

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : Chimie Physique, Chimie Théorique

Par

Iryna Knysh

Modelling Fluorescence with BSE/GW

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 02/07/2024

Unité de recherche : CEISAM – UMR CNRS 6230, Faculté des Sciences et Techniques, 2 Rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3

Rapporteurs avant soutenance :

Fabien Bruneval

Directeur de recherche CEA, CEA Paris-Saclay, Saclay

Ilaria Ciofini

Directrice de recherche CNRS, Chimie ParisTech PSL, Paris

Composition du Jury :

Président :

(à préciser après la soutenance)

Examineurs : Daniel Escudero Masa

Associate BOFZAP Professor, KU Leuven, Leuven

Mariachiara Pastore

Chargée de recherche CNRS, Université de Lorraine, Nancy

Dir. de thèse : Denis Jacquemin

Professeur des Universités, Nantes Université, Nantes

Invité(s)

Titre : Modélisation de la fluorescence avec BSE/GW

Mots clés : Calculs *ab initio*, BSE/GW, DFT and TD-DFT, surfaces d'énergie potentielle à l'état excité, moments dipolaires

Résumé : Cette thèse explore la modélisation des propriétés de fluorescence en utilisant les formalismes de la fonction de Green (*GW*) et de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE). L'intérêt d'étudier les propriétés de l'état excité (EE) avec des méthodes *ab initio* vient des avantages des outils théoriques par rapport aux méthodes expérimentales, bien que les approches théoriques aient également leurs limites. À titre d'exemple, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), largement utilisée, est connue pour dépendre fortement de la fonctionnelle choisie. Dans ce cadre, la méthode BSE/GW peut être considérée comme une alternative intéressante à la TD-DFT pour l'étude, avec une précision accrue, de grands fluorophores.

Dans cette thèse, j'explore les performances du formalisme BSE/GW pour plusieurs propriétés de

l'EE : (i) les surfaces d'énergie potentielle (PES) de l'EE ; (ii) les moments dipolaires de l'EE ; (iii) les géométries de l'EE obtenues avec une fonctionnelle DFT optimisée (OT) en utilisant les énergies de quasi-particules *GW*.

Mes résultats suggèrent que BSE/GW peut reproduire correctement l'évolution des PES de l'EE pour des molécules complexes. En ce qui concerne les moments dipolaires, j'ai observé que BSE/GW fournit généralement des tendances plus fiables que la TD-DFT, avec une précision comparable ou légèrement meilleure à celle obtenue avec TD-DFT utilisant les "meilleures" fonctionnelles. Enfin, j'ai montré dans ce travail que les fonctionnelles OT basées sur les énergies de quasi-particules *GW* peuvent être adéquates pour améliorer les géométries de l'EE TD-DFT, notamment dans le cas de grandes molécules de colorants.

Title : Modelling Fluorescence with BSE/GW

Keywords : *Ab initio* calculations, BSE/GW, DFT and TD-DFT, excited-state potential energy surfaces, dipole moments

Abstract : This PhD thesis explores the modelling of fluorescence properties using Green's function (*GW*) and Bethe-Salpeter equation (BSE) formalisms. The interest in studying excited state (ES) properties with *ab initio* schemes lies in the superb advantages of theoretical tools compared to experimental methods, although theoretical methods also have limitations. As an example, the popular time-dependent density functional theory (TD-DFT) approach is known to be highly dependent on the chosen DFT functional. In this framework, the BSE/GW method can be viewed as a possible alternative to mainstream TD-DFT for the study, with increased reliability, of large fluorophores.

In this PhD thesis, I am exploring the accuracy of BSE/GW formalism for several ES properties:

(i) ES potential energy surfaces (PES); (ii) ES dipole moments; (iii) ES geometries obtained with optimally tuned (OT) DFT functional using *GW* quasiparticle energies.

The results suggest that BSE/GW can accurately reproduce the evolution of the ES PES in complex molecules. In the case of dipole moments, I observe that BSE/GW generally provides more reliable trends than TD-DFT with accuracy comparable to, or slightly better, than TD-DFT using the "best" functionals. Finally, I show that DFT functionals tuned on *GW* quasiparticle energies can be beneficial to improve TD-DFT ES geometries, especially in the case of large dye molecules.