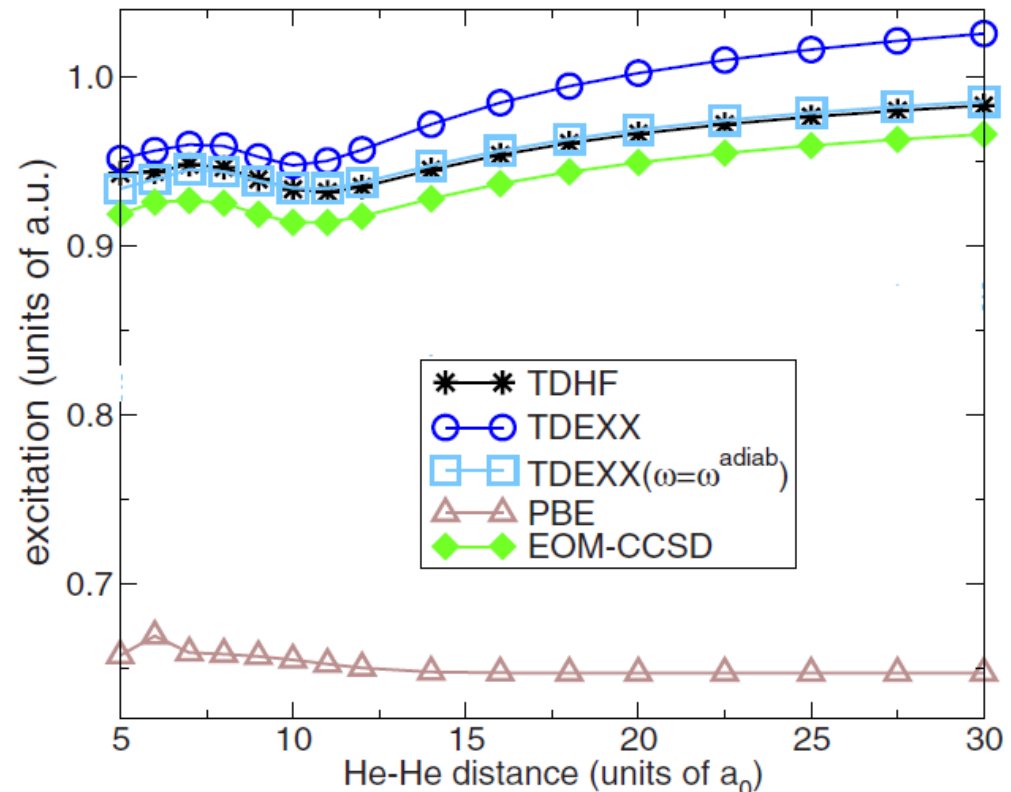
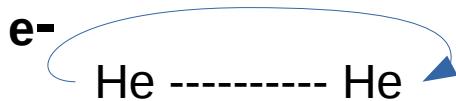
$$\omega_{CT} = \epsilon_a^{HF} - \epsilon_i^{HF} + 2(ai|f_H|ia) - (aa|f_H|ii)$$

TDDFT con el funcional de intercambio exacto:

$$\begin{aligned} \omega_{CT} &= \epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS} + (ia|f_{Hx}(\epsilon_{ai})|bj) \\ &= \epsilon_a^{KS} - \epsilon_i^{KS} + 2(ai|f_H|ia) - (ii|f_H|aa) \end{aligned}$$

