



Introduction de la relaxation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps

Marc Vincendon

► To cite this version:

Marc Vincendon. Introduction de la relaxation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30253 . tel-02329353

HAL Id: tel-02329353

<https://theses.hal.science/tel-02329353>

Submitted on 23 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 2 Octobre 2018 par :

Marc VINCENDON

**Introduction de la relaxation dans la Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité Dépendant du temps.**

JURY

ERIC SURAUD
DENIS LACROIX
VALÉRIE VÉNIARD
PHUONG MAI SEVE DINH
FLORENT CALVAYRAC
ARJAN BERGER
PAUL-GERHARD REINHARD

Professeur d'Université
Directeur de Recherche
Directrice de Recherche
Professeur d'Université
Professeur d'Université
Maître de conférences
Professeur Émérite

Directeur de Thèse
Rapporteur
Rapporteur
Membre du Jury
Membre du Jury
Membre du Jury
Invité

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

Laboratoire de Physique Théorique Toulouse (UMR 5152)

Directeur de Thèse :

Eric SURAUD

Rapporteurs :

Denis LACROIX et Valérie VÉNIARD

Contents

Introduction générale	7
I TDLDA	11
1 La méthode TDLDA	13
1.1 Densité à un corps	13
1.1.1 Introduction	13
1.1.2 Densité à un corps	14
1.1.3 Opérateur densité à un corps et matrice densité	16
1.2 Opérateurs et matrices densité à plusieurs corps	17
1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	17
1.3.1 Le cas statique	17
1.3.2 DFT dépendant du temps	20
1.4 La correction d'auto-interaction (SIC)	21
1.4.1 Average Density SIC	22
1.4.2 Méthode SIC	22
1.5 Calcul sur réseau, Les conditions aux limites:Réseau ouvert, fermé . . .	27
1.5.1 Résolution des équations de Khon-Sham sur un réseau	27
1.5.2 Les conditions aux limites	28
1.6 Propagation dans la base naturelle	30
1.6.1 La propagation dans la base naturelle, algorithme et équations .	30
1.6.2 Calcul des spectres de photo-émissions	32
1.6.3 Résultats	32
2 Correction de self-interaction: article et résultats	35
3 DFT dépendant du temps, dans une base naturelle	43
II Au delà de TDLDA	53
4 TDLDA limites, et perspectives	55
4.1 Les limites de la TDLDA	55
4.1.1 Durée de l'oscillation plasmon	56
4.1.2 Spectres de photo-électrons	57
4.2 Au delà de TDLDA	57

4.2.1	De TDLDA à TDCDFT	57
4.2.2	Au delà du champ moyen	59
4.2.3	La hiérarchie BBGKY	59
4.2.4	Prise en compte des corrélations: quelques méthodes	60
4.2.5	Les méthodes ASTDHF et RTA	61
5	TDCDFT	63
5.1	Introduction	63
5.2	la théorie de la fonctionnelle de la densité et du courant dépendant du temps	64
5.2.1	Théorie	64
5.2.2	Aspects numériques	66
5.2.3	Résultats	69
5.3	TDCDFT: résultats détaillés	70
6	Open ASTDHF	77
6.1	Introduction	78
6.2	STDHF	78
6.2.1	Notations et définitions	78
6.2.2	La propagation STDHF d'un état α	80
6.2.3	calcul des observables	81
6.3	ASTDHF	81
6.3.1	Introduction	81
6.3.2	Principe général	82
6.3.3	Selection d'un ensemble d'états purs de référence	82
6.3.4	ASTDHF: Le schéma de propagation	84
6.4	Open ASTDHF	85
6.4.1	Introduction	85
6.4.2	Représentation de la fonction d'onde s.p.	86
6.5	Éléments clés de la résolution	87
6.6	Résultats OASTDHF	87
6.6.1	Un système voisin des agrégats métalliques	90
6.7	Annexe: Résolution détaillée	93
6.7.1	Quelques notations	93
6.7.2	Propagation: base standard et opérateur densité	93
6.7.3	La base naturelle	93
6.7.4	Le Hamiltonien	94
6.7.5	Vue d'ensemble du pas dissipatif	95
6.7.6	Organigramme du programme	96
6.7.7	Propagation OASTDHF	96
7	RTA	101
7.1	Introduction	101
7.1.1	Théories semi classiques	101
7.1.2	Equation RTA quantique	103
7.2	Résolution pratique de la méthode RTA	103
7.2.1	DCMF	104

7.2.2	Résultats	105
7.3	Article: impact de la dissipation	107
7.4	Article: Dissipation et distribution d'énergie dans la dynamique des clusters de Sodium	117
Appendices		129
A	Méthodes détaillées	131
A.1	DCMF Method (Density Constrained Mean Field	131
A.1.1	Overall purpose	131
A.1.2	Statement of the problem	131
A.1.3	Some potential algorithms for resolution of constrained mini- mization problems	132
A.1.4	The augmented Lagrangian method for our problem	132
A.1.5	Algorithm to minimize the Augmented Lagrangian	133
A.1.6	Implementation	135
A.1.7	Results	136
A.1.8	Note: derivation of the equation on j	139
A.2	Three dimensionnal RTA	141
A.2.1	Overall purpose	141
A.2.2	Overview	141
A.2.3	Passage to natural basis	142
A.2.4	Computation of DCMF state	142
A.2.5	Computation of Activation Energy E^*	145
A.2.6	Composition of φ^{orth} and φ^{eq}	146
A.2.7	Energy and occupation number correction	146
A.2.8	Initial temperature	147
A.3	Results	147
A.3.1	Overview	147
A.3.2	Maximum entropy criterium	150
A.3.3	Periodic boundary conditions	151
.1	Maximization of entropy under constraints	153
.2	Alternative method for the correction of energy	154
Conclusion et perspectives		157

Introduction

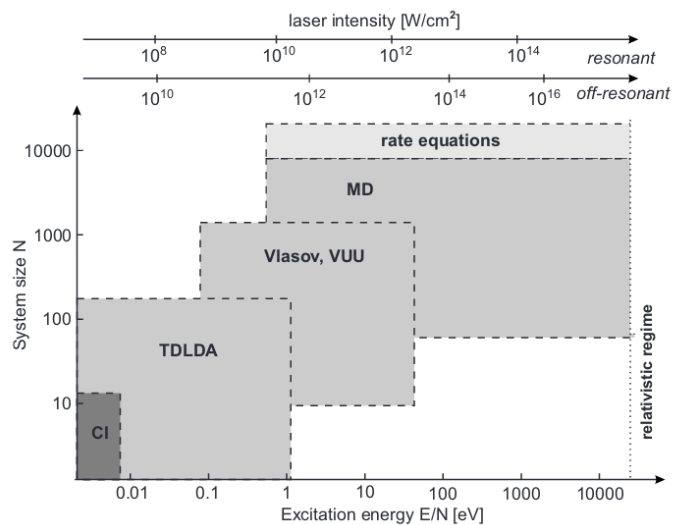
Le problème quantique à plusieurs corps est un vaste sujet compliqué, et ceci est un paradoxe, car l'équation de Schrödinger, qui régit ces problèmes, a été publiée il y a près d'un siècle, en 1926. Cette équation est formellement simple, mais elle repose sur une fonction d'onde définie sur un espace à $3N$ dimensions (N étant le nombre de corps étudiés), et on se heurte immédiatement à des nombres de variables qui défient l'imagination.

Le mur de l'exponentielle Nous allons ici nous fixer comme but l'étude réaliste de la dynamique non-linéaire de petites molécules ou assemblages d'atomes, impliquant au plus quelques dizaines d'électrons, à des niveaux d'énergie qui ne cassent pas le système étudié, mais qui peuvent aller au delà du domaine linéaire. Nous nous fixerons également l'objectif de poursuivre cette étude sur une durée de l'ordre de 100 fs pour les métaux, où l'essentiel de la physique qui nous intéresse a le temps d'apparaître. Il est facile de montrer que sur un modeste réseau tridimensionnel de 100 points par dimension, le nombre de variables dépasse :

- la taille mémoire des plus grands ordinateurs ($10^6 GB$) à partir de 3 particules.
- et le nombre estimé d'atomes dans l'univers accessible pour 13 particules.

La résolution directe de l'équation de Schrödinger est donc exclue, et c'est l'essence du problème: nous devons faire des approximations.

Les méthodes d'approximation dépendent des domaines explorés et on trouvera dans la figure ci-contre extraite de [1], les domaines particuliers d'application de quelques unes d'entre elles. Les critères portent sur l'énergie d'excitation et le nombre de particules impliquées. La méthode CI configuration interaction est virtuellement exacte, mais limitée en domaine d'application par sa gourmandise en ressources numériques. Les méthodes dites Vlasov, VUU sont des méthodes semi-classiques,



où seule une partie des effets quantiques est prise en compte. Les méthodes de dynamique moléculaire (MD), rate équation, sont elles purement classiques. Dans le même domaine que CI, on trouve la méthode Multi-configuration Time dependent Hartree-Fock (MCTDHF) (voir la section: 4.2.4), qui semble légèrement moins lourde, car la base de fonctions d'onde associée évolue dans le temps, et peut donc être plus réduite que dans le cas CI.

La TDLDA Parmi ces méthodes la TDLDA (Time dependent Local Density Approximation), sur laquelle nous travaillons, occupe une place de choix dans le domaine que nous avons défini: dizaines de particule, énergies modérées. Elle est une version de la méthode plus générale de la méthode de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps, dans laquelle on utilise une approximation assez simple de la fonctionnelle de la densité, dite approximation de densité locale(LDA), où la fonctionnelle est basée sur les propriétés asymptotiques d'un gaz d'électrons à faible densité.

Nous introduirons cette méthode au chapitre 1. Nous allons rappeler ici qu'elle permet de réduire spectaculairement le nombre de variables nécessaires, puisque l'objet central est la densité locale de particules, qu'on peut atteindre en utilisant des fonctions d'ondes mono-particules, en nombre égal à celui des particules. Dans les cas cités ci-dessus il n'y a plus que:

- $3 \cdot 10^6$ inconnues pour 3 particules
- $1.3 \cdot 10^7$ inconnues pour 13 particules.

Ce qui rend le calcul praticable.

Cette méthode a vu le jour dans les années 60 dans sa version statique, et dans les années 80 pour la version dynamique. Elle est donc éprouvée. Il reste néanmoins quelques zones à explorer, et nous avons travaillé sur deux exemples:

- La TDLDA contient des termes d'auto-interaction qui doivent être corrigés. La version la plus exigeante de cette correction d'auto-interaction (SIC), peu performante en dynamique, a pu être accélérée, on le verra au chapitre 1.4.
- La simulation d'un espace ouvert avec un espace de calcul fini, impose l'utilisation de masques, qui font perdre l'orthogonalité des fonctions d'ondes. Ce problème est étudié dans le chapitre sur la propagation dans la base naturelle, 1.6.

Au delà de la TDLDA Nous montrerons ensuite que malgré ses indéniables réussites, TDLDA ne prédit pas correctement la durée de vie des modes collectifs (plasmon) d'excitation des molécules et clusters, ni la distribution angulaire des électrons émis pour de excitations laser très dynamiques. Ces défauts sont attribués à la prise en compte insuffisante des phénomènes de collision électroniques, qui ne font pas partie de la réponse LDA, basée sur la réponse d'un système à faible densité.

De nombreuses méthodes existent qui permettent de prendre en compte des interactions au delà de l'approximation LDA.

La méthode de la fonctionnelle de la densité et du courant dépendant du temps (TD-CDFT) tient une place spéciale, car elle vise à l'amélioration au delà de TDLDA

par un changement qualitatif de la fonctionnelle de densité. En TDCDFT les objets fondamentaux sont la densité, et le courant de matière $\mathbf{j}$. Par contre, la base de la fonctionnelle utilisée reste la limite LDA. Cette méthode est explorée au chapitre 5, dans une déclinaison un peu simplifiée puisque la fonctionnelle du courant et du temps est adiabatique.

Une autre classe de solutions est basée sur la troncature, à différents niveaux, de la hiérarchie BBGKY (section 4.2.3), qui permet de déterminer des termes supplémentaires de collision, par rapport aux méthodes de champ moyen. L'étude de la hiérarchie BBGKY permet de donner un sens précis à la notion de corrélation dynamique, et permet d'introduire formellement des méthodes qui prennent en compte ces corrélations. On trouve dans cette classe les méthodes du type 'Extended Time dependent Hartree Fock', (ETDHF), 'Time dependent second order density Matrix' (TD2DM) qui commencent à être mises en œuvre, mais ne permettent d'aborder que des problèmes plus restreint que ceux que nous visons.

Pour toutes les méthodes citées dans ce paragraphe, l'obstacle principal est la complication et la lourdeur numérique du terme de corrélation. Nous allons donc nous concentrer sur des méthodes qui introduisent une simplification du terme de collision, en acceptant des approximations supplémentaires. Nous avons exploré deux de ces méthodes:

- ASTDHF: Average Stochastic Time dependent Hartree Fock, qui fait l'objet du chapitre 6. On utilise dans cette approche le fait que le terme de collision peut être calculé de façon raisonnablement simple par une méthode de perturbation. Il prend alors la forme d'une règle d'or de Fermi, et l'approche OASTDHF, que nous avons développée, est alors le troisième degré d'une chaîne d'approximations successives:
 1. Stochastic Time dependent Hartree Fock (STDHF), qui implique une moyenne stochastique de parcours aléatoires, où des transitions 2 particules- 2 trous permettent de simuler le terme collision, et où les différents parcours sont générés aléatoirement en fonction des probabilités des transitions.
 2. Average stochastic Time dependent Hartree Fock (ASTDHF): cette méthode est une simplification de la méthode STDHF. Au lieu de faire des parcours aléatoires séparés, on travaille dans un champ moyen commun, et les probabilités de transition sont prises en compte dans la variation de nombres d'occupation des modes propagés.
 3. Open Average stochastic Time dependent Hartree Fock (OASTDHF): L'extension de la méthode ASTDHF à un réseau de calcul ouvert, sur laquelle nous avons travaillé ici, n'est pas immédiate, car on se heurte au fait qu'une transition instantanée introduit une non-localité apparente qui doit être prise en compte. Il faut donc prendre en compte de façon cohérente la charge et l'énergie des parties de fonction d'onde qui ont été éliminées par le masque.
- Relaxation Time Approximation (RTA), qui fait l'objet du chapitre 7. Dans cette approche le terme de collision est une simplification supplémentaire, par rapport

à la méthode STDHF. Cette méthode a été développée en deux dimensions (voir [2]). Nous avons développé la méthode tri-dimensionnelle correspondante, ce qui a nécessité de développer une nouvelle méthode de résolution de la recherche de l'état d'équilibre. Les résultats confirment essentiellement ceux obtenus en deux-dimensions, mais permettent d'accéder à de nouvelles molécules.

Part I

TDLDA

Chapter 1

La méthode TDLDA

Sommaire

1.1	Densité à un corps	13
1.1.1	Introduction	13
1.1.2	Densité à un corps	14
1.1.3	Opérateur densité à un corps et matrice densité	16
1.2	Opérateurs et matrices densité à plusieurs corps	17
1.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	17
1.3.1	Le cas statique	17
1.3.2	DFT dépendant du temps	20
1.4	La correction d'auto-interaction (SIC)	21
1.4.1	Average Density SIC	22
1.4.2	Méthode SIC	22
1.5	Calcul sur réseau, Les conditions aux limites:Réseau ouvert, fermé	27
1.5.1	Résolution des équations de Khon-Sham sur un réseau	27
1.5.2	Les conditions aux limites	28
1.6	Propagation dans la base naturelle	30
1.6.1	La propagation dans la base naturelle, algorithme et équations	30
1.6.2	Calcul des spectres de photo-émissions	32
1.6.3	Résultats	32

1.1 Densité à un corps

1.1.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps est construite autour des concepts, (évidemment) de densité, mais aussi de fonctions d'ondes indépendantes.

Nous allons examiner la relation entre ces concepts d'un point de vue simplement heuristique. Des présentations bien plus détaillées se trouvent dans les documents [3, 4], et on trouve des démonstrations élégantes de propriétés supplémentaires dans [5]. Nous nous cantonnerons à l'opérateur et à la matrice densité à un corps, car c'est ce concept qui est à la base de la TDDFT. Après avoir défini ce concept, nous exposerons la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps.

Fonction d'onde

Nous postulons l'existence d'une fonction d'onde, au sens de Schrödinger, $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, x_N)$ représentant N électrons, et nous voulons construire Φ , à partir de N fonctions indépendantes $\varphi_i(\mathbf{r})$, où 'indépendantes' s'entend au sens des probabilités. Nous choisirons des fonctions d'ondes φ_i orthonormales, puis dans un deuxième temps nous explorerons des cas plus généraux.

1.1.2 Densité à un corps

Nous définissons la densité à un corps $\rho(\mathbf{r})$ comme la probabilité de trouver une particule en $\mathbf{r}$. En terme de Φ , la densité s'écrira:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Phi \rangle \quad (1.1)$$

Ce qui permet de définir l'opérateur densité à un corps $\hat{\rho}_{\mathbf{r}}$

$$\hat{\rho}_{\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.2)$$

En cohérence avec cette formule, la densité d'une fonction d'onde élémentaire φ_i doit s'écrire:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Et en accord avec notre remarque sur l'indépendance des φ_i , la densité à un corps totale doit s'écrire

$$\rho_{\varphi}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

soit

$$\hat{\rho}_{\varphi} = \sum_{i=1}^N |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \quad (1.5)$$

Forme de la fonction d'onde

Nous avons défini deux expressions $\hat{\rho}_x$ et $\hat{\rho}_{\varphi}$ de la densité qui doivent être équivalentes. Ceci impose une forme particulière à la fonction d'onde Φ , exprimée en fonction des φ_i . On peut remarquer qu'il serait suffisant que $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, x_N)$ s'écrive:

$$\Phi_{sym}(\mathbf{r}_1, \dots, x_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)$$

Mais pour des fermions la fonction d'onde doit être une fonction antisymétrique des $\mathbf{r}_i$ pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli. En conséquence nous écrirons:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \mathcal{A}[\varphi_1(\mathbf{r}_1), \dots, \varphi_n(\mathbf{r}_n)] \quad (1.6)$$

où $\mathcal{A}$ est l'opérateur d'antisymétrisation, qui s'écrit:

$$\mathcal{A}[\varphi_1(\mathbf{r}_1), \dots, \varphi_n(\mathbf{r}_n)] = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

Le second membre de cette équation est connu sous le nom de déterminant de Slater, et nous nous y référerons souvent.

États inoccupés, nombres d'occupation, états purs

Il est d'usage de considérer que certains états peuvent être inoccupés. La définition de la densité à un corps s'étend alors naturellement sous la forme:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\text{états occupés}} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

et il est pratique d'introduire des nombres d'occupation o_i , $i = 1 \dots \Omega$, égaux à 0 ou 1, tels que $\sum_{i=1}^{\Omega} o_i = N$ pour définir un état comportant Ω fonctions d'ondes, dont N sont occupées, ce qui permet d'écrire:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\Omega} o_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

soit

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{\Omega} o_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \quad (1.10)$$

États purs

Nous appellerons états purs les états construits sur une base orthonormée, dont les nombres d'occupations sont 0 ou 1.

1.1.3 Opérateur densité à un corps et matrice densité

Nous avons défini l'opérateur densité par l'équation 1.10. Nous définirons la matrice densité, qui peut s'exprimer dans la base spatiale:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r}' \rangle \quad (1.11)$$

$$= \sum_{i=1}^{\Omega} o_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}') \quad (1.12)$$

ou dans la base des fonctions d'ondes orthonormées

$$\rho_{kl} = \langle \varphi_k | \hat{\rho} | \varphi_l \rangle \quad (1.13)$$

$$= \sum_{i=1}^N o_i \underbrace{\langle \varphi_k | \varphi_i \rangle}_{\delta_{ki}} \underbrace{\langle \varphi_i | \varphi_l \rangle}_{\delta_{il}} \quad (1.14)$$

$$= o_k \delta_{kl} \quad \text{qui est une matrice diagonale} \quad (1.15)$$

Nombres d'occupations non entiers, sommes incohérentes d'états purs

Soient Ω états purs de N électrons, indicés par $\alpha \in 1..\Omega$, définis par leur densités à un corps $\hat{\rho}_\alpha$, et un état S , superposition des α tel que la probabilité d'être dans l'état pur α soit p_α , nous définissons la densité à un corps de S par

$$\hat{\rho}_S = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} p_\alpha \hat{\rho}_\alpha \quad (1.16)$$

avec

$$\sum_{\alpha=1}^{\Omega} p_\alpha = 1 \quad (1.17)$$

Cette définition conduit naturellement à des nombres d'occupations non entiers, compris entre 0 et 1.

Base naturelle

Nous appellerons base naturelle une base de fonction φ_i :

- telle que φ_i est orthonormée
- telle que l'opérateur $\hat{\rho}$ est diagonal, c'est à dire s'exprime sous la forme déjà vue ci-dessus en 1.10, $\hat{\rho} = \sum_{i=1}^{\Omega} o_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$

Passage dans la base naturelle

Si on se donne une base quelconque, $\psi_\alpha^{(P)}$, pas nécessairement normée, ni orthonormale, et un opérateur densité (par conséquent hermitien), pas nécessairement diagonal défini sur cette base par

$\hat{\rho}^{(P)} = \sum_{\alpha\beta} o_{\alpha\beta}^{(P)} |\psi_\alpha^{(P)}\rangle \langle \psi_\beta^{(P)}|$, alors il existe une base orthonormée φ_i dans laquelle $\hat{\rho}$ est diagonal. C'est ici un cas particulier du théorème de réduction des matrices hermitiques

[6]. Une démonstration élémentaire de ce théorème est donnée dans le chapitre 3, qui est aussi une méthode numériquement efficace pour trouver la matrice de passage de $\psi_\alpha^{(P)}$, à φ_i . Cette base φ_i , en accord avec la définition ci-dessus, est une base naturelle.

1.2 Opérateurs et matrices densité à plusieurs corps

En continuité avec la définition précédente, on peut définir la matrice densité à n corps $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n : \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n)$ pour une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \dots, \mathbf{r}_N)$ par l'équation:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n : \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \Psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1} \dots \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_n, \mathbf{r}_{n+1} \dots \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_{n+1} \dots d^3\mathbf{r}_N \quad (1.18)$$

Remarques La matrice densité à n corps est un outil théorique puissant, nous le verrons quand nous aurons à présenter la hiérarchie BBGKY voir 4.2.3. Mais il faut bien noter que dans la présentation que nous en faisons ci-dessus, en définition spatiale, c'est un objet numérique énorme. Dans l'exemple cité en introduction d'une boîte de calcul tridimensionnelle de 100^3 points, la matrice de densité à 2 corps est de dimension 10^{24} . On ne peut donc envisager son utilisation directe qu'en projection sur une base (réduite) de fonctions d'ondes élémentaires.

Une propriété importante Si Ψ est un déterminant de Slater, on peut montrer que:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 : \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1) \quad (1.19)$$

1.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

1.3.1 Le cas statique

Les termes d'énergie

Nous allons présenter très brièvement l'aspect statique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), essentiellement pour introduire sur un cas simple une méthode de calcul dont nous aurons besoin pour introduire le formalisme SIC. Nous nous limiterons à des cas de fermions identiques, sans spin. La généralisation à des cas de fermions avec spin est facile, mais alourdit considérablement les écritures.

En 1964, Hohenberg et Kohn ont montré que la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système de n -fermions peut s'écrire comme fonctionnelle de la densité à un corps $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie peut donc aussi s'écrire en fonction de cette même densité. Une avancée essentielle a été ensuite l'idée en 1965, par Kohn et Sham, de représenter l'énergie cinétique en utilisant des orbitales φ_i , sous la forme

$$T[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{i=1}^{\Omega} o_i \langle \varphi_i[\rho(\mathbf{r})] | \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} | \varphi_i[\rho(\mathbf{r})] \rangle \quad (1.20)$$

Les orbitales φ_i sont les composantes d'un déterminant de Slater, la formule ci-dessus n'est exacte qu'à la condition que les φ_i soient non-interagissantes. Mais les défauts d'énergie cinétique peuvent être pris en compte dans des termes complémentaires. Nous allons maintenant lister les autres termes qui contribuent à l'énergie totale.

- E_{ext} , due au potentiel extérieur qui peut être par exemple le potentiel des ions.
- E_H due à l'interaction directe des particules entre elles, par le potentiel de Coulomb
- E_{xc} l'énergie d'échange corrélation qui encapsule les énergies d'échange et de corrélation, et le défaut sur l'énergie cinétique évoqué ci-dessus.

Nous pouvons maintenant récapituler:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\Omega} o_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.21)$$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{i=1}^{\Omega} o_i \int d\mathbf{r} \varphi_i^*[\rho(\mathbf{r})] \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \varphi_i[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.22)$$

$$E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.24)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

$$(1.26)$$

La fonctionnelle d'énergie totale s'écrit alors:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.27)$$

Le terme d'échange corrélation

La fonctionnelle d'échange corrélation évoquée ci-dessus, n'a pas été définie. Si les théorèmes généraux de Hohenberg et Kohn permettent d'en affirmer l'existence, ils n'en donnent pas d'expression. On ne peut qu'en chercher des approximations. La plus employée est l'approximation de la densité locale, (LDA). Elle est obtenue en calculant l'énergie d'un gaz d'électrons de densité faible (gaz de Fermi). Ce calcul est relativement élémentaire, quoique très compliqué. On trouvera une dérivation dans [3]. On a alors une expression très simple de ce que nous nommerons E_{x-LDA} :

$$E_{x-LDA} = - \int d\mathbf{r} \beta_x \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

où $\beta_x = \frac{3e^2(3\pi^2)^{1/3}}{4\pi} \approx 1.48 R_y a_0$. Cette approximation est la plus simple d'une échelle d'approximations de plus en plus sophistiquées.

Dérivation des Equations de Kohn-Sham statiques

On obtient les équations de Kohn-Sham en minimisant la fonctionnelle d'énergie ci-dessus par rapport aux fonctions φ_i , sous une contrainte supplémentaire d'orthonormalité des fonctions φ_i , que nous exprimerons sous la forme de multiplicateurs de Lagrange $o_i \epsilon_{ij}$ appliqués aux termes $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$. Les facteurs o_i sont ici pour généraliser les équations de Kohn-Sham au cas où les nombres d'occupation ne sont pas entiers. Nous supposons néanmoins que les o_i sont strictement positifs (voir la remarque sur la propagation des fonctions d'ondes non occupées). Le terme à minimiser sera donc de la forme $L = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^{\Omega} o_i \epsilon_{ij} \int d\mathbf{r} \varphi_i^*[\rho(\mathbf{r})] \varphi_j[\rho(\mathbf{r})]$. On minimise cette fonctionnelle en appliquant les équations d'Euler-Lagrange, qui dans ce cas particuliers où les dérivées de ρ n'interviennent pas, sont particulièrement simples. Il suffit d'écrire $\frac{\partial L}{\partial \varphi_i^*} = 0 \forall i$. Dans chaque équation il apparait un facteur o_i , qui provient de T, ou de la dérivation de ρ .

Si les o_i sont non-nuls, ce qui sera notre hypothèse, on obtient les équations suivantes, où les nombres d'occupation n'apparaissent pas:

$$\sum_{j=1}^{\Omega} \epsilon_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r})$$

Il reste une dernière étape à accomplir: la matrice des ϵ_{ij} est évidemment Hermitienne, on peut la diagonaliser, et la matrice qui la diagonalise est unitaire. On trouve alors la forme familière des équations de Kohn-Sham:

$$e_i \varphi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2m} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.29)$$

qu'on peut aussi écrire

$$e_i \varphi_i(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.30)$$

avec

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

Dérivation alternative des Equations de Kohn-Sham statiques

Il faut noter ici qu'il existe une méthode plus simple de dérivation des équations de Kohn-Sham, où l'on impose seulement la normalité des fonctions d'ondes. La fonctionnelle se simplifie alors, et devient:

$$L = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^{\Omega} o_i e_i \int d\mathbf{r} \varphi_i^*[\rho(\mathbf{r})] \varphi_i[\rho(\mathbf{r})].$$

En appliquant les mêmes calculs que ci-dessus, on trouve immédiatement le résultat 1.30. Cette simplification est entièrement justifiée par l'hermiticité de ϵ_{ij} . Nous verrons dans la section 1.4 que cette hermiticité ne s'applique pas toujours, et nous aurons besoin de l'approche ci-dessus pour résoudre les problèmes de self-interaction.

Retour sur les fonctions d'ondes non occupées

Dans le paragraphe ci-dessus nous nous sommes trouvés obligés de supposer que tous les o_i sont non nuls. Nous pouvons modérer ce point de vue en donnant à certains nombres

d'occupation une valeur non nulle, que l'on fait tendre vers 0 après l'obtention des équations de Kohn-Sham. Cette approche permet de justifier la pratique commune de calculer, (et propager) des fonctions d'ondes non occupées dans le champ des particules occupées.

1.3.2 DFT dépendant du temps

Runge et Gross ont montré en 1983 [7] que pour tout potentiel extérieur pouvant se développer en série de Taylor, par rapport au temps initial, et pour une condition initiale donnée, les fonctions d'ondes peuvent s'exprimer en fonction de la densité $\rho(\mathbf{r})$, à un facteur de phase près.

La dérivation classique des équations de TDDFT s'est faite historiquement à partir d'un principe de stationnarité de l'action quantique ci dessous.¹

$$\mathcal{A}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left(E[\rho] - i\hbar \sum_{j=1}^{\Omega} \langle \varphi_j | \partial_t \varphi_j \rangle \right) \quad (1.32)$$

E a la même définition que dans l'équation 1.27 ci-dessus.

Cette approche a été une remise en question, car elle introduit des problèmes de principe liés à la causalité et symétrie. Cette crise a trouvé sa solution, et deux approches ont été proposées:

- Van Leeuwen, [8] a utilisé une fonctionnelle d'action différente, faisant appel au formalisme de Keldysh.
- Vignale [9] a montré qu'on peut conserver la fonctionnelle $\mathcal{A}$ ci-dessus, mais que la variation doit s'écrire:

$$\delta \mathcal{A} = i \langle \Phi(t_1) | \delta \Phi(t_1) \rangle \quad (1.33)$$

où le terme supplémentaire de droite dépend du temps final t_1 , et provient de ce que $\Phi(t_1)$ ne peut pas être considéré stationnaire.

Il est remarquable que malgré des dérivations formelles assez lourdes, les deux méthodes ci-dessus délivrent finalement le même résultat que celui qu'on obtient par la stationnarisation de $\mathcal{A}$, soit les équations de Kohn-Sham, ci dessous:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = h(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \varphi_j(\mathbf{r}, t) \quad (1.34)$$

où

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}', \mathbf{t})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \quad (1.35)$$

¹Il est à noter qu'en écrivant ainsi implicitement que E_{xc} dépend localement du temps nous nous privons de tout effet mémoire, et nous entrons dans le cadre de la LDA adiabatique. Nous reviendrons sur cette hypothèse quand nous étudierons la TDDFT.

Énergie de Kohn-Sham

L'énergie calculée avec 1.27 est dite énergie de Kohn-Sham et c'est l'énergie du système de Kohn-Sham. Il est important de noter que cette énergie est différente de celle qu'on obtient par application du hamiltonien de Kohn-Sham aux fonctions élémentaires.

$$E_{sp} = Tr\langle\varphi_i|\hat{\rho}\hat{h}|\varphi_i\rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} o_i\langle\varphi_i|\hat{h}|\varphi_i\rangle \quad (1.36)$$

E_{sp} ne représente pas l'énergie du système. La différence porte quelquefois le nom d'énergie de réarrangement.

1.4 La correction d'auto-interaction (SIC)

Faisons un bref détour par la théorie de Hartree-Fock, qui est le prototype des méthodes de champ moyen. Cette théorie est basée sur une fonction d'onde à N corps, qui est un seul déterminant de Slater de N fonctions d'ondes élémentaires φ_i . Dans cette théorie à l'équation statique 1.30, correspond l'ensemble suivant:

$$e_i\varphi_i(\mathbf{r}) = h_{HF}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned} h_{HF}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_i(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \\ & + \sum_j \int d\mathbf{r}' e^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}) - \varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}')] \end{aligned} \quad (1.38)$$

Dans un problème à un seul électron, cette expression devient:

$$e_i\varphi_1(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_1(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\varphi_1(\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

où le terme d'énergie Coulombienne est nul, comme on pouvait le prévoir, car un électron ne peut interagir avec lui même. Par contre appliquer l'équation 1.30 à un problème à un électron conduit à l'expression suivante:

$$\begin{aligned} e_i\varphi_1(\mathbf{r}) = & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi_1(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\varphi_1(\mathbf{r}) \\ & + \underbrace{\int d\mathbf{r}' e^2 \frac{\varphi_1^*(\mathbf{r}')\varphi_1^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_1(\mathbf{r}) + V_{xc}[\varphi_1^*(\mathbf{r})\varphi_1(\mathbf{r})]\varphi_1(\mathbf{r})}_{\neq 0} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Il est apparu un terme non-nul d'auto-interaction, qui n'était pas présent dans l'exemple Hartree-Fock ci-dessus. Plus généralement dans les termes E_H et E_{xc} d'énergie définis dans les équations 1.24, 1.25 ci-dessus, on remarque que chaque particule est soumise à une interaction résultant de l'ensemble des particules, et donc à la partie de cette interaction qu'elle a elle même générée. Cette auto-interaction n'est pas physique et doit être corrigée. Cette problématique s'appelle correction d'auto interaction (SIC). Nous allons voir deux méthodes SIC: la plus traditionnelle nommée AD-SIC, pour 'average density SIC' sera brièvement présentée. La seconde que nous appellerons simplement SIC, plus complète, est l'objet du chapitre 2. Nous présenterons ici une vue d'ensemble et préciserons certains aspects.

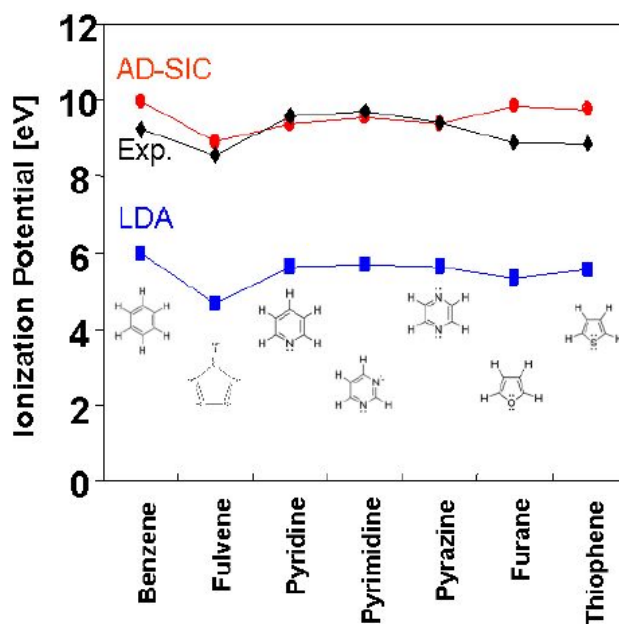


Figure 1.1: Comparaisons des potentiels expérimentaux à ceux obtenus par un calcul lda sans et avec correction AD-SIC. (adapté de [10])

1.4.1 Average Density SIC

Dans cette méthode, on suit une approche simple et intuitive en faisant une correction globale sur la densité, dans les termes E_H et E_{xc} d'énergie, en corrigeant uniformément la densité d'un facteur $\frac{n_e-1}{n_e}$ où n_e est le nombre total d'électrons. Cette approche est simple, mais elle a permis une amélioration notable de la prédiction des propriétés statiques des composés comme le montre par exemple la figure 1.1

1.4.2 Méthode SIC

La correction d'auto corrélation, va prendre des aspects assez différents en statique et dynamique. Une solution en statique a été exposée par Perdew et Zunger [11].

En dynamique une solution a été proposée par Pederson [12], qui fait appel à deux ensembles de fonctions d'ondes. C'est sur l'adaptation de cette méthode que nous avons travaillé, pour la rendre assez rapide pour en faire un outil au quotidien. Nous exposerons brièvement la théorie sous jacente, et plus en détail les méthodes numériques associées. Le chapitre 2 montre quand à lui des résultats plus complets, en particulier sur les spectres de photo-électrons.

Théorie du SIC dépendant du temps

Nous utilisons ici des notations légèrement différentes, plus compatibles avec le chapitre 2. Par ailleurs nous simplifierons les notations en faisant un choix d'unités tel que

$\hbar = 1$, $m = 1/2$ de sorte que $\hbar/2m = 1$ et $\hbar^2/2m = 1$

$o_\alpha = 1$ $\alpha = 1..N$ N : fonctions élémentaires entièrement occupées

ψ_α Les fonctions d'onde élémentaires

E_{kin} l'Energie cinétique

E_H l'Energie de Hartree

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^N |\psi_\alpha|^2$$

$\rho_\alpha = |\psi_\alpha|^2$ la densité partielle

$E_{LDA} = E_{xc} + E_H$ et les potentiels associés:

$$U_{LDA} = \frac{\partial E_{LDA}}{\partial \rho}$$

v_{ext} le potentiel extérieur

Nous avons défini une densité par fonction d'onde, et nous noterons avec un suffixe α , les quantités associées. Pour corriger l'auto-interaction, il est naturel de retrancher à l'énergie de chaque fonction d'onde élémentaire la part due à cette même fonction d'onde. On le fait en posant:

$$E_{SIC} = E_{kin} + E_{LDA}[\rho] - \sum_{\alpha=1}^N E_{LDA}[|\psi_\alpha|^2] \quad (1.41)$$

Si la stationarisation est faite sans précautions, en utilisant la méthode alternative exposée ci-dessus, on trouve alors des équations du type:

$$h_{SIC,\alpha} = \underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + U_{LDA}[\rho]}_{h_{LDA}} - U_\alpha, \quad (1.42)$$

où $U_\alpha = U_{LDA}[|\psi_\alpha|^2]$ and $U_{LDA}[\rho] = \left. \frac{\delta E_{LDA}}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho}$. Ce hamiltonien contient des termes dépendant de la fonction d'onde sur lequel il s'applique, et perd donc son hermiticité. Si on l'utilise pour la propagation, on perd donc l'ortho-normalité des fonctions d'ondes. Il faut donc appliquer à la fonctionnelle L la contrainte d'orthonormalité, et nous montrons ici brièvement la dérivation associée, que nous faisons par la méthode traditionnelle dont nous savons qu'elle donne les mêmes résultats que la fonctionnelle de Vignale.

$$0 = \delta \int_{t_0}^t dt' \left(E_{SIC} - \sum_{\alpha} \langle \psi_\alpha | i\hbar \partial_t | \psi_\alpha \rangle - \sum_{\beta, \gamma} \langle \psi_\beta | \psi_\gamma \rangle \lambda_{\gamma\beta} \right)$$

qui conduit à

$$(h_{SIC,\alpha} - i\hbar \partial_t) |\psi_\alpha\rangle = \sum_{\beta} |\psi_\beta\rangle \lambda_{\beta\alpha} \quad (1.43)$$

qui peut s'écrire

$$\lambda_{\beta\alpha} = \langle \psi_\beta | (h_{SIC,\alpha} - i\hbar \partial_t) | \psi_\alpha \rangle \quad (1.44)$$

On écrit alors la condition d'hermiticité de $\lambda_{\beta\alpha}$, et en utilisant l'orthonormalité des fonctions d'ondes, on obtient:

$$\begin{aligned}\langle\psi_\beta|h_\alpha - h_\beta|\psi_\alpha\rangle &= 0 \\ \text{soit} \\ \langle\psi_\beta|U_\alpha - U_\beta|\psi_\alpha\rangle &= 0\end{aligned}$$

Ce qui constitue la condition dite de symétrie. Nous aurons besoin plus tard de la variable $D_{\alpha\beta}$ que nous définissons par:

$$D_{\alpha\beta} = \langle\psi_\beta|U_\alpha - U_\beta|\psi_\alpha\rangle \quad (1.45)$$

Il est alors pratique d'introduire un second ensemble de fonctions d'ondes, φ_i orthonormées, et donc liées aux ψ_α , par une matrice unitaire de changement de base $u_{j\alpha}$, définie par:

$$\varphi_j = \sum_{\alpha=1}^N u_{j\alpha} \psi_\alpha \quad (1.46)$$

et qui diagonalise $\lambda_{\beta\alpha}$. Pour symétriser les écritures, nous introduisons la notation suivante:

$$h_{\text{SIC}} = h_{\text{LDA}} - \sum_{\alpha} U_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| \quad (1.47)$$

On applique la transformation $u_{j\alpha}$, pour obtenir:

$$\begin{aligned}h_{\text{SIC}}|\varphi_j\rangle &= i\hbar\partial_t|\varphi_j\rangle + e_j|\varphi_j\rangle \\ \text{où } e_j &= \sum_{\alpha\beta} u_{i\alpha}^* \lambda_{\alpha\beta} u_{i\beta} \\ &\text{et à un facteur de phase près} \\ h_{\text{SIC}}|\varphi_j\rangle &= i\hbar\partial_t|\varphi_j\rangle\end{aligned} \quad (1.48)$$

Nous pouvons donc propager les φ_i , par l'équation de propagation habituelle:

$$|\varphi_j(t)\rangle = \exp\left(-i \int_{t_0}^t dt' h_{\text{SIC}}\right) |\varphi_j(t_0)\rangle \quad , \quad (1.49)$$

Pour laquelle nous utilisons un développement de Taylor à l'ordre 6 de h_{SIC} , sous forme itérative.

Résolution numérique de la correction SIC dépendant du temps

La méthode ci dessus a été adaptée au cas dépendant du temps par Messud [13], mais dans cette déclinaison, elle s'est révélée peu performante.

La raison principale de ce manque d'efficacité était qu'il fallait de nombreuses itérations pour trouver une matrice unitaire $u_{i\alpha}$ qui respecte la contraintes de symétrie.

Nous allons décrire ici la version que nous avons développée, et qui a été implémentée dans le code PW-Teleman. Par rapport à la version originale, l'idée est d'utiliser des suites de transformations unitaires pour passer de la matrice $u_{i\alpha}(t)$ à $u_{i\alpha}(t + \delta t)$.

- Les φ_j sont l'ensemble de propagation. On les propage de t à $t + \delta t$ en utilisant 1.49, ce que nous réalisons par une approximation au sixième ordre du propagateur.
- Nous devons alors rechercher la matrice $u_{i\beta}$ qui assure la condition de symétrie.

Le calcul est conduit suivant l'organigramme 1.2.

Le cœur du calcul est dans l'encadré 2 de l'organigramme, où l'on utilise le fait que $\exp(\eta D_{\alpha\beta})$ est unitaire (c'est l'exponentielle d'une matrice antihermitienne), pour créer une suite de matrices unitaires $u_{i\alpha}^{(n)}$ qui convergent vers la solution recherchée $u_{i\alpha}(t)$, le critère de convergence étant la quasi nullité de la norme de $D_{\alpha\beta}$. Cette approche ne permet pas à elle seule d'avoir un temps de calcul réduit. On la complète par un terme d'extrapolation, où l'on extrapole (voir encadré 1) la valeur initiale $u(0)_{i\alpha}$ de $u_{i\alpha}(t)$ par:

$$\tilde{u}_{i\alpha}^{(0)} = \sum_{\gamma} u_{i\gamma}(t - \delta t) P_{\gamma\alpha}(t - \delta t) \quad (1.50)$$

Cette extrapolation utilise la matrice P, qui a un instant t donné, est la matrice de passage de $u_{i\alpha}(t - 2\delta y)$ à $u_{i\alpha}(t - \delta t)$. Cette extrapolation, qui se ramène au premier ordre à une extrapolation linéaire de $u_{i\alpha}(t)$, à partir de $u_{i\alpha}(t - 2\delta y)$ et de $u_{i\alpha}(t - \delta y)$ a l'avantage d'être également unitaire.

La matrice P est construite à la volée dans l'encadré 2 de l'organigramme, en mémorisant les pas de modification de la matrice $u_{i\alpha}^{(n)}$. Le calcul devient alors très efficace, comme le montre la table 1.1

Système	Na ₅	Na ₁₀	Na ₂₀	H ₂ O
Ratio	2.1	2.4	3.1	3.2

Table 1.1: Comparaison des performances dans des systèmes de tailles variées, pour plusieurs types de liaison. le ratio présenté est le coût d'un pas de temps du schéma SIC complet, divisé par celui du calcul ADSIC.

Au delà de la simple performance, la méthode full-SIC présentée ici, s'est révélée bien plus fiable que la méthode AD-SIC, dans des cas complexes où sont impliquées plusieurs molécules. On peut le voir en particulier dans [14], qui présente une application sur un système complexe du type $Na(H_2O)_n$, comprenant des liaisons métalliques et covalentes.

Retour sur la convergence statique

Il s'est avéré que l'algorithme ci dessus était également très efficace pour la convergence statique, quand il est itéré avec un temps imaginaire. C'est cet algorithme, amélioré par l'introduction d'un pas variable, qui est présenté dans l'article: [15]

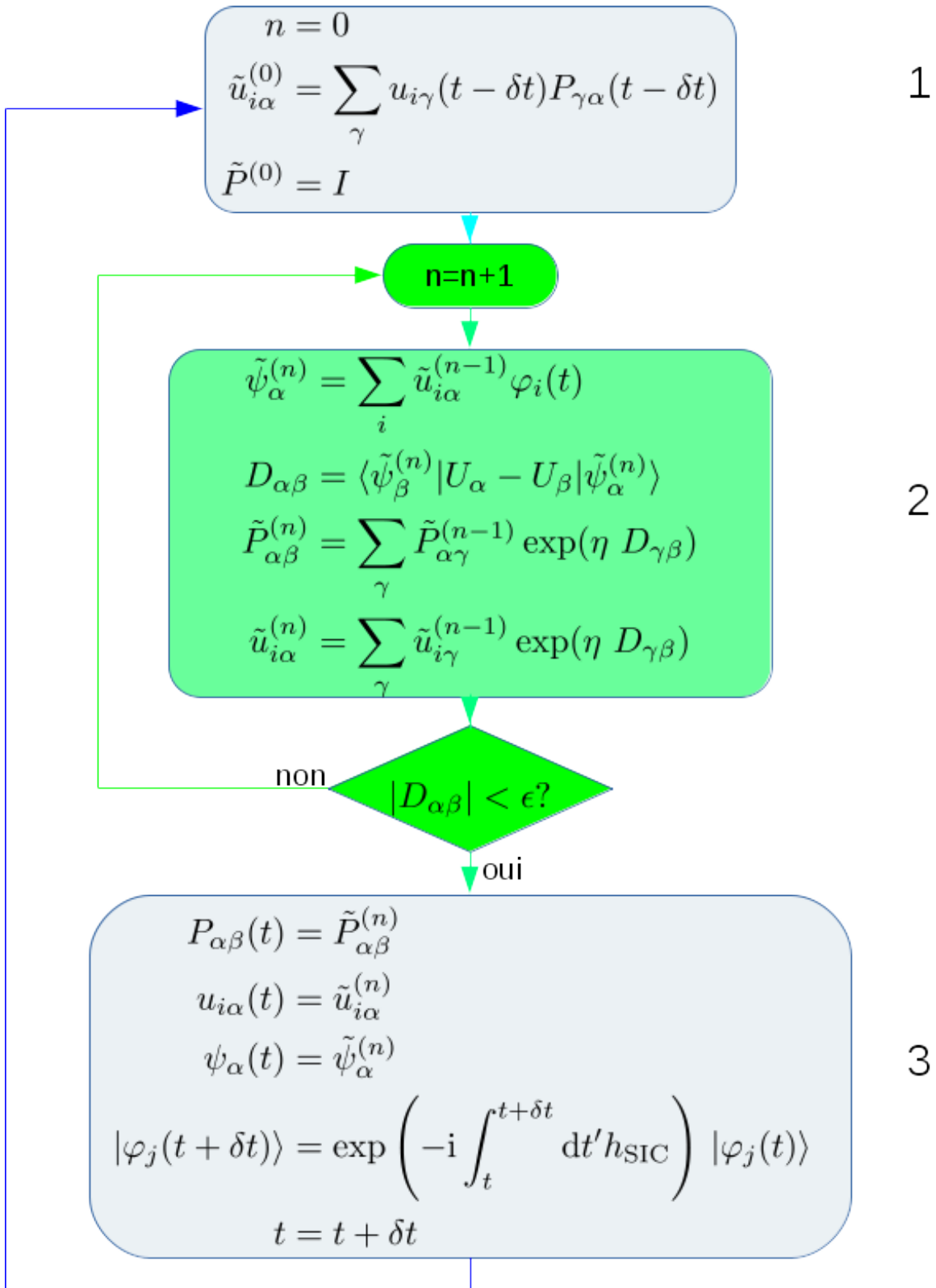


Figure 1.2: organigramme de calcul du programme SIC, dans la version présentée ici

1.5 Calcul sur réseau, Les conditions aux limites: Réseau ouvert, fermé

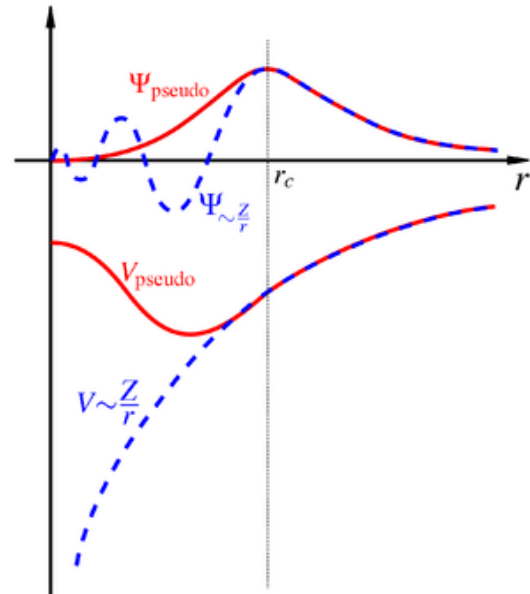
1.5.1 Résolution des équations de Khon-Sham sur un réseau

Nous décrivons ici le programme PW-Teleman qui est à la base de la plupart des applications présentées.

Le réseau Les fonctions d'ondes sont des fonctions complexes, discrétisées sur un réseau tridimensionnel régulier, où les intervalles sont Δx , Δy , Δz généralement choisis égaux.

les pseudo potentiels Généralement, dans les atomes sur lesquels nous travaillons, une majorité des électrons appartenant aux couches les plus profondes ont des niveaux d'énergie très élevés qui leur interdisent de participer aux phénomènes étudiés. On utilise alors des pseudo-potentiels où l'ensemble du potentiel attractif du noyau et du potentiel des électrons internes est représenté par un potentiel commun comme illustré sur la figure ci-contre, et on ne travaille que sur les électrons de valence.

Nous utilisons le plus souvent une représentation des pseudo potentiels due à Goedecker: [16]. Dans cette représentation les potentiels ne sont pas locaux et font intervenir les projecteurs sur les fonctions harmoniques sphériques. Nous verrons au chapitre 7 que ces potentiels non locaux doivent être traités avec des méthodes particulières, quand il s'agit d'écrire la dépendance en densité des potentiels.



Il faut noter ici que tous les électrons ne sont pas représentés. Ce fait deviendra important quand nous aurons à aborder la TDCDFT, où il faut utiliser la densité totale pour accéder à la vitesse locale.

Le potentiel d'échange corrélation Le potentiel d'échange corrélation provient de la théorie des gaz de Fermi. Il a été paramétrisé et nous utilisons généralement la paramétrisation de Perdew and Wang, [17]. Il faut noter qu'au delà du terme d'échange 1.28, il contient aussi un terme de corrélation, qui provient aussi de la théorie des gaz de Fermi. La paramétrisation de O Gunnarsson and B I Lundqvist [18] est également disponible.

1.5.2 Les conditions aux limites

Il nous faut naturellement faire nos calculs sur un nombre fini de points. Nous travaillons typiquement sur des grilles de 64 à 128 points par dimension, c'est à dire sur des fonctions d'ondes dépendant d'environ $100^3 = 10^6$ variables. Le réseau de calcul doit donc être limité et il faut résoudre la question des conditions aux limites.

Conditions aux limites périodiques Les dérivées spatiales sont généralement faites dans l'espace réciproque, en utilisant:

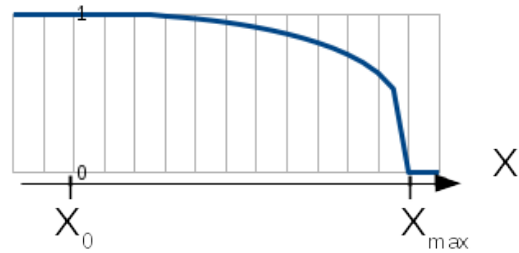
$$\frac{\partial^n f(x)}{\partial^n x} = \mathcal{F}^{-1}(ik)^n \mathcal{F}(f(x)) \quad (1.51)$$

où $\mathcal{F}$ dénote la transformée de Fourier. Dans ce contexte les fonctions d'ondes sont naturellement périodiques.

Si cette approche est avantageuse pour traiter des systèmes effectivement périodiques, il est bien évident que si une fonction d'onde s'étend au delà de la boîte de calcul, son image réapparaît à l'opposé et pollue la suite du calcul.

Conditions aux limites réfléchissantes On peut également effectuer les dérivées par des méthodes de différences finies. Elle sont moins précises mais nous verrons dans la section sur la TDDFT qu'elles sont plus locales, ce qui peut présenter des avantages dans des cas particuliers. Dans ce cas il est trivial d'imposer des conditions aux limites réfléchissantes, en imposant la nullité des dérivées sur les limites du domaine de calcul. Cette méthode souffre d'inconvénients voisins de ceux énoncés pour les conditions aux limites périodiques, puisque les fonctions d'ondes reflétées sont tout aussi à même de polluer les calculs.

Conditions aux limites absorbantes Pour éviter les fonctions d'ondes périodiques ou réfléchies, nous sommes donc naturellement conduits à utiliser des conditions aux limites absorbantes. On peut simuler les conditions aux limites absorbantes par des potentiels complexes, ou par des fonctions masque. Nous décrivons ici cette seconde méthode qui a une histoire déjà ancienne, et reste très utilisée: voir [19, 20, 21, 22]. Ce schéma consiste à multiplier les fonctions d'ondes par une fonction masque $\mathcal{M}(x)$, dont l'allure est schématisée ci-contre, après chaque pas de calcul. Considérons qu'à t , nous connaissons un ensemble de fonctions d'onde $\{\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)\}$. Les étapes de t à $t + \delta t$ sont:



- l'intégration numérique de l'équation de Kohn-Sham (1.34) :

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t) \longrightarrow \tilde{\varphi}_\alpha(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.52)$$

- la mise à jour des fonctions d'onde par application du masque :

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t + \delta t) = \mathcal{M}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_\alpha(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.53)$$

où la fonction $\mathcal{M}$ est une fonction sphérique réelle définie par:

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{si } |\mathbf{r}| < R_{\text{in}} , \\ \cos^p \left(\frac{|\mathbf{r}| - R_{\text{in}}}{R_{\text{out}} - R_{\text{in}}} \frac{\pi}{2} \right), & \text{si } R_{\text{in}} < |\mathbf{r}| < R_{\text{out}} , \\ 0, & \text{ds les autres cas,} \end{cases} \quad (1.54)$$

On peut noter que le masque peut également s'appliquer suivant les coordonnées, on parle alors de masque cubique. Les équations qui le définissent prennent alors la forme ci-dessous où les x_i représentent les coordonnées x, y, z, quand i varie de 1 à 3:

$$\mathcal{M}(x_i) = \begin{cases} 1, & \text{si } |x_i| < x_{i,\text{in}} , \\ \cos^p \left(\frac{|x_i| - x_{i,\text{in}}}{x_{i,\text{out}} - x_{i,\text{in}}} \frac{\pi}{2} \right), & \text{si } x_{i,\text{in}} < |x_i| < x_{i,\text{out}} , \\ 0, & \text{ds les autres cas,} \end{cases} \quad (1.55)$$

Il faut noter que sous cette forme le masque n'est plus orthogonal aux rayons vecteurs issus du centre de la boîte. L'expérience a montré qu'il se produit alors un effet de focalisation qui rend problématique le calcul des spectres de photo-émissions, que nous évoquons ci dessous.

Domaine ouvert: observables et propriétés

L'introduction du masque permet d'accéder à de nouvelles observables.

Émissions On peut calculer le nombre d'électrons émis par la formule simple:

$$N_{\text{esc}}(t) = N - \int d^3\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}, t) \quad (1.56)$$

Spectre de photo-émissions(PES) Nous calculons cette observable en mémorisant les fonction d'onde élémentaires à des points de mesure situés juste à l'intérieur du masque. Cette méthode a été proposée dans [23, 24], puis étendue récemment au domaine des fortes intensités laser [25]. Dans le cas le plus simple de faible intensité laser, l'intensité du PES $\mathcal{Y}_{\mathbf{r}_m}$ au point de mesure $\mathbf{r}_m$ est calculée par une simple transformée de Fourier temporelle des fonctions d'ondes élémentaires $\varphi_\alpha(\mathbf{r}_m, t)$. Nous notons Φ_α cette transformée de Fourier

$$\Phi_\alpha^{(S)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dt e^{i\omega t} \varphi_\alpha^{(S)}(\mathbf{r}_m, t) \quad , \quad (1.57a)$$

où $E_{\text{kin}} \equiv \omega$ est l'énergie cinétique de l'électron émis. On calcule alors l'intensité du PES par:

$$\mathcal{Y}_{\mathbf{r}_m}^{(S)}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \sqrt{E_{\text{kin}}} w_\alpha^{(S)} |\Phi_\alpha^{(S)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}})|^2 \quad . \quad (1.57b)$$

Perte de l'ortho-normalité des fonctions d'ondes Revenons sur l'équation de propagation: 1.49. Le terme en facteur de $\varphi_j(t)$ est de la forme $\exp ih$, où h est un opérateur hermitien. Il est donc unitaire. Les fonctions d'ondes sont orthonormales au début du calcul, et le restent donc dans un calcul avec des conditions aux limites réfléchissantes ou périodiques, car un opérateur unitaire conserve l'orthonormalité. Par contre le masque ne conserve pas l'orthonormalité. Ce n'est pas en principe un problème, on peut montrer que la propagation peut être faite dans n'importe quelle base. Néanmoins on peut se demander si le calcul sera aussi bien conditionné que celui effectué dans une base orthonormée. C'est l'une des motivations de l'étude de la propagation dans une base naturelle, qui fait l'objet du chapitre 3, que nous allons brièvement introduire dans la section suivante.

1.6 Propagation dans la base naturelle

Motivations Au delà des considérations purement numériques évoquées ci-dessus, le passage dans une base naturelle est un outil essentiel pour les méthodes de calcul que nous développons pour introduire la relaxation dans la TDDFT. Il sera un ingrédient essentiel dans la méthode ASTDHF, qui fait l'objet du chapitre 6, et dans la méthode RTA, qui fait l'objet du chapitre 7.

1.6.1 La propagation dans la base naturelle, algorithme et équations

Nous allons définir deux bases de fonctions d'ondes élémentaires:

- Une base dite de propagation $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$
- Une base naturelle $\{\varphi_\nu^{(N)}\}$
- où les α et ν varient de 1 à Ω

Ces deux bases partagent un opérateur densité commun, et nous nommerons P la matrice de passage telle que:

$$\varphi_\nu^{(N)}(t_n) = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \varphi_\alpha^{(P)}(t_n) P_{\alpha\nu} . \quad (1.58)$$

Nous allons définir 2 intervalles de temps: δt , intervalle élémentaire avec lequel nous propageons $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$ par la TDDFT, et un intervalle plus grand $\Delta t = m\delta t$, avec m entier, auquel nous passerons dans la base naturelle. L'organigramme du calcul est dans la figure 1 du chapitre 3. Nous allons revenir ici sur le passage de la base de propagation, à la base naturelle. $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$ n'est pas toujours orthonormale, à cause de l'action du masque, et nous aurons besoin des notations suivantes:

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\varphi_\alpha^{(P)}\rangle w_\alpha^{(P)} \langle \varphi_\alpha^{(P)}| , \quad (1.59a)$$

$$\langle \varphi_\alpha^{(P)} | \varphi_\beta^{(P)} \rangle = S_{\alpha\beta}^{(P)} . \quad (1.59b)$$

Par ailleurs nous écrivons aussi $\hat{\rho}$ dans la base naturelle:

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu=1}^{\Omega} |\varphi_{\nu}^{(N)}\rangle w_{\nu}^{(N)} \langle \varphi_{\nu}^{(N)}| \quad , \quad (1.60a)$$

$$\langle \varphi_{\nu}^{(N)} | \varphi_{\mu}^{(N)} \rangle = \delta_{\nu\mu} \quad . \quad (1.60b)$$

qui exprime l'orthonormalité de $\{\varphi_{\nu}^{(N)}\}$, et la diagonalité de $\hat{\rho}$.

Nous simplifions maintenant les notations pour S , $S_{\alpha\beta}^{(P)} \equiv \hat{S}^{(P)} \equiv S$ en supprimant à la fois les indices, et le signe $\hat{\cdot}$ de l'opérateur, et exprimons aussi sous forme de matrices l'opérateur densité

$$W^{(P)} \equiv w_{\alpha}^{(P)} \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad W^{(N)} \equiv w_{\nu}^{(N)} \delta_{\nu\mu} \quad . \quad (1.61)$$

La matrice de transformation $P \equiv P_{\alpha\nu}$ est déterminée en exprimant la condition (1.60), et P doit donc remplir les conditions suivantes

$$P^{\dagger} S P = I \quad , \quad (1.62a)$$

$$P^{\dagger} \rho P = W^{(N)} \quad , \quad (1.62b)$$

où $I \equiv \delta_{\alpha\beta}$ est la matrice unité. Il existe des programmes de bibliothèques qui résolvent ces problèmes de diagonalisation simultanée, mais ceux essayés ont l'inconvénient de mélanger les fonctions d'ondes. Il est donc utile de procéder de la façon suivante:

- Diagonaliser S : S est hermitienne, il existe donc une matrice unitaire V telle que

$$V^{\dagger} S V = \Delta \equiv \delta_{ij} \Delta_i \quad (1.63)$$

où $\Delta_i > 0, \forall i$ car S est définie positive

- Construire la matrice diagonale D sous la forme

$$D \equiv D_i \delta_{ij} \quad , \quad D_i = \frac{1}{\sqrt{\Delta_i}} \quad , \quad (1.64)$$

et l'utiliser pour transformer S en une matrice unité.

$$V' = V D \Rightarrow V'^{\dagger} S V' = I \quad . \quad (1.65)$$

- Construire la transformée de la matrice densité à un corps:

$$W' = V'^{\dagger} \rho V' \quad (1.66)$$

qui est à nouveau hermitienne, et la diagonaliser, par une transformation unitaire U , i.e.

$$U^{\dagger} W' U = Y = Y_i \delta_{ij} \quad (1.67)$$

où Y est diagonale.

- Nous pouvons maintenant former la matrice recherchée P la nouvelle matrice diagonale des nombres d'occupation $W^{(N)}$ sous la forme:

$$P \equiv V' U \quad , \quad W^{(N)} \equiv Y \quad (1.68)$$

Avec ces définitions, P and $W^{(N)}$ satisfont à l'équation (1.62).

1.6.2 Calcul des spectres de photo-émissions

Le spectre des photo-émissions a été présenté à la section 1.5.2, et on remarque que la formule 1.57b suppose la continuité temporelle de la phase des fonctions d'ondes. Or les diagonalisations utilisées pour trouver la base naturelle introduisent des changements d'ordre des fonctions d'onde et des sauts aléatoires de la phase, qui interdisent le calcul direct du PES par la formule 1.57b. Cela nous a conduit à développer deux méthodes qui permettent par des moyens différents de rétablir la continuité temporelle de la phase. Ces méthodes sont détaillées dans le chapitre 3, et nous allons seulement rappeler les philosophies générales qui sous-tendent ces méthodes:

- utilisation de la base standard: on définit en plus de la base de propagation $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$ et de la base naturelle $\{\varphi_\nu^{(N)}\}$ une base dite standard, $\{\varphi_\alpha^{(S)}\}$, qui est construite par continuité pour coïncider à chaque instant t_m avec la base d'un calcul standard.
- utilisation de la base de référence. Dans cette méthode on définit une quatrième base, $\{\varphi_\alpha^{(R)}\}$, dite de référence, qui est déterminée par une condition de proximité, au sens de la norme de Frobenius, avec la matrice $\{\varphi_\alpha^{(N)}\}$.

Dans le cas que nous avons testé, où la densité ne varie qu'à cause du masque, la méthode standard est pratiquement exacte. Mais comme observé ci-dessus nous avons développé cette méthode comme un outil pour les méthodes ASTDHF, ou RTA. Dans ces méthodes la matrice densité est changée par un processus extérieur à la TDLDA. Il est donc intéressant de vérifier que, comme le montre la figure 1.3, les résultats du calcul approché en base de référence sont également assez précis, et en effet l'erreur est de l'ordre au plus de 10^{-4} .

1.6.3 Résultats

Le chapitre 3 montre que les résultats en base naturelle sont extrêmement proches de ceux obtenus par la méthode standard. Cela confirme que la propagation en base standard d'un ensemble non orthonormalisé n'introduit pas de biais numérique, et nous confirme que nous disposons d'un bon outil pour aborder les calculs avec des méthodes de type RTA ou ASTDHF.

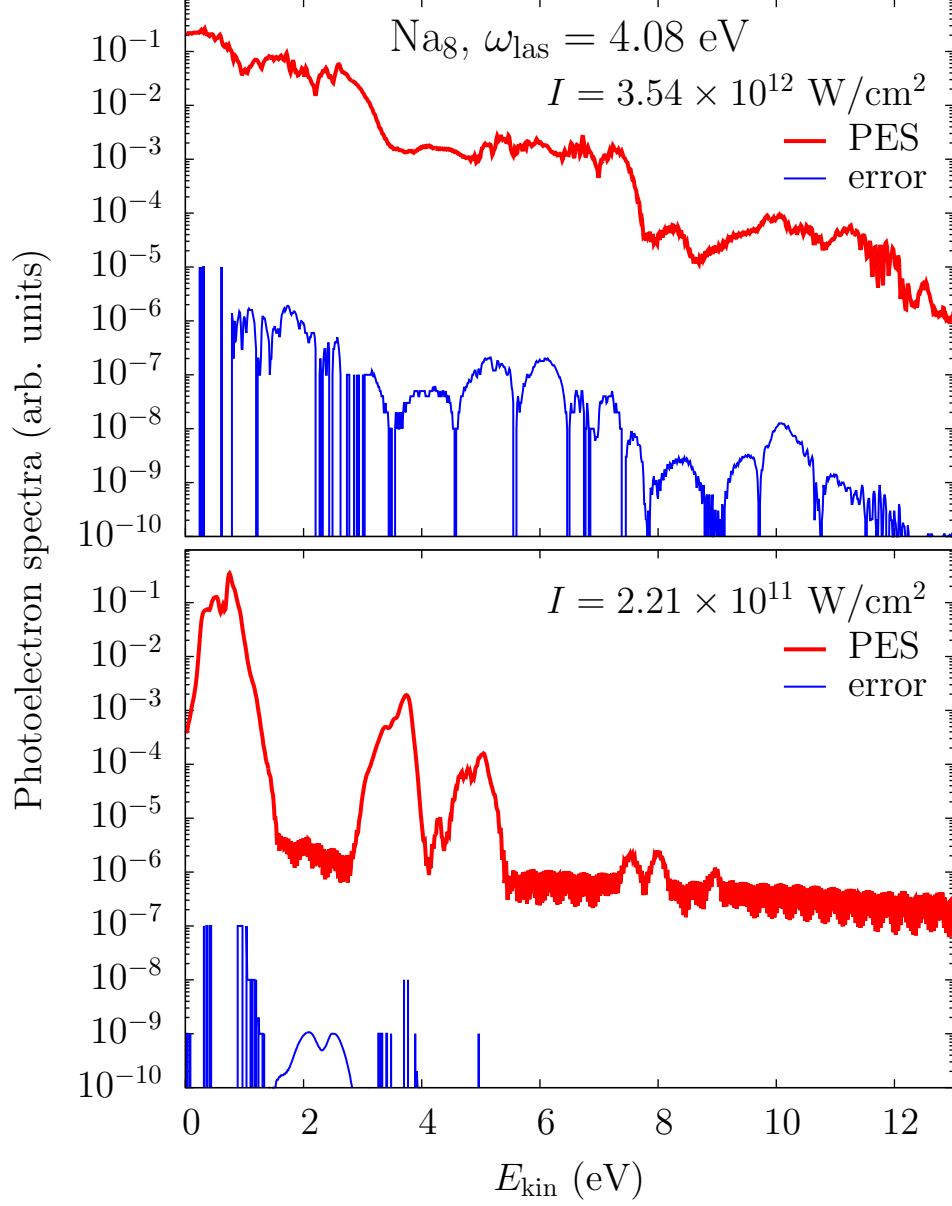


Figure 1.3: Na_8 irradié par un laser, avec les paramètres suivants: fréquence 4.08eV, intensité: $2.21 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ (en bas), ou $3.54 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (en haut). En rouge: le PES, en bleu: l'erreur absolue entre le calcul standard, et celui en base de référence.

Chapter 2

Correction de self-interaction: article et résultats

Photoelectron spectra from full time dependent self-interaction correction^{*}

Marc Vincendon^{1,2}, Phuong Mai Dinh^{1,2}, Pina Romaniello^{1,3}, Paul-Gerhard Reinhard⁴, and Éric Suraud^{1,2,a}

¹ CNRS, LPT (IRSAMC), 31062 Toulouse, France

² Université de Toulouse, UPS, Laboratoire de Physique Théorique (IRSAMC), 31062 Toulouse, France

³ European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF)

⁴ Institut für Theoretische Physik, Universität Erlangen, 91058 Erlangen, Germany

Received 23 July 2012 / Received in final form 31 January 2013

Published online 7 May 2013 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2013

Abstract. In the framework of time dependent density functional theory at the level of the local density approximation, we discuss the applicability of a self-interaction correction to the description of realistic irradiation scenarios of small clusters and molecules. The practical implementation of the static and dynamic self-interaction correction is formulated in terms of two complementing sets of single particle states. We show that an efficient numerical implementation of the two-set approach allows such calculations at a reasonable numerical expense and that scaling with system size imposes no hindrance for calculations in larger systems. As an example of a particular application, we discuss the computation of photoelectron spectra, addressing also its relation to the single particle energies of the occupied states in the two-set approach.

1 Introduction

Density functional theory (DFT) [1–3] is now recognized as a standard theoretical tool for the investigation of electronic properties in many physical and chemical systems, especially when the number of electrons becomes sizable. The extension of DFT to the time domain, known as time dependent DFT (TDDFT) [4–6], is more recent and still subject of many formal and practical investigations [7]. TDDFT has become over the years one of the well-established theoretical approaches for describing dynamical scenarios in complex systems. Widely used in the linear response regime, TDDFT can be also used in more violent dynamical processes involving huge energy deposits, as for example in the case of clusters or molecules in strong laser fields leading to high levels of ionization [8,9]. One then needs to go beyond the mere linear response regime and treat the propagation of the TDDFT equations in real time.

Practical implementations of DFT and TDDFT require simple and robust approximations to the exchange and correlation functional. The simplest one is the local density approximation (LDA), which has been proven

very useful in many near equilibrium situations (e.g., optical response, direct one-photon processes) [3] but, also in highly non-linear dynamical scenarios [8,9]. However, LDA is plagued by a self-interaction error, as the total density also includes the particle on which the LDA field actually acts and the approximate LDA exchange does not properly cancel this spurious self interaction. This leads to a wrong asymptotic Kohn-Sham field and to a possibly large underestimation of ionization potentials which, in turn, dramatically affects ionization dynamics, especially close to thresholds. Therefore, a proper treatment requires a self interaction correction (SIC).

The original Perdew and Zunger SIC [10] has been developed at various levels of refinements and proved extremely useful over the years, in particular for structure calculations in atomic, molecular, cluster and solid state physics [11]. Time dependent SIC (TDSIC) is more involved: the orbital dependent nature of the mean field raises formal and practical difficulties for the preservation of orthonormalization of single electron orbitals. Optimized Effective Potential (OEP) methods [11] offer here an approximate solution to the full SIC problem which is free of the orthogonality problem. It is interesting to note that an efficient handling of time dependent OEP (TDOEP) requires to deal with two complementing sets of single particle wavefunctions [12]. But these TDOEP equations are very involved and require extreme numerical precision. Applications of SIC in time dependent

^{*} ISSPIC 16 – 16th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, edited by Kristiaan Temst, Margriet J. Van Bael, Ewald Janssens, H.-G. Boyen and Françoise Remacle.

^a e-mail: suraud@irsamc.ups-tlse.fr

situations so far are hence mostly performed at some level of approximation, such as for example averaged-density SIC (ADSIC) [13], or the various versions of time dependent OEP within the Krieger-Li-Iafrate (KLI) approximation [14,15].

A direct solution to the TDSIC problem was proposed in reference [16] on the basis of a double set of single electron wavefunctions. The resulting equations preserve all required conservation laws and, thus, provide a fully self consistent approach to TDSIC. The first studies of two-set SIC in reference [16] concentrated on proof of principle with simple examples. The present investigation addresses more realistic systems, the rather involved observable of photoelectron spectra (PES), numerical efficiency, and excitation up to the regime of intense laser pulses. These aspects are by no means trivial since the proposed scheme might require, for example, very small time-propagation steps, many iterations to converge, many evaluations of the Coulomb interaction, as it will become clear in the following. Similar difficulties were also encountered in a recent study using generalized TDOEP [17].

In this work, we show that a proper numerical treatment allows us to obtain an accurate full TDSIC scheme that can be applied to realistic dynamical scenarios at a numerical cost comparable to the cheapest SIC approach, namely the aforementioned ADSIC [13]. We also show that this recently developed full TDSIC scheme allows one to compute PES with the same techniques that were employed hitherto in connection with ADSIC and LDA [18,19]. Moreover, PES help to find out which one of the two sets of single electron states is appropriate for defining the single electron energies of occupied states.

The paper is organized as follows. Section 2 provides a brief account of full TDSIC within the two set formulation. Section 3 illustrates the performances of our approach for irradiation dynamics of small metal clusters. We calculate PES within the Kohn-Sham one-electron picture and we check that the results are consistent with our formulation. Moreover, we address the numerical efficiency of our implementation by comparison with the much less expensive ADSIC approach. We finally close with conclusions and perspectives.

2 Theory

2.1 Theoretical framework

We work in the standard Kohn-Sham (KS) picture [20] of DFT, where one deals with a set of occupied one electron states ψ_α ($\alpha = 1, \dots, N$), which solve the following one-body equation (in atomic units, used throughout the paper):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_\alpha = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s \right] \psi_\alpha \quad (1)$$

with $v_s = v_{\text{ext}} + v_H + v_{\text{xc}}$ the KS potential, and v_{ext} , v_H and v_{xc} , respectively, the external, the Hartree, and the exchange-correlation (xc) potentials. The latter is commonly approximated using the LDA, which suffers from a

self interaction error. In the basic SIC method, one subtracts “by hand” the spurious self interaction defining a total SIC energy as:

$$E_{\text{SIC}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{LDA}}[\rho] - \sum_{\beta=1}^N E_{\text{LDA}}[|\psi_\beta|^2], \quad (2)$$

with $\rho = \sum_\beta |\psi_\beta|^2$ and E_{LDA} embracing the electronic Hartree, exchange, and correlation energy within LDA [10]. The corresponding one-body Hamiltonian is obtained from variation with respect to ψ_α^* :

$$h_{\text{SIC},\alpha} = \underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{ext}} + U_{\text{LDA}}[\rho]}_{h_{\text{LDA}}} - U_\alpha, \quad (3)$$

where

$$U_\alpha = U_{\text{LDA}}[|\psi_\alpha|^2] \quad \text{and} \quad U_{\text{LDA}}[\rho] = \left. \frac{\delta E_{\text{LDA}}}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho}.$$

The resulting one-body Hamiltonian does depend on the orbital on which it acts. This orbital dependence of $h_{\text{SIC},\alpha}$ renders the mean field Hamiltonian non-hermitian which, in turn, may lead to violation of orthonormality in the TDSIC evolution. This severe problem can be cured by enforcing orthonormalization through Lagrange parameters $\lambda_{\beta\alpha}$ modifying the variational problem to $\delta_{\psi_\alpha^*} (E_{\text{SIC}} - \sum_{\beta,\gamma} \langle \psi_\beta | \psi_\gamma \rangle \lambda_{\gamma\beta}) = 0$, which leads, for the stationary case, to

$$h_{\text{SIC},\alpha} |\psi_\alpha\rangle = \sum_\beta \lambda_{\beta\alpha} |\psi_\beta\rangle, \quad (4)$$

$$D_{\alpha\beta} = \langle \psi_\beta | U_\beta - U_\alpha | \psi_\alpha \rangle = 0. \quad (5)$$

The second equation, called the “symmetry condition”, is the crucial new piece in this scheme. It stems from the orthonormality constraint, as realized some times ago in static calculations [21] and very recently in the time domain [16].

For the sake of completeness, we briefly recall here the steps to derive the TDSIC equations. We start with the quantum action including the orthonormality constraint and apply the variational principle:

$$0 = \delta \int_{t_0}^t dt' \left(E_{\text{SIC}} - \sum_\alpha \langle \psi_\alpha | i \partial_t | \psi_\alpha \rangle - \sum_{\beta,\gamma} \langle \psi_\beta | \psi_\gamma \rangle \lambda_{\gamma\beta} \right)$$

leading to $(h_{\text{SIC},\alpha} - i \partial_t) |\psi_\alpha\rangle = \sum_\beta |\psi_\beta\rangle \lambda_{\beta\alpha}$, complemented again by the symmetry condition (5). The difficult point is to propagate single electron orbitals, as the time dependent Lagrange multipliers would imply a non-trivial propagation scheme. We exploit the freedom to perform any unitary transformation among the occupied single electron orbitals without changing the (Slater) state of the system and introduce two sets of single electron wavefunctions which are connected by a unitary transformation $u_{j\alpha}$ as

$$\varphi_j = \sum_{\alpha=1}^N u_{j\alpha} \psi_\alpha. \quad (6)$$

The new set $\{\varphi_j\}$ is interpreted as the propagated or the canonical set since its equation of motion becomes

$$h_{\text{SIC}}|\varphi_j\rangle = i\partial_t|\varphi_j\rangle, \quad (7)$$

$$h_{\text{SIC}} = h_{\text{LDA}} - \sum_{\alpha} U_{\alpha}|\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|, \quad (8)$$

which can now be solved with standard time evolution

$$|\varphi_j(t)\rangle = \exp\left(-i \int_{t_0}^t dt' h_{\text{SIC}}\right) |\varphi_j(t_0)\rangle, \quad (9)$$

for which we actually employ a Taylor expansion up to sixth order. The first set $\{\psi_{\alpha}\}$ (as introduced above) has to fulfill the symmetry condition (5).

In practice, we propagate the two sets of wavefunctions simultaneously. The $\{\varphi_j\}$ are determined from time evolution (9), and the unitary transformation to the $\{\psi_{\alpha}\}$ is determined at each time step to fulfill the symmetry condition (5). Note also that h_{SIC} is constructed from the $\{\psi_{\alpha}\}$'s. The key question now is to what extent this involved scheme is applicable in practice to complex dynamical irradiation scenarios and how efficiently it can be implemented.

2.2 Evaluation of photoelectron spectra

Photoelectron spectra (PES) are key observables characterizing electronic emission for any electronic system [22] and also for clusters (see, e.g., [23,24]). A laser irradiated cluster or molecule emits electrons whose asymptotic kinetic energies can be resolved by measurement: this yields the PES. From the theoretical point of view, its computation, although somewhat involved, has become an issue of current works [19,25–27]. In this paper, we employ the method recently analyzed and extended in reference [28], based on KS single particle wavefunctions [19]. The electron wave functions are represented on a three dimensional coordinate-space grid and absorbing boundary conditions are used at the outmost layers of the numerical box [29]. The ionic background is treated by soft local pseudopotentials [30], whereas the external laser field is described as an external time dependent potential which, in the limit of long wavelengths, reads (in real space gauge)

$$V_{\text{las}} = E_0 z \sin(\omega_{\text{las}} t) \sin^2\left(\frac{\pi}{T_{\text{pulse}}} t\right) \theta(t) \theta(T_{\text{pulse}} - t), \quad (10)$$

where θ is the Heaviside function, E_0 the amplitude of the electric field, ω_{las} the frequency and z the laser polarization axis. The pulse profile is a smooth $\sin^2$.

To evaluate the PES, we choose a “measuring point” $\mathbf{r}_{\mathcal{M}}$ far away from the system and just inside the absorbing boundaries. As we are far away from the center, the KS field can be considered negligible and a free-particle dynamics can be assumed. The solution of the one-particle time dependent Schrödinger equation then formally reads

$$\varphi(\mathbf{r}_{\mathcal{M}}, t) = \int \frac{d\mathbf{k}}{\sqrt{(2\pi)^3}} g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mathcal{M}} - \omega t)}, \quad \omega = \frac{\mathbf{k}^2}{2}. \quad (11)$$

Moreover, as we are close to the absorbing boundary and far away from the source, only outgoing waves with momentum $\mathbf{k} = k\mathbf{r}_{\mathcal{M}}/r_{\mathcal{M}}$ will pass the point $\mathbf{r}_{\mathcal{M}}$. This then establishes a revertible relation $\omega \leftrightarrow k$ and the PES yield $\mathcal{Y}_{\Omega_{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}}}(E_{\text{kin}})$ can be obtained from Fourier transformation from time to frequency ω of φ_j as:

$$\mathcal{Y}_{\Omega_{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}}}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_{j=1}^N |\tilde{\varphi}_j(\mathbf{r}_{\mathcal{M}}, E_{\text{kin}})|^2, \quad (12)$$

where $\Omega_{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}}$ is the solid angle related to the direction of $\mathbf{r}_{\mathcal{M}}$, and $\tilde{\varphi}_j(\mathbf{r}_{\mathcal{M}}, E_{\text{kin}})$ is the time-frequency Fourier transform of $\varphi_j(\mathbf{r}_{\mathcal{M}}, t)$ (which is the propagating set), with $E_{\text{kin}} = k^2/2 = \omega$ [28]. The above analysis immediately yields the fully energy- and angular-resolved PES. However, we shall focus in this paper only on two specific measuring points, one along the laser polarization axis, and another one perpendicular to it.

An interpretation of PES can be found in the perturbative regime. The peaks in the PES are directly related to the KS single electron energies ε_j of the occupied state φ_j as:

$$E_{\text{kin},j} = \varepsilon_j + n \omega_{\text{las}}, \quad (13)$$

where ω_{las} is the laser frequency, and n the number of photons involved. The KS single particle energies are the eigenvalues of the stationary equation $h_{\text{SIC}}|\varphi_j\rangle = \varepsilon_j|\varphi_j\rangle$ (being identical to the eigenvalues of the matrix $\lambda_{\alpha\beta}$ of Lagrangian parameters). Equation (13) contains two important properties. First, the relation between kinetic and orbital energies provides a consistency check of the calculation in case of one-photon processes [18]. Second, equation (13) provides the expected structure of multiphoton signals in the regime of moderate laser intensities, namely (properly reduced) copies of the original orbital spectrum, shifted by an integer number of ω_{las} [19]. For intense laser fields inducing large ionization, the PES peaks are broadened by the downshift of the ionization potential [18,25]. We will use here the well understood properties in the perturbative regime to test the validity of full TDSIC for computing PES and to assess the appropriate definition of the single electron energies within SIC. We expect that the propagating set φ_j which, in the stationary limit, diagonalizes the SIC mean field operator (8), provides physically sound single electron energies, and we will use this definition in the following.

3 Results

3.1 Practical examples

Figure 1 exhibits a first example of PES computed for a Na_5 cluster with two different laser frequencies ω_{las} . The laser intensity has been adjusted so that the total ionization is similar in both cases (here, of about 0.006 electrons). For comparison, the static SIC single electron spectrum, shifted by the laser frequency ω_{las} (see Eq. (13)), is shown. The simple Na_5 cluster has five electrons, three

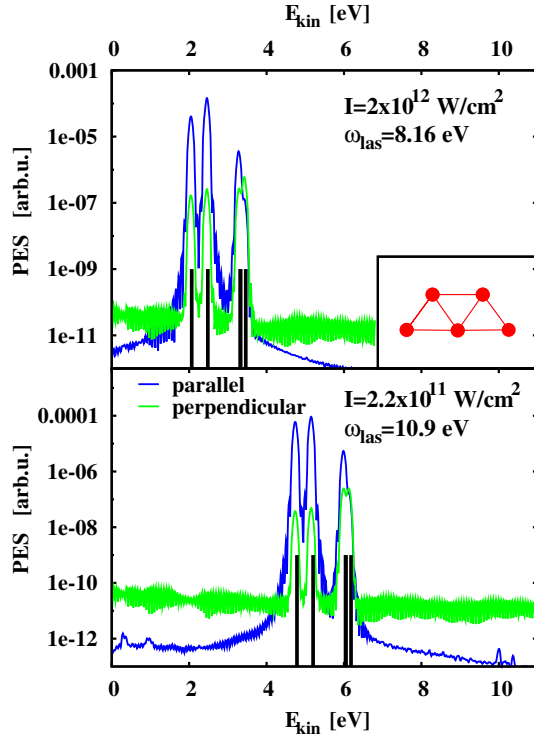


Fig. 1. Photoelectron spectra (PES) for Na₅ (ionic configuration in the inset) irradiated by two different laser pulses with pulse duration of 60 fs, and intensity I and frequency ω_{las} as indicated. Blue or dark gray curves: PES from a measuring point along the laser polarization axis; green or light gray curves: PES from a measuring point perpendicular to that direction. Static Kohn-Sham orbital energies, shifted by ω_{las} , are also indicated as vertical lines for completeness.

with spin up and two with spin down. The sequence of level energies is -6.12 and -5.71 eV for the deepest states, then -4.90 (doubly degenerate) and -4.62 eV. One, thus, expects to observe three to four levels, depending on the spectral resolution. This is exactly what is seen in Figure 1 with peaks, respectively, at $2.06/2.45$ ($-6.12/-5.71 + \omega_{\text{las}}$), 3.54 and 3.26 eV for $\omega_{\text{las}} = 8.16$ eV. The same holds for $\omega_{\text{las}} = 10.9$ eV (see lower panel of Fig. 1). The PES is, therefore, precisely shifted by ω_{las} , which exactly fulfills the first consistency condition provided by equation (13). These results support the identification of the eigenvalues ε_j of h_{SIC} as single electron energies.

In Table 1, we compare the (static) SIC KS highest occupied molecular orbital (HOMO) energy with the experimental first ionization potential (IP) [31] as well as with other theoretical results [32]. The LDA KS eigenvalue underestimates the IP by $\sim 30\%$. The B3LYP functional improves the performance of LDA, but the IP still remains underestimated. The GW approach [33–35] can significantly decrease these errors; that is in fact the method of choice for photoelectron spectrum calculations, but at a more demanding computational cost than standard TDDFT. In this scenario, the SIC represents a good compromise between accuracy and numerical efficiency: it

Table 1. First ionization energy (eV) of Na₅ evaluated from the Kohn-Sham HOMO energy of (static) h_{SIC} (this work) and compared to experimental data from reference [31] as well as to the HOMO energy from reference [32] calculated within other approximations to the exchange and correlation, namely LDA Kohn-Sham (LDA), B3LYP Kohn-Sham (B3LYP), so-called one-shot GW (G_0W_0) [33] and quasi-particle self-consistent GW (scGW) [34,35].

This work	LDA	B3LYP	G_0W_0	scGW	Exp
-4.62 ± 0.1	-2.78	-3.03	-4.17	-4.39	-4.05 ± 0.05

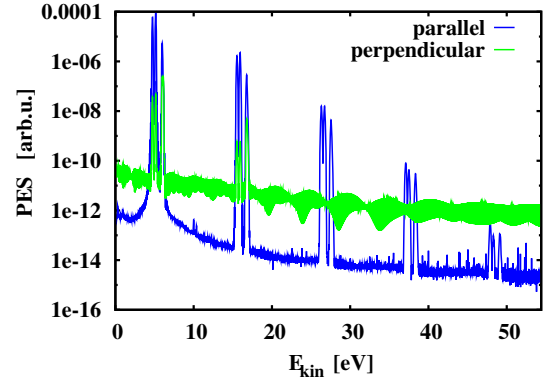


Fig. 2. Photoelectron spectra (PES) for Na₅ in the multiphoton regime after irradiation by a laser with intensity of 2×10^{12} W/cm², pulse duration of 60 fs, frequency of 10.9 eV.

improves over the poor results of the standard exchange-correlation functionals, although it overestimates the IP by about 14%, but still keeping similar numerical costs, as discussed in the next section. The error bar of ± 0.1 eV in the SIC IP reported in Table 1 deserves here some comments. It turns out that the potential energy surface of Na₅ is especially flat around its minimum so that structure optimization (in order to ensure a proper comparison with the experiment) cannot provide an actual ground state total energy to better than typically 0.01 eV. As often in metal clusters, there correlatively exist several isomers (with basically the same symmetry but slightly different bond lengths) with very close total energies but nevertheless exhibiting slight variations at the side of the IP, typically in the range of 0.1 eV. It should be reminded that such an uncertainty on the total energy (and thus on the actual structure) is of the same order as the one expected from experiments [31] in which a temperature of order 100 K is expected for the measured clusters.

We also test the capability of the computation in the multiphoton regime of emission, once again as expected on the basis of equation (13). This is done in Figure 2, where we explore the high energy tail of the PES. In this case, we clearly observe a reproduction of the single-photon PES pattern (see lower panel of Fig. 1), shifted by a multiple of the laser frequency. We observe different amplitudes between the signal perpendicular and the one parallel to the polarization axis, with, in particular, a quicker suppression of the former for larger and larger multiphoton processes. This complies with the known feature that the emission

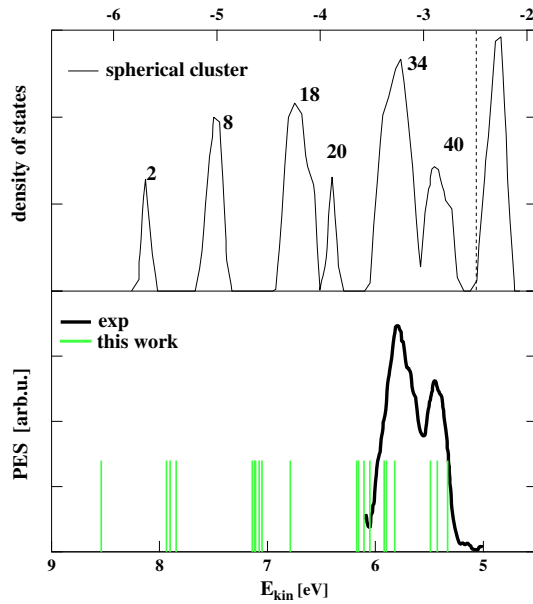


Fig. 3. Lower panel: experimental photoelectron spectra (PES) for Na_{41}^+ [36] (black solid line) compared with static SIC KS energies (vertical green or light gray lines), which have been rigidly redshifted by 0.6 eV to facilitate the comparison with the experiment. Upper panel: LDA-KS density of states for a spherical neutral Na_{40} [37]; for each peak the total number of electrons up to the peak shell is reported.

becomes the more forward concentrated the more photons are involved.

As another example, we compare in Figure 3 the experimental PES [36] of a larger cluster, Na_{41}^+ , with the (static) SIC KS energies as well as with DFT-based calculations of a spherical Na_{40} cluster reported in reference [37]. There is an overall good agreement between our results and the experimental data: the first peak is calculated at ~ 6.0 eV, which is $\sim 10\%$ higher than the experimental value, whereas the energy splitting between the first and second peaks is ~ 0.6 eV, compared to the experimental value of 0.3 eV. We obtain a general improvement over LDA results, the latter underestimating the PES energies by $\sim 15\%$. Beside the KS highest-occupied energy level, which corresponds to the first ionization energy of the interacting system [38], the KS deeper energy levels also acquire hence a physical relevance within SIC, in line with similar theoretical findings [39]. Moreover, the SIC energy levels reproduce the proper shell structure, as it is clear from comparison with the LDA-KS density of states of a spherical neutral Na_{40} cluster (upper panel of Fig. 3) [37]. The latter calculations, as well as ours, are consistent with the spherical jellium picture [40,41] since they exhibit large energy gaps at 8, 20, and 40, and smaller gaps at 18 and 34.

3.2 Numerical efficiency

The originality of the above PES calculations lies in the fact that they were performed in full TDSIC while

previous calculations were performed with the much simpler ADSIC approach. The issue is now to compare the numerical performance of both methods. As a reminder, in ADSIC one assumes that each single electron density is an equal fraction of the total density for a given spin s : $\forall \alpha = 1, \dots, N$, $\rho_\alpha = \rho_s / N_s$ where N_s and ρ_s are, respectively, the total number of electrons and the total electronic density for spin s . ADSIC thus costs only slightly more than a mere LDA calculation as it requires only one more computation of the Coulomb potential (for spin up and spin down separately). Comparing full TDSIC and ADSIC calculations, provides hence a relevant test for the computational feasibility of our calculation.

There are two major computational issues when stepping from ADSIC to full TDSIC. First, one needs to compute the Coulomb interaction for each individual state, as usually done in standard SIC approaches. The extra cost of this Coulomb constraint can be significantly reduced by parallel computations when parallelizing according to wavefunctions (that is, distributing the wavefunctions over the processors). The Coulomb issue is, thus, well controllable. More critical is the unitary transform (6) as a possible bottle neck of the treatment since (i) it may require a significant reduction of the size of the time step as compared to ADSIC, and (ii) the necessarily iterative solution may require too many iterations (each one involving many evaluations of the Coulomb interaction). Both could become a severe hindrance for realistic applications.

It finally turns out that both these crucial issues are not relevant in full TDSIC when solved in the two-set method with appropriate algorithmic precautions. In fact, in our previous calculations in reference [16], we used a simple gradient method to evaluate the unitary transform. This led to an important reduction of the time step as compared to ADSIC (at least by a factor 10), while a proper convergence required numerous iterations. At that time, both conjugated effects led to very expensive calculations, hindering most practical applications in realistic systems. We have now improved the convergence of the symmetry condition by introducing an exponential step for iterating the unitary transform (introduced in Eq. (6)), following [42]:

$$u_{j\alpha} = \exp(-i\eta D_{\alpha\beta}) u_{j\beta}, \quad (14)$$

where η is a small tunable parameter. We exploit here the antihermitian nature of $D_{\alpha\beta}$ (see Eq.(5)), which renders the above exponential hermitian. Iterations of the unitary transform are stopped as soon as $D_{\alpha\beta}$ becomes small enough (that is, the symmetry condition is fulfilled up to some numerical error). By careful book-keeping of previous stages, we can reduce the number of iteration steps to 1 or 2 in most cases. Occasionally, a major readjustment has to take place, implying more iterations. This however does not significantly affect the overall performance.

Moreover, we have compared in detail ADSIC and full TDSIC in terms of time step, or actually of maximal time step providing numerical stability, for a variety of systems (metallic, covalent). We found that the calculations can be performed with about the same maximal time step, varying at most by 20%.

Table 2. Comparison of performances in systems of various size and binding type. The presented ratio is the time step cost of full TDSIC divided by that of ADSIC.

System	Na ₅	Na ₁₀	Na ₂₀	H ₂ O
Ratio	2.1	2.4	3.1	3.2

Improvements on both issues (time step size, number of iterations to fulfill the symmetry condition) have been now achieved. This is demonstrated in Table 2 where we compare computing times for full TDSIC and ADSIC in different systems. The content of the table requires a few words of explanation. The full TDSIC propagation involves the fulfillment of the symmetry condition which may be very costly. In actual computations one observes that in general a careful bookmarking of unitary transform characteristics from one time step to the next allows to reduce the number of iterations (for the search of the unitary transform) to basically one which essentially means an extra cost of less than a time step. From time to time fulfilling the symmetry condition at the required accuracy implies more iterations, typically 5–10, but this occurs only every 10–20 time steps, on the average. This implies an average cost (namely scaled to one time step) of less than the cost of a time step. In order to properly compare full TDSIC to ADSIC, the simplest way is thus to compare performances (for a given machine) on a rather long propagation (several thousands of time steps) in order to properly account for the occasional higher cost of the symmetry condition. This is the way we proceeded in Table 2, where we, thus, compare the average cost of time steps in ADSIC and full TDSIC. One clearly sees that the typical relative cost between ADSIC and full TDSIC remains well below a factor of 10. Mind that this comparison is performed with the sequential version of the code. This ratio will further shrink if we switch to a parallel calculation.

Alternative methods exist for the calculation of photoelectron spectra, such as multiconfigurational wavefunction-based methods [43] or Green's function-based techniques [33,44] (e.g., the GW method mentioned in Sect. 3.1), which can be very accurate. They are, however, in general also computationally more demanding than TDDFT, although several techniques are being recently developed to speed up the calculations [45–49]. Our scheme keeps the computational efficiency of standard TDDFT calculations and at the same time improves its accuracy. Furthermore, it should be reminded here that the above presented TDDFT calculations allow to address a large variety of dynamical situations well beyond the linear domain which thus gives access to the full richness of the dynamical features included in photo electron spectra, beyond single electron energies.

4 Conclusions

We have shown in this paper that full TDSIC as introduced in reference [16] can be run practically for studying irradiation dynamics in realistic scenarios. We have

shown that observables such as PES can be computed in a very accurate manner and that the resulting PES exhibit all expected consistency properties. This in particular provides some interpretation of the single electron energies attained from full SIC static calculations. Finally, we have demonstrated that the full TDSIC, once properly computed, exhibits performances comparable to the simplest ADSIC approach, itself computationally not more demanding than LDA. We have found that we do not need to reduce the time step in the simulation and that the overall cost lies well within an order of magnitude with respect to a standard LDA calculation for small to moderate size systems, not yet exploiting the expected speedup attained with parallel versions of our code. This last aspect of implementing full TDSIC in parallel is currently under consideration.

This work was supported by *Institut Universitaire de France*, and the Humboldt foundation.

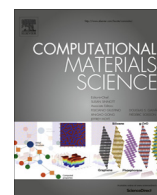
References

1. R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989)
2. R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990)
3. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999)
4. E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984)
5. E.K.U. Gross, W. Kohn, Adv. Quant. Chem. **21**, 255 (1990)
6. M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, Ann. Rev. Phys. Chem. **55**, 427 (2004)
7. *Fundamentals of Time Dependent Density Functional Theory*, edited by M.A.L. Marques, N.T. Maitra, F.M.S. Nogueira, E.K.U. Gross, A. Rubio (Springer, Berlin, 2012)
8. P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics* (Wiley, New York, 2003)
9. Th. Fennel, K.H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P.M. Dinh, E. Suraud, Rev. Mod. Phys. **82**, 1793 (2010)
10. J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
11. S. Kümmel, L. Kronik, Rev. Mod. Phys. **80**, 3 (2008)
12. T. Körzdörfer et al., J. Chem. Phys. **129**, 014110 (2008)
13. C. Legrand et al., J. Phys. B **35**, 1115 (2002)
14. J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Iafrate, Phys. Rev. A **45**, 101 (1992)
15. C.A. Ullrich, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **74**, 872 (1995)
16. J. Messud, P.M. Dinh, P.G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Rev. Lett. **101**, 096404 (2008)
17. D. Hofmann, T. Körzdörfer, S. Kümmel, Phys. Rev. Lett. **108**, 146401 (2012)
18. A. Pohl, P.G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Rev. Lett. **84**, 5090 (2000)
19. A. Pohl, P.G. Reinhard, E. Suraud, J. Phys. B **34**, 4969 (2001)
20. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
21. M.R. Pederson, R.A. Heaton, C.C. Lin, J. Chem. Phys. **80**, 1972 (1984)
22. P. Gosh, *Introduction to photoelectron spectroscopy* (Wiley, New York, 1983)

23. K.M. McHugh, J.G. Eaton, G.H. Lee, H.W. Sarkas, L.H. Kidder, J.T. Snodgrass, M.R. Manaa, K.H. Bowen, J. Chem. Phys. **91**, 3792 (1989)
24. M. Astruc Hoffmann, G. Wrigge, B.V. Issendorff, J. Müller, G. Ganteför, H. Haberland, Eur. Phys. J. D **16**, 9 (2001)
25. A. Pohl, P.-G. Reinhard, E. Suraud, J. Phys. B **37**, 3301 (2004)
26. M. Bär, P.M. Dinh, L.V. Moskaleva, P.-G. Reinhard, N. Rösch, E. Suraud, Phys. Stat. Sol. B **247**, 989 (2010)
27. U. De Giovannini, D. Varsano, M.A.L. Marques, H. Appel, E.K.U. Gross, A. Rubio, Phys. Rev. A **85**, 062515 (2012)
28. P.M. Dinh, P. Romaniello, P.-G. Reinhard, E. Suraud, to appear in Phys. Rev. A, [arXiv:1206.3918v1](#) [physics.atom-clus]
29. F. Calvayrac, P.G. Reinhard, E. Suraud, C.A. Ullrich, Phys. Rep. **337**, 493 (2000)
30. S. Kümmel, M. Brack, P.-G. Reinhard, Eur. Phys. J. D **9**, 149 (1999)
31. A. Herrmann, E. Schumacher, L. Wöste, J. Chem. Phys. **68**, 2327 (1978)
32. F. Bruneval, Phys. Rev. Lett. **103**, 176403 (2009)
33. L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965)
34. S.V. Faleev, M. van Schilfgaarde, T. Kotani, Phys. Rev. Lett. **93**, 126406 (2004)
35. M. van Schilfgaarde, T. Kotani, S. Faleev, Phys. Rev. Lett. **96**, 226402 (2006)
36. G. Wrigge, M. Astruc Hoffmann, B.V. Issendorff, Phys. Rev. A **65**, 063201 (2002)
37. A. Rytönen, H. Häkkinen, M. Manninen, Phys. Rev. Lett. **80**, 3940 (1998)
38. C.-O. Almbladh, U. von Barth, Phys. Rev. B **31**, 3231 (1985)
39. T. Körzdörfer, S. Kümmel, N. Marom, L. Kronik, Phys. Rev. B **79**, 201205(R) (2009)
40. W.A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)
41. M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993)
42. P. Klüpfel, private communications
43. K. Andersson et al., J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990)
44. M.S. Hybertsen, S.G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986)
45. F. Aquilante, T. Bondo Pedersen, R. Lindh, J. Chem. Phys. **126**, 194106 (2007)
46. J.A. Berger, L. Reining, F. Sottile, Phys. Rev. B **82**, 041103(R) (2010)
47. J.A. Berger, L. Reining, F. Sottile, Phys. Rev. B **85**, 085126 (2012)
48. P. Umari, G. Stenuit, S. Baroni, Phys. Rev. B **79**, 201104(R) (2009)
49. P. Umari, G. Stenuit, S. Baroni, Phys. Rev. B **81**, 115104 (2010)

Chapter 3

DFT dépendant du temps, dans une base naturelle



Time dependent DFT in natural orbitals

M. Vincendon^a, L. Lacombe^{a,b}, P.M. Dinh^{a,*}, E. Suraud^{a,c}, P.G. Reinhard^d^a Laboratoire de Physique Théorique, Université de Toulouse, CNRS, UPS, France^b Hunter College, CUNY, New York, NY 10065, USA^c Physics Department, University at Buffalo, The State University New York, Buffalo, NY 14260, USA^d Institut für Theoretische Physik, Universität Erlangen, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2017

Received in revised form 28 June 2017

Accepted 29 June 2017

Available online 21 July 2017

2010 MSC:

00-01

99-00

Keywords:

TDDFT

Natural basis

Absorbing bounds

Photoelectron spectra

ABSTRACT

Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT) is a well-established theoretical approach to describe and understand irradiation processes in clusters and molecules. The discretization of the electronic wave functions on a spatial grid and the use of absorbing boundary conditions allows one to study electronic emission, and in particular photoelectron spectra. However, in this scheme, the unitarity of the time propagation is lost, and the set of propagated wave functions is not orthonormal anymore. This constitutes a major obstacle for extensions beyond TDDFT, e.g., to include dissipation from electronic correlations. In this work, we demonstrate that the time propagation can be done alternatively in an orthonormal basis, the so-called set of “natural orbitals”, with results very similar to the usual time propagation, even for the more involved photo-emission spectrum. This technique will serve as a basis for including dynamical correlations.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Density Functional Theory (DFT) [1–3] is a standard tool for the investigation of electronic properties in many physical and chemical systems, allowing to handle sizable numbers of electrons at a moderate computational cost. DFT has been further extended in the time domain, through time dependent DFT(TDDFT) [4–6] and is still the subject of many formal and practical investigations. Relying on the performance of static DFT, TDDFT has also become over the years one of the well-established theoretical approaches for describing dynamical scenarios in complex systems. It has been widely used in the linear response regime, the acronym TDDFT being often used in this restrictive sense. In this case, time is in practice replaced by frequencies. Over the years, TDDFT has also been used in full real time [6–10] providing access to more violent dynamical processes involving huge energy deposits [9,11]. Typical examples of applications concern clusters or molecules in strong laser fields.

The case of strongly excited systems immediately raises the question of handling of ionization. Ionization is an important reaction channel in most such dynamical scenarios. A standard way to

handle this theoretically is to use absorbing boundary conditions. A working scheme for grid representation of wave functions and fields was proposed in [12] and has been used regularly since [9,10,13,14]. Absorbing boundaries give access to a variety of observables from electron emission: total ionization as global observable [15], Photo-Electron Spectra (PES, $d\sigma/dE_{\text{kin}}$) [16–19], and Photo-electron Angular Distributions (PAD, $d\sigma/d\theta$) [20,21]. Steady technical developments (light sources and cluster production) now give access to PES and PAD for complex clusters [22–24] and to explore a wide range of dynamical regimes [25–27]. At the theoretical side, the computation of PES and PAD remains a demanding issue already at the level of TDDFT [28–31].

Absorbing boundary conditions eliminate pieces of wave functions passing the boundaries thus destroying ortho-normalization of the wave functions within the numerical box. This is no principle problem in connection with TDDFT and the many consistent results obtained over the years tend to justify this approach, see e.g. [11]. However, problems creep up when trying to incorporate dissipation beyond TDDFT, an extension which becomes inevitable for long-time simulations (for strongly excited Na clusters, e.g., times beyond 50 fs, often earlier). This pressing need has motivated many developments over decades. Semi-classical approaches have been successfully applied in fermionic liquids (nuclei [32–34], metal clusters [35,36]), provided that the excitation energy is high

* Corresponding author.

E-mail address: dinh@irsamc.ups-tlse.fr (P.M. Dinh).

enough so that quantum shell effects can be overlooked. For even higher excitation energies, molecular dynamics [37] or rate equations [38] employing some quantum mechanical inputs can be used instead. Fully quantum mechanical schemes are still in developing stage. A versatile approach beyond mean field, namely Stochastic Time-Dependent Hartree–Fock (STDHF), handles the correlated many-body state as an incoherent ensemble of mean-field (or Slater) states [34,39,40]. Dissipation is accounted for by means of 2-particle 2-hole jumps treated in a stochastic way, thus including fluctuations [41]. First successful implementations of STDHF in electronic systems came only very recently [42–45]. The Relaxation-Time Approximation (RTA) also provides an efficient approximation to electron–electron collisions and has recently been implemented with success for finite fermion systems [46,47]. However, all these quantum mechanical methods require an orthonormal basis of single-particle wave functions for which the most natural choice are a basis of natural orbitals $\{\varphi_x^{(N)}\}$. Indeed, in this case, both the density matrix is diagonal and the wave functions are orthonormal. The loss of particles is then reflected at the side of occupation numbers (diagonal elements of the density matrix in this basis).

The main objective of this work is to present and test a representation of TDDFT propagation in terms of natural orbitals. We will see that TDDFT propagation within the basis of natural orbitals leads to results practically identical to the standard method, even in the case of high ionization. This new method therefore paves the way to implement techniques beyond mean-field that take care of dynamical correlations by allowing for mixed states and propagation of occupation probabilities for the single-particle states. In fact, mapping to natural orbitals as an intermediate step had already been tacitly employed in the RTA mentioned above. The present paper serves to deliver a posteriori the detailed description and testing.

The paper is organized as follows. Section 2 provides an insight in the methodology used, while Section 3 compares the results of both methods applied in a few metal clusters. Section 4 finally gives some conclusions.

2. Theory

2.1. Standard TDDFT propagation without absorbing boundary conditions

We work in the standard Kohn–Sham (KS) picture of DFT [48], in its time-dependent version (TDDFT) at the level of the adiabatic Time-Dependent Local Density Approximation (TDLDA) [49]: one deals with a set of single particle (s.p.) occupied states $\varphi_x (\alpha = 1, \dots, N)$ which satisfy the following one-body equation (in atomic units, used throughout the paper):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_x = \left[\frac{\Delta}{2} + v_s \right] \varphi_x \quad (1)$$

where v_s is the KS potential which is composed of the sum of v_{ext} , v_{H} and v_{xc} , respectively the external, the Hartree, and the exchange–correlation (xc) potentials. For the latter, we use the Perdew and Wang exchange–correlation functional [50]. To describe electron emission properly, we augment TDLDA by a self-interaction correction (SIC) [51] approximately accounted for as an average-density SIC (ADSIC) [52]. The external potential comprises two contributions, the one from ions and the one from a laser field, v_{las} , if present. Local pseudopotentials are employed to describe the coupling of the sodium ionic cores to the valence electrons [53]. The laser pulse is described in length gauge by a time-dependent external dipole potential which reads for laser polarization along the z -axis

$$v_{\text{las}}(\mathbf{r}, t) = E_0 \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{r} \sin(\omega_{\text{las}} t) \sin^2(\pi t / T_{\text{las}}), \quad (2)$$

where E_0 denotes the peak field strength, ω_{las} is the laser frequency, and T_{las} the total pulse length. The Full Width at Half Maximum (FWHM) of the laser field is $T_{\text{las}}/2$.

In DFT (resp. TDDFT), the potentials depend only on the local density $\varrho(\mathbf{r})$ (resp. $\varrho(\mathbf{r}, t)$) where ϱ is defined by

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^N |\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3)$$

The one-body density matrix $\hat{\rho}$ reads as

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^N |\varphi_{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\alpha}|, \quad (4)$$

and satisfies the following equation of motion:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i [\hat{h}, \hat{\rho}]. \quad (5)$$

A unitary transformation of basis applied to $\{\varphi_x\}$ leaves the density invariant, and therefore the potential, and it is easy to check that Eq. (1) is still fulfilled. As an immediate consequence, Eq. (5) is also fulfilled in the new basis. Furthermore, as long as no mask function is applied (see Section 2.1.1 below), the time propagation done with Eq. (1) is a unitary process and conserves the ortho-normality of the φ_x 's. Note that the standard procedure solves Eq. (1) for the s.p. wave functions. The density matrix follows from Eq. (4) and thus obeys automatically Eq. (5). A direct solution of the operator Eq. (5) would be too time consuming.

Wave functions, densities and fields are represented on a coordinate-space grid, in a fully three-dimensional cubic box with a grid spacing of $0.8a_0$, in the case of Na clusters. The electronic ground state is optimized by an accelerated gradient method and constitutes the initial state for a further calculation of dynamics. The time propagation of the electronic wave functions is performed with the time-splitting (or TV) method [54] combined with fast Fourier transform techniques for the treatment of the kinetic energy in Eq. (1) [9]. The TV method guarantees a unitary time propagation in the absence of absorbing boundary conditions. The time step δt is taken as 2.42×10^{-3} fs for Na_5 , and 4.84×10^{-3} fs for Na_8 .

2.1.1. Absorbing boundary conditions and mask function

The purpose of using absorbing boundary conditions is the analysis of electron emission. The simplest observable characterizing total ionization is given by the number of electrons leaving the box, which can be expressed as

$$N_{\text{esc}}(t) = N - \int d^3\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

where N is the initial number of electrons. Total ionization is expressed from the local density $\varrho(\mathbf{r}, t)$. This in particular means that it is invariant under a unitary transform of the Kohn–Sham basis. This is however not the case of all observables. We shall come back to that question later on in the case of PES.

A finite grid representation naturally leads to periodic or reflecting boundary conditions: reflection emerges from finite different methods, while the use of complex Fourier transform naturally leads to periodic boundary conditions. Both are inconvenient if one wants to study ionization in a box of reasonable size, as the particles reaching the boundary are either reflected or reenter the other side of the box. Robust and efficient absorbing boundary conditions can be realized with either an imaginary potential or a mask function [12,29,55,56]. The latter method is particularly easy to implement and widely used. In this work, it will be referred to as the “standard” propagation or scheme.

We now detail it, to allow the comparison with the new method which uses natural orbitals. Consider that, at a certain time t , we have at hand a set of wave functions $\{\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)\}$. The steps from t to $t + \delta t$ are:

(i) the numerical integration of Eq. (1):

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t) \rightarrow \tilde{\varphi}_\alpha(\mathbf{r}), \quad (7)$$

(ii) the update of the wave function by applying the mask:

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t + \delta t) = \mathcal{M}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_\alpha(\mathbf{r}), \quad (8)$$

where the mask function $\mathcal{M}$ is a real spherical function defined as:

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{if } |\mathbf{r}| < R_{\text{in}}, \\ \cos^p \left(\frac{|\mathbf{r}| - R_{\text{in}}}{R_{\text{out}} - R_{\text{in}}} \frac{\pi}{2} \right), & \text{if } R_{\text{in}} < |\mathbf{r}| < R_{\text{out}}, \\ 0, & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (9)$$

with R_{in} the inner radius and R_{out} the outer radius, tangent to a cubic box [11]. The parameter p which determines the mask profile at the boundaries can take various values. From our experience, $p = 1/8$ is a robust choice providing a good numerical suppression of unphysical reflection at the boundaries. Mind, however, that p depends on the size of the numerical box, the choice of R_{in} and R_{out} , and the time step δt [55].

Starting from an orthonormal set of wave functions $\{\varphi_\alpha(\mathbf{r})\}$, the application of the mask function produces a new set $\{\mathcal{M}(\mathbf{r})\varphi_\alpha(\mathbf{r})\}$ which is neither normal nor orthogonal ($\langle \mathcal{M}(\mathbf{r})\varphi_\alpha(\mathbf{r}) | \mathcal{M}(\mathbf{r})\varphi_\beta(\mathbf{r}) \rangle \neq \delta_{\alpha\beta}$). The mask function hence reduces the norm of the wave functions and consequently the amount of matter inside the numerical box. Correlatively, the wave functions lose their orthogonality, even if the TV time-splitting operator is unitary. The total ionization N_{esc} defined in Eq. (6) is then the sum of the missing norm of each absorbed single particle (s.p.) wave function.

The standard propagation is schematically depicted in the left part of Fig. 1.

2.2. Time propagation in the natural basis

2.2.1. Natural orbitals and other basis sets

In Section 2.1, we have presented the standard TDDFT scheme. All information is contained in the basis set of s.p. wave functions $\{\varphi_\alpha\}$. Since we will introduce alternative basis sets, we henceforth name it the “standard” basis and subsequently add a superscript to remind it $\varphi_\alpha \equiv \varphi_\alpha^{(S)}$. The fixpoint between the different basis sets will be the one-body density matrix which is now written for the standard basis as

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\varphi_\alpha^{(S)}\rangle w_\alpha^{(S)} \langle \varphi_\alpha^{(S)}| \quad (10a)$$

where $w_{1 \dots N}^{(S)} = 1$, $w_{\alpha > N}^{(S)} = 0$, and Ω is the size of phase space for s.p. states. We have here introduced a couple of unoccupied states $\alpha = N + 1 \dots \Omega$ to make notations consistent with the upcoming basis sets. The absorbing boundary conditions (see Section 2.1.1) take away norm from the s.p. wave functions and so destroy ortho-normality in the course of time. This generates a non-trivial matrix of overlap integrals $\hat{S}^{(S)}$, called henceforth briefly “norm-matrix”. Its elements $S_{\alpha\beta}^{(S)}$ read:

$$S_{\alpha\beta}^{(S)} = \langle \varphi_\alpha^{(S)} | \varphi_\beta^{(S)} \rangle. \quad (10b)$$

Once again, we remind that the total ionization is described as a loss of norm of the s.p. states $\varphi_\alpha^{(S)}$.