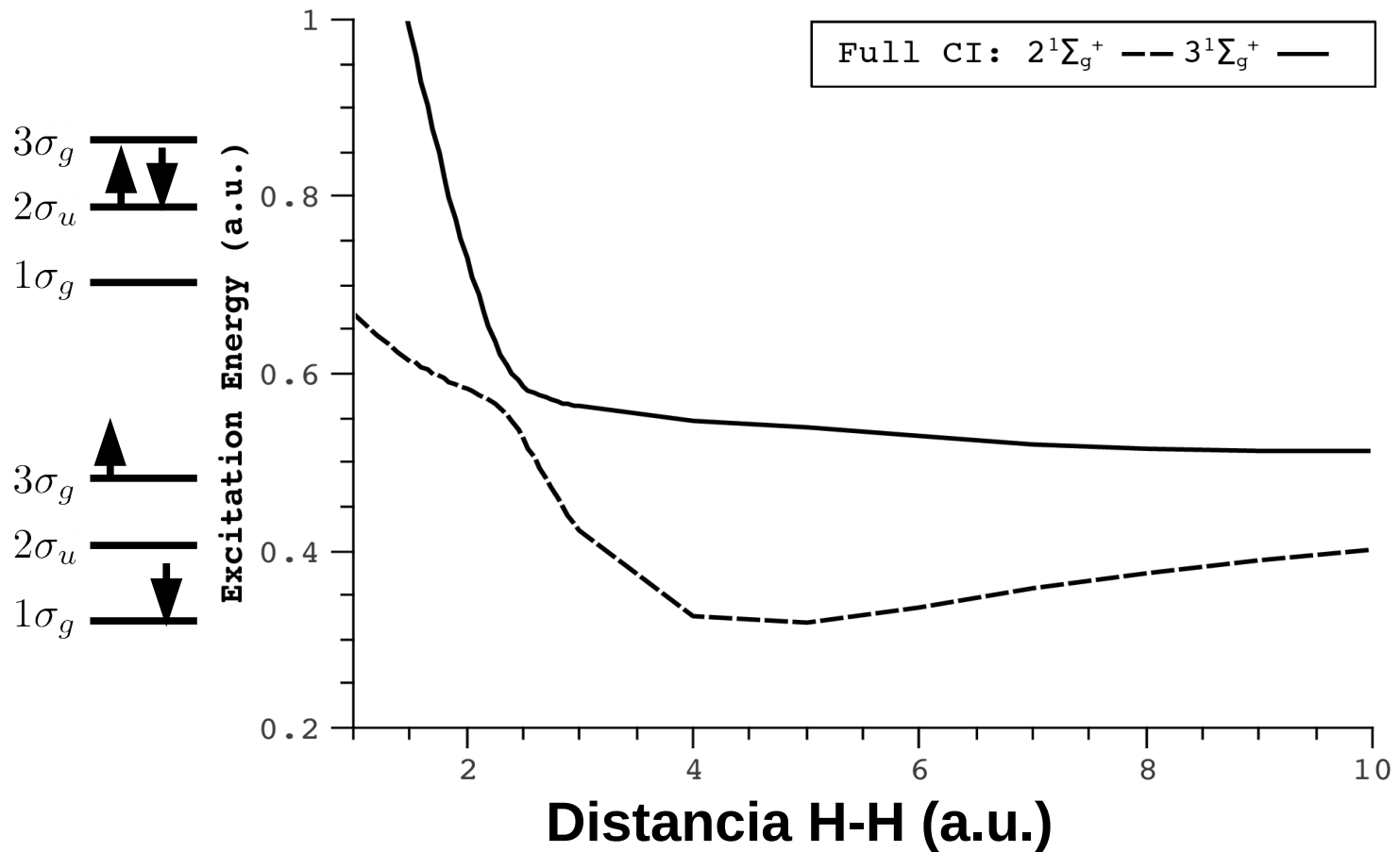
Gonze, Scheffler, Phys. Rev. Lett. 82, 4416–4419 (1999)