An alternative representation is provided by natural orbitals. These are defined as the basis of orthonormal s.p. states $\varphi_\nu^{(N)}$ which diagonalize the one-body density matrix, i.e.

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu=1}^{\Omega} |\varphi_\nu^{(N)}\rangle w_\nu^{(N)} \langle \varphi_\nu^{(N)}|, \quad (11a)$$

$$\langle \varphi_\nu^{(N)} | \varphi_\mu^{(N)} \rangle = \delta_{\nu\mu}. \quad (11b)$$

The occupation numbers $w_\nu^{(N)}$ can now take any value between zero and one. They are the eigenvalues of the density matrix, i.e.

$$\hat{\rho} | \varphi_\nu^{(N)} \rangle = w_\nu^{(N)} | \varphi_\nu^{(N)} \rangle, \quad (11c)$$

and they now carry the information about ionization. For example the total ionization now reads

$$N_{\text{esc}}^{(N)}(t) = N - \sum_{\nu=1}^{\Omega} w_\nu^{(N)}(t), \quad (12)$$

to be compared to the total ionization $N_{\text{esc}}^{(S)}$ computed in the standard basis:

$$N_{\text{esc}}^{(S)}(t) = N - \sum_{\alpha=1}^{\Omega} S_{\alpha\alpha}(t). \quad (13)$$

The natural orbitals have been introduced as early as 1956 in the context of quantum chemistry [57]. Although recent work exist on the physical meaning of these orbitals (in the context of Reduced Density Matrix Functional Theory) [58–60], we will be interested here only by the mathematical property of the natural orbitals to provide continuously an orthonormal reference basis with known occupation numbers. In addition the natural basis will by construction maintain ortho-normality of the wave functions and thus automatically ensure unitary propagation.

2.2.2. Propagation of natural orbitals

We now explain the practical determination of the natural orbitals in the course of time. The idea is to discard $\{\varphi_\alpha^{(S)}\}$ here and to use the $\{\varphi_\nu^{(N)}\}$ instead, for maintaining dynamical information and computing observables. Nonetheless, we propagate the standard basis set in an independent calculation. Thereby the standard basis serves as a benchmark to check the computation of observables with natural orbitals. For simplicity, we avoid to derive an explicit dynamical equation for the natural orbitals. We instead use an auxiliary basis for intermediate propagation and call it the propagating basis $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$. It also represents the one-body density but it is not always orthonormal, that is one has:

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\varphi_\alpha^{(P)}\rangle w_\alpha^{(P)} \langle \varphi_\alpha^{(P)}|, \quad (14a)$$

$$\langle \varphi_\alpha^{(P)} | \varphi_\beta^{(P)} \rangle = S_{\alpha\beta}^{(P)}. \quad (14b)$$

We now introduce a couple of further compact notations to render the formal derivations more overseeable. To this end, we identify $S_{\alpha\beta}^{(P)} \equiv \hat{S}^{(P)} \equiv S$ dropping not only the s.p. indexing, but also the operator hat wherever it is unambiguous. We also introduce operators for the diagonal matrices of occupation numbers

$$W^{(P)} \equiv w_\alpha^{(P)} \delta_{\alpha\beta}, \quad W^{(N)} \equiv w_\nu^{(N)} \delta_{\nu\mu}. \quad (15)$$

TDDFT propagation is performed with the fine time step δt , while we compute the natural orbitals on a coarser time step $\Delta t = m\delta t$. This is done so to comply with propagation of dissipation [42,46] which is also done only on the coarse time grid. In the

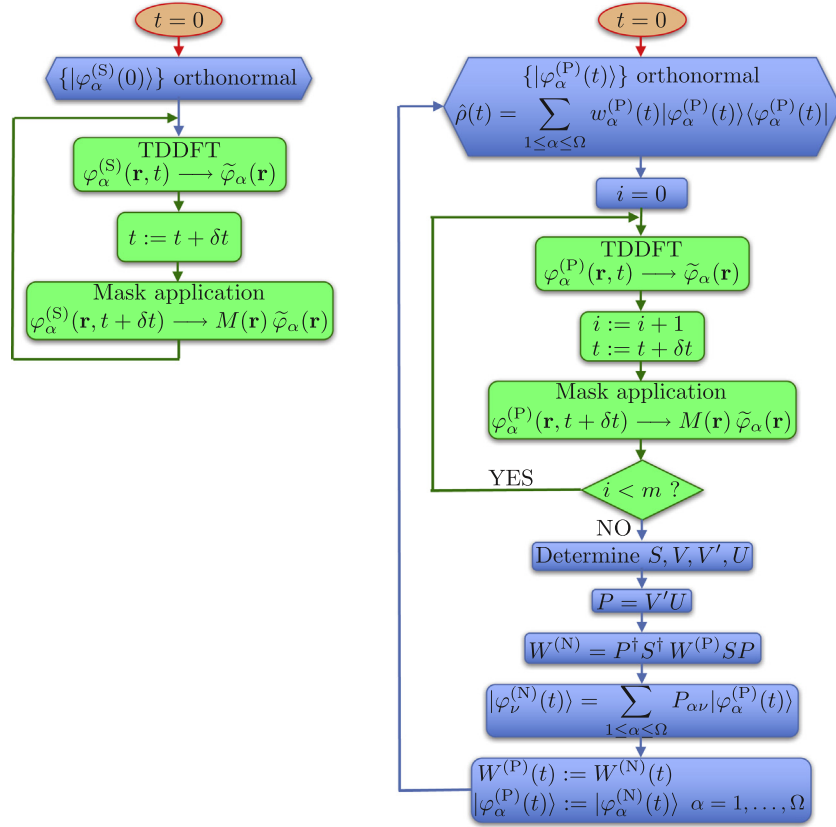


Fig. 1. Flowchart of the standard scheme (left) with a fine time step δt , and of the new scheme (right) using the propagating set $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$ propagated in TDDFT using the same time step δt , and updated through the determination of the natural basis $\{\varphi_\alpha^{(N)}\}$ every interval $\Delta t = m\delta t$.

results presented in Section 3, we have set $m = 10$. However, anticipating the discussion on the results, m can actually take any arbitrary value, without significantly impacting the (excellent) comparison with the standard scheme (a criterion on the time continuity of a basis used in the calculation of a photoelectron spectrum can be nevertheless found in Appendix B.2).

The auxiliary set $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$ serves to perform the TDDFT propagation (including absorption) between two successive coarse time steps $t_n = n\Delta t$ and $t_{n+1} = t_n + \Delta t$. The mean-field propagation is thus performed m times between t_n and t_{n+1} .

We now specify how the propagating basis set is related to the natural one. From the previous time steps, we are given the natural orbitals at time t_n , i.e. the set $\{\varphi_\alpha^{(N)}(t_n), w_\alpha^{(N)}(t_n)\}$. We initialize the TDDFT propagation of the propagating set by

$$\varphi_\alpha^{(P)}(t_n) = \varphi_\alpha^{(N)}(t_n), \quad w_\alpha^{(P)} = w_\alpha^{(N)}(t_n). \quad (16)$$

TDDFT propagation is performed on the $\varphi_\alpha^{(P)}$ only, following Eq. (7). Note that the $w_\alpha^{(P)}$ do not carry a time dependence. Indeed, a mean-field time evolution cannot change any occupation number. Therefore, the $w_\alpha^{(P)}$ are constant during the TDDFT evolution. Absorption is also applied on $\varphi_\alpha^{(P)}$ only, according to Eq. (8). It delivers a non-orthonormal norm matrix $S(t_{n+1})$ (defined in Eq. (14b)). The knowledge of $\{\varphi_\alpha^{(P)}(t_{n+1}), w_\alpha^{(N)}(t_{n+1})\}$ now allows us to compute the norm matrix S and the one-body density ρ at $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ as:

$$S \equiv S(t_n + \Delta t) = \langle \varphi_\alpha^{(P)}(t_{n+1}) | \varphi_\beta^{(P)}(t_{n+1}) \rangle, \quad (17a)$$

$$\rho \equiv \rho_{\alpha\beta} = S_{\alpha\gamma}^\dagger w_\gamma^{(P)} S_{\delta\beta} = S^\dagger W^{(P)} S. \quad (17b)$$

The natural orbitals are expressed in terms of the propagating basis as

$$\varphi_\nu^{(N)}(t_n) = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \varphi_\alpha^{(P)}(t_n) P_{\alpha\nu}. \quad (18)$$

The transformation matrix $P \equiv P_{\alpha\nu}$ has to be determined such that the natural orbitals meet the properties (11). Thus the P matrix has to fulfill the conditions

$$P^\dagger S P = I, \quad (19a)$$

$$P^\dagger \rho P = W^{(N)}, \quad (19b)$$

where $I \equiv \delta_{\alpha\beta}$ is the unit matrix in the Ω space. In other words, P simultaneously diagonalizes S and ρ . Many standard algorithms exist to perform such a simultaneous diagonalization. However, they have the drawback of mixing the wave functions in an uncontrollable way. For our purpose, it is better to disentangle the two schemes into two successive diagonalizations. This will furthermore allow us to better keep some track in the evaluation of the PES in the natural basis (see Section 2.4).

We therefore proceed as follows:

- Diagonalize S : as S is a hermitean matrix, there is a unitary matrix V such that

$$V^\dagger S V = \Delta \equiv \delta_{ij} \Delta_i \quad (20)$$

where $\Delta_i > 0, \forall i$ because the matrix is definite positive.

- Build the diagonal matrix D as

$$D \equiv D_i \delta_{ij}, \quad D_i = \frac{1}{\sqrt{\Delta_i}}, \quad (21)$$

and use it to define the transformation of S to a unit matrix

$$V' = VD \Rightarrow V'^{\dagger} S V' = I. \quad (22)$$

- Build the transformed one-body density

$$W' = V'^{\dagger} \rho V' \quad (23)$$

as an intermediate step which is, again, a hermitean matrix, and diagonalize it by a unitary transformation U , i.e.

$$U^{\dagger} W' U = Y = Y_i \delta_{ij} \quad (24)$$

where Y is a diagonal matrix.

- We can compose the searched transformation P and identify the new matrix of occupation numbers $W^{(N)}$ as

$$P \equiv V' U, \quad W^{(N)} \equiv Y \quad (25)$$

Defined that way, P and $W^{(N)}$ satisfy Eq. (19).

Having found P allows us to compute the natural orbitals $\varphi_v^{(N)}(t_{n+1})$ and the corresponding occupations $w_v^{(N)}(t_{n+1})$ and the time stepping process can start again. The whole stepping scheme is summarized in the right part of Fig. 1.

A word of caution is in place here. All matrices introduced here are calculated on the coarse time grid and depend on $t_n = n\Delta t$. This time should appear, in principle, in any one of these matrices. We will however drop this time tag to simplify notations whenever it does not cause confusion.

2.2.3. Carrying information on the standard basis

The three basis sets $\{\varphi_{\alpha}^{(S)}\}$, $\{\varphi_v^{(N)}\}$, and temporarily $\{\varphi_{\alpha}^{(P)}\}$ span at a given time exactly the same Hilbert space of s.p. states. Thus they are always uniquely related by linear transformations. Of particular interest in the following is the relation between standard and natural basis. We denote it by

$$\varphi_v^{(N)}(t_n) = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \varphi_{\alpha}^{(S)}(t_n) Q_{\alpha v}(t_n). \quad (26)$$

From a numerical point of view, wave functions in 3D are eating up much more memory than matrices in configuration space. This suggests to store one set of wave functions, namely the natural orbitals, together with the transformation matrix Q , to propagate Q in time, and to reconstruct the standard set by virtue of Eq. (26) whenever needed. This thus avoids the numerical expense of an explicit time propagation of $\{\varphi_{\alpha}^{(S)}\}$. The time evolution of Q proceeds on the coarse time stepping and reads (see Appendix A for the proof):

$$Q(t_0) = I, \quad Q(t_{n+1}) = Q(t_n) P(t_{n+1}). \quad (27)$$

2.3. Observables from the total local density

There is a couple of observables which can be computed from the local density ϱ , itself expressed from the one-body density matrix $\hat{\rho}$. By construction $\hat{\rho}$ is independent on the basis representation and can thus be computed immediately in the natural orbital basis. The same holds for the local density $\varrho(\mathbf{r}, t)$ which is then computed as

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = \sum_{v=1}^{\Omega} w_v^{(N)}(t) |\varphi_v^{(N)}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (28)$$

and all observables which can be derived thereof. The most important observables from this set are the total ionization N_{esc} defined in Eq. (12) or (13), depending on the chosen (standard or new) scheme, and the dipole moment $\mathbf{D}$ which reads as:

$$\mathbf{D}(t) = \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}, t). \quad (29)$$

One can also accumulate the angular distribution of emitted electrons. This can be done using the propagating set $\{\varphi_{\alpha}^{(P)}\}$ as in the standard schemes [28,61]. We will not give further details on the computation of angular distributions since we will not present such a result in Section 3.

2.4. Computing photoelectron spectra

A photoelectron spectrum (PES) a priori constitutes a more critical observable since it employs s.p. wave functions and not the total local density. We use the method which relies on accumulating the phase oscillations of s.p. wave functions at measurement points selected near the inner boundary of the mask function (9). This method has been proposed in [28,61] and extended to the domain of high intensity laser pulses [31]. Here we only recall the main ingredients in the context of the double set used in this work.

In the simpler case of low laser intensity, the PES yield $\mathcal{Y}_{\mathbf{r}_m}$ at measuring point $\mathbf{r}_m$ is computed by a mere Fourier transformation of the sampled s.p. wave functions $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_m, t)$ from time to frequency domain. We denote by Φ_{α} this Fourier transform. The scheme has been developed for standard TDDFT propagation and should be applied here to the standard set:

$$\Phi_{\alpha}^{(S)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dt e^{i\omega t} \varphi_{\alpha}^{(S)}(\mathbf{r}_m, t), \quad (30a)$$

where $E_{\text{kin}} \equiv \omega$ is the kinetic energy of the emitted electron. The PES yield is then evaluated as:

$$\mathcal{Y}_{\mathbf{r}_m}^{(S)}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \sqrt{E_{\text{kin}}} w_{\alpha}^{(S)} |\Phi_{\alpha}^{(S)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}})|^2. \quad (30b)$$

The time interval δt used in the TDDFT propagation sets an upper limit to the E_{kin} which can be evaluated. The maximum recorded time defines the spectral resolution.

We must keep in mind that this formula is applicable only in the standard basis which is propagated by standard TDDFT with constant occupation numbers $w_{\alpha}^{(S)}$. The above formula for the PES can be evaluated in terms of the natural orbitals employing the inverse of the linear transformation (26). This means to replace (30a) by

$$\Phi_{\alpha}^{(S)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dt e^{i\omega t} \sum_{v=1}^{\Omega} \varphi_v^{(N)}(t) [Q_{v\alpha}(t)]^{-1}. \quad (31)$$

The Φ_{α} 's thus obtained can be inserted into Eq. (30b) to deliver the PES yield.

There is another way to compute a PES from the natural basis. One might be tempted to merely replace the standard wave functions $\varphi_{\alpha}^{(S)}$ by the propagating ones $\varphi_v^{(P)}$ in Eq. (30b) which would read $\mathcal{Y}_{\mathbf{r}_m}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \sqrt{E_{\text{kin}}} w_{\alpha}^{(P)} |\Phi_{\alpha}^{(P)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}})|^2$. However, the Fourier transform of $\varphi_{\alpha}^{(P)}$ is spoiled by spurious changes of order and phase introduced by the various diagonalizations to be performed. To compensate for these changes of order and for the phase shifts, it is useful to introduce another basis set $\{\varphi_{\alpha}^{(R)}\}$, coined “reference basis”, defined as:

$$\varphi_{\alpha}^{(R)} = \sum_{v=1}^{\Omega} \sqrt{w_v^{(N)}} \varphi_v^{(N)} (VU)_{v\alpha}^{\dagger}, \quad \alpha \in \{1 \dots \Omega\}. \quad (32)$$

Eqs. (30a) and (30b) now read:

$$\Phi_{\alpha}^{(R)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dt e^{i\omega t} \varphi_{\alpha}^{(R)}(\mathbf{r}_m, t), \quad (33a)$$

$$\mathcal{Y}_{\mathbf{r}_m}^{(R)}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \sqrt{E_{\text{kin}}} |\Phi_{\alpha}^{(R)}(\mathbf{r}_m, E_{\text{kin}})|^2. \quad (33b)$$

The justification for the use of the Reference basis as well as its practical implementation are detailed in [Appendix B](#). One should here keep in mind that the reference basis is different from the standard one.

We therefore dispose of three different schemes for the computation of a PES: (i) the usual one in which Eqs. (30) use the standard basis (associated to the usual propagation), (ii) that combining Eqs. (31) and (30b), and (iii) that which uses the reference basis. We will compare the three schemes in Section 3.3.

3. Results

We here present quantitative results calculated in Na₅ and Na₈ as test cases. The ionic structure and orientation is indicated in [Fig. 2](#). We study the electronic response of both metal clusters after an excitation from an instantaneous boost p_0 of the wave functions at initial time. We have used two values for this boost, namely $p_0 = 0.1\hbar/a_0$ or $p_0 = 0.5\hbar/a_0$. The latter value, too high to be physically meaningful, however constitutes a good test of the robustness of the overall procedure. We will systematically compare the results obtained in the standard basis with those in the natural basis. We will also consider the case of the irradiation by a femtosecond laser in Section 3.3 for the calculation of a photoelectron spectrum. As a technical remark, we note that propagation in terms of natural orbitals is slightly slower than standard TDDFT propagation due to the overhead of unitary transformations underway. The small extra expense, however, is a good investment to allow later on compact implementations of extensions beyond TDDFT.

3.1. Total ionization

As introduced in Eq. (6), the total ionization N_{esc} is defined here as the total density of wave functions lost through the masking process. We compare in the upper panel of [Fig. 3](#) the time evolution of the total ionization calculated in the natural basis, see Eq. (12), in Na₅ and Na₈ after a boost excitation. In all cases, after a prompt emission, the total ionization quickly levels off after some tens of fs. The smallest boost delivers about the same ionization, regardless the size of the excited system, that is 0.17 for Na₅ and 0.22 for Na₈. More difference is seen after a stronger excitation which produces an emission of 2.10 and 2.87 in Na₅ and Na₈ respectively.

The question here is how $N_{\text{esc}}^{(N)}$ compares with $N_{\text{esc}}^{(S)}$. To answer this, we show in the lower panel of [Fig. 3](#) the difference between the two, in both metal clusters and after each initial boost. In the course of time, the discrepancies between the natural and the stan-

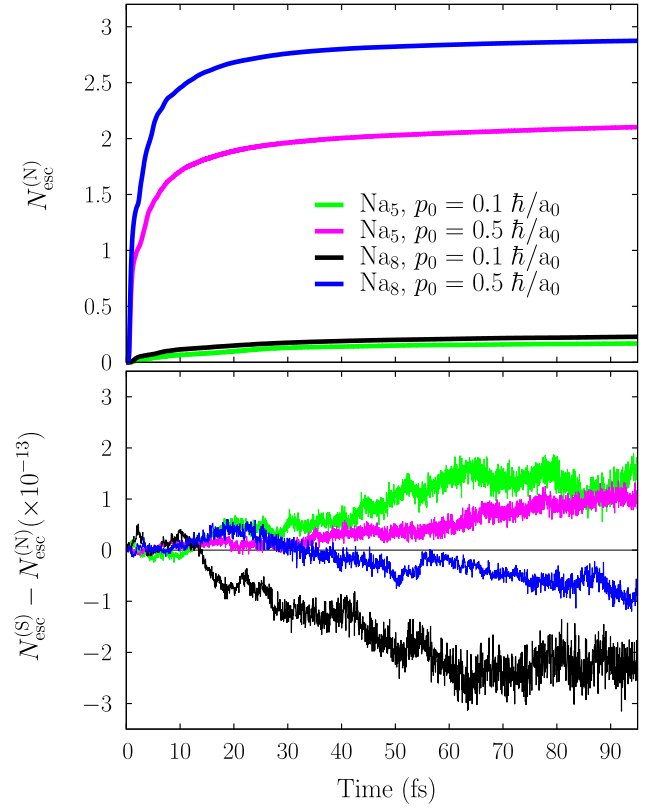


Fig. 3. Time evolution of Na₅ or Na₈ excited by an instantaneous boost p_0 in the x direction at initial time. Two different values of p_0 have been used and are indicated. Top: Total ionization calculated in the natural basis, $N_{\text{esc}}^{(N)}$, defined in Eq. (12). Bottom: difference of total ionization between the calculation performed in the standard basis, $N_{\text{esc}}^{(S)}$, see Eq. (13), and that in the natural basis.

dard bases increase. The highest boost in the largest system exhibits the largest difference. Mind however the vertical scale: in the worst case, it stays below 5×10^{-13} . This is an extremely small value, of the order of round-off errors. In fact, these are indeed round-off errors. The method as such reproduces the density matrix exactly. The errors accumulate in the course of the many operations involved in the successive unitary transformations and have thus a trend to increase systematically but very slowly (to check, we have pursued some calculations up to 500 fs). It always remains orders of magnitude smaller than the principle error of the standard propagation methods (here the TV splitting). Therefore, for this first observable, we can conclude that the natural and the standard bases basically deliver the same results.

3.2. Dipole moment

We now turn to a more detailed observable, namely the electronic dipole moment, in the four cases explored above. In the same spirit as for N_{esc} , the first row of [Fig. 4](#) shows the time evolution of the dipole moment in the spatial direction of the initial boost (that is, the x direction) for the four cases studied previously, and calculated in the natural basis. The smallest boost initiates typical time evolutions with fast oscillations, according to a high frequency, with beatings at a slower pace (smaller frequency). For the largest boost, the dipole rather relaxes without any beating, with the survival of oscillations with a small amplitude at long times.

The bottom row of the figure shows the difference on D_x between the calculations in the standard basis and that in the natural basis, normalized to the maximal value of D_x in each case. As

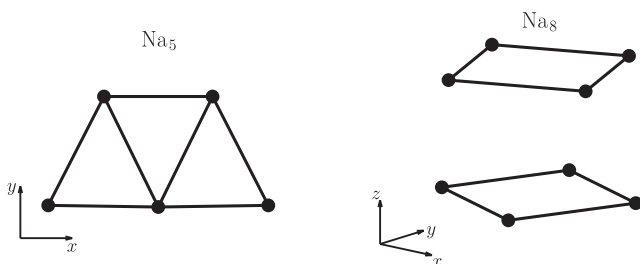


Fig. 2. Ionic structure of Na₅ or Na₈. The x - y - z directions are indicated by arrows. Note that Na₅ is strictly planar and the z axis lies orthogonal to the sheet.

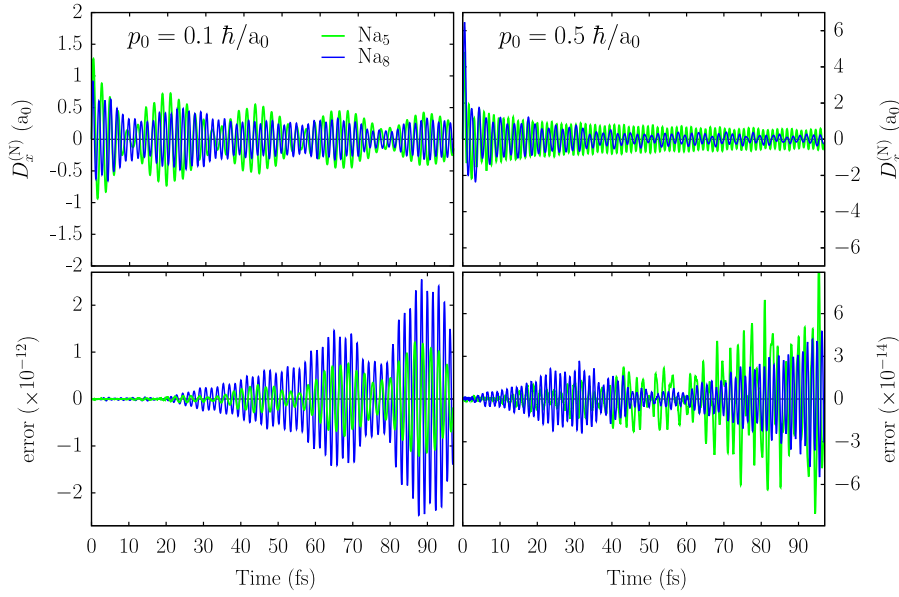


Fig. 4. Top row: Dipole moment in the x direction, $D_x^{(N)}$, as a function of time, calculated in the natural basis, in Na_8 (dark blue) and Na_5 (light green), after an initial boost $p_0 = 0.1\hbar/a_0$ (left column) or $0.5\hbar/a_0$ (right column) in the x direction. Bottom row: error on the dipole moment in x direction calculated in the standard basis with that calculated in the natural basis, normalized to the maximum value of D_x in each case. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

for the previous case of ionization observable, the error is extremely small, basically a round-off error.

3.3. Photoelectron spectra

We end this study with the calculation of PES in Na_8 irradiated by a laser of duration of 10 fs, frequency $\omega_{\text{las}} = 4.08$ eV and intensity either of $2.21 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ or $3.54 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. We compare the three methods of calculation of the PES, that is the standard one, see Eqs. (30), the one exploiting the unitary transformation between the natural and the standard bases, see Eq. (31), and finally the one using the reference basis, see Eqs. (33) and Appendix B.

The PES are displayed in Fig. 5 as thick curves. When looking at these curves, one cannot distinguish one calculation from the other one. Actually, the standard basis provides a PES practically identical to that from the natural basis (within 5 digits), while the comparison with the reference basis exhibits some residual error, see thin lines. As expected, the larger the laser intensity, the larger the difference (less than 10^{-7} for the smallest laser intensity and less than 10^{-5} for the highest ones). The discrepancy, nevertheless, remains very small. Although small, it is, unlike the previous examples, a true deviation above round-off error. The point is that the evaluation of the PES in standard basis and natural basis are not exactly identical. Therefore, the still very small error seen in case of PES demonstrates the validity of the method for more subtle observables and encourages to export the technique to models of dissipation.

4. Conclusions

The use of absorbing boundary conditions in a time-dependent density functional theory with wave functions discretized on a spatial grid allows one to explore the dynamics of open systems, that is with electronic emission, by using a finite numerical box of reasonable size. A standard procedure lies on the use of a mask function at the edges of the numerical box. However, this mask function spoils the orthonormality of the wave functions during

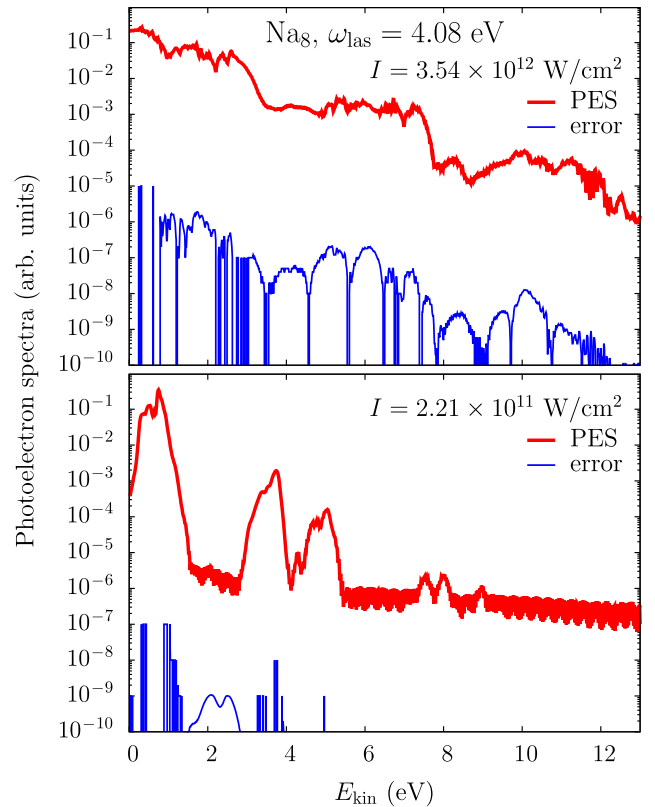


Fig. 5. Na_8 irradiated by a laser with following parameters: duration of 10 fs, frequency of 4.08 eV, intensity of $2.21 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ (bottom) or $3.54 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (top). Thick curves: photoelectron spectrum. Thin curves: absolute value of the difference between the photoelectron spectrum calculated in the standard method, see Eqs. (30), and the reference method, see Eqs. (33) and Appendix B.

the time propagation and therefore raises conceptual difficulties as soon as one aims at considering electronic dissipation beyond TDDFT, the latter requiring a formulation in terms of an orthonormal single-particle basis.

In this paper, we have explored an alternative basis, the so-called “natural basis”, which is an orthonormal basis that diagonalizes the one-body density matrix at all times. Particle loss (loss of normalization in standard propagation) is here realized through associating fractional occupation numbers to the corresponding wave functions. The studied test cases are small sodium clusters, namely Na₅ and Na₈, excited either by an initial instantaneous boost, mimicking a very short “white” laser pulse, or by a femtosecond laser pulse of relatively high intensity.

We have shown that, for electronic observables as the time evolution of the total ionization and the electronic dipole, both being directly deductible from the local density provide, in principle, the same results. The differences accumulating within the first 500 fs of propagation are due to round-off errors and come to the order of $10^{-12} - 10^{-13}$. Slightly larger, but still very small errors of order 10^{-5} are obtained for the photoelectron spectrum for which the mapping to natural orbitals is only approximate. This demonstrates a posteriori the validity of the standard approach based on the time propagation of non-ortho-normal wave functions. This also opens the door to more extensive uses of the natural basis as for example in open systems undergoing dissipative processes. Work along that direction is in progress.

Acknowledgments

We thank Institut Universitaire de France and the CNRS and the Midi-Pyrénées region (doctoral allocation number 13050239) for support during the realization of this work. It was also granted access to the HPC resources of CalMiP (Calcul en Midi-Pyrénées) under the allocation P1238, and of RRZE (Regionales Rechenzentrum Erlangen).

Appendix A. Transformation matrix of natural basis to standard basis

We here establish the time evolution of the Q matrix, that is Eq. (27), where Q is the transformation matrix between the natural and the standard sets. To make the notation lighter, the dependence of the Q and P matrices on time $t_n = n\Delta t$ is kept as an index n : $Q(t_n) \equiv Q_n$ and $P(t_n) \equiv P_n$.

The starting points are $Q_0 = I$ and $Q_1 = P_1$. The next steps are more involved. The three basis sets (standard, natural and propagating) share the same one-body density and with it the same mean-field. There is thus one unique time-evolution operator $\mathcal{U}(t, t')$ for all sets.

In the following, we use the compact operator notation by dropping the single-particle indices. We start from Eq. (26) evaluated at time t_n and inject into it Eq. (16):

$$\varphi^{(S)}(t_n) = \varphi^{(N)}(t_n)Q_n^{-1} = \varphi^{(P)}(t_n)Q_n^{-1}. \quad (\text{A.1})$$

The latter equation looks similar to Eq. (18) which can be also written as:

$$\varphi^{(P)} = \varphi^{(N)}P^{-1}. \quad (\text{A.2})$$

We now time-propagate from t_n to $t_{n+1} = t_n + \Delta t$, applying the evolution operator $\mathcal{U}(t_{n+1}, t_n) \equiv \mathcal{U}$. This yields:

$$\varphi^{(S)}(t_{n+1}) = \mathcal{U}\varphi^{(S)}(t_n) = \mathcal{U}\varphi^{(P)}(t_n)Q_n^{-1} = \varphi^{(P)}(t_{n+1})Q_n^{-1}. \quad (\text{A.3})$$

Injecting Eq. (A.2) into Eq. (A.3) finally gives:

$$\varphi^{(S)}(t_{n+1}) = \varphi^{(N)}(t_{n+1})\underbrace{P_{n+1}^{-1}Q_n^{-1}}_{Q_{n+1}^{-1}}, \quad (\text{A.4})$$

that is $Q_{n+1} = Q_n P_{n+1}$, which is identical to Eq. (27).

Appendix B. The reference basis

For the calculation of a photoelectron spectrum, one cannot simply replace $\varphi_\alpha^{(S)}$ by $\varphi_\alpha^{(P)}$ in the time–frequency Fourier transform (30a) as it assumes that the occupation numbers are not time-dependent. In addition, we have to compensate for the phase shifts and the changes of order introduced in the various diagonalizations. Finally, we also have to be careful not to introduce any artificial discontinuity. In this appendix, we explain how the reference basis given in Eq. (32) is computed.

For the sake of compactness, we use the operator notation by dropping the single-particle indexes. We consider the matrices introduced in Section 2.2.2 at a given time $t_n = n\Delta t$. In the following, this time dependence is not explicitly specified (except in Appendix B.3).

B.1. Construction of the reference basis

To compensate for the changes of order and the phase shifts at this instant, the reference basis is constructed as follows:

- The transformation matrix P is built as $P = VDU$, see Eq. (25), where the U and V matrices are unitary, and D a diagonal one. For a given matrix M , its singular value decomposition reads as $M = U_0 \Sigma V_0^\dagger$ where U_0 and V_0 are unitary, and Σ is diagonal. Therefore, P is already written in a singular value decomposition if one identifies $U_0 = V$, $\Sigma = D$ and $V_0^\dagger = U$.
- Using a property of the singular value decomposition known as “orthogonal Procrustes problem” [62], one can show that the matrix product VU is the closest unitary approximation of P (in the sense of Frobenius norm), and therefore $(VU)^\dagger$ is the closest approximation of P^{-1} .
- The quantity of interest in the calculation of a photoelectron spectrum is $\sqrt{w_v^{(N)}}\varphi_v^{(N)}$. As this quantity is affected by the changes in phase and order, we introduce a reference basis to compensate for these changes. Indeed, it is possible, after each double diagonalization from $\{\varphi_\alpha^{(P)}\}$ to $\{\varphi_\alpha^{(N)}\}$, to build a set of wave functions $\{\varphi_\alpha^{(R)}\}$ “as close as possible” to the original set $\{\varphi_\alpha^{(N)}\}$ by defining $\varphi_\alpha^{(R)}$ as follows:

$$\varphi_\alpha^{(R)} = \sum_{v=1}^{\Omega} \sqrt{w_v^{(N)}} \varphi_v^{(N)} (VU)_{v\alpha}^\dagger.$$

Written in compact operator notation, this equation reads:

$$\varphi^{(R)} = \varphi^{(N)} \sqrt{W^{(N)}} U^\dagger V^\dagger. \quad (\text{B.1})$$

This eliminates (at least “as closely as possible”) the spurious changes of phase or order resulting from the diagonalizations. As the matrix $(VU)^\dagger$ is unitary, the density remains unchanged. We show in Appendix B.2 that the continuity of $\varphi_\alpha^{(R)}$ in time is almost ensured. Furthermore, as the double diagonalization takes place at discrete time $t_n = n\Delta t$, this matrix remains a valid change of basis during the mean field propagation phase in-between two double diagonalizations.

B.2. Continuity of the function to be Fourier transformed

In the calculation of the photoelectron spectrum yield, we introduce the factor $w_\alpha^{(S)}$ for the standard basis, see Eq. (30b), or $w_v^{(N)}$ for the reference basis, see Eqs. (32) and (33). We here show that even with this extra factor, the wave function to be Fourier transformed is almost a continuous function of time.

We first show that, in the very first passage through the reference basis, the $\varphi_x^{(R)}$ are continuous functions of time. Indeed, we start with $W^{(P)} = I$. From $\Delta = D^{-2} = V^\dagger S V$ and $P = V D U$, one gets $SP = V D^{-1} U$. Combining Eqs. (17b) and (19b) yields $W^{(N)} = P^\dagger S^\dagger W^{(P)} S P = U^\dagger D^{-2} U$, hence $\sqrt{W^{(N)}} = U^\dagger D^{-1} U$. By injecting this result in Eq. (B.1), we finally relate the reference basis to the propagating one as:

$$\begin{aligned}\varphi^{(R)} &= \varphi^{(N)} \sqrt{W^{(N)}} U^\dagger V^\dagger = \varphi^{(P)} V D U U^\dagger D^{-1} U U^\dagger V^\dagger \\ &= \varphi^{(P)} V D D^{-1} V^\dagger = \varphi^{(P)}.\end{aligned}\quad (\text{B.2})$$

Therefore, the continuity of $\varphi^{(R)}$ to be Fourier transformed is ensured exactly at the first step of diagonalization.

However, one cannot show formally that this should hold at subsequent steps. One can instead directly check the continuity of $\varphi_x^{(R)}$ by numerically calculating the effective discontinuity at each diagonalization step. The quantity under survey is:

$$d(t) = \max_x \left| \sqrt{w_x^{(P)}} \varphi_x^{(P)}(\mathbf{r}_m, t) - \varphi_x^{(R)}(\mathbf{r}_m, t) \right| / \sqrt{Q(\mathbf{r}_m, t)},$$

which is the discontinuity normalized to the square root of the local density, computed at the measuring point of coordinate $\mathbf{r}_m$ and at time t . We have checked in Na_5 excited by a large boost, leading to the emission of about 2 electrons (see Fig. 3). With a diagonalization every $m = 10$ time steps, d is, in the worst cases, equal to 1.8×10^{-5} , thus confirming the validity of our approximation. This, to some extent, gives a criterion that fixes the value of m . Indeed, too high a value of m would provide too large an error d in time.

B.3. Implementation of the passage to the Reference basis

The wave functions $\varphi_x^{(R)}$ are not necessarily used or stored at the time steps where double diagonalizations take place. Hence, one saves time and memory by computing and storing only the unitary part of the transformation basis R defined as $\varphi^{(R)} = \varphi^{(P)} R$. To determine the (coarse) time evolution of R , we proceed analogously to what was done for the transformation matrix Q in Appendix A:

- Set $R(t_0) = I$ at initial time.
- After each passage in the natural basis at time $t_n = n\Delta t$, update $R(t_n) = U(t_n)^\dagger V(t_n)^\dagger R(t_{n-1})$. $R(t_n)$ is obviously unitary. By definition of $R(t_n)$, this matrix does not change between two diagonalizations.
- When needed, form the reference basis of wave functions:

$$\varphi_x^{(R)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{v=1}^{\Omega} R_{vx}(t_n) \sqrt{w_v^{(N)}} \varphi_v^{(N)}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{B.3})$$

References

- [1] R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [2] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [3] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
- [4] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [5] M. Marques, E. Gross, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004) 427.
- [6] M.A. Marques, N.T. Maitra, F.M. Nogueira, E. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
- [7] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R17056.
- [8] K. Yabana, G.F. Bertsch, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 4484.
- [9] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, C.A. Ullrich, *Phys. Rep.* 337 (2000) 493.
- [10] M. Marques, A. Castro, G. Bertsch, A. Rubio, *Comp. Phys. Comm.* 151 (2003) 60.
- [11] P. Wopperer, P.M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rep.* 562 (2015) 1.
- [12] J.L. Krause, K.J. Schafer, K.C. Kulander, *Phys. Rev. A* 45 (1992) 4998.
- [13] D. Dundas, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 194303.
- [14] K. Varga, J.A. Driscoll, *Computational Nanoscience*, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [15] P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics*, Wiley, New York, 2003.
- [16] D.G. Leopold, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 51.
- [17] D.G. Leopold, J. Ho, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1715.
- [18] G. Ganteför, K.H. Meiwes-Broer, H.O. Lutz, *Phys. Rev. A* 37 (1988) 2716.
- [19] K.M. McHugh, J.G. Eaton, G.H. Lee, H.W. Sarkas, L.H. Kidder, J.T. Snodgrass, M.R. Manaa, K.H. Bowen, *J. Chem. Phys.* 91 (1989).
- [20] D. Turner, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1970.
- [21] P. Ghosh, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [22] J.C. Pinaré, B. Baguenard, C. Bordas, M. Broyer, *Eur. Phys. J. D* 9 (1999) 21.
- [23] C. Bartels, C. Hock, J. Huwer, R. Kuhnen, J. Schwbel, B.V. Issendorff, *Science* 323 (2009) 1323.
- [24] M. Kjellberg, O. Johansson, F. Jonsson, A.V. Bulgakov, C. Bordas, E.E.B. Campbell, K. Hansen, *Phys. Rev. A* 81 (2010) 023202.
- [25] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbaumker, P.-G. Reinhard, P.M. Dinh, E. Suraud, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 1793.
- [26] J.O. Johansson, G.G. Henderson, F. Remacle, E.E.B. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 173401.
- [27] Y. Huisman, E. Cormier, C. Cauchy, P.-A. Hervieux, G. Gademann, A. Gijbbers, O. Ghafur, P. Johansson, P. Logman, T. Barillot, C. Bordas, F. Lépine, M.J.J. Vrakking, *Phys. Rev. A* 88 (2013) 013201.
- [28] A. Pohl, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5090.
- [29] U. De Giovannini, D. Varsano, M.A.L. Marques, H. Appel, E.K.U. Gross, A. Rubio, *Phys. Rev. A* 85 (2012) 062515.
- [30] M. Vincendon, P.M. Dinh, P. Romaniello, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Eur. J. Phys. D* 67 (2013) 97.
- [31] P.M. Dinh, P. Romaniello, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rev. A* 87 (2013) 032514.
- [32] G.F. Bertsch, S. Das Gupta, *Phys. Rep.* 160 (1988) 190.
- [33] A. Bonasera, F. Gulminelli, J. Molitoris, *Phys. Rep.* 243 (1994) 1.
- [34] Y. Abe, S. Ayik, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rep.* 275 (1996) 49.
- [35] A. Doms, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 5524.
- [36] T. Fennel, G.F. Bertsch, K.-H. Meiwes-Broer, *Eur. Phys. J. D* 29 (2004) 367.
- [37] U. Saalmann, C. Siedschlag, J.M. Rost, *J. Phys. B* 39 (2006) R39.
- [38] T. Ditmire, T. Donnelly, A.M. Rubenchik, R.W. Falcone, M.D. Perry, *Phys. Rev. A* 53 (1996) 3379.
- [39] P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Ann. Phys.* 216 (1992) 98.
- [40] D. Lacroix, S. Ayik, *Eur. Phys. J. A* 50 (2014) 95.
- [41] R. Balescu, *Equilibrium and non Equilibrium Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1975.
- [42] E. Suraud, P.-G. Reinhard, *New J. Phys.* 16 (2014) 063066.
- [43] N. Slama, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Ann. Phys. (NY)* 355 (2015) 182.
- [44] L. Lacombe, P.-G. Reinhard, E. Suraud, P.M. Dinh, *Ann. Phys. (NY)* 373 (2016) 216.
- [45] L. Lacombe, P.M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *J. Phys. B* 49 (2016) 245101.
- [46] P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Ann. Phys. (NY)* 354 (2015) 183–202.
- [47] M. Vincendon, E. Suraud, P.-G. Reinhard, *Eur. J. Phys. D* 71 (2017) 179, <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2017-80067-0>.
- [48] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [49] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [50] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [51] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [52] C. Legrand, E. Suraud, P.-G. Reinhard, *J. Phys. B* 35 (2002) 1115.
- [53] S. Kümmel, M. Brack, P.-G. Reinhard, *Phys. Rev. B* 58 (1998) R1774.
- [54] M.D. Feit, J.A. Fleck, A. Steiger, *J. Comp. Phys.* 47 (1982) 412.
- [55] P.-G. Reinhard, P.D. Stevenson, D. Almehed, J.A. Maruhn, M.R. Strayer, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 036709.
- [56] L. Tao, A. Scrinzi, *New J. Phys.* 14 (2012) 013021.
- [57] P.-O. Löwdin, H. Shull, *Phys. Rev.* 101 (1956) 1730.
- [58] N. Helbig, I.V. Tokatly, A. Rubio, *Phys. Rev. A* 81 (2010) 022504.
- [59] H. Appel, E.K.U. Gross, *Eur. Phys. Lett.* 92 (2010) 23001.
- [60] M. Filatov, *Top. Curr. Chem.* 368 (2016) 97.
- [61] A. Pohl, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *J. Phys. B* 34 (2001) 4969.
- [62] P.H. Schönemann, *Psychometrika* 31 (1966) 1.

Part II

Au delà de TDLDA

Chapter 4

TDLDA limites, et perspectives

Sommaire

4.1	Les limites de la TDLDA	55
4.1.1	Durée de l'oscillation plasmon	56
4.1.2	Spectres de photo-électrons	57
4.2	Au delà de TDLDA	57
4.2.1	De TDLDA à TDCDFT	57
4.2.2	Au delà du champ moyen	59
4.2.3	La hiérarchie BBGKY	59
4.2.4	Prise en compte des corrélations: quelques méthodes	60
4.2.5	Les méthodes ASTDHF et RTA	61

4.1 Les limites de la TDLDA

Nous avons décrit l'approche TDLDA, qui est un cheval de bataille pour l'étude de la dynamique de systèmes atomiques ou de petits clusters. La méthode permet des simulations de passage d'ions, qu'on peut aussi modéliser avec des boosts instantanés, ou des excitations par des lasers. La méthode est en accord raisonnable avec l'expérience pour des excitations modérées. On trouvera dans la référence [20], des comparaisons théorie expérience, dont nous adaptons ci-dessous (figure 4.1) deux exemples.

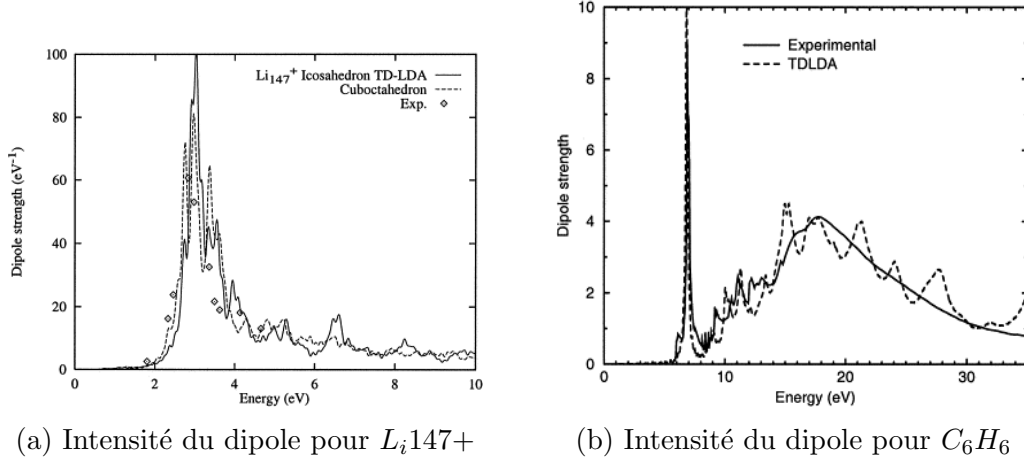


Figure 4.1: Comparaison théorie expérience, adapté de [20]

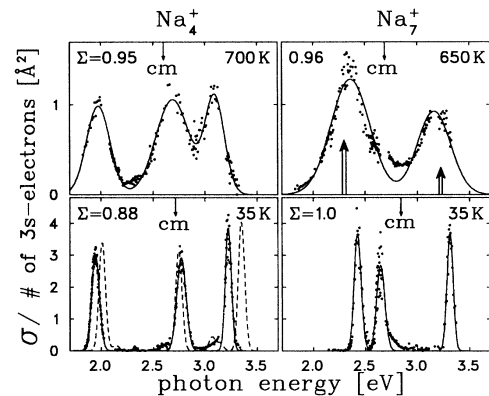
Néanmoins des anomalies se font jour quand on compare certains résultats à l'expérience. Nous allons le voir d'abord sur le cas simple de la durée de vie des oscillations plasmon, puis dans les spectres de photo-électrons soumis à des impulsions laser fortes.

4.1.1 Durée de l'oscillation plasmon

La réponse la plus visible dans nos simulations est le mode d'excitation collectif des électrons de surface, dont on peut suivre le développement sur de longues périodes ($\geq 100fs$) et qui montre très peu d'amortissement, en particulier pour de petits clusters. Par contre les résultats disponibles dans [26] et [27], où l'on a mesuré des durées de vie de plasmon, évalue une durée d'environ 10 fs. Les facteurs d'amortissement de l'oscillation plasmon sont multiples, et on peut citer:

1. L'amortissement de Landau, qui est un phénomène général d'amortissement des ondes longitudinales dans un plasmon. Ce phénomène est prédit par les modèles de type champ moyen. (voir [28]), mais ne devient appréciable que pour des clusters de taille importante (disons vers Na_{40})
2. L'agitation thermique des ions est également un facteur d'amortissement. Il a été étudié théoriquement dans [29], en introduisant dans un modèle TDDFT des excitations ionique d'énergie cinétique connue. On constate effectivement un élargissement des pics de résonance de l'oscillation plasmon.

Néanmoins dans les expériences rapportées en [30], la température des ions a été contrôlée, et la figure ci-jointe en est extraite. Il s'agit ici d'un spectre optique des clusters Na_4^+ , et Na_7^+ , à des températures de 650 à 700K, en haut, et de 35K, en bas. Les lignes pleines sont une somme de gaussiennes ajustées aux données expérimentales. Si les fréquence de l'oscillation sont raisonnablement approchées, on constate que la largeur de bande à mi hauteur (FWHM) typique de chacune



des raies à 35K, reste de 0.1 eV environ, ce qui suggère une durée de vie d'environ 5 femtosecondes, bien inférieure à ce que nous voyons sur nos calculs TD-LDA, qui pour les petits clusters ne prévoient pas d'amortissement notable. (voir [28])

4.1.2 Spectres de photo-électrons

L'apparition de lasers puissants et très courte durée, dits lasers femto-seconde, permettant d'opérer avec des puissances élevées, (disons 10^{12} à 10^{14} W/cm²), et de la technique dite de 'pump and probe' permettent de comparer l'expérience et la théorie à un niveau plus fin. On peut ainsi comparer les spectres de photo émissions (PES), ($d\sigma/dE_{kin}$) et les distributions angulaires de photo-électrons (PAD, $d\sigma/d\theta$) aux résultats théoriques issus de (par exemple) la TD-DFT, le plus souvent sous sa forme TD-LDA. Les références [31, 32] présentent de tels résultats obtenus sur le Fullerène (C_{60}), pour des fréquences d'excitation allant du visible (1.55 eV) à l'ultraviolet (10 eV). Ces résultats sont illustrés sur la figure 4.2, extraite du chapitre 6. Le panneau (a) montre la température des électrons en fonction de la fluence du laser (qui mesure l'énergie totale d'un pulse). La température atteinte 1.3 à 1.7 eV (15000 à 19000 K), est d'un ordre de grandeur comparable au potentiel d'ionisation ($I_p \approx 7.6$ eV). Cet effet n'est évidemment pas prévu par la TD-LDA, qui travaille à température constante. Les panneaux (b) à (e) montrent pour les PES (c) et PAD ((b), (d), (e)), une comparaison entre les mesures et les valeurs obtenues par TD-LDA. Il y a un accord qualitatif entre théorie et expérience, mais l'accord quantitatif, en particulier sur les PAD, doit nous alerter. Si l'accord est assez bon dans le cas mono-photon des panneaux (d), et (e), ce n'est pas le cas dans les cas de l'émission multi-photon du panneau (b).

Ici l'émission mesurée est bien plus isotrope que ne le prédit le calcul TDLDA. L'émission isotrope est un signe de rayonnement thermique des électrons, par opposition à une émission bien plus directionnelle du plasmon. Ce résultat signifie que le modèle TDLDA, qui se passe par nature à température électronique nulle, n'est pas complètement représentatif et doit être ajusté.

4.2 Au delà de TDLDA

4.2.1 De TDLDA à TDCDFT

La méthode TDLDA peine donc à représenter des phénomènes dans le domaine des énergies où opèrent les lasers femtoseconde. Il faut se souvenir que l'approximation TDLDA, dans sa déclinaison habituelle utilise un potentiel adiabatique (sans mémoire) et local. Cette approximation peut devenir critiquable dans le cas de processus très dynamiques. Une façon de dépasser cette approximation, tout en restant dans le domaine de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de faire appel à la théorie de la fonctionnelle du courant et de la densité (TDCDFT), où le courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ est un ingrédient supplémentaire à la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$ [34, 35]. Une fonctionnelle locale de la densité de courant, connue comme fonctionnelle de Vignale et Kohn (VK), peut-être dérivée de la réponse dynamique d'un gaz d'électron faiblement perturbé [35] et cette fonctionnelle

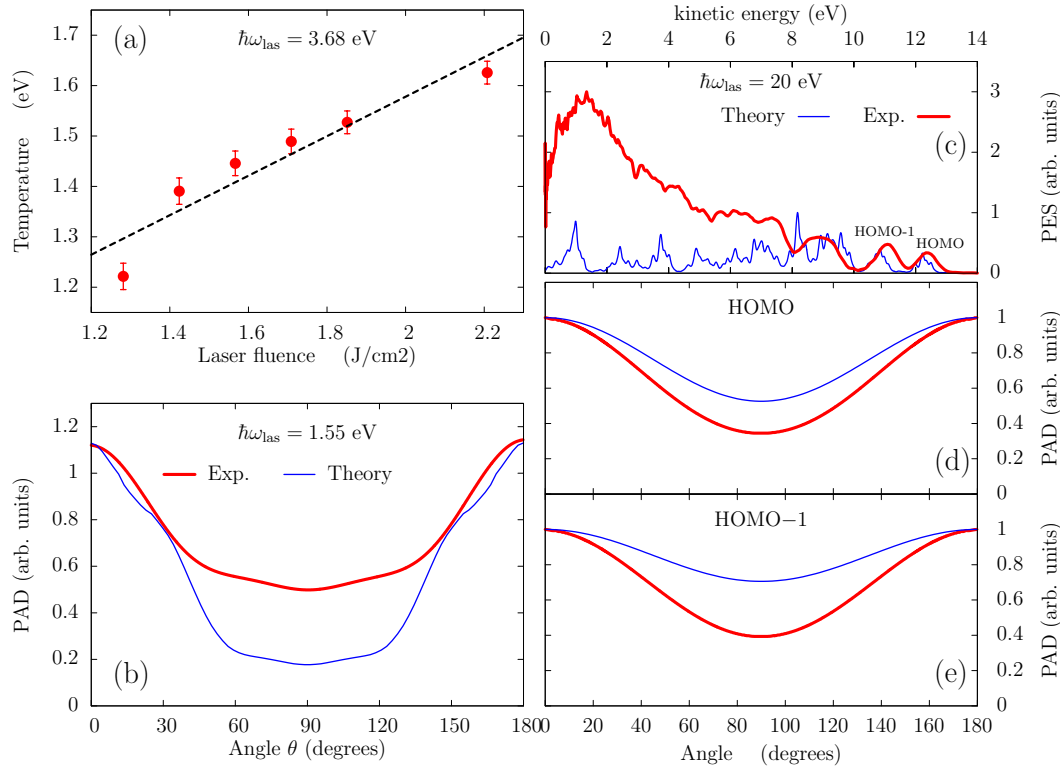


Figure 4.2: Des observables typiques de la photo-ionisation, PES et PAD, de C_{60} irradié par des pulses laser-femtoseconde dans le régime multi-photon (panneaux (a), (b)), et dans le régime monophoton (panneaux (c) à (e)). Dans le panneau (a) la température des électrons est obtenue par un l'ajustement à une exponentielle des données expérimentales de [31]. Les autres panneaux sont adaptés de [33].

a été utilisée avec un certain succès sur des systèmes électroniques finis et infinis, dans le domaine de la réponse linéaire [36, 37, 38]. La TDCDFT a aussi été utilisée dans une implémentation en temps réel, sur des modèles simples où les symétries permettent de réduire la complexité des équations [39, 40, 41]. Ces études indiquent que la fonctionnelle de VK introduit un amortissement dans la dynamique des électrons [41]. On peut donc espérer que la TDCDFT dans le cadre de l'approche VK permettrait de simuler les aspects dissipatifs signalés ci-dessus. C'est ce que nous testons dans le chapitre 5.

4.2.2 Au delà du champ moyen

4.2.3 La hiérarchie BBGKY

Nous allons faire un détour par l'étude des hiérarchies BBGKY, qui sont ainsi nommées d'après Born, Bogoliubov, Green, Kirkwood et Yvon qui en ont développé la version classique. Une étude complète de ce sujet est largement en dehors du cadre de ce travail, mais nous allons l'introduire simplement, pour y trouver:

- Une introduction aux méthodes de théorie de la matrice densité du second ordre dépendant du temps (TD-2RDM)
- Une formalisation du concept de corrélations
- Une justification à des approches stochastiques

On obtient la hiérarchie BBGKY en intégrant par parties l'équation (exacte) de Liouville.

$$i \frac{\partial \hat{\rho}^{(N)}}{\partial t} = [\hat{h}, \hat{\rho}^{(N)}] \quad (4.1)$$

où $\hat{\rho}^{(N)}$ est l'opérateur densité à N corps $\hat{\rho}^{(N)} = |\Phi\rangle\langle\Phi|$.

Les matrices densités à n corps sont définies au paragraphe 1.2. Nous noterons dans la suite la matrice densité à un corps $\rho^{(1)}$, par ρ . Le terme général de BBGKY s'écrit à l'ordre n:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(n)}(x_1 \dots x_n; x'_1 \dots x'_n) = \\ \left\{ \sum_{i=1}^n [h(x_i) - h(x'_i)] + 1/2 \sum_{i \neq j}^n [V(x_i, x_j) - V(x'_i, x'_j)] \right\} \rho^{(n)}(x_1 \dots x_n; x'_1 \dots x'_n) \\ + \sum_{j=1}^n \int dy [V(x_j, y) - V(x'_j, y)] \rho^{(n+1)}(x_1 \dots x_n, y; x'_1 \dots x'_n, y) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Et les deux premiers termes peuvent s'écrire:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho(x; x') = [h(x) - h(x')] \rho(x; x') + \int dz [V(x, z) - V(x', z)] \rho^{(2)}(x, z; x', z) \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(2)}(x, y; x', y') = & \{ [h(x) - h(x') + h(y) - h(y')] + [V(x, y) - V(x', y')] \} \rho^{(2)}(x, y; x', y') \\ & + \int dz [V(x, z) - V(x', z) + V(y, z) - V(y', z)] \rho^{(3)}(x, y, z; x', y', z) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Dans cette expression $h(x)$ représente la somme des opérateurs à un corps, et $V(x, x')$ le potentiel à deux corps (le plus souvent Coulombien). Nous notons que cette hiérarchie fait appel, à chaque niveau, à une densité partielle de niveau supérieur, et ne peut donc être fermée exactement qu'à l'ordre N . Il faudra donc faire une approximation. Pour guider cette approximation, nous allons montrer qu'au premier niveau on peut écrire de façon explicite la différence entre le $\rho^{(2)}$ et l'expression de $\rho_{HF}^{(2)}$ qu'on obtiendrait en faisant une propagation Hartree-Fock. On peut facilement obtenir une telle expression en écrivant $\rho_{HF}(x; x') = \sum_i \varphi_i(x) \varphi_i^*(x')$, où l'on confond ρ et $\rho^{(1)}$, et où l'on utilise l'expression de $i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(x, t)$ de Hartree Fock. On obtient alors:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \rho_{HF}(x; x') = & [h(x) - h(x')] \rho_{HF}(x; x') \\ & + \int dz [V(x, z) - V(x', z)] [\rho_{HF}(x; x') \rho_{HF}(z; z) - \rho_{HF}(x; z) \rho_{HF}(z; x')] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Cette formule est le plus souvent citée sous la forme, plus élégante:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (4.6)$$

où H est le Hamiltonien total de Hartree Fock, incluant le potentiel à deux corps. Mais sous la première forme ci-dessus nous allons remarquer que les équations 4.5 et 4.3 se ressemblent et qu'on passe de l'une à l'autre en écrivant $\rho^{(2)}(x, z; x', z) = [\rho_{HF}(x; x') \rho_{HF}(z; z) - \rho_{HF}(x; z) \rho_{HF}(z; x')]$. Le terme à droite de l'équation est d'ailleurs précisément la valeur de $\rho^{(2)}$ quand la fonction d'onde est un déterminant de Slater. Il semble maintenant naturel de définir $c^{(2)}$ que nous appellerons corrélation dynamique du second ordre, telle que:

$$c^{(2)}(x, z; x', z) = \rho^{(2)}(x, z; x', z) - [\rho_{HF}(x; x') \rho_{HF}(z; z) - \rho_{HF}(x; z) \rho_{HF}(z; x')] \quad (4.7)$$

Ce procédé se généralise et on trouvera dans [42] des formules explicites (mais qui font appel à un formalisme lourd) qui permettent d'exprimer les corrélations dynamiques d'ordre élevé comme fonctionnelles de celles d'ordre plus bas.

4.2.4 Prise en compte des corrélations: quelques méthodes

TD2RDM Nous voyons ci-dessus que Hartree Fock est une méthode qui néglige les corrélations du deuxième ordre, (le $c^{(2)}$ ci-dessus). Il existe une classe de méthodes basées sur l'intégration des équations 4.3 ci-dessus, où diverses méthodes sont utilisées

pour tronquer la hiérarchie BBGYK au delà du deuxième ordre. Elles sont appelées méthodes TDRDM (Time dependent Reduced Density Matrix) voir par exemple [43], où TD2RDM(Time dependent Second Order Reduced Density Matrix) See [44]. Les méthodes de troncature ne sont pas si directes qu'ont peut le penser, et une discussion détaillée se trouve dans [45]. Cette méthode montre, pour un système d'un seul atome dans [44] une bien meilleure prise en compte des effets de corrélation, par rapport aux méthodes TDLDA, TDHF. Par contre, si le modèle est à 3 dimensions, il est grandement simplifié par la symétrie sphérique du problème et le temps de propagation est de l'ordre de 12fs. On est donc loin de l'objectif fixé en introduction.

Les méthodes Multi-Configuration Time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) On peut remarquer que dans le cas des équations du type BBGKY tronquées, un système initialement représenté par un déterminant de Slater, cesse d'être un Slater, à cause de la variation des nombres d'occupations. On peut alors dériver les théories de type MCTDHF en travaillant dans un ensemble complet de déterminant de Slater, où l'état du système est une superposition de ces déterminants affectés de coefficients dépendant du temps. (voir [46], [47], [48]). Dès que la configuration est étendue au delà de quelques électrons, la difficulté réside dans le nombre élevé de déterminants qu'il faut traiter. Pour travailler avec un nombre raisonnable de déterminants, des stratégies de sélection de déterminants se trouvent dans [49]. Les nombres d'électrons et durées de la simulation (pour, à nouveau, des systèmes de symétrie sphérique) sont du même ordre de grandeur que dans la méthode TD2RDM ci-dessus.

De BBGKY aux méthodes stochastiques Une des méthodes d'intégration de la hiérarchie BBGKY consiste à intégrer séparément la seconde équation 4.4, et à en reporter le résultat (sous certaines hypothèses de simplification) dans 4.3. On trouvera ce développement dans [50].

Cette équation fait apparaître un terme de collision. Ce chemin de pensée est utilisé pour montrer une filiation vers les méthodes dites ETDHF 'Extended Time dependent Hartree Fock', où les nombres d'occupation sont dynamiques en fonction du temps. Sur cette base le même document montre un chemin vers les méthodes de Stochastic Time dependent Hartree Fock qui feront l'objet du chapitre 6.

Méthodes semi-classiques Une revue extensive des méthodes semi classiques se trouve dans la thèse d'André Doms [51], et on y trouvera en particulier une étude du lien entre les méthodes semi-classiques impliquant l'équation de Boltzman, Ühling, Uhlenbeck (BUU) et la hiérarchie BBGKY quantique des équations 4.3, 4.4 ci dessus, sur une base très voisine de celle déjà signalée. Les équations semi-classiques ont leur domaine d'application dans le domaine d'énergies assez élevées, où les effets quantiques sont moins prononcés. Elles seront détaillées dans le paragraphe 6.

4.2.5 Les méthodes ASTDHF et RTA

Comme annoncé dans l'introduction, nous nous fixons comme but la prise en compte d'un niveau raisonnable de corrélations, pour des systèmes impliquant plus de 10

électrons, pendant des temps de l'ordre de 100 femto-secondes. Nous explorerons en détail deux méthodes qui permettent d'approcher ce but:

1. Au chapitre 6, la méthode de Hartree-Fock Stochastique dépendante du temps Moyennée (ASTDHF) , que nous avons étendu à des réseaux de calcul ouverts.
2. Au chapitre 7, la méthode des temps de relaxation(RTA), que nous avons étendue au cas tridimensionnel.

Chapter 5

TDCDFT

Sommaire

5.1	Introduction	63
5.2	la théorie de la fonctionnelle de la densité et du courant dépendant du temps	64
5.2.1	Théorie	64
5.2.2	Aspects numériques	66
5.2.3	Résultats	69
5.3	TDCDFT: résultats détaillés	70

5.1 Introduction

La TDDFT, à laquelle nous nous sommes cantonnés jusqu'ici, est une théorie de choix pour l'étude des systèmes dynamiques. Néanmoins on lui connaît des limitations intrinsèques. Nous avons signalé que les études étaient généralement faites en LDA adiabatique (ALDA). Cela signifie qu'on ne peut pas en l'état introduire d'effet mémoire dans la propagation des équations de Kohn-Sham. Vignale et Kohn ont montré qu'un potentiel local en espace et dépendant de la fréquence, ne pouvait exister que si la théorie est généralisée pour introduire la densité de courant $\mathbf{j}$. [34, 35]. C'est donc cette généralisation que nous allons maintenant étudier, et que nous avons implémentée en 3 dimensions. Dans cette déclinaison elle est capable de traiter des petits systèmes, pas nécessairement de symétrie sphérique, on le verra sur un exemple de Na_2 . Après un rappel de la théorie sous-jacente, nous insisterons sur les aspects numériques de la résolution du problème et rappellerons quelques résultats clés.

5.2 la théorie de la fonctionnelle de la densité et du courant dépendant du temps

5.2.1 Théorie

Comme le courant $\mathbf{j}$ est un vecteur, il est logique d'introduire un potentiel vecteur $\mathbf{A}_S$, dans les équations de Kohn-Sham, qui s'écrivent alors:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left\{ \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) \right]^2 + V_S(\mathbf{r}, t) \right\} \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (5.1a)$$

$$V_S(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t), \quad (5.1b)$$

$$\mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t), \quad (5.1c)$$

où $q = -e$ est la charge d'un électron et c la vitesse de la lumière. Le potentiel vecteur $\mathbf{A}_S$ est composé d'une contribution extérieure (e.g. un champ laser) $\mathbf{A}_{\text{ext}}$ et du potentiel d'échange corrélation $\mathbf{A}_{\text{xc}}$. Nous utiliserons l'approximation de Vignale et Kohn pour le potentiel d'échange corrélation. [35].

Alors la densité et le courant s'expriment à partir des fonctions d'ondes élémentaires, φ_α par:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} |\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (5.2a)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha} \Im \left[\varphi_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \vec{\nabla} \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t) \right] - \frac{q}{mc} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t), \quad (5.2b)$$

et sont indépendantes de la jauge de référence. Le premier terme de $\mathbf{j}$ est le terme habituel de la TDDFT, tandis que le second terme est un terme supplémentaire, spécifique de la TDCDFT.

Il reste à définir la fonctionnelle de Vignale et Kohn, qui lie le potentiel vecteur V_S , à ces mêmes fonctions d'ondes. Une expression est définie dans la référence [52], et dans une jauge où $V_{\text{xc}} = 0$, elle s'exprime par:

$$\frac{q}{c} \frac{\partial A_{\text{xc},i}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \partial_i V_{\text{xc}}^{\text{ALDA}} - \frac{\sum_j \partial_j \sigma_{\text{xc},ij}(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)}, \quad (5.3)$$

où le second terme, souvent nommé "terme de mémoire" se calcule par le tenseur de contrainte visco-élastique, dont les composantes sont:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{xc},ij}(\mathbf{r}, t) = & \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \eta(\mathbf{r}, t, t') \left[\partial_i v_j(\mathbf{r}, t') + \partial_j v_i(\mathbf{r}, t') \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{2}{d} \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t') \delta_{ij} \right] \right. \\ & \left. + \zeta(\mathbf{r}, t, t') \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t') \delta_{ij} \right\} \end{aligned} \quad (5.4)$$

où d est le nombre de dimensions spatiales. Ici $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)/\rho(\mathbf{r}, t)$ est le champ de vitesse, fonction du temps.

Il faut noter que les deux coefficients $\eta(\mathbf{r}, t, t')$ et $\zeta(\mathbf{r}, t, t')$ ont une double dépendance en temps qui indique un effet mémoire. Pour rendre le calcul praticable, nous allons nous placer dans le cadre de l'approximation dite 'instantanée', et considérer que ces coefficients ne sont significativement non nuls que sur un intervalle court devant la période plasmon du système, ce qui permet de considérer qu'ils sont constants sur l'intervalle $[t, t']$. Avec ces hypothèses, on arrive à un système d'équations plus simple:

$$\sigma_{xc,ij}(\mathbf{r}, t) \approx \eta_0(\mathbf{r}, t) \left[\partial_i v_j(\mathbf{r}, t) + \partial_j v_i(\mathbf{r}, t) - \frac{2}{d} \vec{\nabla} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \delta_{ij} \right] + \zeta_0(\mathbf{r}, t) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \delta_{ij} \quad (5.5)$$

avec

$$\eta_0(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) a_3^T|_{\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (5.6)$$

$$\zeta_0(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.7)$$

où nous avons utilisé dans 5.6, 5.7 la paramétrisation de Quian et vignale ([53]). Le paramètre a_3^T est défini ci après.

Retour sur la définition de la vitesse Nous avons défini la vitesse par $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)/\rho(\mathbf{r}, t)$, mais il faut se rappeler ici la remarque faite au sujet des pseudo potentiels 1.5.1. Pour le calcul de la vitesse nous devons utiliser la densité totale, que nous obtenons en ajoutant à la densité ρ_{val} des électrons de valence, celle ρ_{comp} des électrons profonds, que l'on obtient séparément dans un calcul statique en symétrie sphérique. De même et pour les mêmes raisons on doit utiliser la densité totale dans l'équation 5.3.

5.2.2 Aspects numériques

Les équations du problème après simplification

Nous résumons ici l'ensemble final des équations du problème dynamique de la TDCDFT, que nous avons traitées.

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left\{ \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) \right]^2 + V_S(\mathbf{r}, t) \right\} \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t) \\
 \rho_{val}(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t) \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \\
 \rho_{all}(\mathbf{r}, t) &= \rho_{comp}(\mathbf{r}, t) + \rho_{val}(\mathbf{r}, t) \\
 V_S(\mathbf{r}, t) &= V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}^{ALDA}(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}_{xc}(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{j}_p(\mathbf{r}, t) &= \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha} \Im \left[\varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}, t) \vec{\nabla} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}, t) \right] \\
 \mathbf{j}_d(\mathbf{r}, t) &= -\frac{q}{mc} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) \rho_{all}(\mathbf{r}, t) \\
 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{j}_p(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_d(\mathbf{r}, t) \\
 v(\mathbf{r}, t) &= \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\rho_{all}(\mathbf{r}, t)} \\
 \frac{\partial \mathbf{A}_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{c}{q} \frac{1}{\rho_{all}(\mathbf{r}, t)} \sum_j \partial_j \sigma_{xc,ij}(\mathbf{r}, t) \\
 \sigma_{xc,ij}(\mathbf{r}, t) &= \eta_0(\mathbf{r}, t) \left[\partial_i v_j(\mathbf{r}, t) + \partial_j v_i(\mathbf{r}, t) - \frac{2}{d} \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \delta_{ij} \right] \\
 \eta_0(\mathbf{r}, t) &= \rho a_3^T \\
 a_3^T &= \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} r_s^2 S_3^T \\
 S_3^L &= -\frac{1}{45\pi} \left\{ 5 - \left(\lambda + \frac{5}{\lambda} \right) \arctan(\lambda) - \frac{2}{\lambda} \arcsin \left(\frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2}{\lambda \sqrt{2+\lambda^2}} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{1}{\lambda \sqrt{2+\lambda^2}} \right) \right] \right\} \\
 S_3^T &= (4/3) S_3^L \\
 \frac{1}{\rho_{all}} &= \frac{4}{3} \pi r_s^3
 \end{aligned}$$

Où la couleur rouge marque les termes présents dans la TDCDFT, qui ne figurent pas explicitement dans la TDDFT.

Dérivées numériques

Cet ensemble d'équations, nécessite 3 niveaux de dérivation numérique, pour calculer la vitesse, puis le tenseur de contrainte, et enfin les gradient de ce dernier. Ceci s'ajoute aux dérivées déjà présentes dans la TDDFT.

Forme de la densité et de la vitesse

La figure 5.1 montre la densité, et la vitesse sur l'axe des x du domaine de calcul. La vitesse se comporte bien au centre de la boîte de calcul, mais prends des valeurs très élevées sur les bords. La pente de la courbe présente une véritable discontinuité dans un petit espace aux bornes du domaine. Cette divergence de la vitesse dans les zones de faible densité est tout a fait physique: on la retrouve dans un exemple aussi simple que celui du mouvement d'une distribution gaussienne de charge. Mais elle pose des problèmes numériques inattendus:

1. La vitesse présente un véritable coude au voisinage des bornes du domaine.
2. Les méthodes standards basées sur la transformée de Fourier ne conviennent plus, et quand on trace l'interpolation de la vitesse en fonctions de sinus et cosinus on obtient des courbes très irrégulières, liées à un 'overshoot' au droit du coude.
3. Lorsqu'on utilise des méthodes de dérivation d'ordre élevé, les mêmes difficultés surgissent.

La densité varie de 10 ordres de grandeur sur cet exemple, et devient négligeable au bord, ce qui rend difficile l'évaluation de la vitesse, et introduit un bruit numérique qui ajoute aux problèmes signalés ci-dessus et rend encore plus difficile l'évaluation numérique des dérivées.

La solution numérique

Si l'implémentation du schéma défini ci-dessus ne présente pas de difficultés en général, des précautions particulières sont nécessaires pour éviter une divergence explosive du calcul.

Filtrage Si l'idée la plus immédiate est de filtrer la vitesse, cette solution ne marche pas, un filtrage trop sévère élimine complètement certaines fonctions d'ondes, et de plus tous les filtres ont introduit des oscillations spatiales sur la vitesse, à cause du step au bornes du domaine.

Fonction de coupure Le procédé qui a été essentiel dans la stabilisation numérique, a été d'introduire une fonction dite de coupure qui fait tendre la vitesse vers une constante, continument dans toutes les directions, dans les zones où la densité est inférieure à une valeur seuil, typiquement $5 \cdot 10^{-6}$. la figure 5.1 en montre l'effet:

- Il est intéressant de voir d'abord les ordres de grandeur des densités respectives des électrons de valence, et de l'ensemble des électrons: ce rapport est voisin de 10000 aux environs des noyaux, il est donc primordial d'utiliser la densité totale pour avoir une évaluation réaliste de la vitesse.
- La vitesse est montrée à deux temps du calcul: 0.05fs, et 1fs. Considérons la première des deux valeurs, marquée par les courbes pointillées bleues et rouge. On y voit sur la courbe rouge la divergence de la vitesse aux bornes du domaine. Par contre la courbe bleue qui représente la vitesse coupée montre une évolution

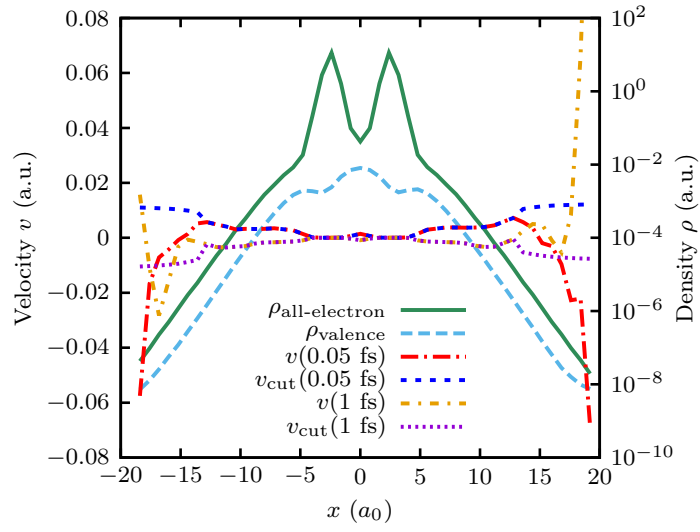


Figure 5.1: densité, vitesse et vitesse amortie sur l'axe des x d'un domaine de $48 \times 48 \times 48$ contenant un dimère Na_2 .

régulière aux bornes de la boîte. On voit sur la courbe que la différence ne porte que sur des zones où la densité électronique est inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$.

Réalisation de la fonction de coupure On fait cette coupure en remplaçant dans la zone de basse densité, la valeur de chaque point, par la moyenne des valeurs ceux de ses voisins immédiats qui sont plus près que lui du centre de la boîte. Le diagramme 5.2 illustre les éléments essentiels du procédé. On l'applique à tous les points de la zone de basse densité, dans l'ordre de leur distance croissante au centre du réseau.

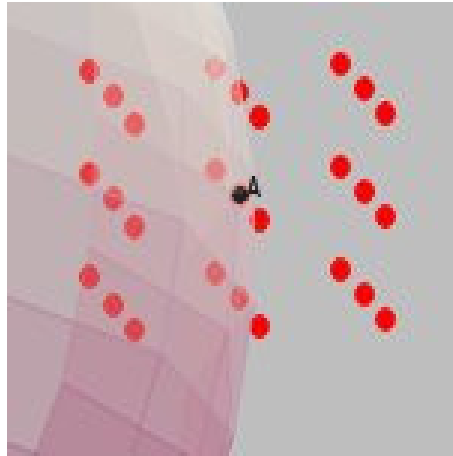


Figure 5.2: 26 points du réseau sont voisins du point A, ici 14 d'entre eux sont plus près que A du centre du réseau, et sont floutés par une sphère passant par A, centrée au centre du réseau. On remplace en A la valeur initiale par la moyenne des valeurs sur les 14 points

Dérivées numériques Un autre élément essentiel de la stabilité du schéma de calcul est l'utilisation de dérivées numériques aussi locales que possible. Aussi surprenant que cela paraisse la clé du succès a été l'utilisation de dérivées à 3 points, dans les dérivées de la vitesse, et de σ .

5.2.3 Résultats

Les résultats sont détaillés dans le chapitre 5.3, et malgré les simplifications faites, montrent un bon accord avec les travaux de référence en ce qui concerne les fréquences et l'amortissement lié à la TDCDFT.

Par contre nous rappelons ici les résultats sur l'influence de l'intensité sur l'amortissement, sur le figure 5.3. Il apparaît que la réponse est une fonction essentiellement linéaire de l'excitation. Ceci est contradiction avec les résultats connus des théories des liquides de Fermi, où des ensembles finis de systèmes d'électrons, montrent une forte dépendance de l'amortissement à l'excitation, liée au fait que l'espace des phases des collisions s'ouvre quand on augmente l'énergie d'excitation. De ce point de vue (au moins dans le cadre de nos approximations), la TDCDFT n'est pas une solution pour expliquer la relaxation.

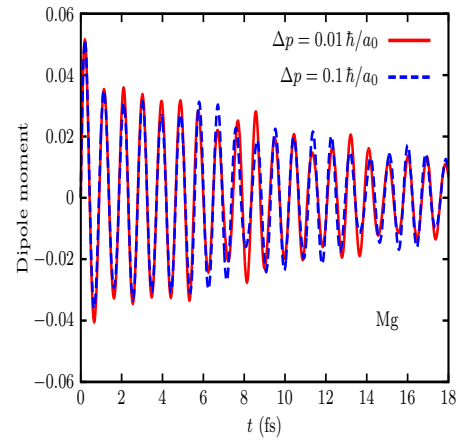


Figure 5.3: Evolution temporelle du moment dipolaire calculé en TDCDFT après un boost instantané, pour M_g . On compare différentes intensités de boost, et l'échelle est ajustée proportionnellement à l'inverse de l'intensité du boost.

5.3 TDCDFT: résultats détaillés

Towards time-dependent current-density-functional theory in the non-linear regime

J. M. Escartín,^{1,2,3} M. Vincendon,^{1,2} P. Romaniello,⁴ P. M. Dinh,^{1,2} P.-G. Reinhard,⁵ and E. Suraud^{1,2}

¹Université de Toulouse, UPS, Laboratoire de Physique Théorique, IRSAMC, F-31062 Toulouse Cedex, France

²CNRS, UMR5152, F-31062 Toulouse Cedex, France

³Theory of Condensed Matter Group, Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J.J. Thomson Avenue, Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

⁴Laboratoire de Physique Théorique, CNRS, IRSAMC, Université Toulouse III - Paul Sabatier and European Theoretical Spectroscopy Facility, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

⁵Institut für Theoretische Physik, Universität Erlangen, Staudtstraße 7, D-91058 Erlangen, Germany

(Received 19 December 2014; accepted 10 February 2015; published online 27 February 2015)

Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT) is a well-established theoretical approach to describe and understand irradiation processes in clusters and molecules. However, within the so-called adiabatic local density approximation (ALDA) to the exchange-correlation (xc) potential, TDDFT can show insufficiencies, particularly in violently dynamical processes. This is because within ALDA the xc potential is instantaneous and is a local functional of the density, which means that this approximation neglects memory effects and long-range effects. A way to go beyond ALDA is to use Time-Dependent Current-Density-Functional Theory (TDCDFT), in which the basic quantity is the current density rather than the density as in TDDFT. This has been shown to offer an adequate account of dissipation in the linear domain when the Vignale-Kohn (VK) functional is used. Here, we go beyond the linear regime and we explore this formulation in the time domain. In this case, the equations become very involved making the computation out of reach; we hence propose an approximation to the VK functional which allows us to calculate the dynamics in real time and at the same time to keep most of the physics described by the VK functional. We apply this formulation to the calculation of the time-dependent dipole moment of Ca, Mg and Na₂. Our results show trends similar to what was previously observed in model systems or within linear response. In the non-linear domain, our results show that relaxation times do not decrease with increasing deposited excitation energy, which sets some limitations to the practical use of TDCDFT in such a domain of excitations. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4913291>]

I. INTRODUCTION

Reactions with photons serve since the event of quantum physics as a crucial tool for the analysis of atoms and molecules, a tool which has been refined in the course of time, experimentally as well as theoretically.¹ Photo-reactions have become extremely popular with the advent of coherent light sources whose enormous progresses allow meanwhile to trigger and to track photon-induced electron dynamics in a time-resolved manner.² This calls, at the theoretical side, for reliable and detailed modelling. Among the various available approaches, Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) offers an optimal compromise. Within this approach, one needs to approximate the so-called exchange-correlation potential which contains the many-body effects (beyond Hartree) of the system. The standard approximation is the Adiabatic Local Density Approximation (ALDA), in which the ground-state local density approximation is evaluated at the instantaneous local density. Although ALDA provides a sound starting basis for describing dynamical processes, it is still plagued by intrinsic limitations. One of

them concerns the account of dissipative effects which require to go beyond ALDA. The main characteristic of the ALDA is that it is local in time as well as in space. Vignale and Kohn (VK) showed for the case of time-dependent linear response theory that a frequency-dependent local-density approximation of the exchange-correlation (xc) potential does not exist in general, but that a local approximation can be maintained if the theory is extended to also include the current density.^{3,4} Therefore, it can be more convenient and more efficient to use a local functional of the current density rather than a non-local functional of the density. By studying a weakly perturbed electron gas, Vignale and Kohn derived an exchange-correlation vector potential that is a local functional of the current density.⁴ This functional has been used since then for the description of finite and infinite electronic systems within the linear-response regime. One of the successes of this approach is that the use of the local current-density functional puts the polarizability of conjugated polymers into the right order of magnitude, while it was grossly overestimated in ALDA.^{5,6} In extended systems, it is able to describe the electron-electron scattering responsible for the Drude-like

tail in metals, a feature which is completely absent within ALDA.⁷ TDCDFT can also be used beyond linear response in a real-time description. Such an extension has already been studied, but so far for models or simple systems^{8–10} in which, thanks to the considered space symmetries, the complexity of the equations reduces to that of TDDFT. These studies indicate that the VK introduce an artificial damping of electron dynamic, which was also observed in the linear response of atoms.¹¹ It becomes then important to further explore the VK functional. It is the aim of this work to investigate TDCDFT with the VK functional in the real-time domain for realistic systems in full three space dimensions. The outline of this article is as follows. In Sec. II, we summarize the key equations of TDCDFT, we introduce the VK functional, and we show how one can approximate it to make calculations feasible. We report the main aspects of the implementation in Sec. III. In Sec. IV, we present results for the time evolution of the dipole moment of Ca, Mg, and Na₂, we compare the excitation energies with previous works using VK in the linear regime, and we explore the non-linear regime. Finally, we give our conclusions in Sec. V.

II. THEORY

Standard TDDFT employs a scalar multiplicative Kohn-Sham potential $V_S(\mathbf{r}, t)$ composed of the external field V_{ext} , the Hartree potential V_H and an xc potential V_{xc} . The current is a vector field and, accordingly, TDCDFT complements the Kohn-Sham equations by a vector potential $\mathbf{A}_S$ to

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left\{ \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) \right]^2 + V_S(\mathbf{r}, t) \right\} \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1a)$$

$$V_S(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t), \quad (1b)$$

$$\mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t), \quad (1c)$$

where $q = -e$ is the electron charge and c the light velocity. The vector potential $\mathbf{A}_S$ is composed of an external contribution $\mathbf{A}_{\text{ext}}$ and the exchange-correlation vector potential $\mathbf{A}_{\text{xc}}$. In the following, we will use the VK approximation for the xc potentials.⁴

The density and the current density can be expressed in terms of the Kohn-Sham wave functions as

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_\alpha |\varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2a)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{m} \sum_\alpha \text{Im} [\varphi_\alpha^*(\mathbf{r}, t) \nabla \varphi_\alpha(\mathbf{r}, t)] - \frac{q}{mc} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2b)$$

and are independent of the gauge chosen to represent the electromagnetic potentials.

A. The Vignale-Kohn functional in real time

Up to second order in spatial derivatives, under the basic assumption that the gradients of the density and the velocity are small (see Ref. 12), and choosing a gauge with $V_{\text{xc}} = 0$,

the VK functional in real time reads

$$\frac{q}{c} \frac{\partial A_{\text{xc},i}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \partial_i V_{\text{xc}}^{\text{ALDA}} - \frac{\sum_j \partial_j \sigma_{\text{xc},ij}(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)}, \quad (3)$$

where the second term on the right-hand side is usually referred to as the “memory term”. It is determined by the visco-elastic xc stress tensor whose components are

$$\sigma_{\text{xc},ij}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \left\{ \eta(\mathbf{r}, t, t') \left[\partial_i v_j(\mathbf{r}, t') + \partial_j v_i(\mathbf{r}, t') - \frac{2}{d} \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t') \delta_{ij} \right] + \zeta(\mathbf{r}, t, t') \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t') \delta_{ij} \right\}, \quad (4)$$

where d is the number of spatial dimensions.¹³ Here, $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)/\rho(\mathbf{r}, t)$ is the time-dependent velocity field. The time-dependent visco-elastic coefficients are the Fourier transforms of the complex visco-elastic coefficients:

$$\eta(\mathbf{r}, t, t') = \int \frac{d\omega}{2\pi} \eta_{\text{xc}}(\bar{\rho}, \omega) e^{-i\omega(t-t')} \Big|_{\bar{\rho}=\rho(\mathbf{r}, t_*)}, \quad (5a)$$

$$\zeta(\mathbf{r}, t, t') = \int \frac{d\omega}{2\pi} \zeta_{\text{xc}}(\bar{\rho}, \omega) e^{-i\omega(t-t')} \Big|_{\bar{\rho}=\rho(\mathbf{r}, t_*)}, \quad (5b)$$

where η stands for the shear viscosity and ζ for the bulk viscosity coefficient (still possibly including elasticity effects). There remains an open question on the choice of the time instant t_* . It may be either $t_* = t$ or $t_* = t'$ or anything in between. The differences involve higher gradient corrections,¹² which are disregarded in the present approach and which become obsolete anyway in the instantaneous approximation which we will use (Sec. II B). The visco-elastic coefficients are expressed in the frequency domain as

$$\eta_{\text{xc}}(\rho, \omega) = -\frac{\rho^2}{i\omega} f_{\text{xc}}^T(\rho, \omega), \quad (6a)$$

$$\zeta_{\text{xc}}(\rho, \omega) = -\frac{\rho^2}{i\omega} \left[f_{\text{xc}}^L(\rho, \omega) - \frac{2(d-1)}{d} f_{\text{xc}}^T(\rho, \omega) - \frac{d^2 \epsilon_{\text{xc}}(\rho)}{d\rho^2} \right]. \quad (6b)$$

Here, $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$ is the xc energy density and $f_{\text{xc}}^{L,T}(\rho, \omega)$ are the frequency-dependent longitudinal (L) and transverse (T) response kernels of the homogeneous electron gas evaluated at the density ρ . The xc kernels are not known accurately. There are two works in which practicable approximations are given.^{14,15} In the following, we will use the more recent parametrization given by Qian and Vignale (QV),¹⁵ which was designed to satisfy all known limits and relations of the longitudinal and transverse xc kernels, and which allows a simple analytic evaluation of $\eta(\mathbf{r}, t, t')$.

B. An instantaneous approximation to the VK functional

With its third order derivatives and double integrals over time, the VK approximation makes the Kohn-Sham equations highly involved. Our goal here is to simplify the original equations to make their computation feasible while keeping the important aspects of the VK approximation. We are looking for an approximation to $\sigma_{\text{xc},ij}(\mathbf{r}, t)$ which is local in time

(i.e., instantaneous) as

$$\sigma_{xc,ij}(\mathbf{r},t) \approx \eta_0(\mathbf{r},t) \left[\partial_i v_j(\mathbf{r},t) + \partial_j v_i(\mathbf{r},t) - \frac{2}{d} \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r},t) \delta_{ij} \right] + \zeta_0(\mathbf{r},t) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r},t) \delta_{ij}. \quad (7)$$

This can be obtained by considering the time-dependent visco-elastic coefficients $\eta(\mathbf{r},t,t')$ and $\zeta(\mathbf{r},t,t')$ in Eq. (4) as significantly different from zero only during a time interval $t' \in [t-T, t]$, with T so short with respect to the plasma period that the velocity gradients during that time interval can be considered constant. This leads to the identifications

$$\eta_0(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^t dt' \eta(\mathbf{r},t,t'), \quad (8a)$$

$$\zeta_0(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^t dt' \zeta(\mathbf{r},t,t'). \quad (8b)$$

Using the QV parametrization for $\eta_{xc}(\rho, \omega)$ and $\zeta_{xc}(\rho, \omega)$, we can evaluate (8a) and (8b), which read

$$\eta_0(\mathbf{r},t) = \rho(\mathbf{r},t) a_3^T|_{\rho(\mathbf{r},t)}, \quad (9a)$$

$$\zeta_0(\mathbf{r},t) = 0, \quad (9b)$$

where the coefficient a_3^T is given in Ref. 15. Note that to arrive at (9a) we assume $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta_{xc}(\rho, \omega) = 0$. This is compatible with the instantaneous approximation (7). Under this approximation, indeed, the visco-elastic coefficients $\eta(\mathbf{r},t,t')$ and $\zeta(\mathbf{r},t,t')$ are assumed peaked for $t-t' \rightarrow 0^+$ and to approach zero very quickly. This implies that most of the memory comes from the recent past. This approximation to the static limit of η_{xc} coincides with the QVA/QV0 approximation used in previous works.^{7,16,17} Note also that the approximation (9a) corresponds to a transverse kernel $f_{xc}^T(\rho, \omega) = -i\omega \eta_{xc}(\rho, \omega)/\rho^2$ that is purely imaginary. This feature will be important for the interpretation of the results in Sec. IV, since it is precisely the imaginary part of the complex $f_{xc}^{L,T}$ kernels that is responsible for the dissipative effects.⁹

III. IMPLEMENTATION

We have implemented the VK functional in our open-source package TELEMAN.¹⁸ Wave functions and fields are represented on an equidistant Cartesian grid in 3D coordinate space. The operators of momentum and kinetic energy are evaluated in Fourier space exploiting the fast Fourier transformation. For the (scalar) energy-density functional, we use the Perdew-Wang parametrization.¹⁹ The ionic cores are described by separable pseudo-potentials of Goedecker type.²⁰ The static solution is evaluated using accelerated gradient iteration²¹ and in order to deal with the numerical $\mathbf{A}_{xc}$ each time step of the dynamical evolution is done by a fourth order series expansion of the exponential of the Kohn-Sham Hamiltonian. For more technical details see Ref. 22.

Even in its simplified form the implementation of the VK functional in a real-time propagation of finite systems remains demanding, because it involves third order derivatives of the wave functions and because the velocity $\mathbf{v} = \mathbf{j}/\rho$ becomes an unsafe quantity in the tails of the electron cloud where ρ becomes very low. The problems raised by TDCDFT can be

understood by looking at Fig. 1, which shows the density and velocity profiles along the symmetry axis of a Na₂ dimer:

1. The velocity is well behaved in the center of the box where density is large, but it is plagued by strong fluctuations and huge values near the edges. This simply comes from the fact that, while both the density and the current basically vanish at the box boundaries, thus physically corresponding to a region of space virtually void of particles, their ratio may take large values. This feature is also present in TDDFT, but it has no practical consequence as the velocity has no impact on the Kohn-Sham field. However, in TDCDFT, the strange velocity profile at the outer tail, amplified by high-order derivatives, leads in a few time steps to insurmountable numerical instabilities.
2. A better understanding of the velocity behavior is attained by looking at the density, which is crossing 10 orders of magnitude on this example. It is becoming extremely small towards the edges of the box and, since the velocity $\mathbf{v}$ involves ρ^{-1} , this makes $\mathbf{v}$ a numerically critical, perhaps even unphysical, object in the outer tail of a finite system.
3. TDDFT calculations are performed on a reduced set of valence electrons while the remaining core electrons are modeled through a pseudo-potential. The concept of a density thus becomes ambiguous: It could mean the total density ρ of all electrons or the (smaller) density of valence electrons only ρ_{val} . The problem is in fact rather fundamental as pseudo-potentials are usually not tuned to any quantity involving currents. Their use in a TDCDFT environment has thus to be “adapted” to this new context. After a careful analysis of this difficulty in actual computations, we finally decided to follow a split-minded strategy. We compute the (conventional) scalar Kohn-Sham potential using the valence density ρ_{val} (as usually done when using pseudo-potentials) and use the total density ρ in all above outlined expressions of the current functional (as naturally stems from TDCDFT equations). Note also that a pseudopotential description is valid for moderate ionisa-

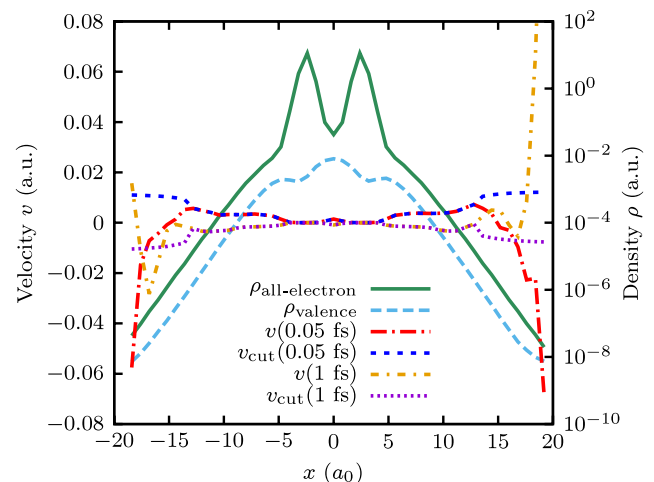


FIG. 1. Velocities (at times $t=0.05$ fs and $t=1$ fs, left vertical scale) and densities (at $t=0$, right vertical scale) of Na₂ along its symmetry axis. The molecule is computed in a box 48^3 points with grid spacing of $0.8 a_0$. Dynamics is initialized by an instantaneous dipole boost momentum $p_{\text{boost}} = 0.01 \hbar/a_0$.

tion regimes, and therefore the use of high intensity fields introduces further difficulties.^{23,24}

Therefore, although the implementation of the TDCDFT equations is in principle straightforward, one has to carefully handle the points raised above to avoid that the equations violently diverge in less than one time step of propagation. We have obtained a stable code by using two essential measures: (i) for the derivatives in the current functionals, we use second-order finite differences derivatives, which, in presence of fluctuations, are more robust than the high order Fourier definition; (ii) in the computation of the velocity, we employ a numerical smoothing technique to eliminate the spurious signal in the low density area, which progressively puts the velocity to a constant while ensuring its continuity along all axes.

IV. RESULTS

We tested our implementation by calculating the time evolution of the dipole moment for three closed-shell systems, namely the Ca atom, the Mg atom, and the Na₂ dimer. We excite the systems by an instantaneous initial boost of the valence electron cloud and then let the system evolve freely. This avoids interference with an external photon field and thus allows us to check the stability of the code as such, and the physics it describes. Moreover, from the dipole moment, we can extract excitation energies and compare them with previous works which use the VK functional in linear response. The numerical parameters are optimized for each system. We use 64³ grid points for Ca and Mg but 48³ for Na₂. The grid spacing is 0.6 *a*₀, 0.5 *a*₀, and 0.8 *a*₀ for Ca, Mg, and Na₂, respectively. All three systems deal with two active valence electrons and use a time step of 0.02 $\hbar/\text{Ry}$. The boost strength is varied and will be specified in each case separately.

A. Damping of the dipole moment

Figure 2 shows the time evolution of the dipole moment of Ca, calculated using TDDFT within ALDA and TDCDFT within the VK approximation. Ca is distinguished by having one very dominant dipole mode with only very little spectral fragmentation. This avoids damping of the dipole signal by distribution over many sub-modes (Landau damping^{25,26}) and makes it the ideal test case for checking dissipative contributions from TDCDFT. And indeed, the dipole signal from mere TDDFT carries on to oscillate without visible damping. In TDCDFT, we however observe a strong damping of the dipole moment. This was already observed in previous works on model systems,^{8,10} although it had been shown to be overestimated in small systems while becoming correct in the thermodynamic limit.¹⁰ The VK approximation, hence, can describe dissipation even in a real-time description and in the instantaneous approximation (7). We also see that the position of the oscillation peaks remains the same as in TDDFT. This can be understood from the fact that the approximation (9a) and (9b) to the visco-elastic coefficient η_0 and ζ_0 corresponds to a purely imaginary transverse kernel f_{xc}^T , and that only a real part can have an effect on the position of the oscillation peaks.¹¹

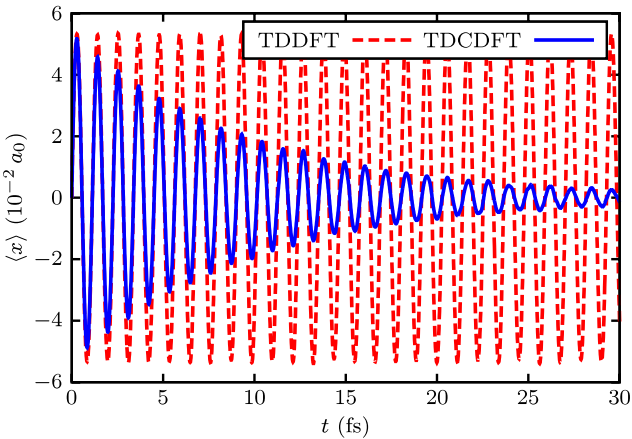


FIG. 2. Dipole moment of Ca as a function of time for TDDFT and TDCDFT. Both cases used the (small) initial boost of $p_{\text{boost}} = 0.01 \hbar/a_0$.

B. Linear response

From the dipole signal after a faint instantaneous boost, one can compute the spectral distribution of dipole strength by Fourier transformation of the dipole signal. This is the real-time approach to linear response spectra.^{27–29} We have done that for the case of Ca and Mg atoms. In Ca, there is a clear dominant dipole transition such that it suffices to look just at position and width of this prominent dipole peak. In Mg, the situation is more involved as, besides a strong $3s \rightarrow 3p$ transition, there exist several nearby transitions ($3s \rightarrow 4p, 5p, 6p$) which are only about one order of magnitude less intense than the main one (we have checked that these transitions match tabulated transitions in Mg³⁰). Our initial boost excites all dipole modes simultaneously. Thus, the various transitions contribute with comparable weights and it will be difficult to single out the effect of a single, dominant mode.

The results for Ca and Mg are compiled in Table I with those for TDDFT in the column ω_{ALDA} and for TDCDFT in the columns ω_{VK} . We also compare our results with the work of Ullrich and Burke,¹¹ where the full VK functional has been implemented within linear response, and with experimental measurements.³¹ It is worth noting that in Ref. 11, the authors explore well identified transitions while our boost analysis excites a mix of modes. TDDFT has purely real frequencies while the TDCDFT results acquire an imaginary part. Thus, the effect of the VK approach with respect to ALDA is to broaden the peaks. The position of the peaks remains almost the same as in ALDA for our instantaneous approach. There is a small shift of the real part for the case of Ca in Ref. 11, whereas the imaginary parts (widths) are comparable in both

TABLE I. Excitation energies (eV) for the lowest $s \rightarrow p$ transitions of Ca and Mg.

	Expt. ³¹	This work	Previous work ¹¹	
		ω_{VK}	ω_{VK}	ω_{ALDA}
Ca	2.933	3.66 – 0.068i	2.962 – 0.063i	3.381
Mg	4.346	4.45 – 0.047i	4.509 – 0.093i	4.571

calculations in the case of Ca. As for Mg, the damping in our computations is larger than that of the individual $3s \rightarrow 3p$ transition of Ref. 11, an effect which can be attributed to our simultaneous account of the dominant transition and nearby ones. These results confirm the findings from Fig. 2 from the frequency perspective. Our implementation of TDCDFT thus seem to be robust since two different calculations give similar results.

C. Non-linear effects

An important physical issue and a strong motivation of the present investigation concerns the possible access to dissipative behaviors in non linear dynamical scenarios. Therefore, we have explored this aspect by increasing the value of the initial boost. Note that in this work, we do not use absorbing boundary conditions. The system we explore is thus closed and we can focus on how initial excitation energy does redistribute towards “thermal” degrees of freedom, without being polluted by the competing de-excitation channel provided by direct electron emission.

Fig. 3 compares the evolution of the dipole moment in TDCDFT for various initial boost strengths and in two test cases, that is the Mg atom and the Na₂ dimer. Note that the dipole moments are rescaled proportionally to the inverse of

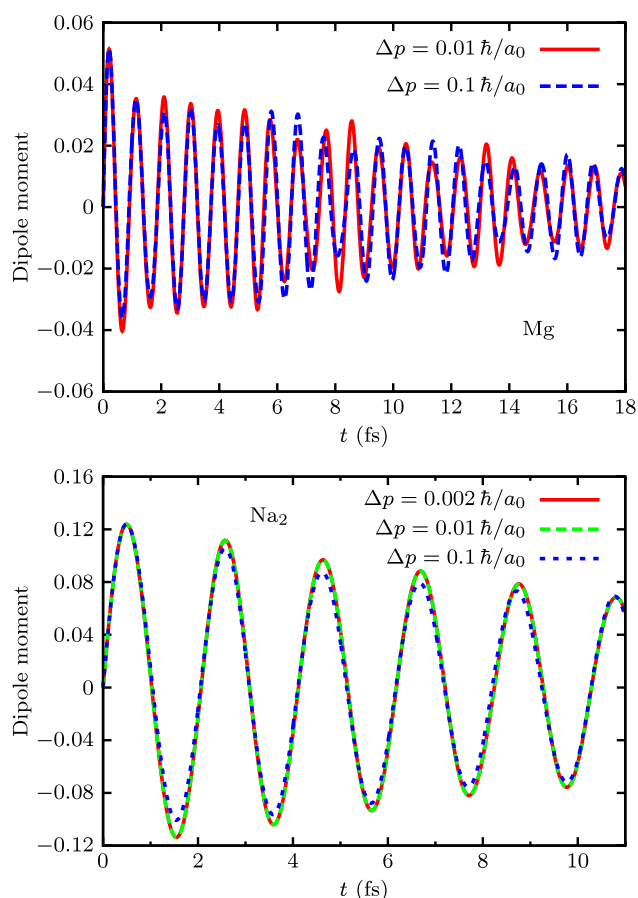


FIG. 3. Time evolution of dipole moments calculated in TDCDFT after instantaneous boost for Mg (upper panel) and Na₂ (lower panel). Different boost strengths are compared, as indicated in the respective panels. The dipole moments are scaled by boost strength to become comparable.

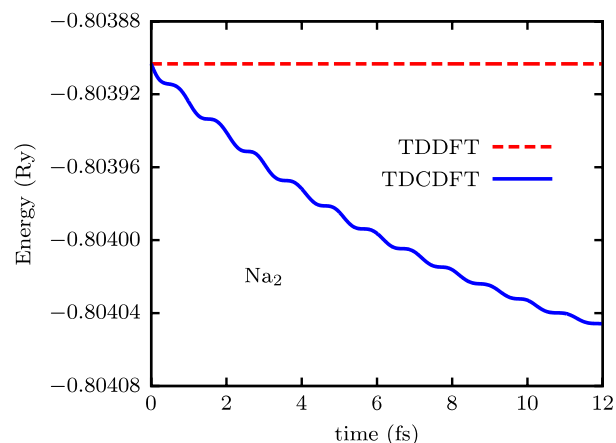


FIG. 4. Time evolution of the total energy as a function of time for TDDFT and TDCDFT in the Na₂ dimer initially excited with a boost of $p_{\text{boost}} = 0.01 \hbar/a_0$.

the initial boost. They would thus become identical for an undamped motion. We see only little dependence on the initial boost. This is plausible when looking at the model for the viscosities as given in Eq. (6) together with the approximation (9) because there is no entry for the actual excitation energy visible. But this is unphysical, since theories with a detailed microscopic description of electron-electron collisions, namely, for Fermi liquids in bulk³² and for finite electron systems,^{33–35} show that damping depends sensitively on excitation status because the phase space for collisions opens up with increasing energy (or temperature). The instantaneous VK approximation to TDCDFT does not reproduce this expected trend. Thus, it is limited to the linear regime and should better not be used for non-linear excitations. This is consistent with the way in which the VK functional has been derived, i.e., for a weakly perturbed electron gas.

D. Total energy

We finally looked at the time evolution of the total energy. Fig. 4 shows the adiabatic total energy as defined in Refs. 8, 10, and 36. As expected, the total energy remains constant with TDDFT in ALDA, whereas using VK, the initial total energy (the contribution to the kinetic energy due to the initial boost) is dissipated in the course of time. D’Agosta and Vignale³⁶ proved that the adiabatic Kohn-Sham energy decreases monotonically in the absence of an external field when the VK approach is used, which indicates that the system is irreversibly driven to equilibrium. This scenario has already been observed in previous TDCDFT works on one-dimensional models,^{8,10} where it is argued that the energy loss is distributed over configuration space (thermalization), however, without accounting for compensation by thermalization of the system.

V. CONCLUSIONS

We have implemented TDCDFT in real time and three spatial dimensions. We have used the approximation to the exchange-correlation vector potential proposed by Vignale

and Kohn which takes into account non-adiabatic effects. Due to the numerical challenges that such an implementation represents, we have developed a new approximation for the non-adiabatic term that, while treating the memory instantaneously in time, maintains the dissipating effects of the VK approximation. We have demonstrated the capabilities of the method by applying it to Mg, Ca, and Na₂, whereby we are modeling a short laser pulse by an instantaneous boost. Within the linear regime (small boosts), our results compare well with previous results obtained using the VK functional within linear response theory. This indicates that our implementation as well as our approximation to the VK functional are robust. However, in the non-linear regime the VK approximation is found to fail. Indeed, it is expected that damping should significantly depend on the amount of deposited excitation energy in a system: the larger the excitation energy, the faster the relaxation. This general feature is not reproduced within our implementation of TDCDFT. Better approximations to the exchange-correlation functional need to be devised. However, one has to consider also the increasing complexity of the equations to deal with from a numerical point of view, which may cause this route to dissipation unpractical. This has yet to be explored. The quest for a reliable and manageable theoretical framework to describe quantum dissipation in finite systems remains a challenge.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank French research funding agency ANR and Institut Universitaire de France for support during the realization of this work. J.M.E. acknowledges the support of EPSRC Grant No. EP/J015059/1. P.R. and J.M.E. would like to thank J. A. Berger for fruitful discussions.

¹H. Haken and H. C. Wolf, *The Physics of Atoms and Quanta* (Springer, Berlin, 2000).

²F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).

³G. Vignale, *Phys. Lett. A* **209**, 206 (1995).

⁴G. Vignale and W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2037 (1996).

⁵M. van Faassen, P. L. de Boeij, R. van Leeuwen, J. A. Berger, and J. G. Snijders, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 186401 (2002).

⁶M. van Faassen, P. L. de Boeij, R. van Leeuwen, J. A. Berger, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **118**, 1044 (2003).

⁷J. A. Berger, P. Romaniello, R. van Leeuwen, and P. L. de Boeij, *Phys. Rev. B* **74**, 245117 (2006).

⁸H. O. Wijewardane and C. A. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086401 (2005).

⁹C. A. Ullrich and I. V. Tokatly, *Phys. Rev. B* **73**, 235102 (2006).

¹⁰C. A. Ullrich, *J. Chem. Phys.* **125**, 234108 (2006).

¹¹C. A. Ullrich and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **121**, 28 (2004).

¹²G. Vignale, C. A. Ullrich, and S. Conti, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4878 (1997).

¹³G. F. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge University Press, 2005).

¹⁴S. Conti, R. Nifosi, and M. P. Tosi, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L475 (1997).

¹⁵Z. Qian and G. Vignale, *Phys. Rev. B* **65**, 235121 (2002); Vol. **71**, (2005), p. 169904(E).

¹⁶J. A. Berger, P. L. de Boeij, and R. van Leeuwen, *Phys. Rev. B* **71**, 155104 (2005).

¹⁷J. A. Berger, P. L. de Boeij, and R. van Leeuwen, *Phys. Rev. B* **75**, 035116 (2007).

¹⁸See <http://www.pw-teleman.org> for the code and a detailed description thereof.

¹⁹J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

²⁰S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).

²¹V. Blum, G. Lauritsch, J. A. Maruhn, and P.-G. Reinhard, *J. Comput. Phys.* **100**, 364 (1992).

²²F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and C. A. Ullrich, *Phys. Rep.* **337**, 493 (2000).

²³E. F. Penka, E. Couture-Bienvenue, and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **89**, 023414 (2014).

²⁴T. Zuo, A. D. Bandrauk, and P. B. Corkum, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 313 (1996).

²⁵P. G. Reinhard and E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics* (Wiley, New York, 2004).

²⁶V. O. Nesterenko, W. Kleinig, and P.-G. Reinhard, *Eur. Phys. J. D* **19**, 57 (2002).

²⁷F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Phys. Rev. B* **52**, R17056 (1995).

²⁸K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996).

²⁹F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Ann. Phys. (NY)* **255**, 125 (1997).

³⁰See the NIST Atomic Spectra Database, available at <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.

³¹C. E. Moore, *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **35** (National Bureau of Standards, 1971), Vol. I–III; S. Bashkin and J. D. Stoner, *Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams* (North-Holland, Amsterdam, 1975).

³²D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids* (W. A. Benjamin, New York, 1966).

³³A. Doms, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5524 (1998).

³⁴T. Fennel, G. F. Bertsch, and K.-H. Meiwes-Broer, *Eur. Phys. J. D* **29**, 367 (2004).

³⁵P.-G. Reinhard and E. Suraud, *Ann. Phys. (N. Y.)* **354**, 183 (2015).

³⁶R. D'Agosta and G. Vignale, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016405 (2006).

Chapter 6

Open ASTDHF

Sommaire

6.1	Introduction	78
6.2	STDHF	78
6.2.1	Notations et définitions	78
6.2.2	La propagation STDHF d'un état α	80
6.2.3	calcul des observables	81
6.3	ASTDHF	81
6.3.1	Introduction	81
6.3.2	Principe général	82
6.3.3	Selection d'un ensemble d'états purs de référence	82
6.3.4	ASTDHF: Le schéma de propagation	84
6.4	Open ASTDHF	85
6.4.1	Introduction	85
6.4.2	Représentation de la fonction d'onde s.p.	86
6.5	Éléments clés de la résolution	87
6.6	Résultats OASTDHF	87
6.6.1	Un système voisin des agrégats métalliques	90
6.7	Annexe: Résolution détaillée	93
6.7.1	Quelques notations	93
6.7.2	Propagation: base standard et opérateur densité	93
6.7.3	La base naturelle	93
6.7.4	Le Hamiltonien	94
6.7.5	Vue d'ensemble du pas dissipatif	95
6.7.6	Organigramme du programme	96
6.7.7	Propagation OASTDHF	96

6.1 Introduction

Notre contribution spécifique à ce problème a été l'extension à un réseau ouvert du schéma de calcul "Average Stochastic Time dependant Hartree Fock" (ASTDHF) introduit dans [54]. Mais pour replacer cette étude dans son contexte nous allons d'abord rappeler brièvement la méthode "Stochastic Time Dependant Hartree Fock" dans la section 6.2, puis la méthode ASTDHF dans la section 6.3, avant de détailler le passage en réseau ouvert, qui n'a pas été exempt de défis.

6.2 STDHF

La STDHF a été introduite dans [55], dans un cadre de physique nucléaire, et étendue au domaine atomique dans [56]. L'idée de base en STDHF est de faire une approximation de la méthode MCTDHF, que nous avons introduite ci-dessus au paragraphe 4.2.4, en le simplifiant par une réduction occasionnelle des états corrélés à un ensemble d'états à champ moyens (TDHF). Il s'agit donc de propager un ensemble de $\mathcal{N}$ états de Slater, notés $|\Phi^\alpha\rangle$ où $\alpha = 1, \dots, \mathcal{N}$. Chaque état de Slater a donc formellement une matrice densité à N corps $D^\alpha = |\Phi^\alpha\rangle\langle\Phi^\alpha|$. On construira finalement la matrice densité de l'ensemble des états comme la superposition incohérente de ces états de Slater. Nous allons maintenant étudier chacun de ces pas en commençant par la propagation d'une trajectoire individuelle.