Excitaciones de transferencia de carga



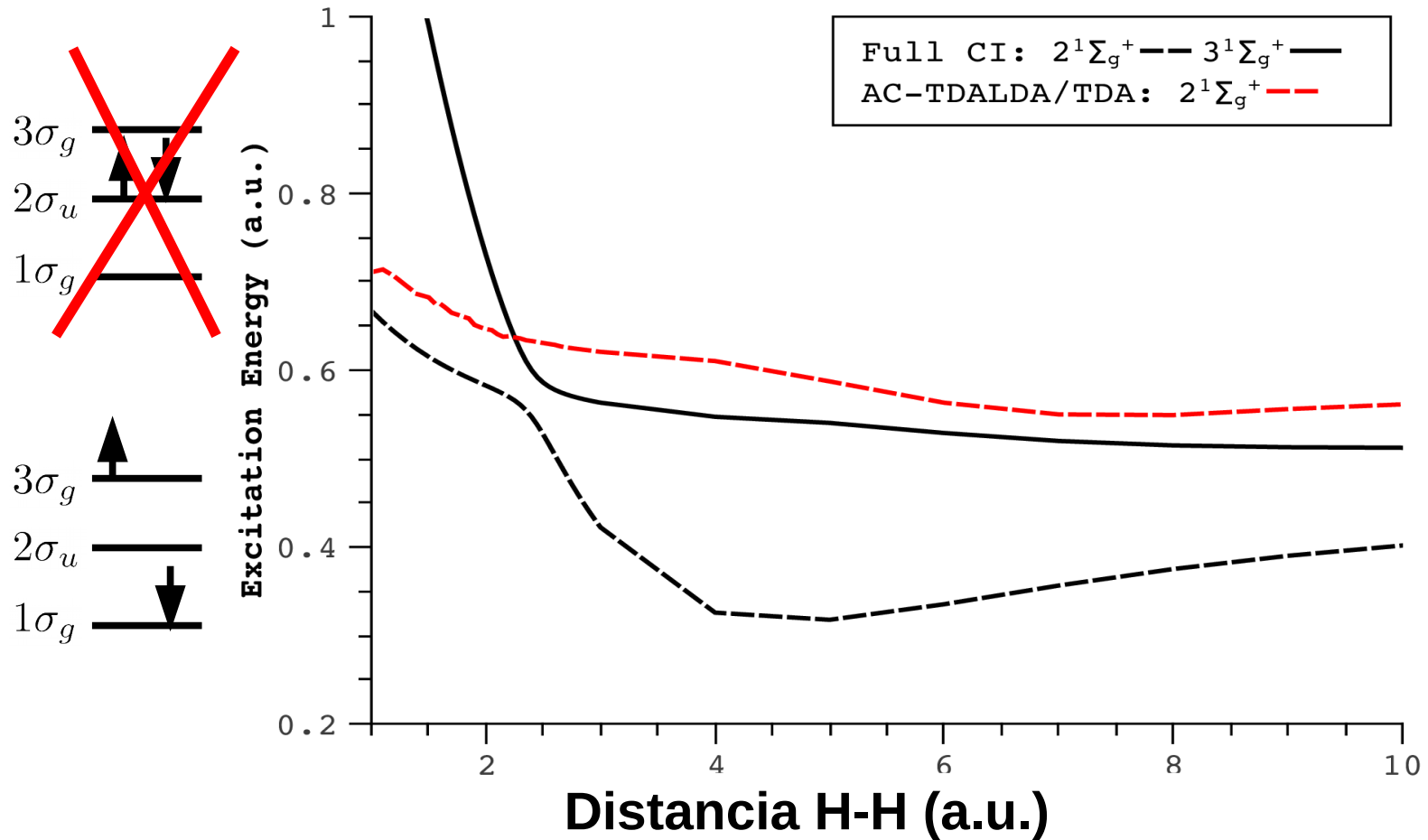
Cruze de estados

Estados Σ_g^+ en la disociación de la molécula de hidrógeno



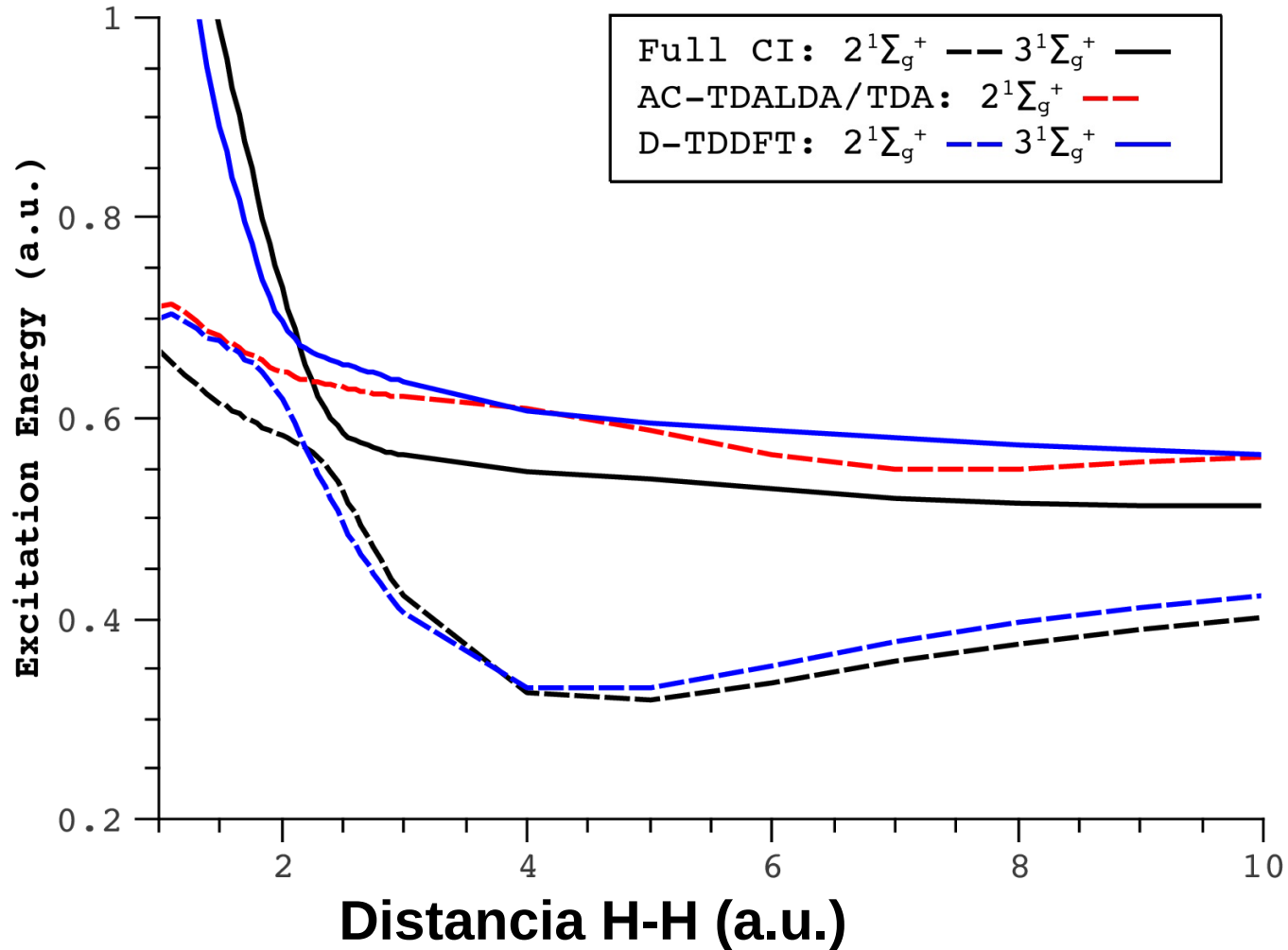
Cruze de estados

Estados Σ_g^+ en la disociación de la molecula de hydrogeno



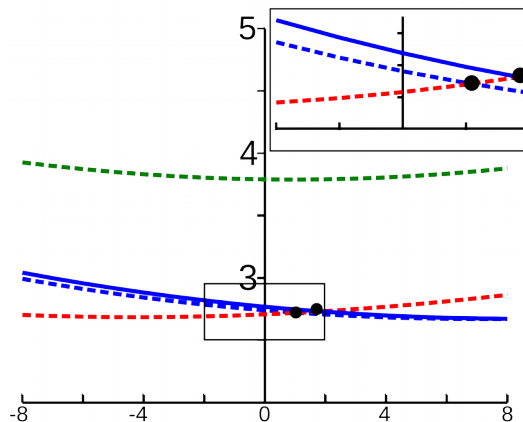