6.2.1 Notations et définitions

Les états Choisissons un état particulier $|\Phi^\alpha\rangle$, et sa valeur au temps initial $|\Phi^\alpha\rangle(0)$. Nous noterons $\varphi_1^\alpha, \dots, \varphi_\Omega^\alpha$ les états 1-particules (s.p.) de base, où nous travaillons sur un système sans spin. Comme nous allons avoir à effectuer des sauts entre états occupés (hole) et vides (particle), nous définissons d'emblée la taille Ω de l'ensemble comme bien plus grande que le nombre d'états occupés. Nous noterons N le nombre d'états occupés. Nous noterons le vecteur d'occupation par $\mathbf{n}^{(\alpha)}$ tel que

$$\mathbf{n}^{(\alpha)} = \left(n_1^{(\alpha)}, \dots, n_\Omega^{(\alpha)} \right) \quad , \quad n_\nu^{(\alpha)} \in \{0, 1\} \quad , \quad \sum_{\nu=1}^{\Omega} n_\nu^{(\alpha)} = N \quad . \quad (6.1)$$

L'opérateur densité à un corps s'écrit alors (avec h_k représentant les états occupés):

$$\hat{\rho}^{(\alpha)} = \sum_{\nu=1}^{\Omega} |\varphi_\nu^{(\alpha)}\rangle n_\nu^{(\alpha)} \langle\varphi_\nu^{(\alpha)}| = \sum_{k=1}^N |\varphi_{h_k}^{(\alpha)}\rangle \langle\varphi_{h_k}^{(\alpha)}| \quad , \quad (6.2a)$$

où dans la représentation d'espace:

$$\rho^{(\alpha)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\nu=1}^{\Omega} \varphi_\nu^{(\alpha)}(\mathbf{r}) n_\nu^{(\alpha)} \varphi_\nu^{(\alpha)*}(\mathbf{r}') = \sum_{k=1}^N \varphi_{h_k}^{(\alpha)}(\mathbf{r}) \varphi_{h_k}^{(\alpha)*}(\mathbf{r}') \quad . \quad (6.2b)$$

La propagation TDHF Nous allons maintenant définir les notations liées à la propagation TDHF. Nous notons $\hat{\mathbf{h}}^{(\alpha)}$ le Hamiltonien lié au champ moyen de la configuration α . L'équation de propagation s'écrit alors:

$$i\hbar\partial_t\varphi^{(\alpha)} = \hat{\mathbf{h}}^{(\alpha)}\varphi^{(\alpha)} \quad (6.3)$$

Les transitions $2p2h$ L'interaction résiduelle est une interaction à deux corps, et par conséquent la notion de transition $2p2h$ est au cœur de la stratégie STDHF. Nous la définirons par un quadruplet d'indices $(h_k^{(\alpha)}, h_{k'}^{(\alpha)}, p_l^{(\alpha)}, p_{l'}^{(\alpha)})$ avec $1 \leq k, k' \leq N$ et $1 \leq l, l' \leq \Omega - N$. En d'autres termes k, k' sont initialement occupés avant et vides après la transition, tandis que l, l' sont initialement vides avant, et occupés après la transition.

L'approximation STDHF

1. Il serait idéal de calculer l'évolution de $|\Phi^{(\alpha)}\rangle$ dans un schéma de calcul complètement corrélé. Supposons que ce soit possible et nommons $|\Psi^{(\alpha)}\rangle$ le résultat de cette évolution. Si l'espace des $|\Phi^{(\alpha)}\rangle$ est assez vaste on peut développer $|\Psi^{(\alpha)}\rangle$ sous la forme $|\Psi^{(\alpha)}\rangle = \sum_{\mathbf{n}} |\Phi_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}\rangle c_{\mathbf{n}}$. La densité à N corps complètement corrélée s'écrit alors:

$$\mathcal{D}^{(\alpha)}(t) = \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} |\Phi_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}(t)\rangle c_{\mathbf{n}}(t) c_{\mathbf{n}'}^*(t) \langle \Phi_{\mathbf{n}'}^{(\alpha)}(t) | \quad . \quad (6.4)$$

2. Mais l'expression de c^2 telle qu'elle résulte des troncatures de la hiérarchie BBGKY est trop compliquée pour permettre un traitement numérique efficace, et par conséquent nous ne pouvons viser à un calcul pratique par cette méthode.
3. Par contre nous pouvons faire l'hypothèse que les termes non diagonaux $c_{\mathbf{n}}(t) c_{\mathbf{n}'}^*(t)$ varient très vite et sont nuls en moyenne.
4. L'équation 6.4 se réduit alors à la forme diagonale:

$$\mathcal{D}^{(\alpha)}(\tau_{\text{STDHF}}) \approx \sum_{\mathbf{n}} w_{\mathbf{n}}^{(\alpha)} D_{\mathbf{n}}^{(\alpha)} \quad (6.5)$$

où $w_{\mathbf{n}}^{(\alpha)} = |c_{\mathbf{n}}(\tau_{\text{STDHF}})|^2$, et où τ_{STDHF} est un temps assez long pour que des corrélations se soient développées.

5. Il est possible d'évaluer les coefficients $w_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}$ par la méthode des perturbations, les calculs explicites figurent dans [55], et l'expression obtenue 6.7 prend la forme d'une probabilité de transition (sous la forme de la règle d'or de Fermi) et est bien plus accessible au calcul.
6. Plutôt que de propager $\mathcal{D}^{(\alpha)}$ explicitement suivant l'équation (6.5) nous l'échantillonnons en terme d'états purs suivant les probabilités $w_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}$. Cette partie du calcul est décrite dans le pas 4 du paragraphe 6.2.2 ci-dessous.

7. Grace à l'hypothèse de perte de cohérence sur les termes non-diagonaux de chaque $\mathcal{D}^{(\alpha)}$, on peut finalement représenter la densité à N -corps des états corrélés $\mathcal{D}$ comme une superposition incohérente d'un ensemble de $\mathcal{N}$ densités $D^{(\alpha)}$, sous la forme:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} D_{\mathbf{n}}^{(\alpha)} . \quad (6.6)$$

Interaction résiduelle Notons $\mathcal{J}$ l'ensemble de tous les états accessibles par une transition $2p2h$ depuis l'état de vecteur d'occupation $\mathbf{n}^{(\alpha)}$. $\widehat{W}$ est le potentiel d'interaction résiduel. Il dépend en principe de l'état α , car le Hamiltonien $h^{(\alpha)}$ en dépend. On peut montrer qu'il ne faut pas utiliser ici le potentiel Coulombien pur, mais plutôt un potentiel effectif, contenant un écrantage. (voir [57]) Dans notre cas nous utiliserons un potentiel de contact, pour des raisons d'efficacité. La probabilité de transition prend alors la forme:

$$P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} = \frac{2\pi\tau}{\hbar} \left| \langle \Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} | \widehat{W}^{(\alpha)} | \Phi_{\mathbf{n}}^{(\alpha)} \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} - E_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}) , \quad (6.7a)$$

$$P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}}^{(\alpha)} = 1 - \sum_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}_{2ph}} P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m} \in \mathcal{J}_{2ph}}^{(\alpha)} . \quad (6.7b)$$

où $P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)}$ est la probabilité de transition vers un état $2p2h$ et $P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}}^{(\alpha)}$ la probabilité de rester dans l'état $\mathbf{n}^{(\alpha)}$. Le terme en $\delta(E_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} - E_{\mathbf{n}}^{(\alpha)})$ est remplacé dans le calcul par une égalité approchée, où la tolérance est un compromis permettant d'assurer une bonne conservation de l'énergie, tout en trouvant un nombre raisonnable de transitions.

6.2.2 La propagation STDHF d'un état α

L'ensemble STDHF est mis à jour avec un pas τ qui couvre typiquement 50 à 100 pas élémentaires de progression de l'équation 6.3 et nous définissons les indices de temps t_j par $t_{j-1} \rightarrow t_j = t_{j-1} + \tau$. Pour chaque élément α de l'ensemble de $\mathcal{N}$ densités indépendantes, le schéma de propagation prend alors la forme:

Pas 1. Nous propageons chaque $\varphi_{\nu}^{(\alpha)}$ en TDHF pour un intervalle de temps τ pour calculer la nouvelle base de s.p. $\{\{\tilde{\varphi}_{\nu}^{(\alpha)}(t_j), \nu = 1, \dots, \Omega\}, \alpha = 1, \dots, \mathcal{N}\}$. Ici le tilde dénote l'état propagé en champ moyen, avant l'étape de sauts stochastiques.

Pas 2. Nous générons un nouvel ensemble d'états $2p2h$ à partir des $\tilde{\varphi}_{\nu}^{(\alpha)}(t_j)$, soit $\left| \Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} \right\rangle$, définis par leurs vecteurs d'occupation. Ces nouveaux états $2p2h$ ont une incertitude en énergie qu'il faut minimiser, pour assurer que le terme $\delta(E_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} - E_{\mathbf{n}}^{(\alpha)})$ de l'équation 6.7 porte sur des énergies aussi bien définies que possible. On le fait en diagonalisant l'hamiltonien séparément dans le sous-espace des états occupés et celui des états non occupés, par une matrice unitaire $u^{(\alpha)}$, et nous obtenons les états s.p. pour le prochain pas, par:

$$\varphi_{h_k}^{(\alpha)}(t_j) = \sum_{k'=1}^N u_{h_k h_{k'}}^{(\alpha)} \tilde{\varphi}_{h_{k'}}^{(\alpha)}(t_j) \quad , \quad \varphi_{p_l}^{(\alpha)}(t_j) = \sum_{l'=1}^{\Omega-N} u_{p_l p_{l'}}^{(\alpha)} \tilde{\varphi}_{p_{l'}}^{(\alpha)}(t_j) \quad (6.8)$$

Nous définissons les matrices densités à N corps correspondantes

$$D_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} = \left| \Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} \right\rangle \left\langle \Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} \right| \quad (6.9)$$

où les $\left| \Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} \right\rangle$ sont construits sur les fonctions s.p. $\{\varphi_{\nu}^{(\alpha)}(t_j)\}$ définies dans l'équation (6.8) ci-dessus.

Pas 3. Nous calculons alors les probabilités de saut vers chacun des états $2p2h$, $P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m} \in \mathcal{J}_{2ph}}^{(\alpha)}$, et la probabilité de non saut $P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}}^{(\alpha)}$, à l'aide des équations 6.7, où le terme $\delta(E_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} - E_{\mathbf{n}}^{(\alpha)})$ est remplacé par une approximation

$$\delta_{\Gamma}(E_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} - E_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}) \quad (6.10)$$

avec

$$\delta_{\Gamma}(\epsilon) = \theta(\epsilon - \Gamma)\theta(\Gamma - \epsilon)/2\Gamma \quad (6.11)$$

Ici θ est la fonction d'Heaviside.

Pas 4. Pour chaque α , on choisit un état d'arrivée suivant les probabilités de transition $P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}}^{(\alpha)}$, suivant le schéma:

$$D_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}(t_j) \xrightarrow{\text{with probab. } P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}}^{(\alpha)}} D_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)} \equiv D^{(\alpha)}(t_j^+) \quad , \quad (6.12)$$

Ce qui permet de constituer l'ensemble STDHF du pas de temps suivant. Ici, pour plus de clarté, on a différencié t_j (avant le pas STDHF), et t_j^+ (après le pas STDHF).

6.2.3 calcul des observables

La procédure STDHF commence au temps $t = 0$, avec le même état initial $D_{\mathbf{n}}^{(\alpha)}(0)$, car le vecteur d'occupation initial $\mathbf{n}^{(\alpha)}$ est le même pour toutes les valeurs de α . Par contre les $D^{(\alpha)}$ se différentient au cours de l'évolution temporelle. Il est important de garder à l'esprit qu'à chaque temps $t_j = j\tau$ chacune des trajectoires utilise un ensemble différent d'états $2p2h$ dans son propre champ moyen. Quand c'est nécessaire les observables sont calculés en moyennant l'ensemble selon l'équation (6.6).

6.3 ASTDHF

6.3.1 Introduction

Le schéma STDHF devient peu performant lorsque les énergies d'excitations sont faibles. En effet, l'espace des phases des sauts se restreint, et en conséquence il y a peu de chances de trouver des transitions rares dans un échantillon. Par conséquent il faut de très grands nombres de parcours aléatoires pour que soient échantillonnés les événements rares. La performance s'en ressent. Mais c'est précisément dans les cas d'excitations faibles que les différents champs moyens des parcours correspondant à des

α distincts diffèrent le moins. D'où l'idée d'utiliser un champ moyen commun à toutes les réalisations α . On définit donc un Hamiltonien $\hat{h}_{aver}$ qui est alors une moyenne des $\hat{h}_\alpha$ du schéma STDHF. Ce nouveau schéma sera nommé ASTDHF, pour "Averaged Stochastic Time Dependant Hartree-Fock".

6.3.2 Principe général

Nous allons propager effectivement un seul ensemble de fonctions d'ondes, sous-tendues par un ensemble commun de fonctions s.p. .

$$\{\{\varphi_\nu^{(\alpha)}, \nu = 1, \dots, \Omega\}, \alpha = 1, \dots, \mathcal{N}\} \longrightarrow \{\varphi_\nu, \nu = 1, \dots, \Omega\} \quad . \quad (6.13)$$

Ici le passage un champ moyen commun permet de se libérer de l'indice α . Dans la base commune φ_ν , des états purs ne se distinguent que par leurs vecteur d'occupation. Nous dénoterons désormais un état de vecteur d'occupation $\mathbf{n}$ par $D_{\mathbf{n}}$, et par $\mathbb{N}$ leur ensemble. Les vecteurs $\mathbf{n}$ sont constitués de 1 (occupés), et 0 (vides) comme vu ci-dessus dans l'équation 6.1. Par contre l'état moyen sera exprimé en fonction des états $D_{\mathbf{n}}$ à l'aide de poids (nombres d'occupation) non entiers $W_{\mathbf{n}}$, sous la forme:

$$\mathcal{D} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}} W_{\mathbf{n}} D_{\mathbf{n}} \quad (6.14)$$

qui est l'équivalent de l'état STDHF (6.6). En principe cette somme devrait couvrir tous les états qu'on peut atteindre par des transitions $2p2h$, mais nous nous limiterons à des états dont le poids n'est pas négligeable, pour limiter l'ensemble $\mathbb{N}$ à une taille raisonnable, quoique grande (disons 100 à 300). La densité à un corps de l'ensemble ASTDHF prend alors la forme:

$$\hat{\rho} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}} W_{\mathbf{n}} \sum_{\nu} |\varphi_\nu\rangle n_\nu \langle \varphi_\nu| = \sum_{\nu} |\varphi_\nu\rangle \underbrace{\left(\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}} W_{\mathbf{n}} n_\nu \right)}_{w_\nu} \langle \varphi_\nu| \quad (6.15)$$

ce qui conduit à:

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu} |\varphi_\nu\rangle w_\nu \langle \varphi_\nu| \quad . \quad (6.16)$$

ceci décrit la correspondance $\mathcal{D} \Rightarrow \hat{\rho}$ qui ne pose pas de difficulté. La correspondance inverse $\hat{\rho} \Rightarrow \mathcal{D}$ sera également nécessaire et fait l'objet d'un traitement spécial dans la section 6.3.3.

6.3.3 Selection d'un ensemble d'états purs de référence

Nous devons pour faire des transitions $2p2h$,

1. disposer d'un bon ensemble de référence d'états purs,
2. sur lesquels nous disposons d'une correspondance inverse $\hat{\rho} \Rightarrow \mathcal{D}$.

Ces deux problématiques sont liées et nous allons les étudier séparément, en commençant par le problème de la correspondance inverse.

Correspondance inverse $\hat{\rho} \Rightarrow \mathcal{D}$

Cette correspondance inverse est au cœur de la stratégie ASTDHF. Il faut comprendre que la correspondance inverse n'est pas un problème bien posé et ne peut par conséquent avoir en général que des solutions approchées. Il s'agit d'inverser un système linéaire, pour trouver les poids W_n , et le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations, ce qui conduit à un nombre en principe infini de solutions. Mais il y a des contraintes non linéaire, puisque les poids sont soumis à la contrainte $0 \leq W_n \leq 1$. Suivant les cas le problème final a une infinité de solutions, ou seulement une solution approchée.

Formulons le problème:

- Nous disposons d'un ensemble de fonctions d'ondes à une particule $\varphi_\nu, \nu = 1, \dots, \Omega$
- Nous connaissons $\aleph$ vecteurs d'occupation $\mathbf{n}$ (constitués de 0 et 1) qui définissent $\aleph$ états purs (d'énergie voisine de l'énergie de référence), tels que la densité $\hat{\rho}_n$ de l'état D_n soit $\hat{\rho}_n = \sum_{\nu=1}^{\Omega} |\varphi_\nu\rangle n_\nu \langle \varphi_\nu|$.
- Nous cherchons $\{W_n, n = 1 \dots \aleph\}$ tel que $\hat{\rho} = \sum_{n=1}^{\aleph} W_n \hat{\rho}_n$, ce qui peut aussi s'écrire:

$$w_\nu = \sum_{\mathbf{n}} n_\nu W_n \quad (6.17)$$

$$0 \leq W_n \leq 1 \quad (6.18)$$

Cet ensemble d'équations n'a pas en général de solution unique. On en cherche une solution approchée en minimisant par la méthode des moindres carrés, χ^2 , dans l'expression suivante:

$$\chi^2 = \sum_{\nu=1}^{\Omega} \left(w_\nu - \sum_{\mathbf{n}=1}^{\aleph} n_{\nu=1}^{\Omega} W_n \right)^2 + \eta \sum_{\nu} (W_n)^2 = \text{minimal} \quad (6.19)$$

où η est un petit paramètre positif (tendant vers 0 au cours des itérations) qui permet d'assurer que parmi les solutions celles qui maximisent la dispersion sont favorisées. Ce problème peut se résoudre par une méthode numérique appropriée, voir [58].

Construction de l'ensemble $\aleph$ des états purs

On le fait par un processus itératif:

- On initialise une première liste de vecteurs d'occupation $\mathbf{n}$ en reportant au temps t_j les états purs de l'état t_{j-1} , et en ne gardant que ceux dont l'énergie est assez voisine de l'énergie de référence $E(t)$.
- On complète cette liste en générant des états purs supplémentaires, dont on ne retient que ceux qui passent le critère d'énergie, et améliorent le χ^2 , de l'équation 6.19.

- On conclut et considère que la base est assez riche lorsque l'erreur résiduelle sur la densité est assez faible. Cette erreur résiduelle sur la densité est stockée dans une variable séparée $\rho_{remaining}$ qui fait l'objet d'un traitement séparé pour assurer la conservation et la continuité de la densité. On verra [58] pour plus de détails.

6.3.4 ASTDHF: Le schéma de propagation

L'objet central d'ASTDHF est donc la densité à un corps (6.16). Pour la propager il faut connaître l'évolution temporelle des $\varphi_\nu(t)$ et celle des $W_\nu(t)$, déterminée par des sauts (à un intervalle plus grossier τ). Pour faire des sauts nous utiliserons une base d'états purs déterminés selon la représentation inverse décrite ci-dessus. Nous allons maintenant décrire un pas de calcul, de $t_{j-1} \rightarrow t_j = t_{j-1} + \tau$ en des termes aussi voisins que possible de ceux utilisés pour décrire le cas STDHF.

Pas 1 Nous propageons chaque φ_ν en TDHF pour un intervalle de temps τ pour calculer la nouvelle base de sp $\{\tilde{\varphi}_\nu(t_j), \nu = 1, \dots, \Omega\}$. Ici le tilde dénote l'état propagé en champ moyen, avant l'étape de sauts stochastiques. Il est à noter que cette propagation se fait en gardant constants les nombres d'occupation.

Pas 1.1 Pour préparer les sauts on construit un ensemble de bons états purs de référence en ligne avec le paragraphe 6.3.3. On dispose alors d'un ensemble $\aleph$ de vecteurs d'occupation $\mathbf{n}$ et des poids W correspondants, selon l'équation 6.17

Pas 2 Nous générons un nouvel ensemble d'états $2p2h$ à partir des $\tilde{\varphi}_\nu(t_j)$, soit $|\Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}\rangle$, définis par leurs vecteurs d'occupation. Ce pas est identique au pas 2 du schéma STDHF. Il faut bien comprendre par contre que l'étape de minimisation de l'incertitude sur l'énergie décrite dans l'équation 6.8, conduit à des états s.p. qui dépendent de $\mathbf{n}$, et que nous noterons (temporairement) $\varphi_\nu^{(\beta[\mathbf{n}])}$. Ils permettent de construire l'ensemble $\mathcal{J}_{\mathbf{n}}$ des états $2p2h$ obtenus à partir de $\mathbf{n}$. Les matrices densités à un corps associées s'écriront alors

$$D_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}_{\mathbf{n}}}^{(\beta[\mathbf{n}])} = \sum_{\nu} \mathbf{m}_{\nu} |\varphi_{\nu}^{(\beta[\mathbf{n}])}\rangle \langle \varphi_{\nu}^{(\beta[\mathbf{n}])}|$$

similaire à l'équation (6.9) du pas 2 de la STDHF.

Pas 3 On évalue les probabilités de saut exactement comme dans le calcul STDHF. Avec les nouvelles notations les matrices densités incohérentes s'écrivent

$$\mathcal{D}_{\mathbf{n}, \text{inc}}(t_j) = D_{\mathbf{n}}^{(\beta[\mathbf{n}])} P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}_{\mathbf{n}}} D_{\mathbf{m}}^{(\beta[\mathbf{n}])} P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m} \in \mathcal{J}_{2ph}} \quad , \quad (6.20)$$

avec des probabilités de transition comme ci dessus dans l'équation 6.7.

Pas 4 A la différence du pas 4 de la STDHF, il n'y a pas ici de processus de sélection. A la place nous pouvons ici construire la matrice densité corrélée du nouvel ensemble en composant les $\mathcal{D}_{\mathbf{n}, \text{inc}}(t_j)$ sous la forme:

$$\mathcal{D}(t_j) = \sum_{\mathbf{n} \in \aleph} W_{\mathbf{n}}(t_{j-1}) \left(D_{\mathbf{n}}^{(\beta[\mathbf{n}])} P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}_{\mathbf{n}}} P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}} D_{\mathbf{m}}^{(\beta[\mathbf{n}])} \right) . \quad (6.21)$$

Formellement on peut maintenant réorganiser les sommes sur $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m} \in \mathcal{J}_{\mathbf{n}}$ en une seule somme $\mathbf{n} \in \aleph$ sous la forme

$$\mathcal{D}(t_j) = \sum_{\mathbf{n} \in \aleph} W_{\mathbf{n}}(t_j) D_{\mathbf{n}}$$

qui donne $W_{\mathbf{n}}(t_j)$ en fonction de $W_{\mathbf{n}}(t_{j-1})$ et $P_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}}$. Néanmoins, en pratique, et à la différence de la STDHF, on dispose ici d'une base commune unique $\tilde{\varphi}_{\nu}(t_j)$, dans laquelle on peut exprimer les $\Phi^{(\beta[\mathbf{n}])}$, avec des matrices de changement de base $u^{(\beta[\mathbf{n}])}$, qui sont les correspondantes de celles de l'équation 6.8.

Pas 5 Finalement $\mathcal{D}(t_j)$ matrice densité à un corps corrélée, n'est pas diagonale dans la $\tilde{\varphi}_{\nu}(t_j)$. (les opérateurs densités $D_i^{(\beta[\mathbf{n}])}$ ne sont diagonaux que dans les bases $|\Phi_{\mathbf{m} \in \mathcal{J}}^{(\alpha)}\rangle$). Nous noterons $O_{\mu\nu}$ les coefficient d'occupation. Au prix d'une dernière diagonalisation de $O_{\mu\nu}$, on peut produire à partir de $\tilde{\varphi}_{\nu}(t_j)$ la nouvelle base naturelle $\varphi_{\nu}(t_j)$ telle que

$$\hat{\rho}(t_j) = \sum_{\nu} |\varphi_{\nu}(t_j)\rangle w_{\nu}(t_j) \langle \varphi_{\nu}(t_j)| \quad . \quad (6.22)$$

Le pas ASTDHF est maintenant complet, nous disposons des nouvelles fonctions de base s.p. $|\varphi_{\nu}(t_j)\rangle$ et des nouveaux nombres d'occupation $w_{\nu}(t_j)$.

Les pas 2 and 3 sont exactement les mêmes qu'en STDHF. Par contre la propagation en champ moyen du pas 1 ne porte que sur un seul ensemble d'états s.p., et la représentation inverse du pas 1.1 est un élément fondamentalement différent. Il y a aussi une différence dans le pas 4 où la matrice des densité à un corps corrélées est construite à partir des matrices incohérentes construites dans le pas 3, alors qu'en STDHF, une seule matrice incohérente est sélectionnée par la méthode de Monte Carlo. Le pas final de contraction (5) est aussi spécifique de la méthode ASTDHF, puisqu'on peut tirer avantage d'une base commune où on peut exprimer les différents opérateurs densités.

6.4 Open ASTDHF

6.4.1 Introduction

Ici nous allons de traiter de l'extension du schéma ASTDHF à un réseau ouvert, muni de conditions aux limites absorbantes (voir leur définition au paragraphe 1.5.2), avec une fonction masque qui permet de tronquer les fonctions d'ondes aux bornes du domaine. Comme nous l'avons vu ce schéma de calcul fait en général perdre l'orthogonalité des fonctions d'ondes s.p., ce qui modifie la plupart des équations que nous aurons à traiter. Mais le problème ouvert crée un problème plus subtil, que nous baptiserons 'perte de localité', et qui est au cœur de la problématique. Nous introduirons ce problème dans la section suivante avant de proposer une solution théorique, et sa mise en œuvre. Nous montrerons ensuite quelques résultats.

Transfert instantané de matière

Le processus de transition est au cœur du schéma ASTDHF. Pour résoudre ce problème sur un réseau ouvert, il faut s'accommoder de ce que les transitions prennent place entre des fonctions s.p. qui ne sont pas entièrement contenues dans le réseau de calcul. Considérons par exemple une transition d'un mode mono-particule occupé φ_i , à un mode vide φ_j . Le nombre d'électrons dans le réseau de calcul change alors instantanément de la quantité

$$\int_{box} (\varphi_i(r)^* \varphi_i(r) - \varphi_j(r)^* \varphi_j(r)) dr.$$

Il est clair que la transition physique n'est pas instantanée, et que le modèle des transitions est approché. Néanmoins le temps de transition est très court à l'échelle de temps où nous travaillons, et nous devons bien établir notre modèle dans le cadre paradoxal de ce transfert instantané de matière.

L'idée centrale de la résolution

Nous avons résolu ce problème (quoique de façon approchée), en décomposant chaque fonction d'onde mono-particule en deux parts, nommées φ_i^{in} , φ_i^{out} , qui sont respectivement les parties de la fonction d'onde dans et hors du domaine de calcul. A ce stade il faut bien comprendre que cette décomposition est purement notionnelle, en ce sens que les calculs pratiques ne sont possibles que dans le domaine de calcul, et que nous ferons des évaluations approchées de certaines observables critiques (le Hamiltonien en particulier) à l'extérieur de la boîte.

6.4.2 Représentation de la fonction d'onde s.p.

Les parties de la fonction d'onde intérieure et extérieure φ_i^{in} , φ_k^{out} introduites précédemment ont les propriétés suivantes:

$$\varphi_k = \varphi_k^{in} + \varphi_k^{out} \quad (6.23)$$

$$\langle \varphi_k^{in} + \varphi_k^{out} | \varphi_l^{in} + \varphi_l^{out} \rangle = \delta_{kl} \quad (6.24)$$

$$\langle \varphi_k^{in} | \varphi_l^{out} \rangle = 0 \quad \forall k, l \quad (6.25)$$

- L'équation 6.23 représente juste la séparation de la fonction d'onde en une partie intérieure au domaine de calcul, et une partie extérieure.
- L'équation 6.24 exprime le fait que, dans un système clos, les fonctions totales sont orthonormales et le restent durant toute la propagation, nous le posons ici comme une hypothèse.
- L'équation 6.25 est une hypothèse forte: Elle signifie que nous excluons qu'il puisse y avoir un recouvrement entre la part de la fonction d'onde qui a été absorbée par le masque, et celle qui reste dans le domaine de calcul. Cela signifie que nous excluons toute possibilité d'étudier la ré-entrée.
- De plus dans cette même équation 6.25 nous faisons l'hypothèse supplémentaire que le recouvrement qui prend place dans la région du masque est négligeable.

6.5 Éléments clés de la résolution

La résolution détaillée de ce problème est compliquée, et nous la présentons en annexe au chapitre 6.7. Nous allons ici expliquer seulement les différences clés avec la méthode ASTDHF, et leurs raisons.

- Il faut connaître à chaque instant l'énergie en dehors de la boîte. On accumule cette énergie en écrivant la conservation de l'énergie par fonction d'onde avant et après l'application du masque, pour obtenir une matrice E_i^{out} que l'on suppose diagonale.
- Pour faire cette accumulation d'énergie dans un ensemble de référence stable et continu, la propagation est effectuée dans la base standard de la TDLDA. A cause des variations de nombre d'occupation liées au pas dissipatif, la matrice des nombres d'occupation n'est pas diagonale dans cette base.
- On maintient en parallèle une base naturelle, où est effectué le pas dissipatif. Cette partie du calcul est conduite de façon très similaire aux pas 1 à 5 de la méthode astdhf. Les différences principales (qui alourdissent considérablement le schéma de calcul), sont liées au fait que les bases de fonctions d'ondes orthonormées sont les bases $\varphi_i^{in} + \varphi_i^{out}$, mais que l'on a accès qu'aux éléments φ_i^{in} qui ne constituent pas une base orthonormée. On doit donc maintenir à chaque instant la matrice de passage entre la base naturelle, et la base de propagation.
- En conséquence les conservations d'énergie des pas 1.1, 2, doivent prendre en compte l'énergie E_i^{out} , changée de base.

6.6 Résultats OASTDHF

Le modèle à une dimension

Pour tester les méthodes stochastiques (STDHF à OASTDHF), nous utilisons un modèle simple à une dimension. Le Hamiltonien (en représentation x) est de la forme:

$$\hat{h}^{(\alpha)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(x) + \lambda \left(\varrho^{(\alpha)}(x, t) \right)^2 \quad (6.26)$$

où $\varrho^{(\alpha)}(x)$ est la densité locale associée à l'état de Slater $|\Phi^{(\alpha)}\rangle$. Le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(x)$ est un potentiel de Woods-Saxon, de profil: $V_{\text{ext}}(x) = v_0/[1 + \exp((|x| - x_0)/a)]$. Ce potentiel extérieur simule le potentiel de confinement d'une molécule simple. Dans les cas liés à la STDHF, ASTDHF, on utilise un potentiel supplémentaire, harmonique de confinement, qui assure une réflexion douce des fonctions d'onde aux bornes du domaine. Ce potentiel est évidemment absent dans le cas ASTDHF ouvert, où l'on utilise une fonction masque. Le dernier terme, de l'équation (6.26), avec une puissance α , sert à simuler un potentiel auto-cohérent typique, qu'on peut adapter en jouant sur le paramètre λ . Le potentiel d'interaction résiduelle (voir 6.7, est un potentiel de contact de la forme $W(x - x') = W_0\delta(x - x')$, où $W_0 = 1.345R_y \approx 18.3eV$.

Résultats avec le potentiel 1

Le cas de potentiel 1 a été établi avec les paramètres suivants:

- potentiel : $v_0 = -5R_y$, $x_0 = 15a_0$, $a = 2a_0$
- grille : taille totale: typiquement $200a_0$, pour 256 points de calcul
- potentiel résiduel : $W_0 = 1.345 R_y$
- nombre d'électrons : 9 dans tous les cas
- nombre de modes propagés : de 22 à 30, soit 13 à 21 modes non-occupés

La figure 6.1 montre les énergies propres en regard du potentiel, avec un nombre total de 30 modes propagés.

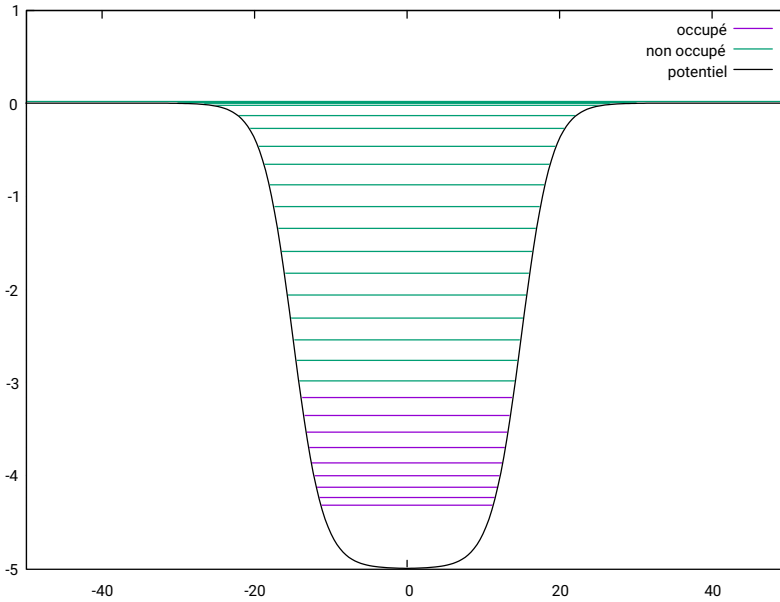


Figure 6.1: Les énergies propres du potentiel 1

Stabilité vis à vis des paramètres du calcul Le calcul STDHF comprend plusieurs paramètres ajustables, dont nous donnons ici une brève définition, et l'intervalle de variation:

- Ω le nombre de modes dans la base des états $[100,200]$
- ΔE_{sampl} la tolérance en énergie sur les états de base $[0.4,1.6]R_y$
- $\Delta E_{\text{preselect}}$ la tolérance en énergie sur le choix préliminaire en énergie mono-particule $[0.6,1.2]R_y$
- Mix_{crit} la tolérance en précision sur le choix de la base $[1.d-2,1.d-4]$
- ΔE_{final} la tolérance finale sur l'énergie $[0.05,0.1]R_y$

- r_{box} la taille de la boîte de calcul $[150,200]a_0$
- n_{sect} le nombre de points de calcul $[284,512]$, à $\frac{r_{box}}{n_{sect}}$ constant

Malgré des variations assez larges de ces paramètres, la courbe 6.2 montre que les réponses sont très cohérentes, et bien différenciées de la réponse LDA. Il faut noter que ni l'énergie dans le réseau, ni le nombre de particules ne sont contraintes à diminuer. Néanmoins la décroissance est assez généralement régulière et monotone. On constate que l'effet principal est une diminution de l'ionisation. Bien évidemment l'entropie est nulle dans le cas LDA, par contre la variation d'entropie pour les cas ASTDHF est particulièrement insensible aux variations des paramètres.

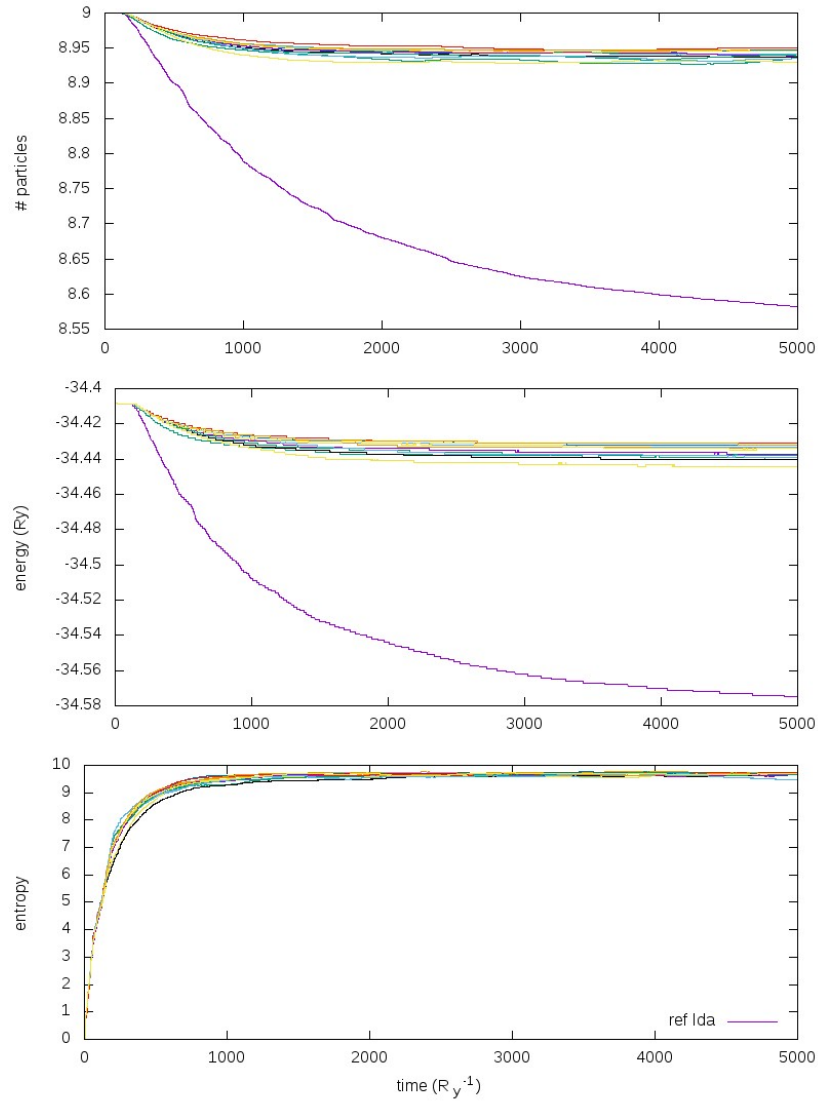


Figure 6.2: Pour des paramètres variant comme indiqué ci dessus, nombre de particules et énergie dans le domaine de calcul, et entropie. La courbe en violet est la référence LDA. Le système est excité par une transition 1p-1h, d'énergie $3.2 R_y$.

Entropie fonction de l'énergie d'activation Dans un gaz infini de Fermions, la valeur d'équilibre de l'entropie S_{lim} est telle que:

$$S_{lim}^2 \sim E^* \quad (6.27)$$

où E^* est l'énergie d'excitation. Bien que cette relation ne soit pas formellement justifiée ici, elle a été montrée pour le cas STDHF [54], et elle reste vérifiée dans le calcul open ASTDHF, comme on peut le voir sur la figure 6.3

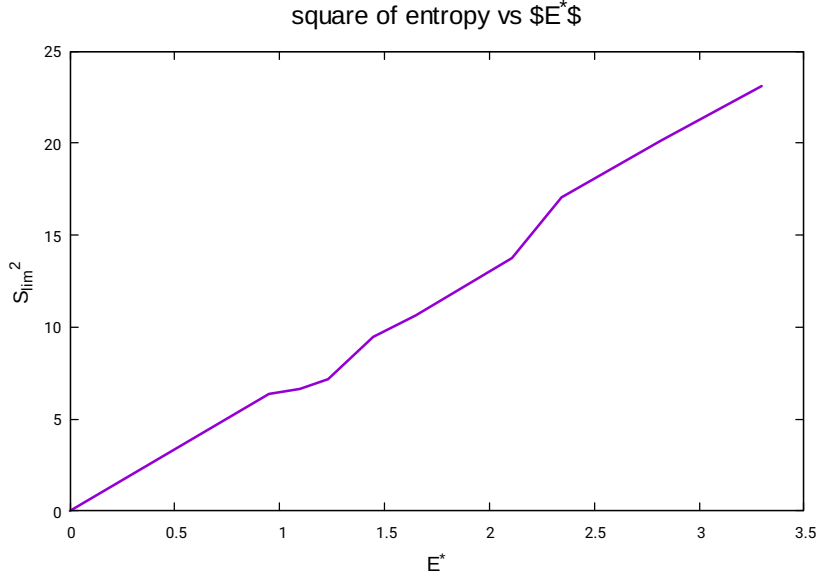


Figure 6.3: Carré de la valeur asymptotique de l'entropie, en fonction de l'énergie d'activation, pour le potentiel 1. Comme dans le cas ASTDF fermé, il y a une excellente linéarité de S^2 en fonction de l'énergie d'activation.

6.6.1 Un système voisin des agrégats métalliques

Pour étudier les amortissements de mode plasmon, nous avons cherché à créer un système proche des agrégats métalliques dont nous avons l'habitude. Il n'est bien sûr pas possible en une dimension d'obtenir les effets de couches des vrais agrégats, mais nous avons créé un système dont le nombre de mode liés, le potentiel d'ionisation et l'étagement des modes est proche des clusters de sodium qui nous servent de référence. Le système, auquel nous nous référerons comme potentiel 2, est défini par les valeurs suivantes:

- potentiel: $v_0 = -0.8Ry$, $x_0 = 30a_0$, $a = 5a_0$
- grille: taille totale: $150a_0$, pour 256 points de calcul
- potentiel résiduel: $W_0 = 1.5 R_y$
- nombre d'électrons: 9 dans tous les cas

- nombre de modes propagés: 20

La figure 6.4 montre le potentiel 2 et le spectre d'énergies associés. l'IP est $-0.38R_y \approx 5.2eV$, et l'intervalle homo-lumo est $0.036R_y \approx .5eV$. Ces deux valeurs sont assez voisines des valeurs d'un agrégat métallique. Par contre l'énergie du mode plasmon est de $0.62eV$, ce qui est faible par rapport à la valeur typique de Na_8 , voisine de $2.6eV$. Ces valeurs sont très contraintes par la nécessité d'avoir un assez grand nombre de modes liés.

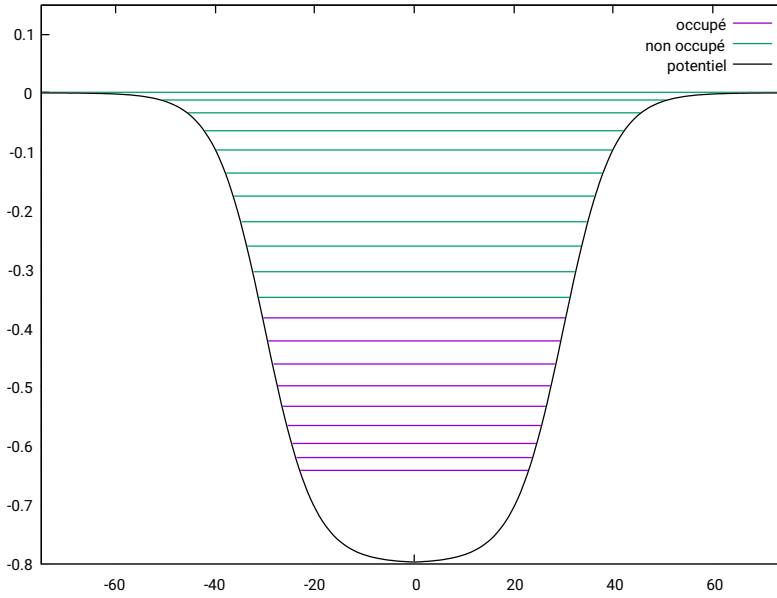


Figure 6.4: Le énergies propres du potentiel 2

La figure 6.5 montre la réponse d'un ensemble de 9 particules dans le potentiel 2 décrit ci-dessus. L'excitation initiale est un boost, d'énergie $4.9 eV$. On peut faire un parallèle avec les calculs RTA de la section 7, puisqu'on a à nouveau une atténuation des émissions électroniques dans les cas oastdhf, et un amortissement de l'oscillation du moment dipolaire. Par contre le système dissipe plus d'énergie dans le cas ASTDHF qu'en LDA. On peut remarquer que l'émission tant de matière que d'énergie apparaît très tôt dans le processus. Le mécanisme semble être un transfert vers les modes d'énergie élevée, qui sont quasi libres (énergie positive). Dans une deuxième phase (vers $1900 R_y^{-1}$) les émissions électroniques deviennent inférieures dans le processus ASTDHF, et l'énergie est alors quasi constante.

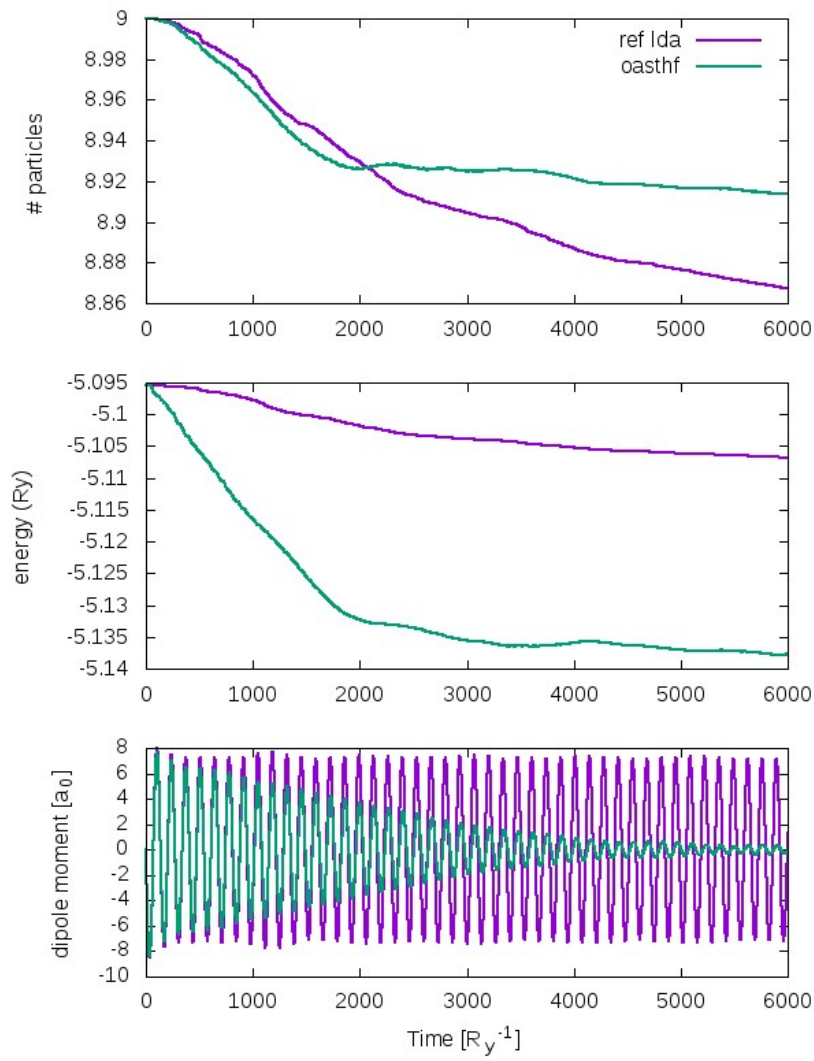


Figure 6.5: 9 électrons dans le potentiel 2, soumis à un boost initial d'énergie 4.9 eV

6.7 Annexe: Résolution détaillée

6.7.1 Quelques notations

Ω	nombre de fonctions d'ondes s.p.
N	nombre d'électrons
N_{in}	nombre d'électrons dans la boîte
$\varphi_k^{(S)}$	fonction d'onde dans la base standard
$\psi_\alpha^{(N)}$	fonction d'onde dans la base naturelle
$O_{kl}^{(S)}$	Les nombres d'occupation dans la base Standard
$O^{(S)}$	matrice des éléments $O_{kl}^{(S)}$
w_α	nombres d'occupation dans la base naturelle
W	matrice telle que $W_{\alpha\beta} = w_\alpha \delta_{\alpha\beta}$
δt	intervalle entre passages dans la base naturelle
τ	intervalle entre des pas dissipatifs
P	la matrice de passage de la base standard à la base naturelle

6.7.2 Propagation: base standard et opérateur densité

Les fonctions d'ondes sont propagées dans la base standard de la TDHF.

Mais comme les pas dissipatifs changent les nombres d'occupations dans la base naturelle, les nombres d'occupation dans la base standard constituent une matrice hermitienne non-diagonale. L'opérateur densité à un corps s'écrit alors: $\hat{\rho}^S = \sum_{kl} |\varphi_k^{(S)}\rangle O_{kl}^S \langle \varphi_l^{(S)}|$ dans la base standard.

Ceci ne nécessite que peu de modification à un programme TDLDA, car cette expression n'est utilisée que pour le calcul de $\rho(r)$.

6.7.3 La base naturelle

En parallèle à la base standard, nous maintenons une base naturelle orthonormale $\psi_\alpha^{(N)}$, dans laquelle la matrice des nombres d'occupation est diagonale.

Il faut clarifier ici le fait que la base naturelle dont on parle ici n'est pas celle dont il est question dans le chapitre 3. Ici cette base naturelle porte sur les fonctions d'ondes totales $\psi_\alpha^{(N)} = \psi_\alpha^{(N)in} + \psi_\alpha^{(N)out}$, qui restent orthonormalisées au cours de la propagation.

- Au temps $t = 0$ on impose $\varphi_i^N = \varphi_i^S, i = 1..\Omega$
- La matrice des nombres d'occupation est diagonale $\hat{\rho} = \sum_\alpha |\psi_\alpha^{(N)}\rangle w_\alpha \langle \psi_\alpha^{(N)}|$
- Les nombres d'occupation w_i ne changent que lors d'un pas dissipatif, car ils s'appliquent à la fonction d'onde totale, et c'est en fait exactement comme dans la propagation ASTDHF.

Il faut noter que parce que $\varphi^{(S)}, \psi^{(N)}$ sont orthonormales, la matrice de passage P est unitaire, et a les propriétés suivantes:

$$|\psi_\alpha^{(N)}\rangle = \sum_i |\varphi_i^{(S)}\rangle P_{i\alpha} \quad (6.28)$$

$$P^\dagger O^{(S)} P = W^{(N)} \Rightarrow O^{(S)} = P W^{(N)} P^\dagger \quad (6.29)$$

Par conséquent ici on trouve la matrice P par simple diagonalisation de la matrice (Hermitienne), $O^{(S)}$.

6.7.4 Le Hamiltonien

Nous aurons besoin de calculer le hamiltonien total (intérieur + extérieur). Nous verrons plus loin que le modèle sur lequel nous travaillons ne comprend que des potentiels locaux (pas de potentiel de Coulomb). Le seul potentiel en dehors du réseau de calcul est un potentiel non linéaire de la forme $V_{nl} = \alpha \rho^\beta$, que nous négligerons car la densité dans cette région est faible.

L'énergie cinétique ne dépend que de fonctions locales et de leur dérivées locales, par conséquent nous pouvons écrire à un excellent niveau d'approximation:

$$\langle \varphi_k^{in} | \hat{h} | \varphi_l^{out} \rangle = 0 \quad \forall k, l \quad (6.30)$$

Le terme $\langle \varphi_k^{in} | \hat{h} | \varphi_l^{in} \rangle$ peut être calculé comme d'habitude

Mais pour le terme $\langle \varphi_k^{out} | \hat{h} | \varphi_l^{out} \rangle$ nous allons devoir faire des hypothèses.

Le plus simple est de supposer que cette matrice est diagonale dans la base standard, et de l'évaluer en écrivant la conservation de l'énergie par particule après chaque pas de masque, en utilisant les formules suivantes:

$$\tilde{\varphi}_k^{(S)}(\mathbf{r}, t) = U(t, t - \delta t) \varphi_k^{(S)}(\mathbf{r}, t - \delta t) \quad (6.31)$$

$$\varphi_k^{(S)in}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{M}(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_k^{(S)in}(\mathbf{r}, t) \quad (6.32)$$

$$E_k^{out}(t) = E_k^{out}(t - \delta t) + E_{sp}(\tilde{\varphi}_k^{(S)in}(t)) - E_{sp}(\varphi_k^{(S)in}(t)) \quad (6.33)$$

où

- $U(t, t - \delta t)$ est l'opérateur d'évolution de la TDHF
- $\mathcal{M}(x)$ est la fonction masque
- $E_{sp}(\varphi_k^{(S)}(t))$ est l'énergie s.p. de la fonction d'onde s.p. $\varphi_k^{(S)}(t)$

Il faut toutefois noter que l'énergie de φ^{out} dans le champ d'un laser ne peut pas être prise en compte à ce stade.¹ Par conséquent nous nous limiterons à des excitations initiales sous formes d'excitations 1p-1h, ou à des boosts.

¹On peut le faire par une technique de particules tests que nous avons expérimentée, mais qui n'est pas encore implémentée ici

6.7.5 Vue d'ensemble du pas dissipatif

Le pas dissipatif est exécuté dans la base naturelle que nous avons introduite ci-dessus, à intervalle τ . Cet intervalle est plus grand que l'intervalle élémentaire utilisé dans la propagation TDHF qui est exécutée dans la base standard à des intervalles δt . Nous notons:

$$\tau = m\delta t \quad (6.34)$$

Le pas dissipatif est essentiellement le même que décrit en ASTDHF, au pas 4, et 5 du processus ASTDHF fermé. Des changements doivent être faits pour prendre en compte que la base $\psi^{(N)in}$ n'est plus une base orthonormée. Ces changements, qui imposent un traçage fastidieux mais indispensable des matrices de changement de base seront décrits plus loin. Pour comprendre le schéma OASTDHF, il est suffisant de se représenter le pas dissipatif comme une 'boite noire' qui prend comme entrée la base naturelle, et la matrice (diagonale) des nombres d'occupation, et livre en sortie une matrice (diagonale) de nombres d'occupations dans une base naturelle modifiée.

Pour modéliser ce pas nous utiliserons les notations suivantes:

- $\tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t)$ fonction d'onde s.p. dans la base naturelle, avant le pas dissipatif
- $\psi_\alpha^{(N)}(t)$ fonction d'onde s.p. dans la base naturelle, après le pas dissipatif
- $\tilde{w}_\alpha$ nombres d'occupation dans la base naturelle, avant le pas dissipatif
- w_α nombres d'occupation dans la base naturelle, après le pas dissipatif
- MoP la matrice de passage de $\tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t)$ vers $\psi_\alpha^{(N)}(t)$

Comme les nombres d'occupation ne changent pas durant la propagation TDHF, les fonctions d'ondes de la base naturelle avant le pas dissipatif peuvent se calculer en utilisant:

$$\tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t) = \varphi_k^{(S)}(t) P(t - \tau)_{k\alpha} \quad (6.35)$$

Le pas dissipatif livre le nouvel ensemble de fonctions d'ondes dans la base naturelle, et comme sous-produit, la matrice de passage MoP . Pendant cette étape les fonctions d'ondes de la base de propagation ne changent pas, et on peut mettre à jour la matrice P en utilisant les remarques suivantes:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t) &= \varphi_k^{(S)}(t) P(t - \tau)_{k\alpha} \\ \psi_\alpha^{(N)}(t) &= \tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t) MoP \\ &\Rightarrow \\ \psi_\alpha^{(N)}(t) &= \varphi_k^{(S)}(t) P(t - \tau)_{k\alpha} MoP \\ &= \varphi_k^{(S)}(t) P(t)_{k\alpha} \quad (\text{par définition de } P(t)) \end{aligned}$$

Ce qui conduit aux formules:

$$P(t) = P(t - \tau) MoP \quad (6.36)$$

$$O^{(S)}(t) = P(t) W^{(N)}(t) P(t)^\dagger \quad (6.37)$$

6.7.6 Organigramme du programme

La figure 6.6 montre l'organigramme général du programme. Nous avons séparé la propagation TDHF standard, qui prends place dans la base standard, (en vert) du pas dissipatif qui a lieu dans la base naturelle (bleu).

6.7.7 Propagation OASTDHF

Cette description est à lire en connexion avec le chapitre 6.3.4, qui montre la propagation ASTDHF, et nous essayons autant que possible d'utiliser des notations et numérotations compatibles.

Pas 1 Propagation dans le champ moyen

La propagation a lieu dans la base standard. Au temps t_{j-1} sont donnés l'opérateur densité à un corps, qui s'écrit, dans la base standard: $\hat{\rho} = \sum_{kl} O_{kl} |\varphi_k^{(S)}\rangle \langle \varphi_l^{(S)}|$. La matrice O_{kl} se calcule avec l'équation 6.37. Nous exprimons cette propagation par les notations suivantes:

$$\varphi_k^{(S)}(t_j) = \mathcal{V}_{aver}(t_j, t_{j-1}) \varphi_k^{(S)}(t_{j-1}) \quad (6.38)$$

où $\mathcal{V}_{aver}$ représente la propagation en champ moyen from t_{j-1} à t_j et l'action du masque au temps t_j . La matrice des nombres d'occupation reste inchangée durant cette phase, et on peut donc écrire:

$$\tilde{\rho}(t_j) = \sum_{kl} O_{kl}(t_{j-1}) |\varphi_k^{(S)}(t_j)\rangle \langle \varphi_l^{(S)}(t_j)|$$

et pour les mêmes raisons

$$\tilde{\rho}(t_j) = \sum_{\alpha} W_{\alpha}(t_{j-1}) |\psi_{\alpha}^{(N)}(t_j)\rangle \langle \psi_{\alpha}^{(N)}(t_j)|$$

A cause du masque, de l'énergie est émise de l'intérieur vers l'extérieur du domaine de calcul, et on met par conséquent à jour la matrice $E^{out}(t)$ selon l'équation 6.33.

Pas 1.1 Ce pas est essentiellement identique à celui de la méthode 6.3.4. Pour préparer les sauts on construit un ensemble de bons états purs de référence en ligne avec le paragraphe 6.3.3. On dispose alors de $\aleph$ vecteurs d'occupation $\mathbf{n}$ et des poids W correspondants, selon l'équation 6.17

Pas 2 La sélection des états $2p2h$ de référence est faite comme dans le schéma ASTDHF. Mais l'énergie de référence est l'énergie totale (in + out), et on utilise l'énergie E_{out} , changée de base pour assurer la conservation. Pour chaque $\mathbf{n}$, nous générons un ensemble $\mathcal{J}_n$ d'états $2p - 2h$ Nous détaillons ci-dessous les pas intermédiaires:

Pas 2.1 Nous transformons d'abord l'ensemble des fonctions d'ondes de la base standard vers la base naturelle. La matrice de passage est $P(t_{j-1})$ et on utilise par conséquent les formules ci-dessous:

$$|\tilde{\psi}^{(N)}(t_j)\rangle = |\varphi^{(S)}(t_j)\rangle P(t_{j-1}) \quad (6.39)$$

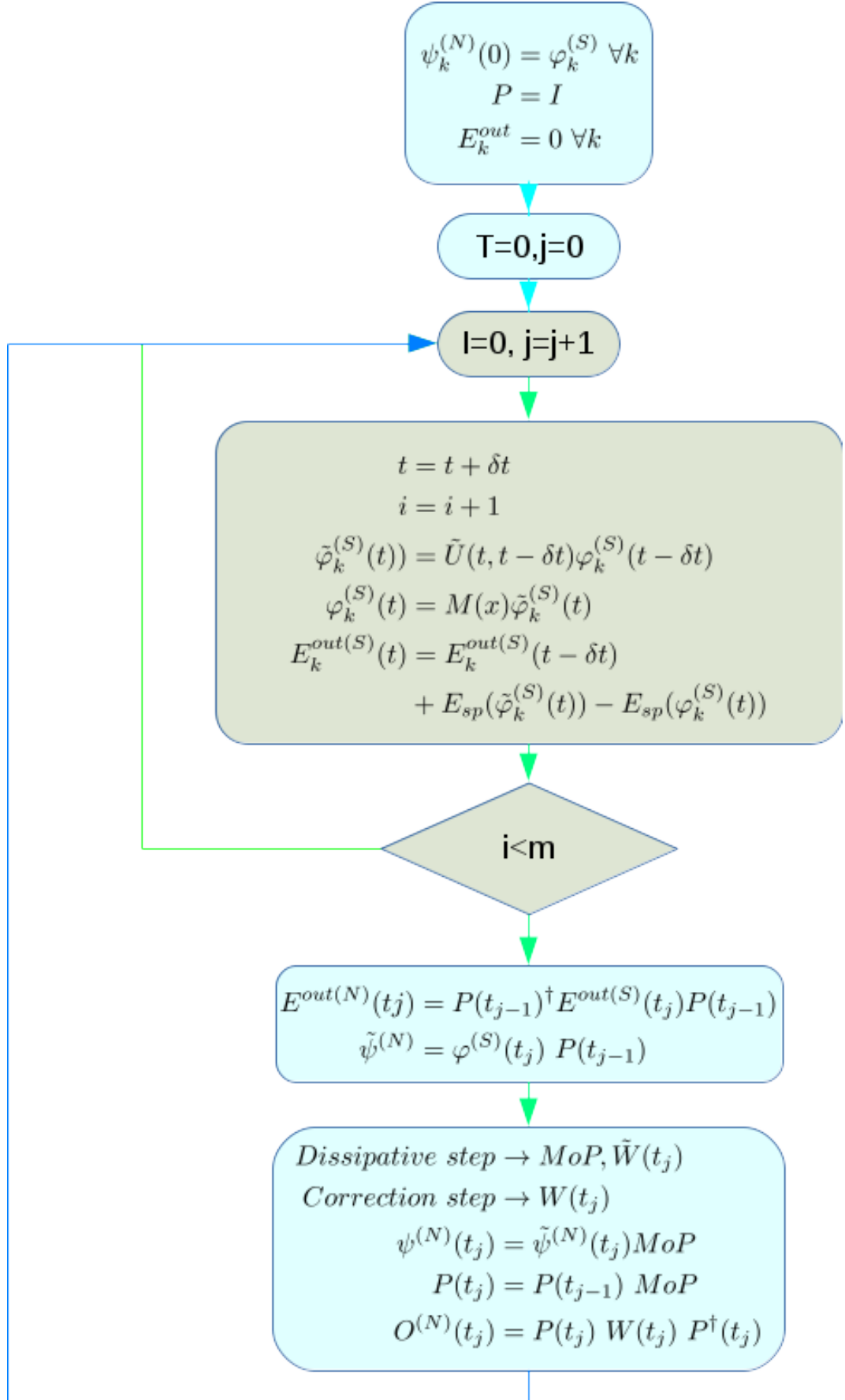


Figure 6.6: Organigramme général

Les nombres d'occupation n'ont pas changé dans la base naturelle. L'énergie extérieure au domaine de calcul a changé et on la met à jour:

$$E^{out(N)}(t_j) = P(t_{j-1})^\dagger E^{out(S)}(t_j) P(t_{j-1}) \quad (6.40)$$

Pas 2.2 Dans ce pas le Hamiltonien est la somme du Hamiltonien dans le domaine de calcul (facilement calculable) et de $E^{out(N)}(t_j)$ calculée en 2.1. On développe une (bonne) base d'états 2p-2h sur la base naturelle de vecteurs d'occupation $m \in \mathcal{J}_n$.

Pas 2.3 L'incertitude en énergie est minimisée, par une transformations unitaire, comme dans les schémas STDHF, ASTDHF. Cette transformation est stockée, pour être réutilisée au pas 3.

Pas 3 Evaluation des probabilités de saut.

On le fait avec la même méthode que pour les schémas STDHF, ASTDHF, i.e.: pour une transition 2p-2h de l'état $\mathbf{n}$ à l'état $\mathbf{m} \in \mathcal{J}_n$ où les états occupés, vides, ont respectivement les indices ih_1, ih_2, ip_1, ip_2 , l'élément de matrice est évalué suivant les formules:

$$e = \langle ih_1 ih_2 | V | ip_1 ip_2 \rangle = v_0 \int_{box} dr \tilde{\varphi}_{ih_1}^* \tilde{\varphi}_{ih_2}^* \tilde{\varphi}_{ip_1} \tilde{\varphi}_{ip_2} \quad (6.41)$$

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{2\tau}{\delta E} |e|^2 \quad (6.42)$$

$$P_{n \rightarrow n} = 1 - \sum_{m \in \mathcal{J}_n} P_{n \rightarrow m} \quad (6.43)$$

où v_0 est l'intensité de l'interaction résiduelle, et δE la tolérance en énergie. Il faut noter que l'intégrale n'est faite que dans le domaine de calcul, et qu'on néglige donc la part de ce terme hors du réseau. Cette approximation est cohérente avec celle faite précédemment, qui néglige les recouvrements de fonctions d'ondes en dehors du réseau de calcul. Les changements de nombres d'occupation dus aux $n \rightarrow m$ sont composées comme en ASTDHF, et on obtient la nouvelle densité:

$$\mathcal{D}_n = \sum_{m \in \mathcal{J}_n} D_m P_{n \rightarrow m} \quad (6.44)$$

La transformation unitaire stockée au pas 2.2 est utilisée ici pour exprimer cette matrice de nombres d'occupation dans la base naturelle $\tilde{\psi}_\alpha^{(N)}$.

Pas 4 Composition dans l'ensemble des vecteurs d'occupation $\mathbf{n}$

Comme en STDHF, la matrice densité à un corps est obtenue par additions des matrices densités dans la base naturelle $\tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t)$ et fournit une matrice non-diagonale de nombres d'occupation.

Pas 5 Cette densité à un corps est alors diagonalisée (comme en ASTDHF), pour restaurer une représentation en base naturelle, dans la nouvelle base naturelle $\psi_\alpha^{(N)}(t)$. Soit MoP la matrice de passage de $\tilde{\psi}_\alpha^{(N)}(t_j)$ à $\psi_\alpha^{(N)}(t_j)$

On a alors

$$\hat{\rho}(t_j) = \sum_{\nu} |\varphi_{\nu}(t_j)\rangle \tilde{w}_{\nu}(t_j) \langle \varphi_{\nu}(t_j)| \quad (6.45)$$

Pas 6 Pas de correction

La conservation de l'énergie n'est assurée qu'approximativement par le procédé ci-dessus, à cause de la (nécessaire) tolérance sur l'énergie δE dans la génération de la base de référence. On corrige donc les nombres d'occupation par une méthode de moindres carrés, pour imposer la conservation de l'énergie (totale), à nombre d'occupation (total) constant. Cette opération se fait sur l'énergie monoparticule totale $E_{sp,\nu}^{in+out}$.

On peut le formuler comme suit, en notant ΔE l'erreur sur l'énergie, et Δn l'erreur sur le nombre total de particules:

$$\sum_{\nu} \delta w_{\nu}^2 \text{minimum} \quad (6.46)$$

$$\sum_{\nu} \delta w_{\nu} E_{sp,\nu}^{in+out} = \Delta E \quad (6.47)$$

$$\sum_{\nu} \delta w_{\nu} = \Delta n \quad (6.48)$$

$$\tilde{w}_{\nu}(t_j) + \delta w_{\nu} > 0 \quad \forall \nu \quad (6.49)$$

$$\tilde{w}_{\nu}(t_j) + \delta w_{\nu} \leq 1 \quad \forall \nu \quad (6.50)$$

Les équations 6.46 à 6.48 constituent un problème quadratique, sous contraintes linéaires et ont une solution explicite. Au premier pas de la correction Δn est nul, car la matrice de passage P reste toujours unitaire dans les pas 1 à 5. Mais à cause des contraintes, 6.49, 6.50, il faut faire des itérations, qui conduisent à des variations et corrections des Δn . A la fin des itérations, la condition $\Delta n = 0$ est restaurée.

Les nombres d'occupation sont alors:

$$w_{\nu}(t_j) = \tilde{w}_{\nu}(t_{m\tau}) + \delta w_{\nu} \quad (6.51)$$

Finalement on met à jour les nombres d'occupation $O_{kl}(t_j)$ dans la base naturelle pour être cohérent avec la nouvelle matrice densité, en utilisant la matrice de passage MoP , de $\tilde{\psi}_{\alpha}^{(N)}(t)$ à $\psi_{\alpha}^{(N)}(t)$, pour mettre à jour la matrice de passage $P(t_j)$ de $\varphi^{(P)}(t_j)$ à $\psi_{\alpha}^{(N)}(t)$, voir l'équation 6.36

Chapter 7

RTA

Sommaire

7.1	Introduction	101
7.1.1	Théories semi classiques	101
7.1.2	Equation RTA quantique	103
7.2	Résolution pratique de la méthode RTA	103
7.2.1	DCMF	104
7.2.2	Résultats	105
7.3	Article: impact de la dissipation	107
7.4	Article: Dissipation et distribution d'énergie dans la dynamique des clusters de Sodium	117

7.1 Introduction

RTA est un acronyme pour Relaxation Time Approximation. Cette méthode propose la prise en compte des collisions par une méthode simplifiée. Ce type de théorie peut s'introduire à partir des méthodes semi-classiques, ou plus directement en simplifiant les équations de type VUU quantiques. Nous allons montrer brièvement ces deux chemins. Cette méthode a été adaptée au problème atomique par P.G. Reinhard, [2], dans le cadre d'un modèle à deux dimensions. Ma contribution a été l'extension de la théorie au cas tridimensionnel, et c'est pourquoi, après une présentation générale de la méthode, nous détaillerons plus particulièrement les défis associés au passage en trois dimensions.

7.1.1 Théories semi classiques

Nous nous plaçons dans le cadre d'un système décrit par un modèle de type LDA. On peut montrer facilement qu'un tel système répond à l'équation, déjà vue ci dessus:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (7.1)$$

où H est le Hamiltonien de la LDA 1.31. En appliquant une transformation de Wigner, on établit naturellement une correspondance entre la densité $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$, et sa transformée $W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ qui représente une pseudo probabilité de trouver un électron à la position $\mathbf{r}, \mathbf{p}$ de l'espace des phases. Cette expression se prête naturellement à un développement en puissances de $\hbar$, et on dispose ainsi d'un cadre naturel pour tronquer cette expression à divers ordres en $\hbar$.

A l'ordre le plus bas cette troncature livre l'équation de Vlassov:

$$\left\{ i\hbar\partial_t\hat{\rho} = [\hat{h}[\varrho], \hat{\rho}] \right\} \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \left\{ \partial_t f = \{h[\mathbf{r}, \mathbf{p}, t], f\} \right\} \quad (7.2)$$

où $\{ \}$ sont les crochets de Poisson, et où f est la densité de probabilité classique de trouver une particule au point $\mathbf{r}, \mathbf{p}$ de l'espace des phases, et où le Hamiltonien h est formellement identique à celui du modèle LDA

Ajout d'un terme de collision Dans l'équation de Vlassov ci-dessus il est naturel d'introduire un terme de collision sous la forme d'un terme de Boltzmann. Par contre, pour représenter de façon adéquate un terme semi-quantique, il faut y inclure un terme qui prend en compte le principe d'exclusion de Pauli, et qu'on appelle terme de blocage de Pauli. On obtient alors l'équation dite de Vlasov-Uehling-Uhlenbeck (VUU):

$$\partial_t f = \{h(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t), f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\} + I_{\text{coll}}[f] . \quad (7.3)$$

Le terme de collision $I_{\text{coll}}[f]$ est exprimé en fonction de la distribution en espace de phase $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)$ comme suit:

$$I_{\text{coll}}[f_1] \sim \int d^3\mathbf{p}_2 d^3\mathbf{p}_3 d^3\mathbf{p}_4 \delta\left(\sum_i \mathbf{p}_i\right) \delta\left(\sum_i \varepsilon_i\right) \times \\ \times \frac{d\sigma}{d\Omega} [f_3 f_4 (1 - f_1)(1 - f_2) - f_1 f_2 (1 - f_3)(1 - f_4)] \quad (7.4)$$

où on note $f_i = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_i, t)$ et où $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section élémentaire efficace de diffusion. Cette quantité est évaluée à partir d'un potentiel de Coulomb écranté. Faisons quelques remarques sur cette équation:

- Cette formule est très lourde à calculer (il faut intégrer 5 fois dans le cas pratique où l'on travaille avec des particules tests)
- Les termes $\delta(\sum_i \mathbf{p}_i) \delta(\sum_i \varepsilon_i)$ assurent, localement, respectivement les conservations de la quantité de mouvement, et de l'énergie.

A cause de cette aspect local, on peut argumenter que les collisions font tendre le système vers un état d'équilibre local et instantané, qu'on note $f_{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \varrho, \mathbf{j}, E_{\text{kin}})$. Ici local et instantané signifie que cet état d'équilibre a (à l'instant t), la même densité locale et le même courant local, et la même énergie totale que l'état de fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. L'équation VUU peut alors se simplifier (voir [59], [60], [61]) sous la forme:

$$\partial_t f = \{h, f\} - \frac{1}{\tau_{\text{relax}}} (f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - f_{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \varrho, \mathbf{j}, E_{\text{kin}})) \quad (7.5)$$

Un paramètre critique de cette équation est le temps de relaxation τ_{relax} , que nous discuterons ci-après.

7.1.2 Equation RTA quantique

On peut facilement trouver l'équivalent quantique de l'équation 7.5 dans le cadre de la théorie TDLDA, sous la forme suivante:

$$i\hbar\partial_t\hat{\rho} - [\hat{h}[\varrho], \hat{\rho}] = -\frac{i\hbar}{\tau_{\text{relax}}} (\hat{\rho} - \hat{\rho}_{\text{eq}}[\varrho, \mathbf{j}, E]) , \quad (7.6)$$

où $\hat{h}$ est le Hamiltonien de Kohn-Sham, dans un cadre LDA, où la correction AD-SIC est appliquée. Ici l'opérateur $\hat{\rho}$, s'exprime, à partir des fonctions d'ondes mono-particules en base naturelle par:

$$\hat{\rho} = \sum_{n=1}^{\Omega} |\varphi_n\rangle \nu_n \langle \varphi_n| . \quad (7.7)$$

Il est intéressant de noter que l'équation 7.6 peut également se déduire directement du schéma Extended TDHF. On trouvera la dérivation dans [62].

Ici, comme dans le problème ASTDHF, le modèle de relaxation aura pour effet de changer les coefficients d'occupation ν_n .

Le temps de relaxation

Le temps de relaxation est évalué sur la base de théories semi-classique des liquides de Fermi. Les valeurs ont été originellement établies pour la matière nucléaire dans [63], et adaptées à un système électronique ([2]). Le temps de relaxation est alors:

$$\frac{\hbar}{\tau_{\text{relax}}} = 0.40 \frac{\sigma_{ee}}{r_s^2} \frac{E_{\text{intr}}^*}{N} , \quad (7.8)$$

Où les paramètres sont:

- E_{intr}^* l'énergie thermique d'excitation intrinsèque: c'est un paramètre dynamique qu'on calcule à chaque pas de relaxation.(voir ci-dessous)
- N est le nombre d'électrons.
- σ_{ee} la section efficace de diffusion électron-électron, qui dépend de la densité moyenne électronique globale, tirée de [64, 65].
- $r_s = (3/(4\pi\bar{\varrho}))^{1/3}$ le rayon de Wigner-Seitz du nuage électronique, basé sur la densité moyenne $\bar{\varrho}$.

7.2 Résolution pratique de la méthode RTA

Dans l'esprit, la méthode décrite ici n'est pas différente de celle employée dans [2], en deux dimensions. Par contre il a été nécessaire de changer assez profondément certaines méthodes pour avoir en trois dimensions un temps de calcul acceptable. Par

ailleurs, le calcul 2d se fait sur des états où chaque fonction d'onde spatiale est occupée par deux électrons de spin opposé. Nous avons voulu le rendre compatible avec des spins quelconques. Nous allons montrer ici les éléments essentiels de philosophie de la résolution. Les détails sont présentés dans les chapitres A.1 et A.2, qui sont une référence utile, mais que nous allons résumer brièvement ici.

7.2.1 DCMF

DCMF est l'acronyme de Density Constrained Mean Field. C'est la méthode qui permet de trouver l'état d'équilibre $\hat{\rho}_{\text{eq}}[\varrho, \mathbf{j}, E]$. Elle est au cœur de la méthode et nous allons d'abord l'étudier sous une forme simplifiée, où l'on minimise l'énergie E ,

- à densité $\rho(\mathbf{r})$ constante,
- courant $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, constant,
- et nombres d'occupation W_α fixes.

Minimisation d'énergie à densité et courant et occupation constant C'est un problème d'optimisation, et une méthode de choix pour sa résolution est la méthode du Lagrangien augmenté, qui a été introduite (pour ce type de problème) dans [66], dans le cas où seule la densité est contrainte. La version 2D a été développée sur cette base, en rajoutant la contrainte en courant sous la forme d'une fonction de pénalité. Cette méthode s'est révélé incompatible avec les contraintes de temps de calcul du cas tridimensionnel, ce qui a conduit à développer une nouvelle méthode décrite dans le paragraphe A.1. La difficulté formelle est qu'il faut appliquer la méthode aussi au courant, qui contient des dérivées des fonctions d'ondes, ce qui complique singulièrement à la fois le calcul formel du gradient, et son calcul numérique.

Les formules résultantes sont détaillées dans l'équation A.9. On minimise ensuite ce Lagrangien augmenté par une méthode de gradient amortie, que nous utilisons aussi pour la convergence statique dans notre programme.

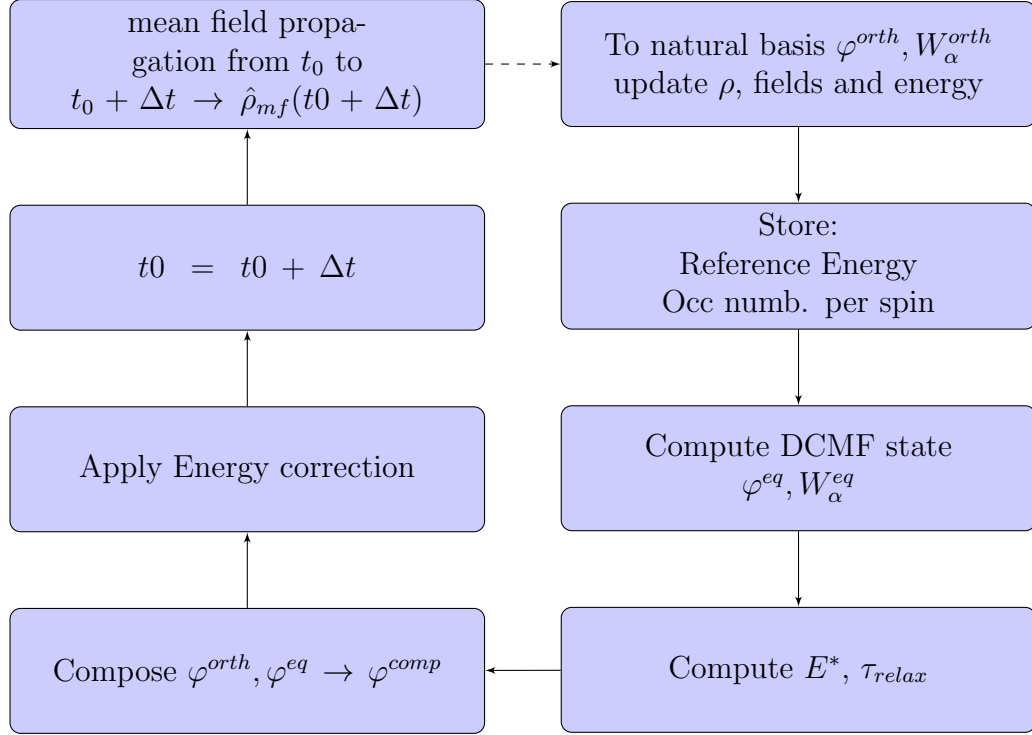
Itération DCMF complète Cette part est décrite dans l'annexe A.2. Pour être complète une itération DCMF doit conserver l'énergie du système, et on le fait en faisant varier les nombres d'occupation W_α . On postule que l'état d'équilibre est une distribution de Fermi,

$$W_{\alpha,j}^{eq} = \frac{1}{1 + \exp((\epsilon_{\alpha,j}^{eq} - \mu)/T)} \quad (7.9)$$

et en intercalant entre les pas d'optimisation des variations de la température T et du potentiel chimique μ , suivant un schéma itératif, on aboutit à l'état DCMF.

Il faut signaler que nous avons aussi testé une méthode alternative, où l'énergie est maintenue constante en maximisant l'entropie. Les résultats sont très voisins de ceux de la méthode basée sur la distribution de Fermi, mais la stabilité est plus difficile à obtenir, et cette méthode n'a finalement pas été retenue.

Conduite générale du programme Elle est résumée dans la figure ci-dessous extraite de A.2.



Le calcul de l'énergie E^* se fait de façon simplifiée: au lieu de le faire par une itération de type DCMF, on obtient cette énergie en calculant l'énergie du système à température nulle (en affectant les nombres d'occupation correspondant à $T = 0$ dans la formule 7.9 aux énergies par mode issues du calcul DCMF). Le temps de relaxation s'obtient alors simplement par application de la relation 7.8.

La composition des opérateurs $\hat{\rho}$ et $\hat{\rho}_{eq}[\varrho, \mathbf{j}, E]$ est plus délicate car les bases de référence des deux opérateurs sont différentes. La procédure est semblable à celle utilisée en 2d. La composition est faite sur une base de dimension double, puis l'opérateur résultant est diagonalisé.

7.2.2 Résultats

Les résultats en 3 dimensions confirment les tendances observées en 2 dimensions. Les tendances principales peuvent se résumer ainsi:

- Les effets ne sont importants que pour des énergies d'activation relativement élevées, conduisant à une émission d'électrons.
- Les effets ne sont importants que lorsque la fréquence du laser d'excitation est voisine de la fréquence de résonance plasmon.
- L'effet le plus visible est l'amortissement du mode plasmon, comme observé sur le tracé temporel du moment dipolaire.
- Dans un calcul RTA, les émissions sont moins importantes que dans le cas du simple LDA.

- Dans un calcul RTA, l'énergie absorbée est plus élevée que dans le cas LDA correspondant.

De nombreux résultats figurent dans la référence [67] qui est répétée dans la section 7.4, basés principalement sur des résultats à deux dimensions. Les tendances observées sont largement confirmées par les résultats 3 dimensions, comme on le verra dans l'annexe A.2. Je répète ici la figure 7.1, qui illustre particulièrement bien les points ci-dessus pour Na8.

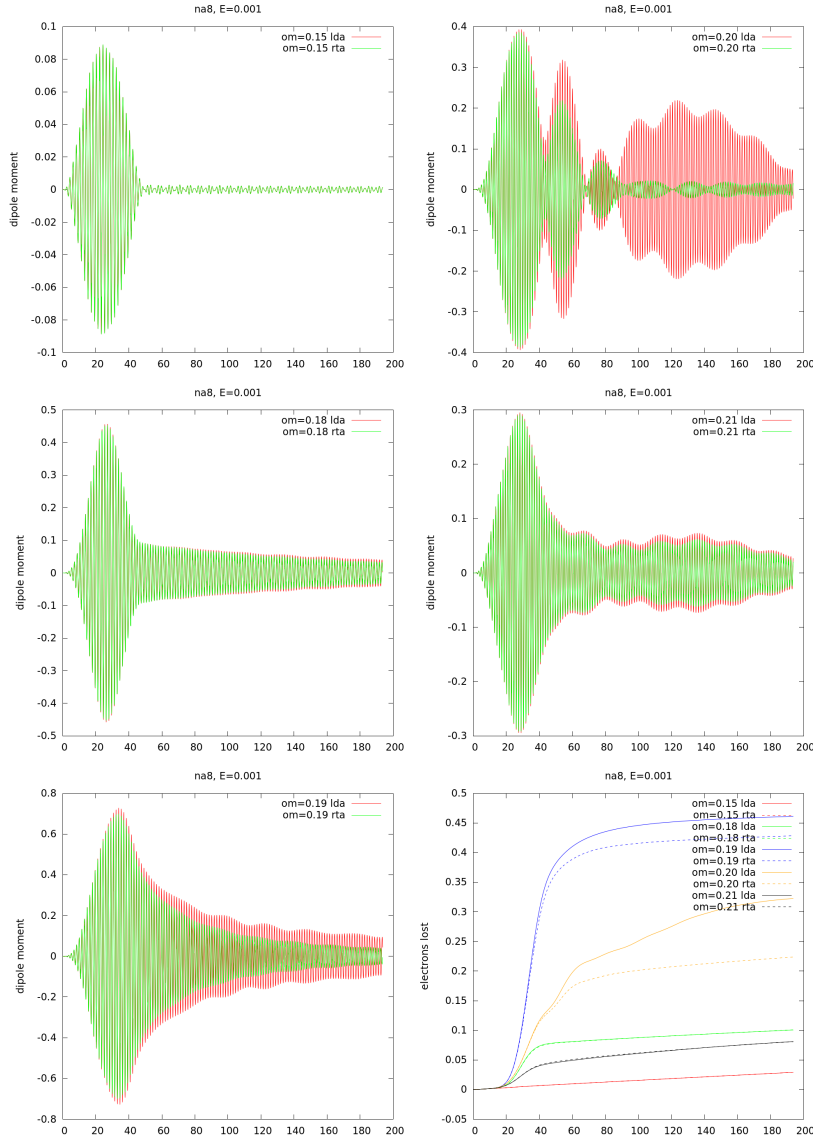


Figure 7.1: Effet d'un laser d'intensité constante, $e=0.001$ dont la fréquence varie de .15 à .21 Ry . La dernière courbe montre l'ionisation, qui est réduite dans le cas d'un calcul RTA

Ces tendances existent aussi pour une molécule organique comme l'eau, comme illustré sur la figure 7.2 ci dessous. On voit apparaître aussi très nettement sur cet

exemple un effet de décalage de fréquence, où la résonance est décalée progressivement vers les hautes fréquences (blue shift), au cours du pulse laser. Cet effet est longuement discuté dans la référence [68], qui est répétée dans le paragraphe 7.3 ci-dessous.

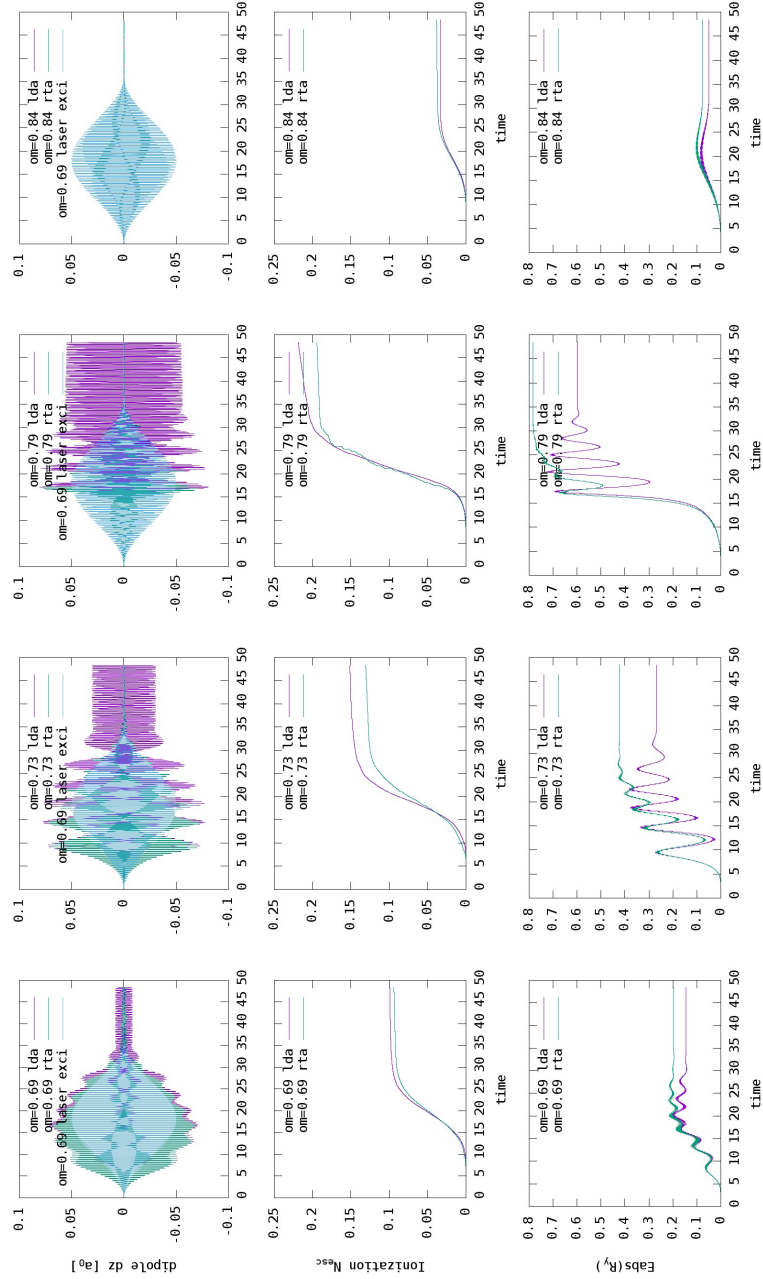


Figure 7.2: Effet d'un laser d'intensité constante $E=5.610^{13} \text{ w/cm}^2$, de durée 36 fs, sur une molécule d'eau.

7.3 Article: impact de la dissipation

The impact of dissipation on plasmonic versus non-collective excitation

M. Vincendon,^{1,2} P.-G. Reinhard,³ and E. Suraud^{1,2}

¹Université de Toulouse, UPS, Laboratoire de Physique Théorique, IRSAMC, F-31062 Toulouse Cedex, France

²CNRS, UMR5152, F-31062 Toulouse Cedex, France

³Institut für Theoretische Physik, Universität Erlangen, Staudtstraße 7, D-91058 Erlangen, Germany

(Received 6 December 2017; accepted 9 February 2018; published online 29 March 2018)

We explore the impact of dissipation on the response of clusters and molecules to a laser field whereby dissipation is treated at the level of a quantum Relaxation Time Approach (RTA). Test cases are the metal cluster Na₄₀ with pronounced plasmon response and, for comparison, the H₂O molecule with strong spectral fragmentation. Laser parameters are selected according to the spectral properties of the considered systems. We consider both on and off resonance laser irradiation and compare dynamical response in terms of net ionization, absorbed energy, and dipole response. The impact of dissipation is tested by comparison of results from RTA with mere mean-field dynamics at the level of time-dependent density functional theory. Only little differences between dissipative and mean-field dynamics are observed for off resonance irradiations. The situation is totally different for laser frequencies matching a resonance where we observe qualitative differences between the RTA and mean-field evolutions. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.5018404>

I. INTRODUCTION

Plasmonics is an important, fast developing field motivating numerous investigations, experimental and theoretical ones.^{1–5} Typical target systems are supra-nanometer sized metal clusters or metallic nanoparticles. Such objects somewhat differ from usual plasmas to the extent that, in most cases, ionic motion is negligible, so that the ionic structure could be considered as frozen in the average. Nevertheless, the softness of the metallic bond can lead to sizable ionic fluctuations even at moderate temperatures (in the hundreds Kelvin range) which, in turn, washes out any structure. This is a strong justification of the jellium model assimilating the ionic background to a uniform piece of homogeneous matter.^{6–9} Such smooth ionic background, together with highly conductible electron (long mean free path), is the environment where highly collective plasma modes grow. Plasma like behaviors have also been identified in clusters irradiated by intense laser pulses where the strong laser field strips electrons from their parent atoms. While only part of them are directly emitted (outer ionization), a sizable fraction thereof remains bound to the strongly excited cluster as a whole (inner ionization), leading again to a typical plasma behavior of the whole system. This regime is known as the nanoplasma regime.^{10–13} Most plasmonic studies, though, focus on less violent excitations and we shall focus on such moderate dynamical regimes in the following.

Typical metallic nanoparticles exhibit a well identified surface plasmon, coined Mie plasmon,^{9,14–16} corresponding to a collective oscillation of the electron cloud against the (mostly unperturbed) ionic background. It is important to note that the dominant mode, in such systems, is a surface plasmon mode, not the volume plasma one, because it couples more strongly to photon modes in finite systems where the long-wavelength approximation is valid. The gross structure of this surface plasmon mode is modeled already

quite well in a simple-most continuum theory, the dielectric model.⁷ The shell structure and detailed ionic background add quantitative details as, e.g., the width of the Mie plasmon resonance.^{15,17–19} Because of its very strong coupling to photons, the surface plasmon plays a key role in most dynamical scenarios related to photo-excitation. The relation between laser frequency and Mie plasmon frequency is particularly crucial for the energy transfer from laser to cluster.¹³

In general, the Mie surface plasmon shows up as a well marked collective mode. In simple metals, it lies below the ionization potential and may thus have a very long lifetime, in particular, in small systems.²⁰ It is also a predominant feature in noble metal clusters although the coupling to stronger core polarization complicates the theoretical description, see, e.g., Ref. 21. It should be noted, though, that strong Mie surface plasmons are also observed in other large systems as soon as there are sufficiently many electrons with long mean free path. The typical example here is C₆₀ with a well identified surface plasmon, which lies above ionization potential and has thus a large spectral width, thus rather easily coupling to photons in a broad frequency range. In molecules with exclusively covalent binding, e.g., H₂O, the situation is usually different showing a fragmented spectrum with a couple of comparably strong peaks well separated from each other, so to say, a typical non-plasmonic structure.²²

Early studies of (surface) plasmons were mostly concerned with spectral properties. These can be reliably well described in terms of harmonic, small amplitude motion as done at macroscopic level in dielectric theory⁷ or, more microscopically, in random-phase approximation (RPA).^{15,23–26} With the availability of short and intense laser pulses, investigations of cluster dynamics in real time have become fashionable and an appropriate theoretical modeling requires to deal with explicitly time-dependent processes at possibly large

amplitudes.²⁰ The method of choice is here time-dependent density functional theory at the level of the time-dependent local-density approximation (TDLDA).^{27,28} It squeezes the costly exchange-correlation effects into an effective, self-consistent, and local potential, thus carefully maintaining the important influence of dynamical polarization, while remaining at a fully detailed quantum-mechanical level covering all the crucial shell effects.

But one should keep in mind that TDLDA misses dynamical correlations responsible for dissipation and relaxation of the system towards a thermal state. These become increasingly important if the excitation energy deposited by the laser increases. Far off equilibrium dynamics of quantum many-body systems has been for numerous decades a widely open and unresolved problem of theoretical physics in numerous fields. It was widely explored in nuclear physics, mostly with (semi-)classical theories, and a few approximate quantum treatments.²⁹ It has more recently become a key experimental and theoretical issue in transport processes in solids,³⁰ ultracold gases (“quenches”),³¹ and laser irradiation of atoms, molecules, and condensed matter.^{13,32–34} These detailed experiments constitute a considerable challenge to theory. Quantum many-body systems far from equilibrium indeed raise substantial difficulties due to the huge accessible phase space and because excitation, collisional redistribution, relaxation, and possible coupling to environment occur on vastly different time scales, thus calling for a combination of approaches in a multi-scale setup. Dissipative effects, in particular, have a large impact on the energy balance, e.g., on the share between intrinsic thermal excitation and electron emission. Such dissipative effects are clearly visible on numerous observables, particularly on ionization. This is especially true in photo-ionization spectra of emitted electrons which can be both energy (Photo-Electron Spectra, PES) and/or angular resolved (Photoelectron Angular Distributions, PAD).³⁵ For example, dissipation leads to more isotropic emission than attainable with a typical mean field theory such as TDLDA.³⁶ But even total ionization (namely, angle and energy integrated) is also sensitive to dissipation.³⁷ However, an explicit treatment of dissipation for finite systems at a fully quantum mechanical level is highly involved and still in development stage.^{38,39} For a manageable approach, we have taken up recently the relaxation-time approximation (RTA) which is well established in homogeneous systems^{40,41} and extended it for finite quantum system.⁴² First applications to metal clusters show that dynamical correlations have significant effects on cluster dynamics, e.g., on plasmon lifetime, response to external fields, or photo-emission.^{42,43}

The aim of this paper is to revisit dissipative effects in laser excited electron dynamics. The particularly new aspect is here that we discuss a metal cluster, Na₄₀, with its strong plasmonic response side-by-side with a covalent molecule, H₂O, which has a much fragmented spectrum without pronounced collective states. We will summarize the theoretical background (TDLDA, RTA, computation of observables) in Sec. II and discuss the results in Sec. III.

II. THEORY

A. Time dependent local-density approximation (TDLDA)

A full description of time-dependent many-electron dynamics is an extremely demanding task. The majority of applications employ a self-consistent mean-field description which is an affordable, reliable, and robust approximation. The most widely used one in this context is the Time-Dependent Local-Density Approximation (TDLDA), the time dependent extension of the much celebrated LDA in static calculations.^{44,45} We aim here at large amplitude motion (e.g., extending up to electron emission) and thus treat TDLDA in the real time domain.^{27,46} The actual electronic exchange-correlation energy functional is taken from Perdew and Wang.⁴⁷ In order to simulate electron emission properly, we need a correct description of ionization potentials (IP) in terms of single-electron energies. This is achieved within augmenting TDLDA by a Self-Interaction Correction (SIC) approximated by average-density SIC (ADSIC)⁴⁸ which is working surprisingly well in many systems⁴⁹ and surely for the two systems under consideration here, H₂O and Na₄₀. The interaction with the ionic background is modeled by pseudo-potentials. For Na₄₀, we use the soft local pseudopotentials of Ref. 50 and for H₂O pseudo-potentials of the Goedecker profile⁵¹ with model parameters re-adjusted such that O and H use the same length parameter, which is beneficial for the numerical representation on a common coordinate-space grid. In the following, we will discuss rather short laser pulses and track only short time spans. This allows us to ignore ionic motion and keep the ions frozen at their initial configuration.

The system is excited by an external laser field which is described as a classical electro-magnetic wave from which only the dipole moment is explored at the system site (long wavelengths limit). This adds to the Kohn-Sham Hamiltonian a time-dependent dipole field

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = e^2 \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_z E_0 \sin(\omega_{\text{las}} t) f(t), \quad (1)$$

$$f(t) = \sin^2\left(\pi \frac{t}{T_{\text{pulse}}}\right) \theta(t) \theta(T_{\text{pulse}} - t). \quad (2)$$

The laser properties are the (linear) polarization $\mathbf{e}_z$ along the symmetry axis, the peak field strength E_0 related to laser intensity as $I_0 \propto E_0^2$, the photon frequency ω_{las} , and the total pulse length T_{pulse} . The latter is related to the full width at half maximum (of intensity) as $\text{FWHM} \simeq T_{\text{pulse}}/3$.

The dynamical equations for propagation of the single particle (s.p.) wavefunctions $\phi_x(t)$ are the Kohn-Sham equations (taking $\hbar = 1$)

$$i\partial_t |\phi_x(t)\rangle = \hat{h} |\phi_x(t)\rangle, \quad \hat{h}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U_{\text{KS}}[\varrho(\mathbf{r}, t)], \quad (3)$$

where U_{KS} is the Kohn-Sham potential expressed in terms of the local density ϱ ,⁴⁵ in the present case a local potential including the contribution from ADSIC, the ionic pseudo-potentials, and the external field. For later use, we give the formal solution

$$|\phi_\alpha(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\phi_\alpha(t')\rangle, \quad (4a)$$

$$\hat{U}(t, t') = \hat{T} \exp\left(-i \int_{t'}^t \hat{h}(t'') dt''\right), \quad (4b)$$

where $\hat{U}(t, t')$ is the unitary one-body time-evolution operator with $\hat{T}$ therein being the time-ordering operator.

The time-dependent Kohn-Sham equations for mean field and single-electron wave functions are solved with standard techniques.^{20,52} Wave functions and fields are represented on a coordinate-space grid, Cartesian three-dimensional for H₂O and in 2D cylindrical approximation for Na₄₀,^{53,54} which is appropriate for metal clusters close to axial symmetry. To solve the (time-dependent) Kohn-Sham equations for the single particle (s.p.) wavefunctions, we use accelerated gradient iterations for the stationary solution⁵⁵ and time-splitting for time propagation.⁵⁶ The ionic configuration is optimized by simulated annealing. A crucial aspect for a correct description of electron emission is that we use absorbing boundary conditions^{52,57} which gently absorb all outgoing electron flow reaching the boundaries of the grid. This avoids artifacts by electrons back-scattered into the numerical box and allows the evaluation of observables from emission, e.g., ionization or angular distributions.

A word is in order about the number of s.p. states. Mere TDLDA requires us to handle only the occupied states, thus just as many states as there are electrons. However, dissipation drives toward a thermalized state with fractional occupations extending over many formerly unoccupied states. In order to supply sufficient space for thermalization, we include several electronic shells above the Fermi energy. Actually, we consider 100 active states in case of Na₄₀ which has a dense single-particle spectrum and 20 states for H₂O in accordance with its more dilute spectrum.

B. Brief review on RTA

So far, TDLDA deals with pure Slater states built from the occupied s.p. wavefunctions. Dissipation with thermalization leads to mixed states. These are described by the one-body density operator. It reads in natural orbitals representation

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\phi_\alpha\rangle W_\alpha \langle\phi_\alpha|, \quad (5)$$

where Ω is the size of the configuration space, which is significantly larger than the actual electron number N to cover all conceivable thermal excitations. The W_α is the occupation probability for s.p. state $|\phi_\alpha\rangle$. Pure mean-field propagation from time 0 to t leaves the occupation weights unchanged, i.e., $W_\alpha(t) = W_\alpha(0)$ and propagates only the s.p. states, such that $\hat{\rho}(t) = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\phi_\alpha(t)\rangle W_\alpha \langle\phi_\alpha(t)| = \hat{U}(t, 0) \hat{\rho}(0) \hat{U}^{-1}(t, 0)$ with $\hat{U}$ as given in Eq. (4b).

Dynamical correlations change also the occupation weights. RTA describes this at the level of a density-matrix equation as⁴²

$$\partial_t \hat{\rho} + i [\hat{h}[q], \hat{\rho}] = -\frac{1}{\tau_{\text{relax}}} (\hat{\rho} - \hat{\rho}_{\text{eq}}[q, \mathbf{j}, E]), \quad (6a)$$

where $\hat{h}[q]$ is, again, the Kohn-Sham Hamiltonian (3) in LDA (augmented by ADSIC) depending on the actual local density

$$\varrho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} W_{\alpha} |\phi_{\alpha}(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (6b)$$

The right-hand-side Eq. (6a) describes relaxation towards the local-instantaneous equilibrium state $\hat{\rho}_{\text{eq}}[q, \mathbf{j}, E]$ for given local density q , current distribution $\mathbf{j}$, and total energy E . This equilibrium state is computed by a density constrained mean-field (DCMF) equation, a stationary Kohn-Sham equation with constraint on given density, current, and total energy, as will be discussed below. The actual relaxation time τ_{relax} as taken from Fermi liquid theory⁴¹ is

$$\frac{\hbar}{\tau_{\text{relax}}} = 0.40 \frac{\sigma_{ee} E_{\text{intr}}^*}{r_s^2 N}, \quad (6c)$$

where E_{intr}^* is the intrinsic (thermal) energy of the system, N the actual number of electrons, σ_{ee} the in-medium electron-electron cross section, and $r_s = [3/(4\pi\bar{q})]^{1/3}$ is the Wigner-Seitz radius of the electron cloud.⁴² It employs an average density $\bar{q}$ because τ_{relax} is a global parameter. This approximation is surely legitimate for metallic systems, where the electron density is rather homogeneous and remaining generally close to the average. It may be a bit risky for H₂O with its steeper density distribution but still can serve as a rough estimate. Note that the in-medium cross section σ_{ee} also depends on this average density through the density dependence of screening. The cross section σ_{ee} is taken from the careful evaluation of Refs. 58 and 59 computing electron screening for homogeneous electron matter in Thomas-Fermi approximation. It depends sensitively on the actual electron density which we compute for each system explicitly in the electronic ground state. This yields $\sigma_{ee} = 6.5 a_0^2$ for Na₄₀ (effective Wigner-Seitz radius $r_s \approx 3.7 a_0$) and $\sigma_{ee} = 0.91 a_0^2$ for H₂O (effective Wigner-Seitz radius $r_s \approx 1 a_0$). These are the values which are used throughout this paper for computing the RTA relaxation time.

Most demanding in RTA is to compute the instantaneous equilibrium state $\hat{\rho}_{\text{eq}}[q, \mathbf{j}, E]$ for the RTA equation (6a). For the wavefunctions, we use the density constrained mean-field (DCMF) techniques as developed in Ref. 60, extended to account also for the constraint on current $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. The occupation weights $W_{\alpha}^{(\text{eq})}$ follow a thermal equilibrium distribution whose only free parameter is the temperature T . We tune T to reproduce the required total energy E . For details of this cumbersome procedure, see Ref. 42.

Once this DCMF step is under control, the RTA scheme is straightforward. The collision term in Eq. (6a) is evaluated at time intervals Δt , much larger than mean-field time step. In between, the s.p. wavefunctions in the one-body density are propagated by mean-field evolution Eq. (4b). Once one time span Δt is completed, we stay at time $t + \Delta t$ and evaluate the collision term. First, the actual q , $\mathbf{j}$, and E are computed. These are used to determine the local-instantaneous equilibrium state $\hat{\rho}_{\text{eq}}$. This is used to step to the new one-body density $\hat{\rho}(t + \Delta t)$. In a final clean-up, this new state $\hat{\rho}(t + \Delta t)$ is mapped into natural orbitals representation

Eq. (5), thus delivering the new s.p. wavefunctions $\phi_\alpha(t + \Delta t)$ and occupation weights $W_\alpha(t + \Delta t)$, from which on the next step is performed. For more details, see again Ref. 42.

Changes of occupation are slow. Thus, the RTA equation is solved in coarse time steps of $\Delta t = 0.2\text{--}0.4$ fs, while the much faster electronic motion in TDLDA is resolved at finer scale of about $0.001\text{--}0.005$ fs. The RTA scheme can be summarized by considering one coarse step from t to $t + \Delta t$:

1. Given $\hat{\rho}(t)$, we propagate a time span Δt by pure TDLDA yielding $\tilde{\rho} = \hat{U}(t + \Delta t, t)\hat{\rho}(t)\hat{U}^\dagger(t + \Delta t, t)$ which changes only the ϕ_α and leaves W_α constant.
2. For the $\tilde{\rho}$ thus obtained, we compute density $\varrho(\mathbf{r}, t + \Delta t)$, current $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t + \Delta t)$, and total energy $E(t + \Delta t)$.
3. We determine the thermal mean-field equilibrium state $\hat{\rho}_{\text{eq}}$ constrained to the given ϱ , $\mathbf{j}$, and E by DCMF.
4. We compose the new density matrix from TDLDA propagated state and local-instantaneous equilibrium as $\hat{\rho}(t + \Delta t) = \tilde{\rho} - \Delta t/\tau_{\text{relax}}(\tilde{\rho} - \hat{\rho}_{\text{eq}})$.
5. We transform the new state $\hat{\rho}(t + \Delta t)$ into natural-orbital representation Eq. (5). This yields the new s.p. states $\{\phi_\alpha(t + \Delta t)\}$ for the next step and new occupations $\tilde{W}_\alpha$, the latter ones being still preliminary.
6. After all these steps, the wanted energy $E(t + \Delta t)$ may not be exactly reproduced in the rather involved procedure. We thus apply a perturbative thermalization step allowing a final fine tuning to recover energy precisely. This then yields the final occupation weights $W_\alpha(t + \Delta t)$.

C. Observables

A microscopic description of dynamics as provided by TDLDA or RTA gives full access to the system's quantum state and thus allows us to deduce all sorts of more or less detailed observables. In the analysis of this paper, we will concentrate on three dynamical observables: total ionization in terms of number of escaped electrons N_{esc} , dipole moment $\mathbf{D}$, and energy absorbed from the laser field E_{abs} . Before that, we will inspect optical response as an exploratory observable characterizing the structure of the system. For all observables, it is important to note that mean-field-like theories such as TDLDA/RTA produce averages. For example, N_{esc} represents the ionization averaged over an ensemble of similar processes. A more detailed distribution of (integer) ionization stages can be recovered approximately from the final wavefunctions.⁶¹ This last step of analysis, namely unfolding distributions of observables, will not be considered here. We stay at the level of averages.

A simple and straightforward output from TDLDA/RTA calculations is the time-dependent local density $\varrho(\mathbf{r}, t)$ which immediately allows us to deduce ionization and dipole moment as

$$N_{\text{esc}}(t) = N(t = 0) - \int d^3r \varrho(\mathbf{r}, t), \quad (7)$$

$$\mathbf{D}(t) = \int d^3r \mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}, t). \quad (8)$$

The energy absorbed from the laser field requires the time-dependent local current and reads

$$E_{\text{abs}} = \int_0^t dt' \int d^3r \mathbf{E}_0(t') \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t'). \quad (9)$$

One may transform that into a form employing the local density plus a boundary-flow correction, for details see Ref. 43.

Optical response is evaluated by spectral analysis.⁶² This starts from the sampled dipole moment $D_i(t)$ where $i \in \{x, y, z\}$. One then computes the dipole strength S_i by windowed Fourier transformation $S_i(\omega) \propto \int_0^T dt \mathcal{W}(t) e^{i\omega t} D_i(t)$ where T is the final time of the calculation and $\mathcal{W}(t)$ a window function running for long time $\mathcal{W}(t) \approx 1$ and gently curbing down the signal toward the end by $\mathcal{W}(t) \xrightarrow{t \rightarrow T} 0$. This avoids artifacts from non-vanishing dipole values at $t = T$. In the following, we will show S_i only for one direction, along the laser polarization axis. This is for Na₄₀ the symmetry axis along which the cluster comes closest to axial symmetry. For H₂O we chose the axis along the axis perpendicular to the plane of the molecule as it is the direction where the first excited state is lowest in energy, safely below the IP.

III. RESULTS

A. Optical response of H₂O and Na₄₀

Photo-absorption strength quantifies the response of a system to an external electro-magnetic field. It is thus the first thing to look at, in order to understand the system properties with respect to laser induced dynamics. Figure 1 shows the photo-absorption strength for the two test cases under consideration. The more compact electron cloud of H₂O (typical diameter of order 2 a_0) leads, of course, to much higher frequencies than seen for the more extended Na₄₀ (diameter of order of 30 a_0). More important is that the pattern is much different. The covalently bound H₂O shows a highly fragmented spectrum, most of it actually residing in

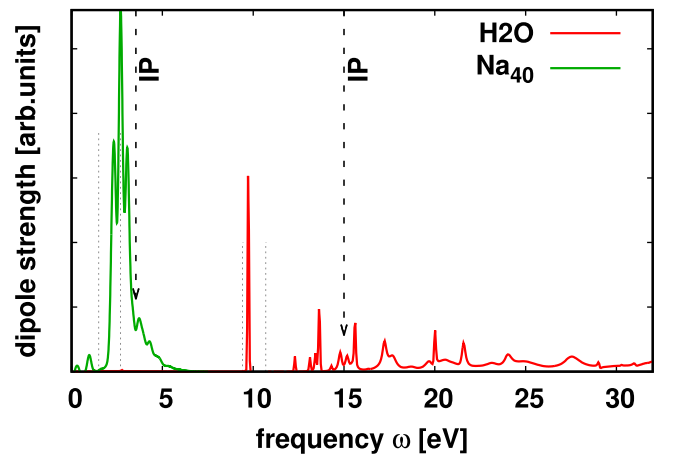


FIG. 1. Photo-absorption strength of Na₄₀ along its symmetry axis and of H₂O for dipole excitation orthogonal to the plane spanned by the three atoms, computed with spectral analysis following instantaneous boost.⁶² The fine dashed vertical lines indicate the four laser frequencies which will be used later on in the paper. The IP are indicated by heavy dashed line with arrow, the left one for Na₄₀ and the right one for H₂O.

the electron continuum. There exist many states with comparable strength. Quite differently, the metallic Na_{40} shows one huge, dominant peak, the Mie surface plasmon resonance. Although this mode also experiences some spectral fragmentation over the energetically close one-particle-one-hole ($1ph$) states,⁶³ the spectral distribution remains, nonetheless, extremely compact leaving one all-dominating resonance peak.

In the following, we want to study for both systems one resonant and one off-resonant excitation and choose the frequencies as indicated by vertical dashed lines in Fig. 1. The idea is to have in each case two frequencies which are not too far from each other and yet cover resonant versus non-resonant response. Of course, the frequencies for the case of H_2O have to be much higher than those for Na_{40} . We compensate that to some extent by choosing accordingly different pulse length. The field strength is chosen to yield order of magnitude comparable ionization and absorbed energy. In both cases, the lower frequency is off resonance and the higher one associated with resonant response. This looks, at first glance, somewhat surprising for H_2O . The point is that the states in this molecule undergo considerable blue-shift already with little ionization. Thus the lowest eigenstate moves away from the lower laser frequency at 9.4 eV making this an off-resonant situation while it moves into resonance with the higher frequency at 10.4 eV.

B. Laser excitation of H_2O —On and off resonance

We start with the H_2O molecule and here with an excitation at $\omega_{\text{las}} = 10.7$ eV, coming into resonance with the lowest excited mode during laser excitation. The mechanism is well known. Starting with a laser frequency a bit above a resonance the early stages of irradiation leads to a progressive ionization itself leading to a blue shift of the resonance, which, if the laser pulse is long enough, may become on resonance, thus again depending on pulse duration, leading to enhanced electron emission. This mechanism has been used, in particular, to analyze cluster expansion experimentally, following strong laser irradiation^{64–66} and is well understood theoretically speaking.⁶⁷ Typical theoretical analysis, though, relies on mean field approaches, such as TDLDA, in which ionization is not quantized, leading to fractional electron emission, which has to be interpreted as an average over different actual realizations. This, nevertheless, does not modify the above outline scenario of resonance blue shift and attachment to laser frequency.

Figure 2 shows the time evolution of the three key observables considered in the present study. The dipole signal (lower panel) starts like an off resonant response where laser pulse and dipole signal follow the same pattern. At about 15 fs, we see a sudden increase in response and the dipole signal quickly deviates from the laser pulse, a typical pattern of resonant excitation. It follows the external field in the very early stages but then deviates and maintains strong oscillations lasting long after the pulse is over. Of particular interest in this study is the performance of RTA as compared to LDA. For the first 15 fs there is practically no difference between LDA and RTA. Dissipation depends strongly on

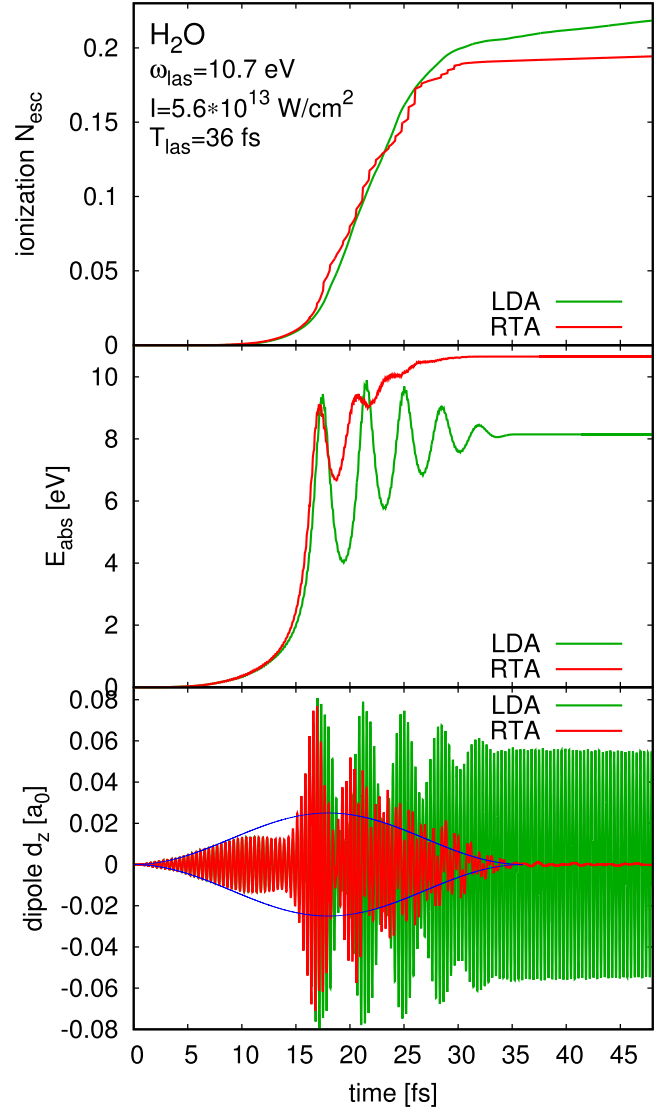


FIG. 2. Comparison of LDA and RTA time evolution of three basic observables for H_2O : dipole moment perpendicular to molecular plane (lower), energy absorbed from laser field (middle), and net ionization (upper). In the lower panel, the pulse envelope is indicated in addition to the dipole moments. The system was excited by a laser pulse with frequency $\omega_{\text{las}} = 10.7$ eV, intensity $I = 5.6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$, and total pulse length $T_{\text{pulse}} = 36$ fs.

internal excitation energy, see Eq. (6c), and is thus inactive in the early stages, where not yet enough energy has been absorbed (middle panel). Later on, the difference grows dramatic. Dipole oscillations last very long after the pulse in the case of LDA, while RTA produces considerable attenuation.

Dissipation produces also a different evolution of energy absorption (middle panel) to the extent that more energy can flow into the system. The mechanism is a suppression of induced emission. If a system undergoes dipole oscillations in resonance with the laser field photon emission is coherently amplified and at a certain stage more energy is emitted than absorbed. This is the mechanism known as Rabi oscillations in simple two-level systems,⁶⁸ and it leads to the observed oscillations in E_{abs} . Unlike in two-level systems, the photon couples here to several dipole modes which reduces the amplitude of the Rabi oscillations. Dissipation,

furthermore, transfers energy out of the resonant dipole channel into intrinsic excitation as seen from the then smaller dipole amplitude (lower panel). This reduces induced emission and thus gives the system new capacity to swallow more energy. It is a question of subtle energy balance in the system how this surplus on energy is distributed.