Cruce de estados

Estados Σ_g^+ en la disociación de la molécula de hidrógeno



Cruze de estados

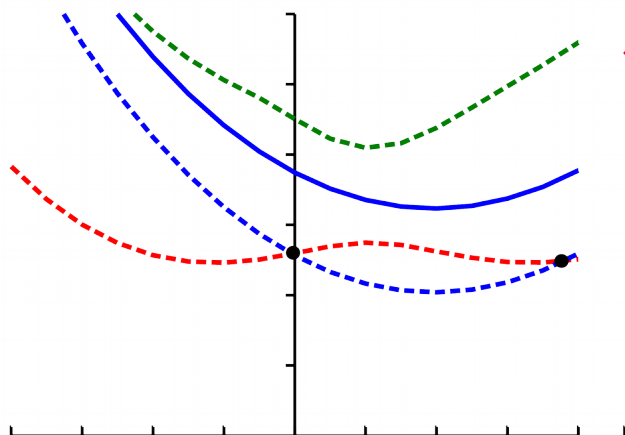
(a) XMCQDPT2



M. Huix-Rotllant, N. Ferr ,
JCP, 140, 134305 (2014)

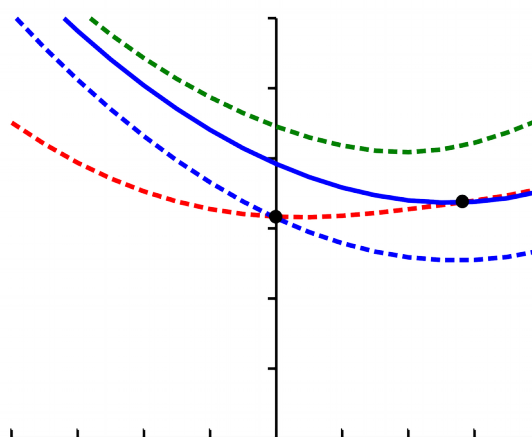
Range-separated hybrid

(c) CAM-B3LYP



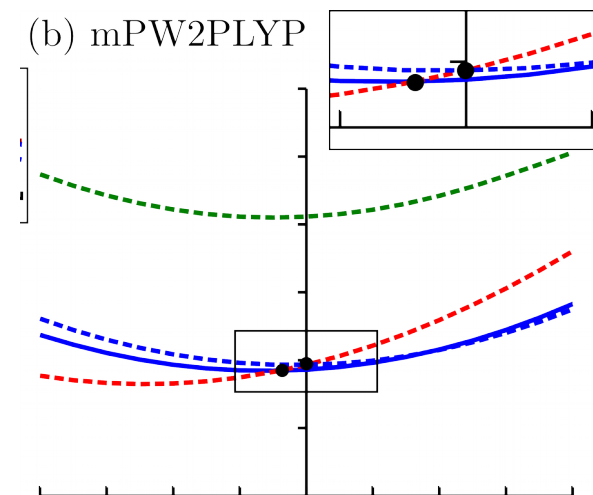
Hybrid meta-GGA