The upper panel of Fig. 2 shows the time evolution of ionization. Dissipation in RTA distracts electrons from their way to direct emission and redirects them to the system enhancing its intrinsic energy. Thus ionization is with RTA systematically lower than with LDA. Another difference is seen in the long-time behavior. In RTA, ionization levels off after the pulse is over while it carries on in LDA. The latter is related to the long lasting dipole oscillations which continue to feed the emission channel.

Figure 3 shows time evolution for off-resonant excitation of H_2O . In fact, we see that the case shows traces of resonance response in the very early stages. But later on, the dipole signal (lower panel) follows in the average the pulse envelope and, most important, it nearly disappears with the pulse dying out. Being not perfectly off resonant, the

system's modes remain somewhat excited as one can see from energy absorption (middle panel) not fully returning to zero. It is much smaller than in the resonant case, but it is not returning fully back to zero which indicates some energy transfer away from the coherent dipole oscillations into other systems modes. The energy thus absorbed is distributed into continuum modes which leads to direct ionization (see upper panel) and into bound modes which leaves eventually some final intrinsic excitation.

The difference between LDA and RTA is small in this case. Dissipation is not becoming that important because much less internal excitation energy is available as compared to the resonant case. This was observed earlier already in a systematic study of laser excitation on Na clusters.⁴³ Still, somewhat more dissipation is achieved with RTA. Thus there remains some slight difference at the end yielding for RTA a bit more absorbed energy and smaller dipole oscillations left over after the pulse. Accordingly, there are also smaller differences in ionization (upper panel). Note, furthermore, that the off-resonant case leaves only little dipole oscillations after the laser pulse, even with LDA. Thus ionization levels off in both cases.

C. Laser excitation of Na_{40} —On and off resonance

We now come to the case of the metallic cluster Na_{40} . Figure 4 shows the time evolution of the three key observables for a laser tuned to the highly collective Mie plasmon resonance. Resonant response is immediately visible from the dipole signal (lower panel). The signal rather quickly deviates from the pattern set by the external field and develops strong beating as well as long lasting oscillations after the pulse, for TDLDA as well as RTA. There is a considerable energy absorption (middle panel). This opens the door to activate dissipation leading to typical consequences: RTA produces a higher suppression of Rabi oscillations in the absorbed energy followed by a larger net energy absorption (middle panel); there is more damping of dipole oscillations in RTA than in TDLDA and the ionization after pulse is, although continuing, significantly reduced (similar to the resonant case in H_2O). The effect of dissipation on dipole signal and ionization is visible but not strong enough to achieve complete relaxation within the time window shown. At first glance, one might have expected large dissipation effects for an excitation energy as much as 10 eV. Mind, however, that the relaxation rate (6c) goes with energy per particle and that energy is distributed over 40 electrons in Na_{40} .

Figure 5 shows the results from an off-resonant pulse acting on Na_{40} . This time, the dipole signal follows rather closely the pattern of the external pulse. A small deviation develops and accordingly a small amount of final oscillations remains after the pulse. As typical for an off-resonant case, there is only a small difference between LDA and RTA in all three observables. One may wonder why one sees so little effects from dissipation although the energy absorption is still considerable. The point is here that the density of $1ph$ excitations is so high that one-body dissipation (distribution over $1ph$ states) generates already a large amount of

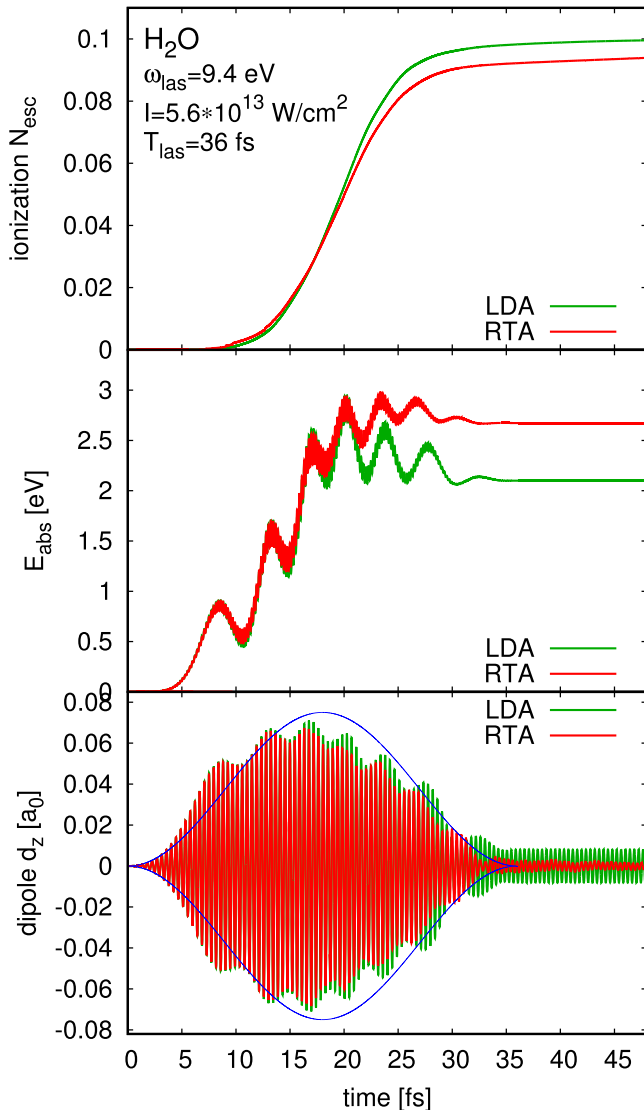


FIG. 3. As Fig. 2, but for laser frequency $\omega_{\text{las}} = 9.4 \text{ eV}$.

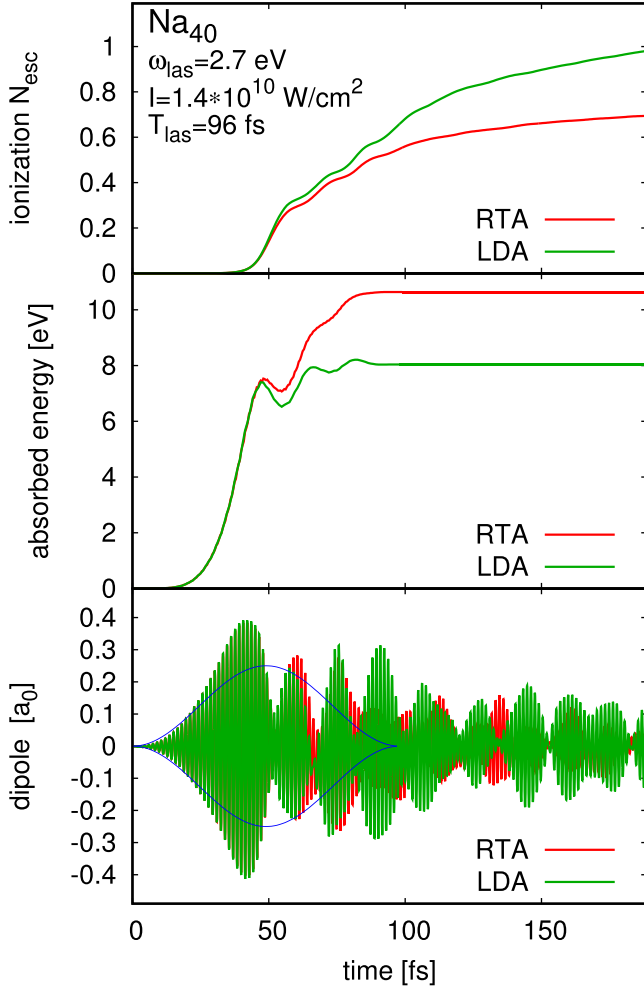


FIG. 4. As Fig. 2, but for the case of Na_{40} and a laser pulse with $\omega_{\text{las}} = 2.7$ eV, intensity $I = 1.4 \times 10^{10}$ W/cm², and total pulse length $T_{\text{pulse}} = 96$ fs.

dissipation relative to which the two-body dissipation modeled by RTA looks small.

D. Effect on angular distributions

Finally, we give a look at angular distributions. Figure 6 compares LDA and RTA results for the final angular distributions (PAD) obtained after irradiating Na_{40} . As already mentioned, PAD provide a typical observable displaying visible dissipative effects³⁶ in terms of the degree of isotropy of electronic emission (the more the dissipation, the more isotropic the emission). It is thus an interesting quantity to look at. We chose here the case of a resonant laser pulse to see a difference because we had learned already that dissipation adds very little in the case of off-resonant excitations. For simpler 2D plotting, we consider the angular distribution along polar angle integrated over azimuthal angle. The effect is obvious and as expected: dissipation smoothes the angular dependence of direct electron emission and drives towards more isotropy. It is particularly emission along laser polarization axis which is cut significantly. Even more isotropy will be produced in the dissipative case when accounting also for thermal emission as was shown earlier for the example of C_{60} .³⁶

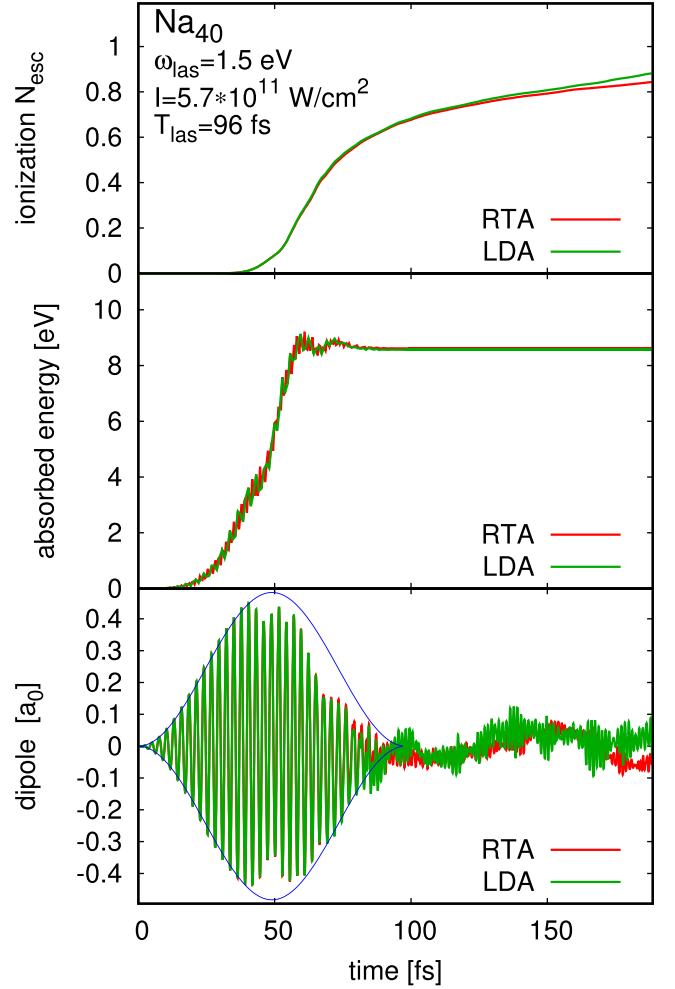


FIG. 5. As Fig. 4, but for laser frequency $\omega_{\text{las}} = 1.5$ eV.

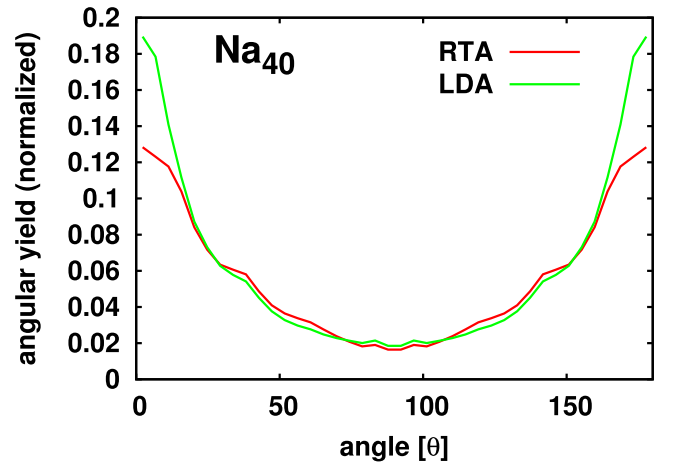


FIG. 6. Comparison of LDA and RTA for the Photoelectron Angular Distribution (PAD) integrated over azimuthal angle for Na_{40} and the same laser pulse as in Fig. 4.

IV. CONCLUSIONS

We have explored in this paper the impact of dissipation in laser irradiation of molecules and clusters taking as example a (metallic) sodium cluster with a strong (bound) surface

plasmon mode and the covalent water molecule with a highly fragmented spectral density, most of it in the continuum. We used Time Dependent Local Density Approximation (TDLDA) as theory at mean-field level (complemented by an average density self-interaction correction to attain a proper account of ionization properties) and a Relaxation Time Approximation (RTA) to describe dissipation. We considered robust observables to analyze the dynamical response of the systems, namely, net ionization and dipole moment. We complemented the analysis by considering the absorbed energy.

We compared both the metallic and the covalent systems considering two situations, one with a laser frequency hitting a resonance (plasmon resonance in the sodium case, peak below continuum threshold for water) and one off resonance. The off resonant cases basically lead to similar dynamical response at TDLDA and RTA levels. On the contrary, we observe a strong effect of the resonance on the dynamical response in both systems. This is especially visible on the dipole moment, which is significantly damped in the RTA case as compared to the TDLDA evolution which lives much longer. The impact of dissipation is also well visible on absorbed energy and ionization. Pure TDLDA tends to emphasize coherence of dipole oscillations which at a certain point leads to energy loss through induced photon emission. Dissipation in RTA reduces this effect, thus eventually delivering more energy absorption from the laser field. This effect is large at resonance while being ignorable off resonance, and it appears in similar fashion in both systems. Concerning ionization, dissipation reduces direct electron emission because more energy is transferred to internal degrees of freedom. More than that, dissipation leads to a fast leveling off in the time evolution of ionization. This is a desirable feature and solves a problem with pure TDLDA simulations, namely, that the undamped long-lasting dipole oscillations produce for too long time ongoing emission.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge financial support from the Institut Universitaire de France. The theoretical work was granted access to the HPC resources of CalMiP (Calcul en Midi-Pyrénées) under the allocation P1238, and of RRZE (Regionales Rechenzentrum Erlangen).

- ¹S. A. Maier and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005).
- ²“Plasmonics” (focus issue), *Nat. Photonics* **6**, 707 (2012).
- ³“Plasmonics applications” (focus issue), *Nat. Nanotechnol.* **10**, 1 (2015).
- ⁴C. D. Geddes, *Reviews in Plasmonics* (Springer, Heidelberg, 2010, 2015, 2016).
- ⁵P. Berini, S. Bozhevolnyi, and D.-S. Kim, “Plasmonics,” *Proc. IEEE* **104**, 2267 (2016).
- ⁶N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- ⁷U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Materials Science Vol. 25 (Springer, 1993).
- ⁸D. E. Beck, *Solid State Commun.* **49**, 381 (1984).
- ⁹W. Ekdardt, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1925 (1984).
- ¹⁰Y. L. Shao, T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, J. P. Marangos, and M. H. R. Hutchinson, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3343 (1996).
- ¹¹S. Dobosz, M. Lezius, M. Schmidt, P. Meynadier, M. Perdrix, D. Normand, J.-P. Rozet, and D. Vernhet, *Phys. Rev. A* **56**, R2526 (1997).
- ¹²U. Saalmann, C. Siedschlag, and J. M. Rost, *J. Phys. B: At., Mol., Opt. Phys.* **39**, R39 (2006).
- ¹³T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1793 (2010).
- ¹⁴G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **330**, 377 (1908).
- ¹⁵M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
- ¹⁶W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- ¹⁷B. Montag and P.-G. Reinhard, *Phys. Rev. B* **51**, 14686 (1995).
- ¹⁸H. Kurasawa, K. Yabana, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **56**, R10063 (1997).
- ¹⁹*Metal Clusters*, edited by W. Ekdardt (Wiley, New York, 1999).
- ²⁰P.-G. Reinhard and E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics* (Wiley, New York, 2004).
- ²¹L. Serra and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1428 (1997).
- ²²D. Varsano, R. Di Felice, M. Marques, and A. Rubio, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7129 (2006).
- ²³S. A. Blundell and C. Guet, *Z. f. Phys. D* **28**, 81 (1993).
- ²⁴C. Yannouleas, E. Vigezzi, and R. A. Broglia, *Phys. Rev. B* **47**, 9849 (1993).
- ²⁵P.-G. Reinhard, O. Genzken, and M. Brack, *Ann. Phys. (Leipzig)* **508**, 576 (1996).
- ²⁶S. Kümmel and M. Brack, *Phys. Rev. A* **64**, 022506 (2001).
- ²⁷E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka, *Top. Curr. Chem.* **181**, 81 (1996).
- ²⁸M. A. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E. K. U. Gross, *Time Dependent Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 2006).
- ²⁹P. Chomaz, F. Gulminelli, W. Trautmann, and S. Yennello, *Dynamics and Thermodynamics with Nuclear Degrees of Freedom* (Springer, Heidelberg, 2006).
- ³⁰R. Biele, R. D’Agosta, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 056801 (2015).
- ³¹T. Langen, S. Erne, R. Geiger, B. Rauer, T. Schweigler, M. Kuhnert, W. Rohringer, I. E. Mazets, T. Gasenzer, and J. Schmiedmayer, *Science* **348**, 207 (2015).
- ³²K. Hansen, *Statistical Physics of Nanoparticles in the Gas Phase* (Springer Netherlands, Amsterdam, 2013).
- ³³T. Sato, K. L. Ishikawa, I. Brezinova, F. Lackner, S. Nagele, and J. Burgdoerfer, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).
- ³⁴J. Ehrmaier, D. Picconi, T. N. V. Karsili, and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **146**, 124304 (2017).
- ³⁵M. Kjellberg, O. Johansson, F. Jonsson, A. V. Bulgakov, C. Bordas, E. E. B. Campbell, and K. Hansen, *Phys. Rev. A* **81**, 023202 (2010).
- ³⁶P. Wopperer, C. Z. Gao, T. Barillot, C. Cauchy, A. Marciniak, V. Despré, V. Lorient, G. Celep, C. Bordas, F. Lépine *et al.*, *Phys. Rev. A* **91**, 042514 (2015).
- ³⁷A. Pohl, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *J. Phys. B: At., Mol., Opt. Phys.* **37**, 3301 (2004).
- ³⁸E. Suraud and P.-G. Reinhard, *New J. Phys.* **16**, 063066 (2014).
- ³⁹L. Lacombe, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud, *J. Phys. B: At., Mol., Opt. Phys.* **49**, 245101 (2016).
- ⁴⁰P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, and M. Krook, *Phys. Rev.* **94**, 511 (1954).
- ⁴¹D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids* (W.A. Benjamin, New York, 1966).
- ⁴²P.-G. Reinhard and E. Suraud, *Ann. Phys. (N.Y.)* **354**, 183 (2015).
- ⁴³M. Vincendon, E. Suraud, and P.-G. Reinhard, *Eur. Phys. J. D* **71**, 179 (2017).
- ⁴⁴R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- ⁴⁵R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- ⁴⁶E. K. U. Gross and W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 255 (1990).
- ⁴⁷J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- ⁴⁸C. Legrand, E. Suraud, and P.-G. Reinhard, *J. Phys. B: At., Mol., Opt. Phys.* **35**, 1115 (2002).
- ⁴⁹P. Klüpfel, P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Phys. Rev. A* **88**, 052501 (2013).
- ⁵⁰S. Kümmel, M. Brack, and P.-G. Reinhard, *Eur. Phys. J. D* **9**, 149 (1999).
- ⁵¹S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- ⁵²F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and C. A. Ullrich, *Phys. Rep.* **337**, 493 (2000).
- ⁵³B. Montag and P.-G. Reinhard, *Phys. Lett. A* **193**, 380 (1994).
- ⁵⁴B. Montag and P.-G. Reinhard, *Z. Phys. D* **33**, 265 (1995).
- ⁵⁵V. Blum, G. Lauritsch, J. A. Maruhn, and P.-G. Reinhard, *J. Comput. Phys.* **100**, 364 (1992).
- ⁵⁶M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47**, 412 (1982).
- ⁵⁷P.-G. Reinhard, P. D. Stevenson, D. Almed, J. A. Maruhn, and M. R. Strayer, *Phys. Rev. E* **73**, 036709 (2006).

- ⁵⁸J. Köhn, R. Redmer, K.-H. Meiwes-Broer, and T. Fennel, *Phys. Rev. A* **77**, 033202 (2008).
- ⁵⁹J. Köhn, R. Redmer, and T. Fennel, *New J. Phys.* **14**, 055011 (2012).
- ⁶⁰R. Cusson, P.-G. Reinhard, J. Maruhn, W. Greiner, and M. Strayer, *Z. Phys. A* **320**, 475 (1985).
- ⁶¹C. A. Ullrich, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **501–502**, 315 (2000).
- ⁶²F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, *Ann. Phys. (N.Y.)* **255**, 125 (1997).
- ⁶³J. Babst and P.-G. Reinhard, *Z. Phys. D* **42**, 209 (1997).
- ⁶⁴H. Hohmann, C. Callegari, S. Furrer, D. Grosenick, E. E. B. Campbell, and I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1919 (1994).
- ⁶⁵K. Ertel, U. Kohl, J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and G. Gerber, *Appl. Phys. B* **68**, 439 (1999).
- ⁶⁶L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3783 (1999).
- ⁶⁷E. Suraud and P.-G. Reinhard, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2296 (2000).
- ⁶⁸P. W. Milonni and J. H. Eberly, *Lasers* (Wiley, New York, 1988).

7.4 Article: Dissipation et distribution d'énergie dans la dynamique des clusters de Sodium

Dissipation and energy balance in electronic dynamics of Na clusters

M. Vincendon^{1,2}, E. Suraud^{1,2}, and P.-G. Reinhard^{3,a}

¹ Institut für Theoretische Physik, Universität Erlangen, D-91058 Erlangen, Germany

² Université de Toulouse; UPS; Laboratoire de Physique Théorique (IRSAMC); F-31062 Toulouse, France

³ CNRS; LPT (IRSAMC); F-31062 Toulouse, France

First draft: 31. 12. 2016

Abstract We investigate the impact of dissipation on the energy balance in the electron dynamics of metal clusters excited by strong electro-magnetic pulses. The dynamics is described theoretically by Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT) at the level of Local Density Approximation (LDA) augmented by a self interaction correction term and a quantum collision term in Relaxation-Time Approximation (RTA). We evaluate the separate contributions to the total excitation energy, namely energy exported by electron emission, potential energy due to changing charge state, intrinsic kinetic and potential energy, and collective flow energy. The balance of these energies is studied as function of the laser parameters (frequency, intensity, pulse length) and as function of system size and charge. We also look at collisions with a highly charged ion and here at the dependence on the impact parameter (close versus distant collisions). Dissipation turns out to be small where direct electron emission prevails namely for laser frequencies above any ionization threshold and for slow electron extraction in distant collisions. Dissipation is large for fast collisions and at low laser frequencies, particularly at resonances.

PACS. 0 5.60.Cg,31.15.ee,31.70.Hq,33.80.Wz,34.10.+x,36.40.Cg

1 Introduction

Time-Dependent Density-Functional Theory (TDDFT) is the starting point and the leading tool to simulate the dynamics of many-fermion systems, in electronic systems [1, 2, 3] as well as in nuclei [4, 5, 6]. The Local Density Approximation (LDA) provides a robust and efficient mean-field description of dynamics which allows to cover a huge range of phenomena from the linear regime of small-amplitude oscillations (also known as random-phase approximation) [7] to systems possibly highly excited by strong laser pulses [8, 9] or hefty collisions [10, 11]. However, more detailed observations and/or long-time evolution is often sensitive to all sorts of many-body correlations beyond the mean-field approach [12]. A particularly important class are dynamical correlations from two-fermion collisions. They add dissipation to the mean-field motion which has important consequences in a great variety of dynamical scenarios and systems, e.g., for collisional broadening of excitation spectra [13], for necessary thermalization steps in nuclear reactions [14, 15, 16], for thermalization in highly excited electronic systems [17, 18]. Dissipation (and thermalization) is a particularly important and much discussed process in the dynamics of small metal clusters, see e.g. [19, 20, 18, 21, 22, 23]. In the present paper, we address dissipation and energy transport in small metal clusters taking up an

affordable approach to dissipation, the Relaxation-Time Approximation (RTA), which had been implemented recently for simulations of finite electronic systems [24].

Although highly desirable, theoretical investigations of dissipation in finite fermion systems have been hampered so far by the enormous computational demands for a microscopic description of two-body collisions in the quantum regime. The way from the full many-body hierarchy down to a mean-field description augmented by dynamical correlations has been thoroughly developed since long in classical non-equilibrium thermodynamics [25], leading eventually to the much celebrated Boltzmann equation to account for dynamical correlations in classical systems [26]. A manageable scheme for a fully quantum mechanical description in finite systems is still a matter of actual research. One important quantum feature is the Pauli principle. It can be accounted for by extending the Boltzmann collision term to the Boltzmann-Uehling-Uhlenbeck (BUU) form [27]. This semi-classical BUU approach (also known as Vlasov-Uehling-Uhlenbeck (VUU) equation) provides an acceptable picture at sufficiently large excitations where quantum shell effects can be ignored. It has been extensively used in nuclear physics [28, 29] and also employed for the description of metal clusters in a high excitation domain [30, 31]. Although very successful, BUU/VUU is valid only for sufficiently high excitation energies. And even in the high-excitation domain, de-excitation by ion-

^a e-mail: paul-gerhard.reinhard@fau.de

ization can quickly evacuate large amounts of excitation energy thus cooling the system down into a regime where quantum effects count again dominantly. In any case, there is an urgent need for a quantum description augmented by relaxation effects.

Such dissipative quantum approaches are still well manageable in bulk systems and have been extensively studied in the framework of Fermi liquid theory [32]. It was found that global features of dissipation can often be characterized by one dominant, exponential relaxation mode. This motivated the Relaxation Time Approximation (RTA) as was introduced in [33] and later on applied to a wide variety of homogeneous systems [34,35]. The quantum case for finite systems is much more involved. A full description of detailed correlations has been carried through in schematic model systems [36] and in the time-dependent configuration-interaction (TD-CI) method [37], both being nevertheless limited to simple systems. A stochastic treatment of the quantum collision term promises a tractable approach [38]. It has meanwhile been successfully tested in one-dimensional model systems [39,40] and will be developed further. Recently, RTA has been been successfully implemented as dissipative extension of TDLDA for finite systems and applied to the realistic test case of Na clusters [24]. This now provides an affordable and efficient approach to dissipation in finite fermion systems.

The present paper uses RTA to study systematically the dynamics of Na cluster during and after laser excitation in dependence on the key laser parameters, frequency, intensity, and pulse length. At the side of observables, we concentrate here on the energy balance. To this end we introduce the various contributions to the excitation energy, namely intrinsic kinetic and potential energy, charging energy, and energy loss by electron emission. The paper is organized as follows. In section 2, we summarize the numerical handling of TDLDA and the RTA scheme. In section, 3 we introduce in detail the key observables used in this study, the various contributions to the energy. In section 4, we present the results, especially the energy balance as function of the various laser parameters. Further technical details are provided in appendices.

2 Formal framework

2.1 Implementation of TDDFT

Basis of the description is mean-field dynamics with Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT). Actually, we employ it at the level of the Time-Dependent Local-Density Approximation (TDLDA) treated in the real time domain [1,2]. It is augmented by a Self-Interaction Correction (SIC) approximated by average-density SIC (ADSIC) [41] in order have correct ionization potentials [42], which is crucial to simulate electron emission properly. The time-dependent Kohn-Sham equations for mean field and single-electron wave functions are solved with standard techniques [43,44]. The numerical implementation of TDLDA is done in standard manner [43,44]. The

coupling to the ions is mediated by soft local pseudopotentials [45]. The electronic exchange-correlation energy functional is taken from Perdew and Wang [46].

The Kohn-Sham potential is handled in the Cylindrically Averaged Pseudo-potential Scheme (CAPS) [47,48], which has proven to be an efficient and reliable approximation for metal clusters close to axial symmetry. Wavefunctions and fields are thus represented on a 2D cylindrical grid in coordinate space [49]. For the typical example of the Na₄₀ cluster, the numerical box extends up to 104 a₀ in radial direction and 208 a₀ along the *z*-axis, while the grid spacing is 0.8 a₀. To solve the (time-dependent) Kohn-Sham equations for the single particle (s.p.) wavefunctions, we use time-splitting for time propagation [50] and accelerated gradient iterations for the stationary solution [51]. The Coulomb field is computed with successive over-relaxation [49]. We use absorbing boundary conditions [43,52], which gently absorb all outgoing electron flow reaching the boundaries of the grid. The difference between the initial number of electrons and the actual number of electrons left in the simulation box is thus a measure for ionization in terms of N_{esc} , the number of escaped electrons.

The external laser field is described as a classical electromagnetic wave in the long wavelengths limit. This augments the Kohn-Sham Hamiltonian by a time-dependent external dipole field

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = e^2 \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_z E_0 \sin(\omega_{\text{las}} t) f(t) \quad , \quad (1)$$

$$f(t) = \sin^2 \left(\pi \frac{t}{T_{\text{pulse}}} \right) \theta(t) \theta(T_{\text{pulse}} - t) \quad . \quad (2)$$

The laser features therein are: the (linear) polarization $\mathbf{e}_z$ along the symmetry axis, the peak field strength E_0 related to laser intensity as $I_0 \propto E_0^2$, the photon frequency ω_{las} , and the total pulse length T_{pulse} . The latter is related to the full width at half maximum (of intensity) as FWHM = $T_{\text{pulse}}/3$.

This basic building block, mean-field propagation of the s.p. wavefunctions $\phi_\alpha(t)$ according to TDLDA, can be summarized formally as

$$|\phi_\alpha(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\phi_\alpha(t')\rangle \quad , \quad (3a)$$

$$\hat{U}(t, t') = \hat{T} \exp \left(-i \int_{t'}^t \hat{h}(t'') dt'' \right) \quad , \quad (3b)$$

$$\hat{h}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r}, t)] \quad , \quad (3c)$$

where $\hat{U}(t, t')$ is the unitary one-body time-evolution operator with $\hat{T}$ therein being the time-ordering operator, $\hat{h}$ is the Kohn-Sham mean-field operator, and U_{KS} the (density dependent) actual Kohn-Sham potential [53].

2.2 Brief review on RTA

Mere TDLDA is formulated in terms of a set of occupied single-particle (s.p.) wavefunctions $\{|\phi_\alpha(t)\rangle, \alpha = 1 \dots N\}$

propagating according to eq. (3). So far, TDLDA deals with pure Slater states. Dissipation leads inevitably to mixed states. These can be described compactly by the one-body density operator, which reads, in natural orbitals representation,

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\phi_{\alpha}\rangle W_{\alpha} \langle \phi_{\alpha}| \quad (4)$$

where Ω is the size of the configuration space, which is significantly larger than the actual electron number N . The weights W_{α} represent the occupation probability for s.p. state $|\phi_{\alpha}\rangle$. The pure mean-field propagation leaves the occupation weights W_{α} unchanged and propagates only the s.p. states, such that $\hat{\rho}(t) = \sum_{\alpha=1}^{\Omega} |\phi_{\alpha}(t)\rangle W_{\alpha} \langle \phi_{\alpha}(t)| = \hat{U}(t, 0) \hat{\rho}(0) \hat{U}^{-1}(t, 0)$ with $\hat{U}$ according to Eq. (3b).

Dynamical correlations generate time-evolution changes also for the occupation weights. The RTA describes this in terms of the density-matrix equation [24]

$$\partial_t \hat{\rho} + i[\hat{h}[\varrho], \hat{\rho}] = \frac{1}{\tau_{\text{relax}}} (\hat{\rho} - \hat{\rho}_{\text{eq}}[\varrho, \mathbf{j}, E]) , \quad (5a)$$

where $\hat{h}[\varrho]$ is the Kohn-Sham Hamiltonian Eq. (3c) in LDA (with ADSIC) depending on the actual local density distribution $\varrho(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} W_{\alpha} |\phi_{\alpha}(\mathbf{r}, t)|^2$. The right-hand-side stands for the collision term in RTA. It describes relaxation towards the local-instantaneous equilibrium state $\hat{\rho}_{\text{eq}}[\varrho, \mathbf{j}, E]$ for given local density ϱ , current distribution $\mathbf{j}$ and total energy E . The relaxation time τ_{relax} is estimated in semi-classical Fermi liquid theory. For the metal clusters serving as test examples in the following, it becomes

$$\frac{\hbar}{\tau_{\text{relax}}} = 0.40 \frac{\sigma_{ee}}{r_s^2} \frac{E_{\text{intr}}^*}{N} , \quad (5b)$$

where E_{intr}^* is the intrinsic (thermal) energy of the system, N the actual number of electrons, σ_{ee} the in-medium electron-electron cross section, and $r_s = (3/(4\pi\bar{\varrho}))^{2/3}$ is the Wigner-Seitz radius of the electron cloud [24]. It employs an average density $\bar{\varrho}$ because τ_{relax} is a global parameter. This approximation is legitimate for metallic systems where the electron density is rather homogeneous remaining generally close to the average. Note that the in-medium cross section σ_{ee} also depends on this average density through the density dependence screening effects. The actual σ_{ee} is taken from the careful evaluation of [54, 55] computing electron screening for homogeneous electron matter in Thomas-Fermi approximation. This yields $\sigma_{ee} = 6.5 \text{ a}_0^2$ for the case of Na clusters for $r_s \approx 3.7 \text{ a}_0$. These are the values which are used throughout this paper.

The most demanding task is to determine the instantaneous equilibrium density-operator $\hat{\rho}_{\text{eq}}[\varrho, \mathbf{j}, E]$ in the RTA equation Eq. (5a). It is the thermal mean-field state of minimum energy under the constraints of given local density $\varrho(\mathbf{r})$, local current $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, and total energy E . For the wavefunctions we use the density constrained mean-field (DCMF) techniques as developed in [56], extended to account also for the constraint on current $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. The s.p.

states are given occupations weights $W_{\alpha}^{(\text{eq})}$ according to thermal equilibrium. The temperature T is tuned to reproduce the desired total energy E . For details of this cumbersome procedure see [24].

Once this DCMF step is under control, the RTA scheme is straightforward. The collision term in Eq. (5a) is evaluated at time intervals Δt , typically 0.25 fs and for high laser frequencies somewhat shorter. In between, the s.p. wavefunctions in the one-body density are propagated by mean-field evolution Eq. (3b). Once one time span Δt is completed, we stay at time $t + \Delta t$ and dispose of a mean-field propagated, preliminary one-body density $\tilde{\rho}$ and we evaluate the collision term. First, the actual ϱ , $\mathbf{j}$, and E are computed. These are used to determine the local-instantaneous equilibrium state $\hat{\rho}_{\text{eq}}$. This is used to step to the new one-body density $\rho(t + \Delta t) = \tilde{\rho} + (\Delta t / \tau_{\text{relax}})(\tilde{\rho} - \hat{\rho}_{\text{eq}}[\varrho, \mathbf{j}, E])$. In a final clean-up, this new state $\rho(t + \Delta t)$ is mapped into natural orbitals representation Eq. (4), thus delivering the new s.p. wavefunctions $\varphi_{\alpha}(t + \Delta t)$ and occupation weights $W_{\alpha}(t + \Delta t)$ from which on the next step is performed. For more details see again [24].

3 Energies as key observables

In our previous paper on RTA, we have concentrated on thermalization processes, in particular on relaxation times [24]. Here, we are going to employ RTA to the energy balance in metal clusters excited by strong laser fields. The key observables are the various contributions to the energy which we will introduce in this section. The expressions assume tacitly a numerical representation of wavefunctions and fields on a spatial grid in a finite box with absorbing boundaries. Particularly the boundaries require some care as we will see.

The basic question we aim to analyze here is how the energy absorbed by the laser is "used" by the cluster and redistributed into various well identified components. The key starting quantity will thus be the energy absorbed by the laser which we denote by E_{abs} . The basic energy branching channels of the cluster consist in electron emission and intrinsic heating [24] and we thus have to analyze both these components separately. Electron emission corresponds to charge loss associated with energy loss because the emitted electrons carry some energy outwards. We denote this energy by $E_{\text{ch,loss}}$. But electron emission also affects the cluster itself, net cluster charge leading to an associated change in potential energy $E_{\text{ch,pot}}$. The remaining energy delivered by the laser is shared between collective motion of electron leading to collective kinetic energy E_{coll} and "intrinsic" excitation energy of the electron cloud itself consisting out of a kinetic $E_{\text{intr,kin}}$ and a potential $E_{\text{intr,pot}}$ component. All terms, of course, sum up to E_{abs} :

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{ch,loss}} + E_{\text{ch,pot}} + E_{\text{intr,kin}} + E_{\text{intr,pot}} + E_{\text{coll}} , \quad (6)$$

Let us now specify these various contributions in more detail. This implies that we also detail small components related to the treatment of absorbing boundaries conditions

and which have to be properly accounted for in the energy balance. Moreover, we introduce as auxiliary quantity the actual total energy $E(t)$ of the system which is a crucial input for the RTA step. The various energy components are thus computed as follows:

1. $E_{\text{abs}} = \text{Energy absorbed from the laser field:}$

$$E_{\text{abs}} = \int_0^t dt' \int d^3r \mathbf{E}_0(t') \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t') - E_{\text{abs}}^{(\text{mask})} \quad (7)$$

where $E_{\text{abs}}^{(\text{mask})}$ is a correction for the particle loss at the absorbing bounds (for details see appendix A).

2. $E(t) = \text{total energy:}$

$$E(t) = E_{\text{TDLDA}}^*(t) + E_{\text{pot, bc}}, \quad (8)$$

$$E_{\text{pot, bc}} = \int_0^t dt' \int d^3r (1 - \mathcal{M}^2) U_{\text{KS}} \rho(\mathbf{r}, t'). \quad (9)$$

Thereby $E_{\text{TDLDA}}^*(t) = E_{\text{TDLDA}}(t) - E_{\text{g.s.}}$ is the energy $E_{\text{TDLDA}}(t)$ computed with the given LDA+ADSIC functional taken relative to the static ground state energy $E_{\text{g.s.}}$. The $E_{\text{pot, bc}}$ is a correction for the small amount of binding energy carried in the absorbed electrons, an artifact which arises due to finite numerical boxes. Altogether, $E(t)$ accounts for the energy left within the simulation box as result of energy absorption from the laser and energy loss through ionization.

3. $E_{\text{ch, loss}} = \text{energy loss by electron emission:}$

$$E_{\text{ch, loss}} = E_{\text{abs}} - E(t) \quad (10)$$

It represents the kinetic energy carried away by the emitted electrons.

4. $E_{\text{ch, pot}}(Q) = \text{charging energy:}$

$$E_{\text{ch, pot}}(Q) = E_{\text{g.s.}}(Q) - E_{\text{g.s., initial}} - E_{\text{pot, bc}} \quad (11)$$

where $E_{\text{g.s.}}(Q)$ is the ground state energy (i.e. temperature $T = 0$) for a given charge state Q and $E_{\text{g.s., initial}} = E(t=0)$ the initial ground state energy. For compensation of definition (8), it is augmented by the correction for lost potential energy. The $E_{\text{ch, pot}}(Q)$ accounts for the excitation energy invested for charging the cluster.

5. $E_{\text{intr, kin}} = \text{intrinsic kinetic energy :}$

$$E_{\text{intr, kin}} = E_{\text{TDLDA}}(t) - E_{\text{DCMF}}(\varrho, \mathbf{j}, T=0) \quad (12)$$

where $E_{\text{TDLDA}}(t)$ is the actual LDA+ADSIC energy and $E_{\text{DCMF}}(\varrho, \mathbf{j}, T=0)$ the DCMF energy at $T = 0$ (= ground state for fixed ϱ and $\mathbf{j}$). The computation is simplified by exploiting the fact that ϱ and $\mathbf{j}$ remain frozen in DCMF and thus also the Kohn-Sham potential. This allows to take the difference of the sums of s.p. kinetic energies between the two configurations.

6. $E_{\text{intr, pot}} = \text{intrinsic potential energy :}$

$$E_{\text{intr, pot}} = E_{\text{DCMF}}(\rho, \mathbf{j}=0, T=0) - E_{\text{g.s.}}(Q) \quad (13)$$

This is the “potential” energy stored in the constraint on given ρ & $\mathbf{j}$ at $T = 0$.

7. $E_{\text{coll}} = \text{collective flow energy:}$

$$E_{\text{coll}} = \int d^3r \frac{\mathbf{j}^2(\mathbf{r})}{2m\rho(\mathbf{r})} \quad (14)$$

This is the kinetic energy which is contained in the average momentum distribution $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. It is to be noted that $E_{\text{coll}} = E_{\text{DCMF}}(\rho, \mathbf{j}, T=0) - E_{\text{DCMF}}(\rho, \mathbf{j}=0, T=0)$. This shows that E_{coll} is part of the intrinsic energy.

For the balance plots below, we consider also the relative contributions $E_{\text{ch, loss}}/E_{\text{abs}}$, $E_{\text{ch, pot}}/E_{\text{abs}}$, $E_{\text{intr, kin}}/E_{\text{abs}}$, $E_{\text{intr, pot}}/E_{\text{abs}}$, and $E_{\text{coll}}/E_{\text{abs}}$ adding up to one. Moreover, we use the completeness Eq. (6) to deduce $E_{\text{intr, pot}}$ from the other energies. This saves another costly DCMF evaluation for $E_{\text{DCMF}}(\varrho, \mathbf{j}=0, T=0)$ in the definition Eq. (13).

Finally, we mention that the evaluation of the intrinsic kinetic energy Eq. (12) had been used in the past often with a semi-classical estimate [43], for details see appendix B. This is much simpler to evaluate, but not precise enough for the present purposes. Moreover, we need the expensive DCMF state anyway and so get the correct quantum mechanical value Eq. (12) for free.

4 Results and discussion

In the previous RTA paper [24], we had briefly looked at dissipation effects as function of laser frequency for constant intensity and found that dissipation is strong if the laser is in resonance with a system mode and weak otherwise. This is a trivial result in view of Eq. (5b): The relaxation rate increases with excitation energy and excitation energy is large at resonance. In order to eliminate this trivial trend, we consider here variation of laser parameters for fixed absorbed energy E_{abs} tuning the intensity such that the wanted value for E_{abs} is maintained. We calibrate the laser parameters this way for the case of pure TDLDA and use the same parameters then also for RTA. The resulting E_{abs} is in most situations the same. A difference in E_{abs} between RTA and TDLDA, if it occurs, is then already a message.

One of the interesting topics related to energy balance is the question of appearance size, the limit of fission/fragmentation stability of a metal cluster for a given charge state [57,19]. It is the lower the more gentle one can arrange ionization. The systematics of energy balance will tell us how to ionize most gently or, in reverse, to heat most efficiently.

4.1 Typical time evolution of energies

The lower panel of figure 1 shows the time evolution of the five contributions Eq. (6) to the energy stacked in a

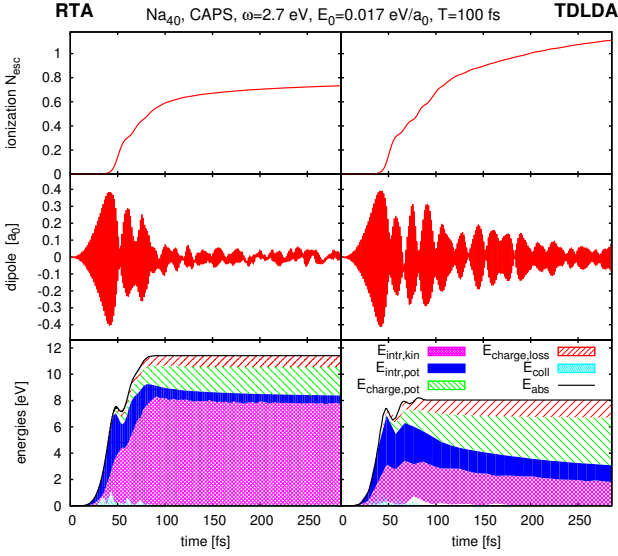


Figure 1. Time evolution of ionization (upper panels), dipole moment (middle panels), and energies (lower panels) for the case of Na_{40} in CAPS excited by a laser with frequency $\omega = 2.7$ eV, total pulse length $T_{\text{pulse}} = 100$ fs, and intensity $I = 1.3 \cdot 10^{10}$ W/cm². Left panels show results from RTA and right panels from TDLDA. The lower panels show the total absorbed energy (black line) and the four different contributions stacked one above the other.

balance manner. Each colored band represents the contribution indicated in the key to the right side of the panels. Upper and middle panels show as complementing information dipole moment and ionization. The case $\omega = 2.7$ eV shown in Figure 1 corresponds to a resonant excitation at the Mie plasmon frequency. We see this from the time evolution of ionization $N_{\text{esc}} \equiv Q$ and dipole. The TDLDA result (right panels) shows ongoing dipole oscillations and, connected with that, ionization carries on long after the laser pulse has terminated. However, the RTA ionization (upper left panel) turns gently to a constant N_{esc} . This is achieved by the dissipation in RTA which damps the dipole signal. This highly resonant case reveals a marked qualitative difference between TDLDA and RTA. We thus see that long-time TDLDA simulations have to be taken with care because they overestimate the long-lasting reverberations of the dipole.

The difference in ionization also shows up as a difference in the energy loss by ionization (green and blue areas) such that eventually TDLDA produces relatively less intrinsic excitation energy in than RTA.

The lower panels of figure 1 also show the collective kinetic energy Eq. (14). It plays a role in the initial stages of excitation. The reason is that the dipole field of the laser couples to the collective dipole operator thus depositing its energy first in collective dipole flow. However, the large spectral fragmentation of the dipole mode (Landau damping) [58,59] spreads the collective energy very quickly over the dipole spectrum. The large fragmentation width of the actual test case Na_{40} produces a relaxation time below 1 fs for this Landau damping and this relaxation takes place

already at mean field level. As a consequence, collective kinetic energy becomes negligible soon after the laser pulse is extinguished. We will ignore it in the following analysis evaluated at late stages of the cluster dynamics.

It is remarkable that RTA allows to absorb much more energy E_{abs} from the laser, although exactly the same pulse is used in both cases. This is a particular feature of resonant excitation related to Rabi oscillations [60]. The external field quickly induces dipole oscillations of the electron cloud. This dipole excitation, once sufficiently large, leads to stimulated emission and so reduces excitation. This can be seen from oscillations of E_{abs} where phases of energy absorption are interrupted by phases of energy loss back to the laser field. Now in RTA, dissipation serves as a competing de-excitation channel which reduces stimulated emission and so paves the way to more stimulated absorption. This mechanism is less important off resonance where we observe generally less differences between RTA and TDLDA as we will see in the upper panel of figure 2.

4.2 Trends with laser frequency

The main intention of the study is to figure out trends with laser parameters. To this end, we simulate each case for a time of 300 fs and collect the results at this final time. This is a safe procedure for the majority of non-resonant cases. It is incomplete for resonant excitation, at least with TDLDA. In the latter case we have to keep in mind that the contribution of emission is somewhat underestimated and that of intrinsic energy overestimated. The major trends remain, nonetheless, the same.

Figure 2 shows the energy contributions and other observables as function of laser frequency ω . The laser intensity is tuned for each frequency such that the absorbed energy is about the same, namely $E_{\text{abs}} \approx 8.2$ eV, for TDLDA. The same field strength is then used also for RTA and the emerging E_{abs} may then be different. This is indeed seen in the left middle panel where just near the Mie plasmon resonance (≈ 2.7 eV) RTA absorbs much more energy, as was discussed already in connection with figure 1.

The upper left panel of Figure 2 shows the field strength E_0 . The Mie plasmon resonance is visible as marked dip at $\omega = 2.7$ eV because resonance means that more response is achieved with less impact. The steady growth of E_0 for larger frequencies complies with the Keldysh formula where the effective field strength shrinks $\propto \omega^{-2}$ [61].

The middle right panel shows ionization N_{esc} . At lower frequencies, RTA suppresses emission significantly. Obviously, more of the absorbed energy is turned to intrinsic excitation (thermalization). Quite different is the behavior at high frequencies above ionization potential (IP) in which case TDLDA and RTA deliver almost the same ionization.

The lower panels disentangle the absorbed energy into its four relevant contributions (6). Again, we see that TDLDA and RTA differ most at the side of lower energies, particularly near the Mie plasmon resonance. There

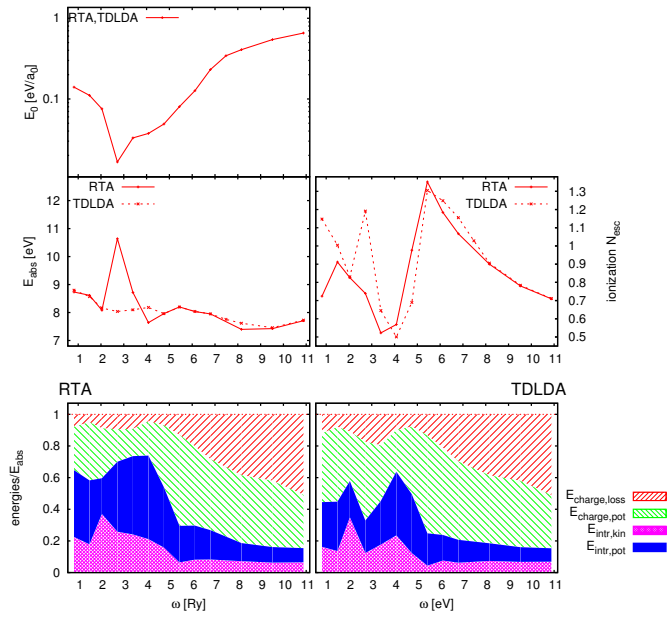


Figure 2. Various observables from RTA (full lines) and TDLDA (dashed lines) evaluated at final time of the simulations at 300 fs. Pulse length was $T_{\text{pulse}} = 100$ fs throughout. Intensity has been tuned such that $E_{\text{abs}} \approx 8.2$ eV for TDLDA. Upper left: field strength E_0 ($\propto \sqrt{I}$). Middle left: total absorbed energy E_{abs} . Middle right: ionization N_{esc} . Lower: Balance of relative energies (energy contributions divided by total absorbed energy E_{abs}). Left panel for RTA and right one for TDLDA.

is practically no difference from $\omega \approx 6.1$ eV on. This $\omega = 6.1$ eV is a very prominent point. It is just the frequency from which on all occupied valence electrons of Na_{40} can be emitted by a one-photon process. The IP at 3.5 eV Ry sets the frequency where the HOMO can be removed by one photon. The region 3.5-6.1 eV covers the transition from the onset of one-photon processes for the least bound state to an “all inclusive” one-photon ionization. And we see, indeed, how TDLDA and RTA results come stepwise closer to each other in this region.

The lower panels of figure 2 shows the results in form of energy balance where the filled areas visualize a given contribution, as indicated. Blue and green areas together show the amount of energy spent for ionization while purple and yellow together illustrate the part of the intrinsic energy. The balance plot makes the trends of intrinsic energy immediately visible. Its fraction is largest around resonance and smallest above the point of “all one photon” ionization near $\omega = 6.1$ eV. This trend holds for RTA as well as for TDLDA. What differs are the actual fractions of intrinsic energy, generally being somewhat larger for RTA. But the fractions are not so dramatically different as one may have expected from the plot of energies as such in figure 1. Division by E_{abs} and the often larger E_{abs} in RTA reduces the effect for the fractions of energy.

Already at this point, we can give a first answer to the question of how to ionize most gently or to heat most efficiently. Least intrinsic energy relative to most electron

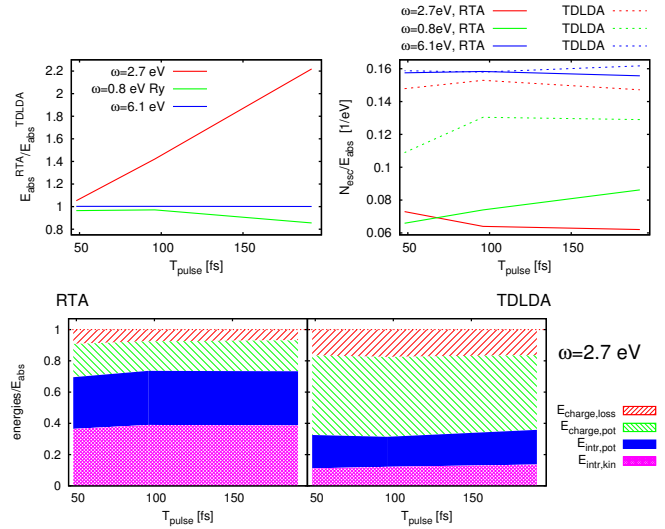


Figure 3. Lower panel: Energy balance as function of pulse length T_{pulse} for Na_{40} excited by a laser with three frequency $\omega = 2.7$ eV and intensity tuned to $E_{\text{abs}}^{(\text{TDLDA})} \approx 8.2$ eV. Left upper panel: The ratio $E_{\text{abs}}^{(\text{RTA})}/E_{\text{abs}}^{(\text{TDLDA})}$ for three different frequencies as indicated, resonant $\omega = 2.7$ Ry and off-resonant $\omega = 0.8, 6.1$ eV. Right upper panel: Ratio $N_{\text{esc}}/E_{\text{abs}}$ of emitted electrons per absorbed energy for the three frequencies as in the left panel and separately for RTA (full lines) as well as TDLDA (dashed lines).

output is achieved near the point from which on all electrons can be removed by one photon which is 6.1 eV in the present case. Most heating is obtained below, particularly near resonance or for very low frequencies.

4.3 Trends with pulse length T_{pulse}

Figure 3 shows the effect of laser pulse length T_{pulse} . The lower panels show the energy balance, as function of T_{pulse} for the resonant case $\omega = 2.7$ eV. The trends with T_{pulse} are extremely weak, even for the most sensitive case of resonant excitation. They are equally weak for other frequencies. Thus these are not shown.

One interesting aspect pops up, again, concerning the amount of absorbed energy. This is illustrated in the upper panel of figure 3 showing the ratio from RTA to TDLDA, $E_{\text{abs}}^{(\text{RTA})}/E_{\text{abs}}^{(\text{TDLDA})}$, for three frequencies standing for the three typical regions, very low frequency (0.8 eV), resonance (2.7 eV), and above threshold for direct ionization of all shells (6.1 eV). The energy ratio increases dramatically with pulse length in the resonant case $\omega = 2.7$ eV. Although the partition of energies changes very little, the total output becomes much larger with RTA for long pulses. This happens because dissipation steadily removes energy from the coherent dipole oscillations thus keeping the door open for ongoing energy absorption while in TDLDA energy loss by stimulated emission limits energy take-up, see the discussion in section 4.1. For off-resonant cases, the ratio $E_{\text{abs}}^{(\text{RTA})}/E_{\text{abs}}^{(\text{TDLDA})}$ stays close to one as can

be seen here for low frequency $\omega = 0.8$ eV and for high frequency 6.1 eV.

4.4 Trends with field strength (laser intensity)

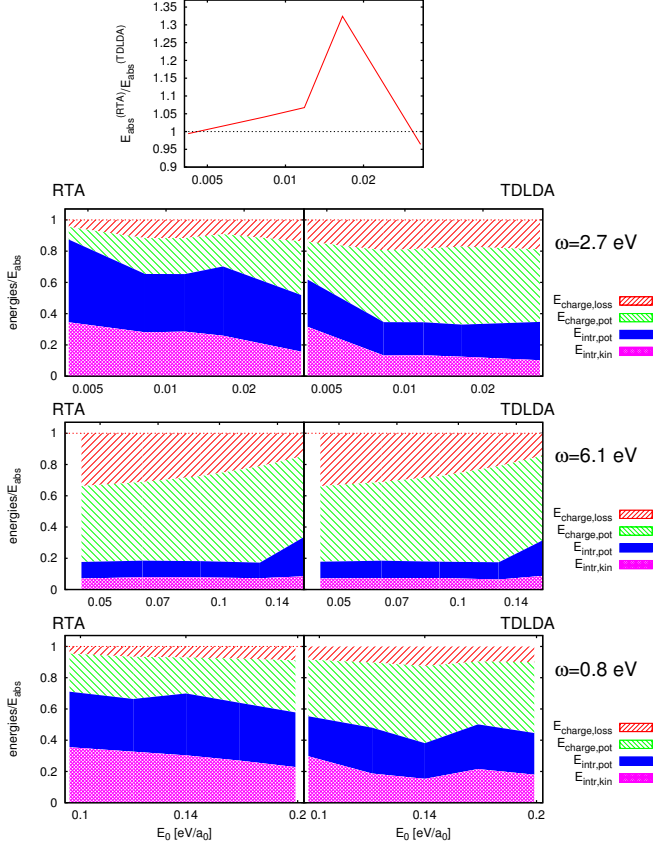


Figure 4. Lower three panels: Energy balance as function of field strength E_0 for Na_{40} excited by a laser with three different frequencies as indicated and pulse length $T_{\text{pulse}} = 100$ fs. Upper panel: Ratio of absorbed energy between RTA and TDLDA for the resonant case ($\omega_{\text{las}} = 2.7$ eV) as function of field strength.

The three lower panels of figure 4 show the effect of laser field strength E_0 for three frequencies, low $\omega = 0.8$ eV, resonant $\omega = 2.7$ eV, and high $\omega = 6.1$ eV which is on the onset of the one-photon regime for all occupied s.p. states. For the low frequency and the resonant case, intrinsic energy shrinks with increasing E_0 . The reason is that higher order photon processes become increasingly important which, in turn, enhances the contribution from direct (multi-photon) emission leaving less energy to dissipate. For resonant excitation, we have the additional effect that the Mie plasmon frequency is increasing with increasing E_0 because ionization is stronger and enhances the charge state of the cluster [58]. Thus the resonance frequency is running away from the laser frequency which also reduces dissipation. For the high-frequency case $\omega = 6.1$ eV, the intrinsic energy increases with E_0 . This is, again, an effect of ionization which drives the IP up and thus moves

large parts of the s.p. states out of the one-photon regime back to the multi-photon regime. Differences between the frequencies shrink with increasing E_0 because the fraction of intrinsic energy decreases with E_0 for the low and medium frequencies thus approaching the high frequency case (related to direct emission). Convergence is better visible within the given span of E_0 for RTA while it requires even larger E_0 for TDLDA. The effect is plausible because large E_0 means that we come into the field dominated regime where frequencies become less important and where direct field emission takes over [62].