(d) M06-2X




Double-hybrid functional

(b) mPW2PLYP

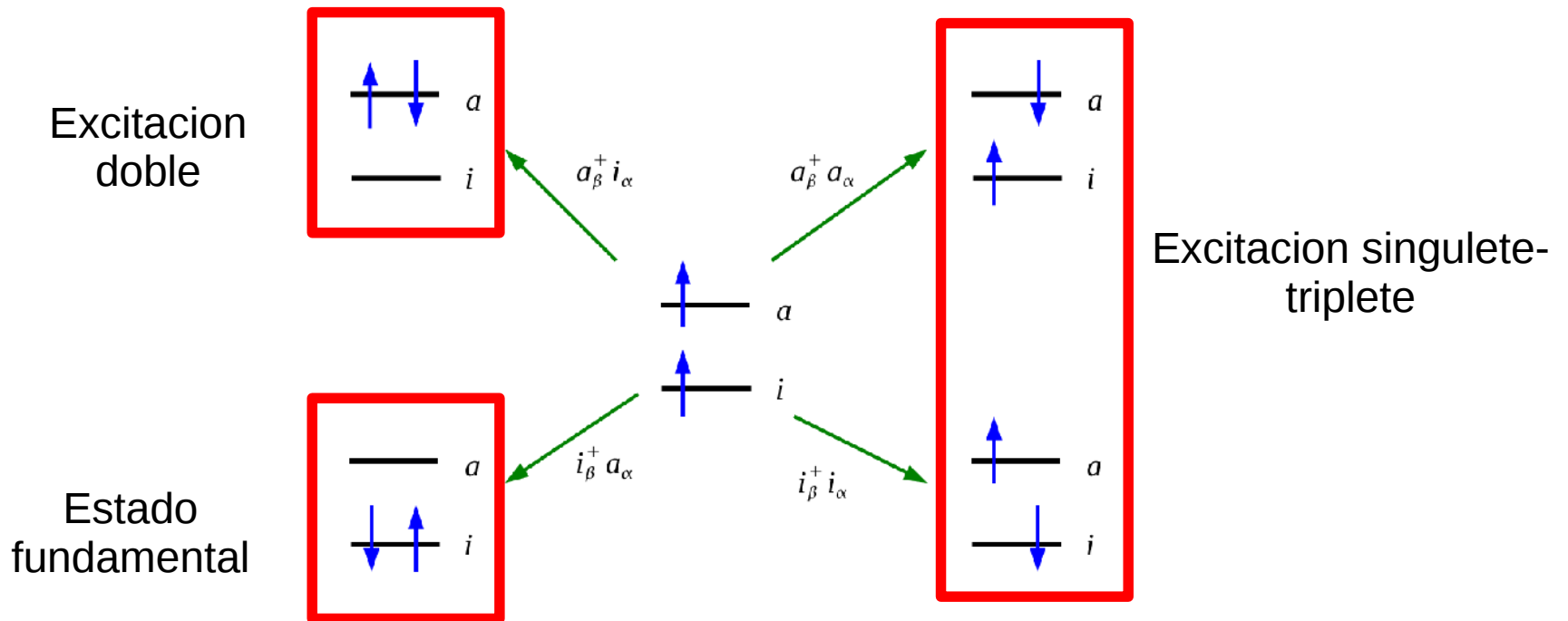


Escalera de Jacob de memoria

$$v_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho; \Phi_0; \Psi_0]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}$$

Theory/Functional sophistication 	Arguments	Type
	...	
	$\gamma(t) \quad e^{i\alpha(t)}$	TD Density-matrix Functional Theory
	$\rho(t) \quad \mathbf{j}(t)$	TD Current DFT
	$\phi(\omega)$	TDOEP
	$c \cdot \rho_t + (1 - c) \cdot \phi(\omega)$	Hybrid
	$E_{xc}[\rho_+; \rho_-]$	Spin-Flip TDDFT
$E_{xc}[\rho_t]$	Adiabatic	

Spin-flip TDDFT



Spin-flip TDDFT

Rotura fotoquímica
del enlace C-O
del oxirano