The upper panel of figure 4 shows the ratio of absorbed energy $E_{\text{abs}}^{(\text{RTA})}/E_{\text{abs}}^{(\text{TDLDA})}$ as function of field strength for the resonant frequency $\omega_{\text{las}} = 2.7$ eV. This case, unlike the non-resonant frequencies, shows a peak at a certain field strength. This emerges as combination from several features seen before. At small field strengths, there is little energy deposited, thus little dissipation and RTA does not differ much from TDLDA. More energy becomes absorbed with increasing field strength which is converted preferably to intrinsic energy in the resonant case opening subsequently the pathway to more absorption. This explains the increase from low E_0 on upwards. For larger amounts of absorbed energy, the enhanced dissipation broadens the resonance thus reducing resonant response at peak frequency. This explains the decrease of the ratio for further increasing field strengths.

4.5 Impact of cluster charge

For the one reference system Na_{40} , we have so far studied laser excitation with extensive exploration of the rich variety of laser parameters. We are now going to vary the systems under consideration, studying clusters of the form Na_{40+Q}^{+Q} which have $N_{\text{el}} = 40$ electrons and varied charges state Q . It would not make sense to unfold all the laser variations for each system anew. Thus we take as a means of comparison an instantaneous dipole boost. $\varphi_{\alpha} \rightarrow \exp(-ip_0 z)\varphi_{\alpha}$ applied to all s.p. wavefunctions in the same manner [43, 44]. The boost momentum p_0 regulates its strength associated with the initial excitation energy $E_{\text{abs}} = Np_0^2/(2m)$ which can be compared with the absorbed energy in the laser case. The boost excitation touches all modes of a system at once with some bias on resonant excitation and it has only one parameter which simplifies global comparisons between different systems. We will thus use boost excitation in this section for variation of cluster charge and in the next section for cluster size.

There is another subtle problem when varying cluster charge: the ionic geometry changes with charge state. This can become particularly pronounced for deformed clusters. Thus we consider variation of charge for a magic electron number, actually $N_{\text{el}} = 40$. This forces all systems for any charge state to near spherical geometry. We go one step further and exclude any geometry effect by using a soft jellium density for the ionic background [63, 43]. The result for charge balance after boost excitation

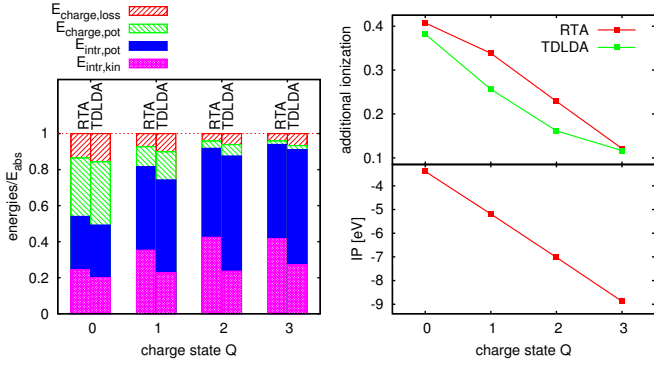


Figure 5. Results for clusters Na_{40}^{+Q} which have $N_{el} = 40$ electrons and varied charge state Q . The ionic structure is approximated by soft spherical jellium model with Wigner-Seitz radius $r_S = 3.65 a_0$ and surface parameters $\sigma = 1 a_0$ [63, 43]. All clusters are excited initially by an instantaneous boost with boost energy $E_{abs} = 2.7$ eV. Left panel: Energy balance for Na, plotting RTA and TDLDA side by side. Lower right: Ionization potential (IP). Upper right: Ionization induced by boost.

with initial energy of 2.7 eV is shown in figure 5. We see again the typical pattern: about equal share of intrinsic kinetic and intrinsic potential, about factor 2 more energy invested charging the cluster than energy lost by emission, and somewhat more intrinsic energy in RTA as compared to TDLDA. The new feature here is that we see a strong trend of the intrinsic energy versus energy loss by emission. Electron emission decreases with increasing charge state Q because the IP increases with Q which enhances the cost of emission. In turn, less energy is exported by emission and invested into charging energy while more energy is remaining in the clusters for dissipation into intrinsic excitation energy. The trend is clear, simple, and monotonous. It will apply equally well in other systems (with varying IP) and other observations. For example, laser frequency scans for different charge states will show the same pattern as function of frequency, but with an increasing offset of intrinsic energy with increasing charge state.

4.6 Impact of cluster size

We have also compared RTA with TDLDA for clusters of different size considering a series of closed-shell systems Na_9^+ , Na_{21}^+ , Na_{41}^+ , as well as open-shell systems Na_{15}^+ , Na_{33}^+ . This sample allows to explore trends with system size as well as the effect of shell closures. As for variation of charge in the previous section, we avoid a tedious scan of frequencies and other laser parameters by using simply a boost excitation. Two boost strengths are considered, $E_{boost}/N_{el} = 0.027$ eV still in the linear regime and a higher $E_{boost}/N_{el} = 0.14$ eV. Note that these boost strength are scaled to system size. This should provide comparable thermodynamic conditions (e.g. temperatures).

No clear trend with system size could be found. However, at lower excitation energies, we see a shell effect to

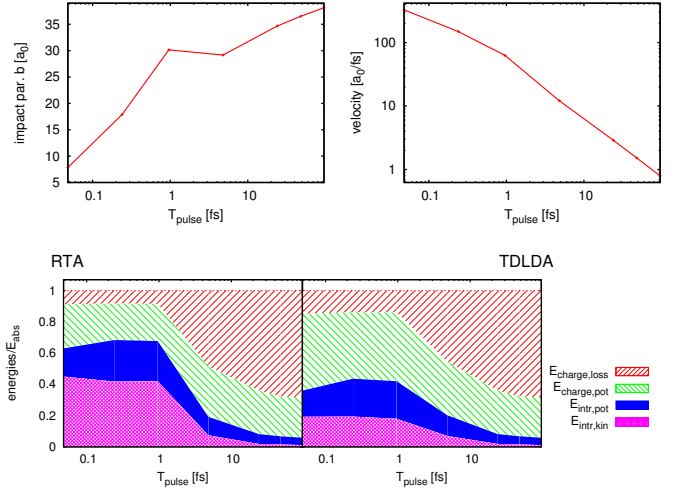


Figure 6. Lower panel: Energy balance as function of pulse length T_{pulse} for Na_{40} excited through a bypassing ion. The impact parameter b is tuned to provide $E_{abs}^{(TDLDA)} \approx 8.1$ eV. Upper panel: Pulse length T_{pulse} and excitation strength can be translated to an impact parameter b (upper left) and ion velocity v (upper right). This is done here for an Ar ion with charge $Q = 8$.

the extend that magic systems gather more thermal energy. This shell effect is going away for the higher excitations. It is to be noted that the lower excitation strength $E_{boost}/N_{el} = 0.027$ eV leads in all five system to a temperature around 1500 K while the higher excitation $E_{boost}/N_{el} = 0.14$ eV is associated with temperature about 3000 K. This matches with observations from shell structure in Na clusters where the disappearance of shell effects is located at about 2000 K [64, 65]. The lower excitation strength here is below this critical point and the higher excitation above.

4.7 Excitation with by-passing ions

An alternative excitation mechanism is collision through a by-passing ion. We simulate that by a single dipole pulse Eq. (1) with frequency $\omega = 0$. The result is shown in the lower panel of figure 6. There are clearly two very different regimes. For $T_{pulse} \leq 1$ fs, we encounter practically an instantaneous excitation by a Dirac δ pulse, practically a boost. Here, the relations between ionization and intrinsic energy are similar to laser excitation in the multi-photon regime (frequencies below IP), see figure 2. Much different looks the regime of very slow ions (large T_{pulse}). The intrinsic excitation shrinks dramatically. Almost all energy flows into ionization. The efficiency of ionization is here even better than for the one-photon regime (high frequencies) in figure 2. Thus we can conclude that collision by very slow, highly charged ions is the softest way of ionization.

The field exerted by a highly charged ion passing by was simulated for simplicity by a single, zero frequency pulse. This can be translated into collision parameters. We have done that for an Ar ion with charge $Q = 8$ as

example. The peak field strength E_0 is related to the impact parameters b as $E_0 = 8Q/b^2$ and the passing time is identified as the FWHM of field strength in the pulse which yields an estimate for the velocity as $v = 2b/T_{\text{pulse}}$. The result of this identification for fixed excitation energy $E_{\text{abs}} = 8.1$ eV is shown in the upper panel of figure 6. The sample of T_{pulse} produces a huge span of collisional conditions.

A word is in order about the “ideal case” of slow collisions. It may be not as ideal as it looks at first glance. Mind that the impact parameter b cannot be controlled in a collision. We encounter always a mix of impact parameters thus leaving clusters in very different excitation stages. A fair investigation has to produce the whole excitation cross section, integrated over all impact parameters. Only then we can judge finally whether slow collisions are a good means for cold ionization.

5 Conclusion

In this paper, we have investigated from a theoretical perspective the effect of dissipation on the energy balance in metal clusters under the influence of strong electromagnetic pulses. Particular attention was paid to the branching between thermalization (intrinsic energy) and ionization (energy export by electron emission). Basis of the description was time-dependent density functional theory at the level of the Time-Dependent Local-Density Approximation (TDLDA) augmented by an averaged self-interaction correction. For a pertinent description of dissipation, we include also dynamical correlations using the Relaxation-Time Approximation (RTA). Test cases are Na clusters, mainly Na_{40} complemented by a few cases with different size and charge state.

We have investigated laser excitation looking at the dependence of energy balance on the main laser parameters, frequency, intensity (field strength), and pulse length. Frequency is found to be the most critical parameter. Dissipation is much more important for resonant excitation than for non-resonant cases. It takes away energy from the coherent dipole oscillations induced from the laser field and converts it to intrinsic energy. This, in turn, reduces the energy loss by induced emission and so enhances significantly the energy absorption from the laser field. The effect continues steadily and thus grows huge the longer the laser pulse. Another crucial mark is set by ionization threshold. For frequencies below, the fraction of intrinsic excitation is generally larger than for frequencies above. Direct emission (one-photon processes) is fast and leaves dissipation no chance. Thus dissipative effects are negligible for high frequencies and RTA behaves almost identical with TDLDA. The other two laser parameters, intensity and pulse length shows much less dramatic trends in the energy balance. Noteworthy are here two effects. First, the dissipative enhancement of energy absorption in the resonant case increases linearly with pulse length. Second, with increasing intensity (field strength), the transition from the frequency dominated to the field dominated

regime drives the energy balance to become more similar for the different frequencies (i.e. independent of frequency). Field emission in the strong field regime comes along with producing less intrinsic energy.

The impact of system charge and system size was investigated for simplicity with an instantaneous dipole boost excitation. The charge state of a cluster changes systematically the relation between electron emission and intrinsic heating in an obvious manner: the higher the charge, the harder it becomes to emit an electron and thus a larger fraction of the absorbed energy is kept in the cluster and converted to intrinsic energy. Effects of cluster size are weak. Shell structure still plays a role for small excitations and becomes unimportant for higher energies.

We have also investigated excitation by a highly charged ion passing by the cluster. There is a dramatic change of energy balance with impact parameter. Close collisions exert a short pulse which leads to significant intrinsic energy (more than 50%) if dissipation is accounted for. Distant collisions soak off electrons very gently and achieve high ionization while depositing very little intrinsic energy.

The trends of the energy balance with pulse profile and pulse parameters are all plausible. It is interesting to check these effects for other systems (bonding types, geometries). Research in this direction is underway.

Acknowledgments

This work was supported by the CNRS and the Midi-Pyrénées region (doctoral allocation number 13050239), and the Institut Universitaire de France. It was granted access to the HPC resources of IDRIS under the allocation 2014-095115 made by GENCI (Grand Equipement National de Calcul Intensif), of CalMiP (Calcul en Midi-Pyrénées) under the allocation P1238, and to the Regionales Rechenzentrum Erlangen (RRZE) of the Friedrich-Alexander university Erlangen/Nürnberg.

A Boundary correction to laser energy

Starting point for the computation of the energy absorbed from an external laser field is the definition in terms of the current $\mathbf{j}$ which reads

$$E_{\text{abs}}^{(j)}(t) = \int_0^t dt' \int d^3r \mathbf{E}_0(t') \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t') \quad (15)$$

This is turned, by virtue of the continuity equation $\partial_t \rho = \nabla \cdot \mathbf{j}$, into an expression in terms of $\partial_t \rho$, namely:

$$E_{\text{abs}}^{(\rho)}(t) = \int_0^t dt' \int d^3r \mathbf{E}_0(t') \cdot \mathbf{r} \partial_t \rho(\mathbf{r}, t') \quad (16)$$

This form is easier to evaluate because ρ is readily available while $\mathbf{j}$ needs to be computed separately. The problem is that the continuity equation holds only for Hermitian propagation of the s.p. wavefunctions. To be more specific, we have to write

$$\partial_t \rho_{\text{herm}} = \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (17)$$

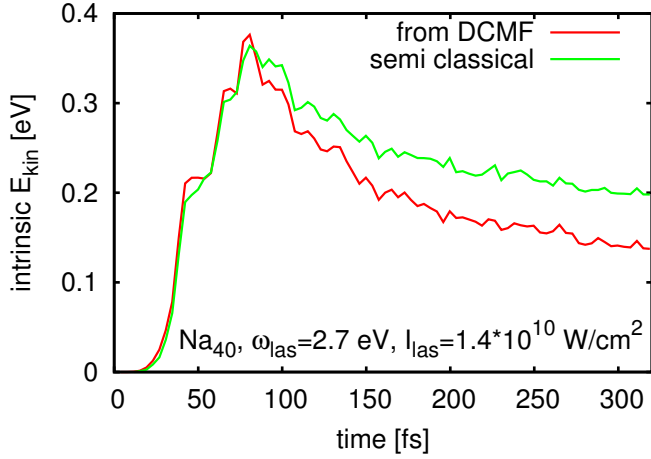


Figure 7. Comparison of intrinsic kinetic energy $E_{\text{intr,kin}}$ from fully quantum-mechanical DCMF definition (12) with the semi-classical estimate $E_{\text{intr,kin}}^{(\text{ETF})}$ for the example of Na_{40} excited by a laser pulse with $\omega_{\text{las}} = 2.7$ eV, $I_{\text{las}} = 1.4 \times 10^{10}$ W/cm², and $T_{\text{pulse}} = 96$ fs.

where $\partial_t \rho_{\text{herm}}$ is the part stemming from Hermitian propagation $\partial_t \psi_\alpha = [\hat{h}, \psi_\alpha]$. Absorbing boundaries introduce a non-Hermitian contribution to time evolution and so spoil the continuity equation for the total density. Subsequently, the relation $E_{\text{abs}}^{(j)} = E_{\text{abs}}^{(\rho)}$ is not guaranteed any more. But we can split the time-derivative of total density $\partial_t \rho$ into Hermitian part and contribution from absorbing bounds as

$$\partial_t \rho_{\text{herm}} = \partial_t \rho - \partial_t \rho_{\text{mask}} \quad , \quad (18)$$

$$\partial_t \rho_{\text{mask}} = \frac{1 - \mathcal{M}^2}{\delta t} \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}|^2 \quad (19)$$

where $\mathcal{M}$ is the mask function and δt the size of the time step. This separation Eq. (18) allows to repair the relation $E_{\text{abs}}^{(j)}$ and $E_{\text{abs}}^{(\rho)}$ as

$$E_{\text{abs}}^{(j)}(t) = E_{\text{abs}}^{(\rho)} - E_{\text{abs}}^{(\text{mask})} \quad (20)$$

$$E_{\text{abs}}^{(\text{mask})} = \int_0^t dt' \mathbf{E}_0(t') \cdot \mathbf{r} \partial_t \rho_{\text{mask}}(\mathbf{r}, t') \quad . \quad (21)$$

B On the semi-classical intrinsic energy

The fully quantum-mechanical definition Eq. (12) of an intrinsic kinetic energy employs a DCMF iteration which is naturally available when propagating with RTA but becomes a rather expensive extra step in pure TDLDA. Thus one often sidesteps to a simpler semi-classical estimate from the extended Thomas-Fermi approach [66]

$$E_{\text{intr,kin}}^{(\text{ETF})} = E_{\text{kin}}^{(\text{TDLDA})} - \int d^3r \left(\frac{2}{3} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} + \frac{(\nabla \rho)^2}{18\rho} \right) - E_{\text{coll}}$$

with the collective energy from Eq. (14). The two definitions are compared in figure 7. The semi-classical $E_{\text{intr,kin}}^{(\text{ETF})}$ is a robust order-of-magnitude estimate which works particularly well in the early phases of excitation.

The case is more involved than it appears in figure 7. Actually, the mismatch starts at $t = 0$. But we shift the value of $E_{\text{intr,kin}}^{(\text{ETF})}$ to match at $t = 0$, precisely because it is a semi classical estimate, thus not fully vanishing in ground state. The punishment is then a mismatch at large times. This may have to be discussed.

References

1. E.K.U. Gross, W. Kohn, Adv. Quant. Chem. **21**, 255 (1990)
2. E.K.U. Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka, Top. Curr. Chem. **181**, 81 (1996)
3. M.A.L. Marques, N.T. Maitra, F.M.S. Nogueira, E.K.U. Gross, A. Rubio, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory* (Lect. Notes in Phys. vol 837, Springer-Verlag, Berlin, 2012)
4. J.W. Negele, Rev. Mod. Phys. **54**, 913 (1982)
5. K.T.R. Davies, K.R.S. Devi, S.E. Koonin, M.R. Strayer, in *Treatise on Heavy-Ion Physics, Vol. 3 Compound System Phenomena*, edited by D.A. Bromley (Plenum Press, New York, 1985), p. 3
6. M. Bender, P.H. Heenen, P.G. Reinhard, Rev. Mod. Phys. **75**, 121 (2003)
7. G.F. Bertsch, R. Broglia, *Oscillations in Finite Quantum Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994)
8. P.G. Reinhard, E. Suraud, in *Time-dependent density functional theory*, edited by M.A.L. Marques, C.A. Ullrich, F. Nogueira (Springer, Berlin, 2006), Vol. 706 of *Lecture Notes in Physics*, p. 391
9. T. Fennel, K.H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.G. Reinhard, P.M. Dinh, E. Suraud, Rev. Mod. Phys. **82**, 1793 (2010)
10. Cédric Golabek, Cédric Simenel, Phys. Rev. Lett. **103**(4), 042701 (2009), ISSN 0031-9007
11. V.E. Oberacker, A.S. Umar, J.A. Maruhn, P.G. Reinhard, Phys. Rev. C **82**, 034603 (2010), <http://arxiv.org/abs/1007.4774>, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevC.82.034603>
12. P.G. Reinhard, C. Toepffer, Int. J. Mod. Phys. E **3**, 435 (1994)
13. G.F. Bertsch, P.F. Bortignon, R.A. Broglia, Rev. Mod. Phys. **55**, 287 (1983)
14. Y. Abe, S. Ayik, P.G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Rep. **275**, 49 (1996)
15. V.V. Sargsyan, G.G. Adamian, N.V. Antonenko, W. Scheid, H.Q. Zhang, Phys. Rev. C **85**, 024616 (2012), [Erratum: Phys. Rev.C85,069903(2012)]
16. D. Lacroix, S. Ayik, Eur. Phys. J. A **50**(6), 95 (2014)
17. N.D. Fatti, R. Bouffana, F. Valle, C. Flytzanis, Phys. Rev. Lett. **81**, 922 (1998)
18. C. Voisin, D. Christofilos, N.D. Fatti, F. Vallée, B. Prövel, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, M. Broyer, Phys. Rev. Lett. **85**, 2200 (2000)
19. U. Näher, S. Björnholm, S. Frauendorf, F. Garcias, C. Guet, Phys. Rep. **285**, 245 (1997)

20. E.E.B. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine, M. Wittmann, I.V. Hertel, Phys. Rev. Lett. **84**, 2128 (2000)
21. M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. v Issendorff, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **86**, 1191 (2001)
22. F. Fehrer, P.G. Reinhard, E. Suraud, Appl. Phys. A **82**, 145 (2006)
23. M. Kjellberg, O. Johansson, F. Jonsson, A.V. Bulgakov, C. Bordas, E.E.B. Campbell, K. Hansen, Phys. Rev. A **81**, 023202 (2010)
24. P.G. Reinhard, E. Suraud, Ann. Phys. (N.Y.) **354**, 183 (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.aop.2014.12.01>
25. L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics* (Wiley, New York, 1998)
26. C. Cercignani, *The Boltzmann equation and its applications* (Applied Mathematical Sciences 67, Springer, New York, 1988)
27. E.A. Uehling, G.E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **43**, 552 (1933)
28. G.F. Bertsch, S. Das Gupta, Phys. Rep. **160**, 190 (1988)
29. D. Durand, E. Suraud, B. Tamain, *Nuclear Dynamics in the Nucleonic Regime* (Institute of Physics, London, 2000)
30. A. Doms, P.G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Rev. Lett. **81**, 5524 (1998)
31. T. Fennel, G.F. Bertsch, K.H. Meiwes-Broer, Eur. Phys. J. D **29**, 367 (2004)
32. L.P. Kadanoff, G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics: Green's Function Methods in Equilibrium and Nonequilibrium Problems* (Frontiers in physics, Benjamin, New York, 1962)
33. P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, M. Krook, Phys. Rev. **94**, 1954 (511)
34. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976)
35. D. Pines, P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquids* (W A Benjamin, New York, 1966)
36. A. Dutta, C. Trefzger, K. Sengupta, Phys. Rev. B **86**, 085140 (2012)
37. P. Krause, T. Klamroth, P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **127**, 034107 (2007)
38. P.G. Reinhard, E. Suraud, Ann. Phys. (N.Y.) **216**, 98 (1992)
39. E. Suraud, P.G. Reinhard, New J. Phys. **16**, 063066 (2014), <http://stacks.iop.org/1367-2630/16/063066>
40. L. Lacombe, P.G. Reinhard, P.M. Dinh, E. Suraud, J. Phys. B **49**, 245101 (2016), [doi:10.1088/0953-4075/49/24/245101](https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/24/245101)
41. C. Legrand, E. Suraud, P.G. Reinhard, J. Phys. B **35**, 1115 (2002)
42. P. Klüpfel, P.M. Dinh, P.G. Reinhard, E. Suraud, Phys. Rev. A **88**, 052501 (2013)
43. F. Calvayrac, P.G. Reinhard, E. Suraud, C.A. Ullrich, Phys. Rep. **337**, 493 (2000)
44. P.G. Reinhard, E. Suraud, *Introduction to Cluster Dynamics* (Wiley, New York, 2004)
45. S. Kümmel, M. Brack, P.G. Reinhard, Eur. Phys. J. D **9**, 149 (1999)
46. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992)
47. B. Montag, P.G. Reinhard, Phys. Lett. A **193**, 380 (1994)
48. B. Montag, P.G. Reinhard, Z. Phys. D **33**, 265 (1995)
49. K.T.R. Davies, S.E. Koonin, Phys. Rev. **C23**, 2042 (1981)
50. M.D. Feit, J.A. Fleck, A. Steiger, J. Comp. Phys. **47**, 412 (1982)
51. V. Blum, G. Lauritsch, J.A. Maruhn, P.G. Reinhard, J. Comp. Phys. **100**, 364 (1992)
52. P.G. Reinhard, P.D. Stevenson, D. Almedeh, J.A. Maruhn, M.R. Strayer, Phys. Rev. E **73**, 036709 (2006)
53. R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990)
54. J. Köhn, R. Redmer, K.H. Meiwes-Broer, T. Fennel, Phys. Rev. A **77**, 033202 (2008)
55. J. Köhn, R. Redmer, T. Fennel, New J. Phys. **14**, 055011 (2012)
56. R. Cusson, P.G. Reinhard, J. Maruhn, W. Greiner, M. Strayer, Z. Phys. A **320**, 475 (1985)
57. F. Chandezon, C. Guet, B.A. Huber, D. Jalabert, M. Maurel, E. Monnard, C. Ristori, J.C. Rocco, Phys. Rev. Lett. **74**, 3784 (1995)
58. P.G. Reinhard, O. Genzken, M. Brack, Ann. Phys. (Leipzig) **5**, 1 (1996)
59. J. Babst, P.G. Reinhard, Z. Phys. D **42**, 209 (1997)
60. R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford Science Publications, Oxford, 2009)
61. L.V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965)
62. P.G. Reinhard, F. Calvayrac, C. Kohl, S. Kümmel, E. Suraud, C.A. Ullrich, M. Brack, Eur. Phys. J. D **9**, 111 (1999)
63. B. Montag, P.G. Reinhard, J. Meyer, Z. Phys. D **32**, 125 (1994)
64. M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993)
65. T.P. Martin, Phys. Rep. **273**, 199 (1993)
66. M. Brack, R.K. Bhaduri, *Semiclassical Physics* (Addison-Wesley, Reading, 1997)

Appendices

Appendix A

Méthodes détaillées

A.1 DCMF Method (Density Constrained Mean Field

A.1.1 Overall purpose

Given a state of a quantum system of a few atoms, submitted to a large excitation, we want to study its long term non linear evolution beyond pure mean field approach. The intention is to account for the relaxation using the relaxation time approximation. [2] One key ingredient to achieve this is to define a reference equilibrium state, defined as a state of minimum energy under the constraint of given density and current.

Definitions and notations

Wave functions $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$

Density $\varrho(\mathbf{r}) = \sum_\alpha [\phi_\alpha^*(\mathbf{r})\phi_\alpha(\mathbf{r})]$

Reference density $\varrho_0(\mathbf{r})$

Current $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, where $\mathbf{j}$ is a vector of coordinates j_x, j_y, j_z

Reference current $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$

Hamiltonian $H = T + V$

A.1.2 Statement of the problem

Find a set of wave functions $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ such has

Energy is minimum:

$$\sum_\alpha \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle \text{ minimum} \quad (\text{A.1})$$

under the constraints

$$\sum_\alpha \{\psi_{\alpha\uparrow}^*(\mathbf{r})\psi_{\alpha\uparrow}(\mathbf{r})\} = \varrho_{0\uparrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

$$\sum_\alpha \{\psi_{\alpha\downarrow}^*(\mathbf{r})\psi_{\alpha\downarrow}(\mathbf{r})\} = \varrho_{0\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

$$\sum_\alpha \frac{\hbar}{m} \Im\{\psi_\alpha^*(\mathbf{r})\nabla\psi_\alpha(\mathbf{r})\} = \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

It has to be noted that the constraints are local (r dependent) while the functional is global. We have chosen to keep separately the density of spins up, and down constants.

A.1.3 Some potential algorithms for resolution of constrained minimization problems

We are faced with a problem of optimization under constraints. Preliminary survey have identified several potential algorithms for solution. In particular similar methods were reviewed for application to DFT in [69]

To simplify notations lets say that we will minimize $f(x)$, under the constraints $g_i(x) = q_i^0$

Penalty function, quadratic constraint In this case the initial problem is replaced with the following problem:

minimize the function $f(x) + \mu \sum_i [g_i(x) - q_i^0]^2$, where μ_i are suitable positive parameters. In principle the minimum of this should lead to a solution which at the same time minimizes f, and meets the constraint. In practice this is achieved for large values (infinite) values of μ

The method of Lagrangian multipliers This is the method, applied generally for problems which can be solved algebraically. In this case the function to be minimized (Lagrangian function) is:

$$E(x, \lambda_i) = f(x) + \sum_i \lambda_i [g_i(x) - q_i^0]$$

Two necessary conditions for x^*, λ_i^* to minimize E are:

$$\nabla_x E(x^*, \lambda_i^*) = 0$$

$$\nabla_{\lambda_i} E(x^*, \lambda_i^*) = 0$$

The augmented Lagrangian method The augmented Lagrangian is defined as follows:

$$E'(x, \lambda_i) = f(x) + \sum_i \lambda_i [g_i(x) - q_i^0] + \mu \sum_i [g_i(x) - q_i^0]^2$$

The gradient with regard to x is then:

$$\nabla E'(x, \lambda_i) = \nabla f(x) + \sum_i (\lambda_i + 2\mu[g_i(x) - q_i^0]) \nabla g_i(x) = \nabla E'(x, \lambda'_i) \text{ where } \lambda'_i = \lambda_i + 2\mu[g_i(x) - q_i^0]$$

It has been shown (see [69] for references), that an iterative approach where

$$\lambda_i^{k+1} = \lambda_i^k + 2\mu[g_i(x) - q_i^0] \tag{A.5}$$

leads to a x^k which minimizes E'.

A.1.4 The augmented Lagrangian method for our problem

The Augmented Lagrangian The function A.1, to be minimized is the equivalent of the E(x) defined here above. It is an integral over the calculation box.

The variables are the values of the ψ_α at all points of the grid.

The constraints are local: there is as many constraints as grip points. So the λ_i quoted

here above will become continuous functions of $\mathbf{r}$; $\lambda(\mathbf{r})$.

μ is unique for all values of λ_i , therefore μ will be a constant, for each constraint. So the augmented Lagrangian will read as follows:

$$\begin{aligned} E'(\mathbf{r}, \lambda(\mathbf{r}), \lambda \mathbf{j}(\mathbf{r}), \mu, \mu j) = & \int d\mathbf{r} \sum_{\alpha} [\varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) H \phi_{\alpha}(\mathbf{r})] \\ & + \lambda(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] + \mu [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})]^2 \\ & + \boldsymbol{\lambda}'(\mathbf{r}) \cdot [\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r})] + \mu' [\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r})]^2 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

The gradient of the Augmented Lagrangian The gradient we are interested in is the gradient versus $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$, to apply a steepest gradient algorithm. It is the first variation of E' versus ϕ_{α}^* . Lets treat successively the 3 parts of the Augmented Lagrangian.

The Hamiltonian term:

$$\nabla_{\phi_{\alpha}} \int \sum_{\alpha} [\phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) H \phi_{\alpha}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = H \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.7})$$

The ρ term:

$$\nabla_{\phi_{\alpha}} \int \lambda(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] + \mu [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = \lambda(\mathbf{r}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) + 2\mu [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.8})$$

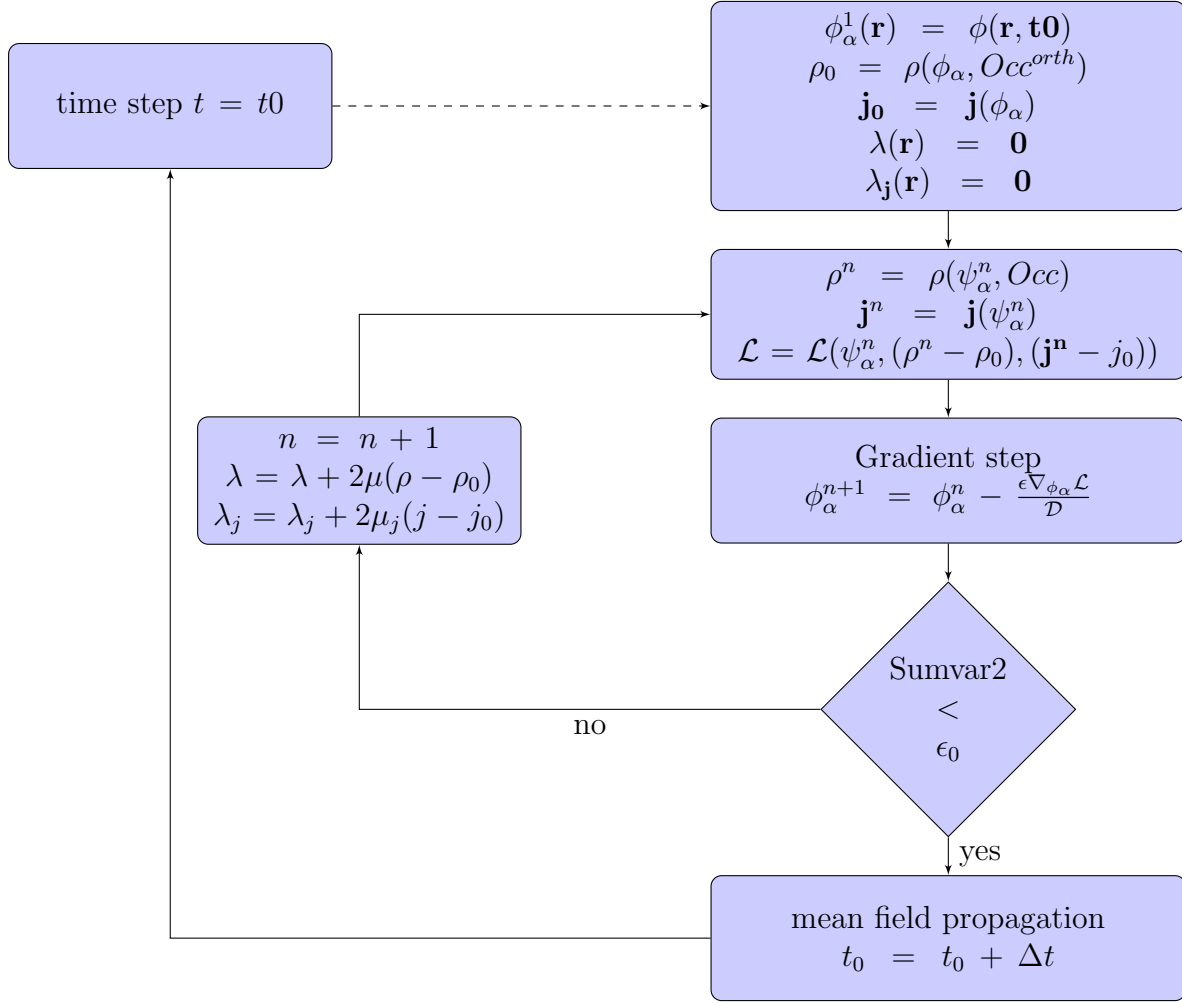
The $\mathbf{j}$ term is more involved, as the definition of $\mathbf{j}$ involves derivatives. A simple way to derive the gradient is to do it on the real components u, v of ϕ_{α} . After some derivation one gets the following formula:

$$\begin{aligned} & \nabla_{\phi_{\alpha}} \int \boldsymbol{\lambda}'(\mathbf{r}) \cdot [\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r})] + \mu' [\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} \\ = & -i \{ [\boldsymbol{\lambda}'(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})] + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\lambda}'(\mathbf{r})] \} \\ & + 2i\mu' \{ ([\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r})] \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) (\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r}))]) \} \\ = & \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot [\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})] \\ & \text{where} \\ & \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -i(\boldsymbol{\lambda}'(\mathbf{r}) + 2\mu' [\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \mathbf{j}_0(\mathbf{r})]) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

A.1.5 Algorithm to minimize the Augmented Lagrangian

Overview

The overall scheme applied is as follows:



Where $\mathcal{L}(\psi_\alpha^n, (\rho^n - \rho_0), (\mathbf{j}^n - \mathbf{j}_0))$ denotes the augmented Lagrangian, $\mathcal{D}$ is a suitable damping function.

Calculation of the Augmented Lagrangian: potential term

Case of local pseudo potential The potential depends only on the density. As the density is supposed to be constant, and should meet the original value when convergence is achieved, it is tempting to use only the kinetic energy in the calculation of the augmented Lagrangian. This has been implemented.

- The results are as good as the ones computed with full update of ρ , and $V(\rho)$ at each iteration step.
- The time saving is important (say 50%).

Case of non-local pseudo-potential Non local pseudo potential are not only ρ dependent. So using the same scheme as above leads to a set of wave-functions which meet the ρ and $\mathbf{j}$ constraints, but the non-local potential computed with these wave functions is very different (several Ry for water) from the reference value. The solution was as follows:

- Use potential $V_{non-loc} + V_{loc}$ where $V_{non-loc}$ is computed at each DTMS-step from the current ϕ_α^n and V_{loc} is computed with ρ_0 and is not updated.
- Surprisingly using V_{loc} is a necessary condition to obtain convergence. Using $V_{non-loc}$ alone does not lead to convergence.
- But there is no advantage in updating V_{loc} at each iteration step.

A.1.6 Implementation

ρ **j**

For ease of programing, ρ is a vector (kdfull2,2) containing the density of spin up, down in 2 different columns. **j** is a table (kdfull2,3), where kdfull2 is the total number of calculation points.

The residual error on ρj is computed as

$$err = \sum_{r_i, spin} |(\rho(r_i, spin) - \rho_0(r_i, spin))| \quad (A.10)$$

The residual error on **j** is

$$err_j = \sum_{r_i, k=x,y,z} |(j(r_i, k) - j_0(r_i, k))| \quad (A.11)$$

$\lambda, \lambda_j, \mu, \mu_j$

As a consequence λ is also a table (kdfull2,2). λ_j is a table (kdfull2,3).

One option is to progressively increase the values of μ, μ_j as the residual errors are decreasing. This strategy has been tested, and is effectively accelerating the convergence, but leads to complications as too high a value of μ, μ_j lead to brutal divergence, and thus require bounding the values of μ, μ_j . It was finally found more effective to select a (high) value of these parameters, and keep it constant.

Some documents on the Augmented Lagrangian method are advising to do the update of λ, λ_j only when convergence is achieved through the Gradient algorithm. But there was no practical advantage in using this prescription. Therefore the update through equation A.5 is done at each gradient step.

The gradient step

We have selected to use the damped gradient step as already applied in the static convergence of the 3d program, with interlaced Schmidt orthogonalisation. The values of eps and E0DMP are free, but in practice we use approximately the same as the one used in the static part of the program. So the practical step is:

$$\psi_\alpha^{n+1} = \mathcal{O}\left\{\psi_\alpha^n - \frac{\epsilon}{E_{dmp} + k^2}(\nabla_{\psi_\alpha} \mathcal{L} \psi_\alpha^n - e_\alpha \psi_\alpha^n)\right\} \quad (A.12)$$

where $e_\alpha = \langle \psi_\alpha^n | \mathcal{L} | \psi_\alpha^n \rangle$ is the "energy" of ψ_α associated with $\mathcal{L}$.

$\mathcal{O}$ denotes schmidt orthogonalisation.

Criterion for stopping iterations

Several criteria have been used, such as *err*, *errj* values, convergence of energy, and combinations of these criteria. None of these was fully satisfactory, largely because there is not a single criterion for *err*: in some cases the residual error is blocked to a minimum, depending on the iteration step.

The criterion which seems to be the most flexible, is the same criterion which is used for static convergence: *sumvar2*, defined by:

$$\overline{\psi}_\alpha = h\psi_\alpha - \sum_\beta \langle \psi_\beta | h | \psi_\alpha \rangle \psi_\beta \quad (\text{A.13})$$

$$sumvar2 = \sum_\alpha \langle \overline{\psi}_\alpha | \overline{\psi}_\alpha \rangle \quad (\text{A.14})$$

Reasonable values of *sumvar2* limits are in the order of 10^{-6} to 10^{-8}

A.1.7 Results

Convergence on ρ and j

The key parameter is the value of μ selected. It is key to select a value as high as possible, where convergence is still possible. Fortunately this value is fairly stable versus the number of timesteps already achieved, so testing in the early phase of iterations is enough.

Convergence on na2 The parameters are here $\mu = 400$ $\mu_j = 40$ *eodmp*=1 *eps*=0.8 *sumvar2max* = 10^{-6} , and the plot is at iteration 400. As can be seen from figure A.1 the convergence on density seems perfect, but some visible errors remain on j , in the low density areas, of the order of 10^6 . In the following figure A.2, to have more insight on the residual error, we draw the difference between target and achieved density, for the spin $\uparrow$, for 2 values of *sumvar2max*.

There is an decrease of the residual error when μ is increased and when the *sumvar2max* is decreased. It is interesting to compare the residual values of the curve A.2 to the residual error computed with formula A.10. For example for the case *eps*=7, $\mu=200$, $\mu_j=40$ the *eps* is 0.0174356, corresponding to an average error per point of 1.5710^{-7} . This is very compatible with the average value of the curve, but values as large as 7.10^{-7} are reached locally.

Convergence quality on h2o

Evolution of energy The evolution of energy versus time steps is less satisfactory. In the case of water (figure A.5) the evolution is rather regular. But the minimum value reached after .2 fms is slightly below the static energy. At this stage it is difficult to conclude on this since the difference is rather small(less than .1 eV)

Equilibrium energy for Na5 is showing irregularities, small in absolute terms (say less 0.03eV) but large versus the small difference of energy we are seeking here. Figure 2 is showing several cases where the convergence parameters are progressively refined.

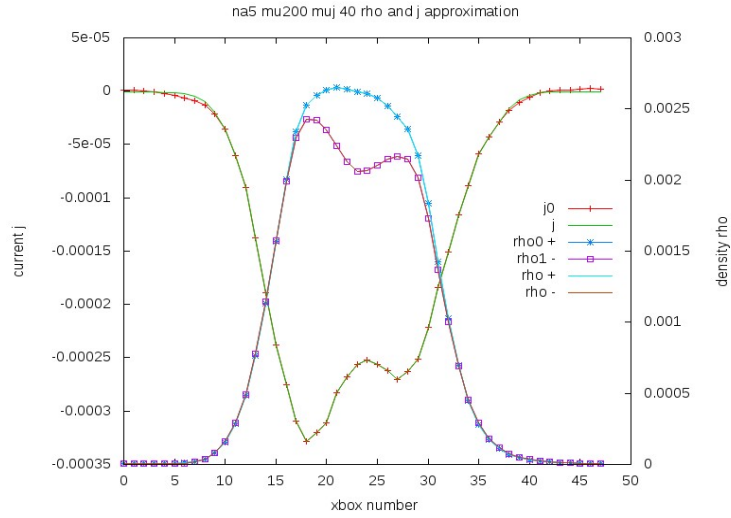


Figure A.1: Speed and densities on the axis of a 48x48x48 box with a na5 cluster submitted to an initial boost of 0.1

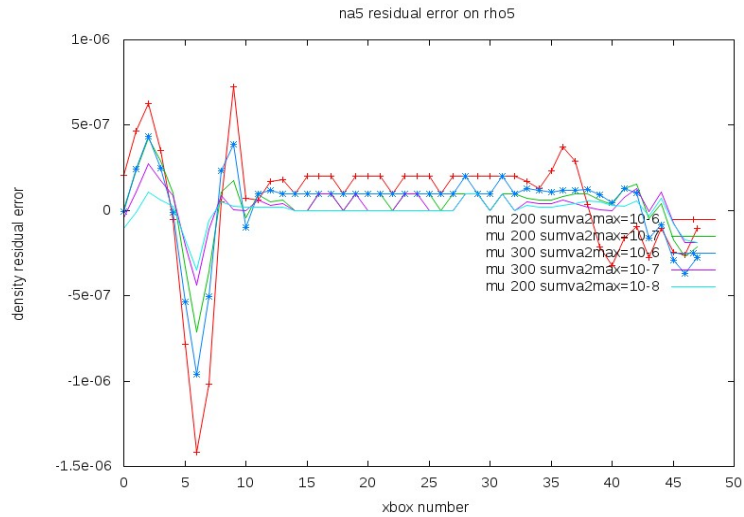


Figure A.2: Density residual errors on the axis of a 48x48x48 box with a na5 cluster submitted to an initial boost of 0.1

But even in the case of a $\text{sumvar2max} = 10^{-8}$, which is anyway not converging in a reasonable time, this behavior remains unchanged.

Number of iterations to convergence

Convergence time

Duration of one iteration Typically, the duration of one iteration is of the order of one dynamic iteration. (on one example the ratio of one convergence iteration to one dynamic iteration is 0.9 for na5, 1.05 for h2o.

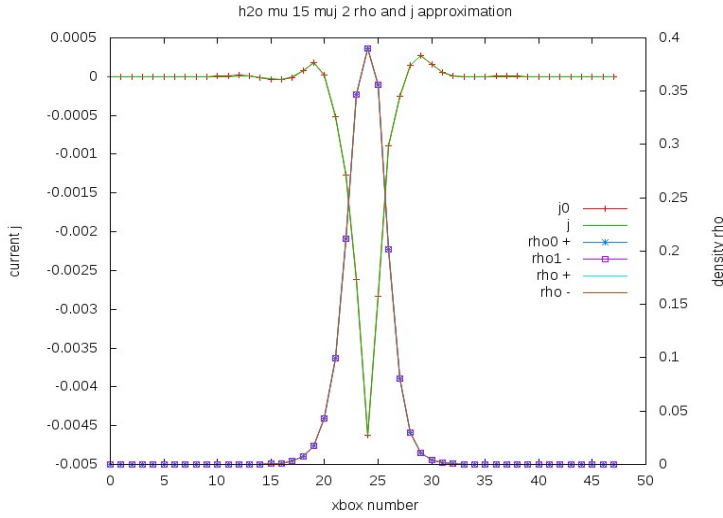


Figure A.3: Speed and densities on the axis of a 48x48x48 box with a h2o molecule submitted to an initial boost of 0.05

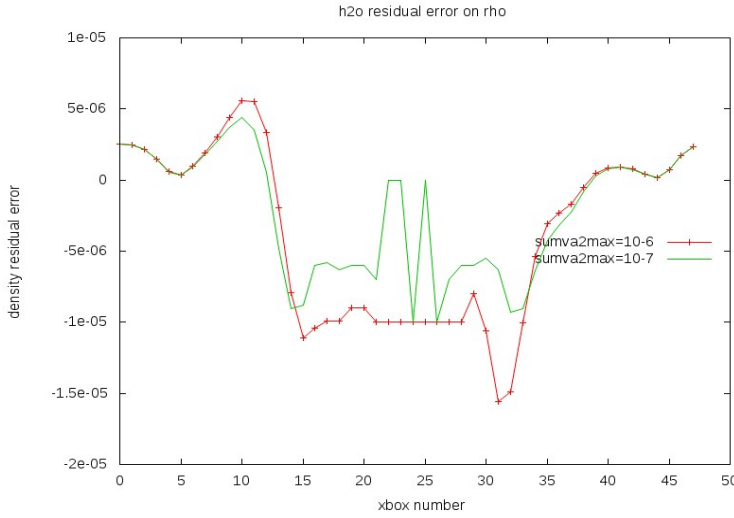


Figure A.4: Density residual errors on the axis of a 48x48x48 box with a h2o molecule submitted to an initial boost of 0.05

Number of iterations to convergence The number of iterations to convergence is strongly dependent on the required accuracy. The figure A.5 is showing the case of h2o, where increasing required accuracy by a factor of 10, roughly requires 4 times more iterations, while in the case of h2o, figure A.5 shows a factor closer to 2 or 3.

As the number of time steps is increasing the convergence tends to get slower on na5, with some of the number of cycles getting spuriously very high.

Convergence to 10-8 accuracy is not achieved, although a better choice of the critical parameters might make it achievable.

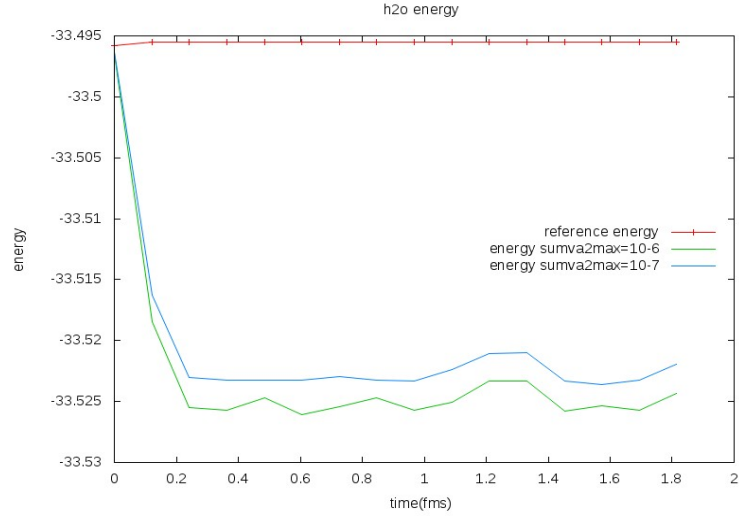


Figure A.5: equilibrium energy of a h2o molecule submitted to an initial boost of 0.05

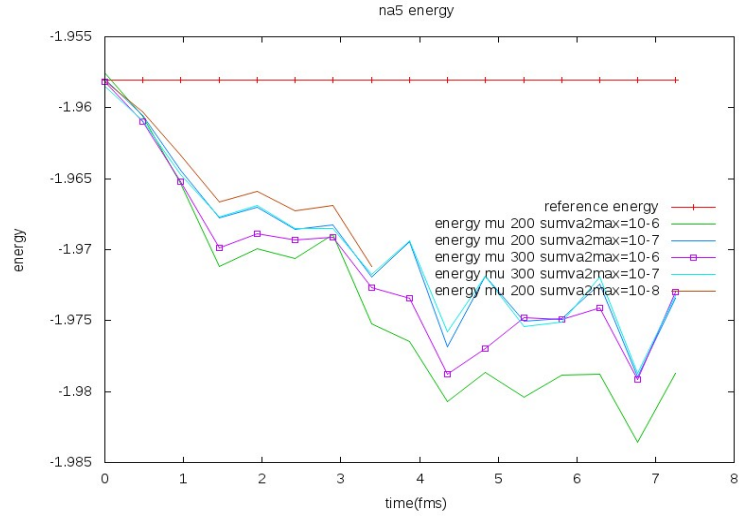


Figure A.6: equilibrium energy of a na5 cluster submitted to an initial boost of 0.1

A.1.8 Note: derivation of the equation on j

The usual prescription is to compute the: "variation versus ϕ^* considered as an independent variable". We use only derivatives in x , and a single function ϕ .

$$j = \frac{\hbar}{2im}(\phi^* \partial_x \phi - \phi \partial_x \phi^*) \quad (\text{A.15})$$

Then:

$$\nabla_\phi \left[\int f(x) (\phi^* \partial_x \phi - \phi \partial_x \phi^* - a) dx \right] = \frac{\hbar}{2im} [f(x) \partial_x \phi + \partial_x f(x) \phi] \quad (\text{A.16})$$

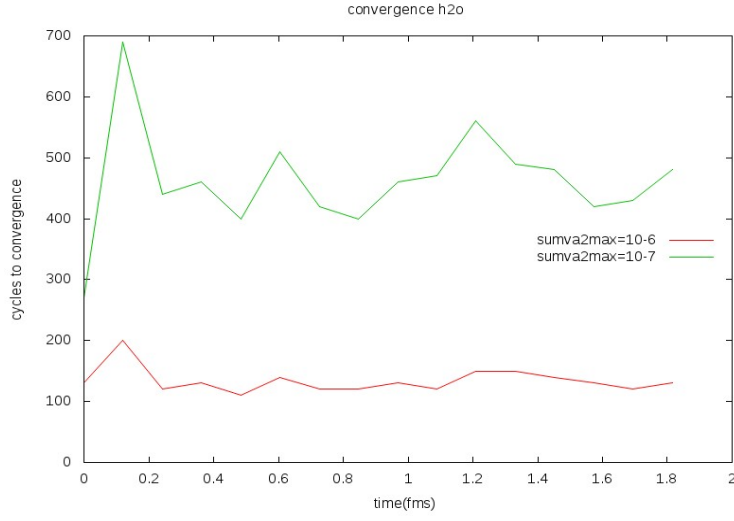


Figure A.7: equilibrium energy of a h2o molecule submitted to an initial boost of 0.05

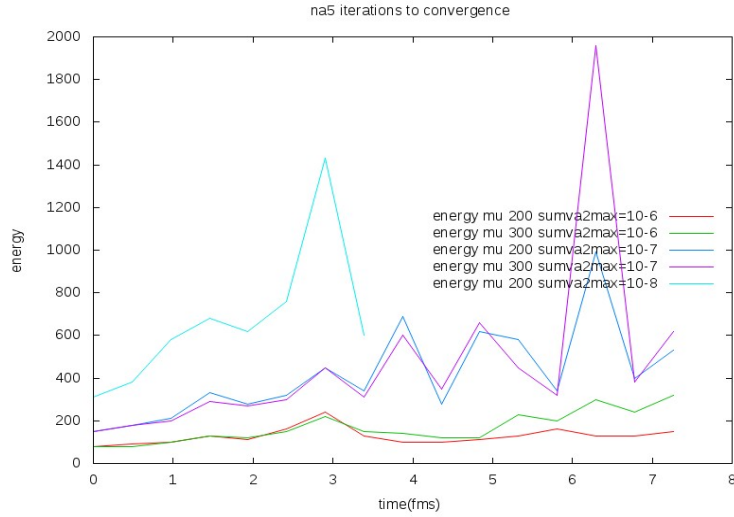


Figure A.8: equilibrium energy of a na5 cluster submitted to an initial boost of 0.1

Alternatively we check this prescription using real functions $\phi = u + iv$

$$j = \frac{\hbar}{m} \Im(\phi^* \partial_x \phi) = \frac{\hbar}{m} (u \partial_x v - v \partial_x u) \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \nabla_u \left[\int f(x) (j - a) dx \right] &= \delta_u \left[\frac{\hbar}{m} \int f(x) (u \partial_x v - v \partial_x u - a) dx \right] \\ &= \frac{\hbar}{m} [f(x) \partial_x v - \partial_x (-f(x) v)] \\ &= \frac{\hbar}{m} [f(x) \partial_x v + \partial_x (f(x) v)] \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned}
\nabla_v \left[\int f(x)(j-a)dx \right] &= \delta_v \left[\frac{\hbar}{m} \int f(x)(u\partial_x v - v\partial_x u - a)dx \right] \\
&= \frac{\hbar}{m} [-f(x)\partial_x u - \partial_x(f(x)u)] \\
&= -\frac{\hbar}{m} [f(x)\partial_x u + \partial_x(f(x)u)]
\end{aligned} \tag{A.19}$$

$$\begin{aligned}
\nabla_\phi \left[\int f(x)(j-a)dx \right] &= \frac{\hbar}{m} [f(x)\partial_x v + \partial_x(f(x)v)] - i[f(x)\partial_x u + \partial_x(f(x)u)] \\
&= -i\frac{\hbar}{m} \{f(x)[\partial_x u + i\partial_x v] + \partial_x[f(x)(u+iv)]\} \\
&= -i\frac{\hbar}{m} [f(x)\partial_x \phi + \partial_x[f(x)\phi]]
\end{aligned} \tag{A.20}$$

The two definitions coincide within a factor of 2, as for the equation on ρ .

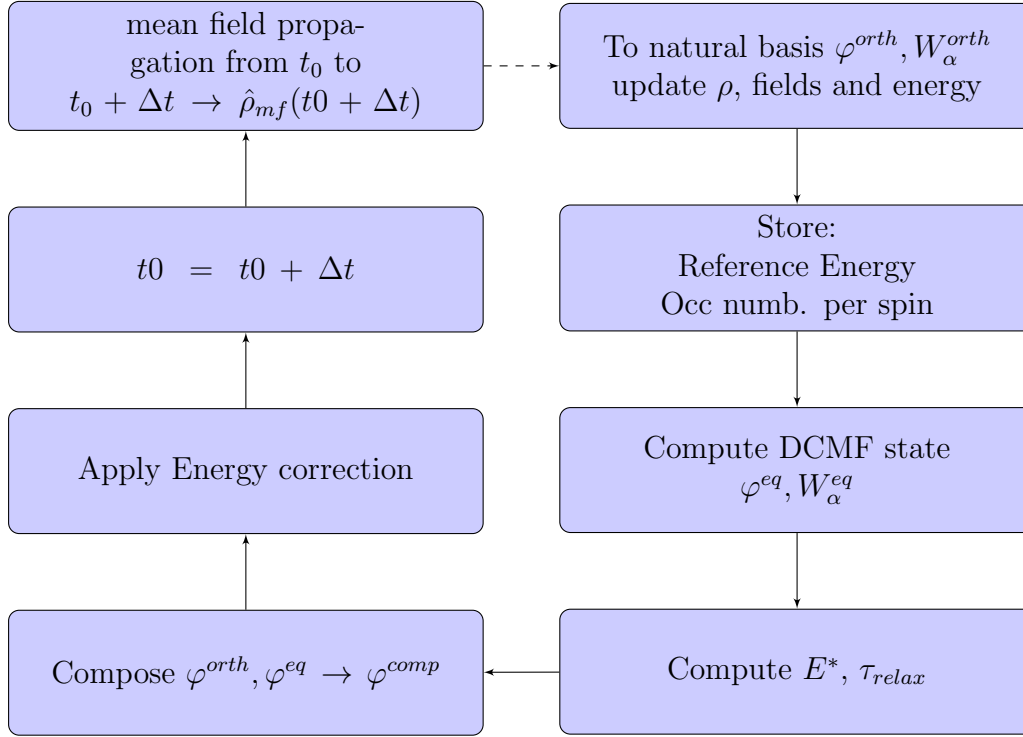
A.2 Three dimensionnal RTA

A.2.1 Overall purpose

Apply in 3 dimensions the rta approach as defined in the document [2]

A.2.2 Overview

The different operations are summarized in the table below. They are mainly called from the subroutine RTA which is called at regular intervals Δt , from the dynamic loop. The different boxes are described thereafter.



A.2.3 Passage to natural basis

The passage in the natural basis at this stage is not part of the scheme of the annals of physics, article. But it is very convenient from a programming perspective to have directly the natural basis, and the corresponding occupation numbers to store them for further use in the correction of Energy. An alternative is to compute separately the total occupation numbers per spin, without diagonalizing the norm matrix. This second alternative has also been implemented, and produces almost identical results. The passage to natural basis is done with the method described in the current projected article. The resulting wave functions and occupation numbers are stored as φ^{orth} and W_{α}^{orth} for further use. Then the density, fields and energy are computed, and the Kohn Sham energy is stored as EKS^{ref} . We also store the total occupation for each spin, and the total single particle energy per spin, for further use in the energy correction, as it is important to conserve the total occupation per spin.

A.2.4 Computation of DCMF state

Overview

Lets first define some notations:

- φ_{α}^{orth} the wave functions after passage in the natural basis
- W_{α}^{orth} the corresponding occupation numbers
- ρ_0 the corresponding density: $\rho_0(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} W_{\alpha}^{orth} \varphi_{\alpha}^{orth}(\mathbf{r}, t)$

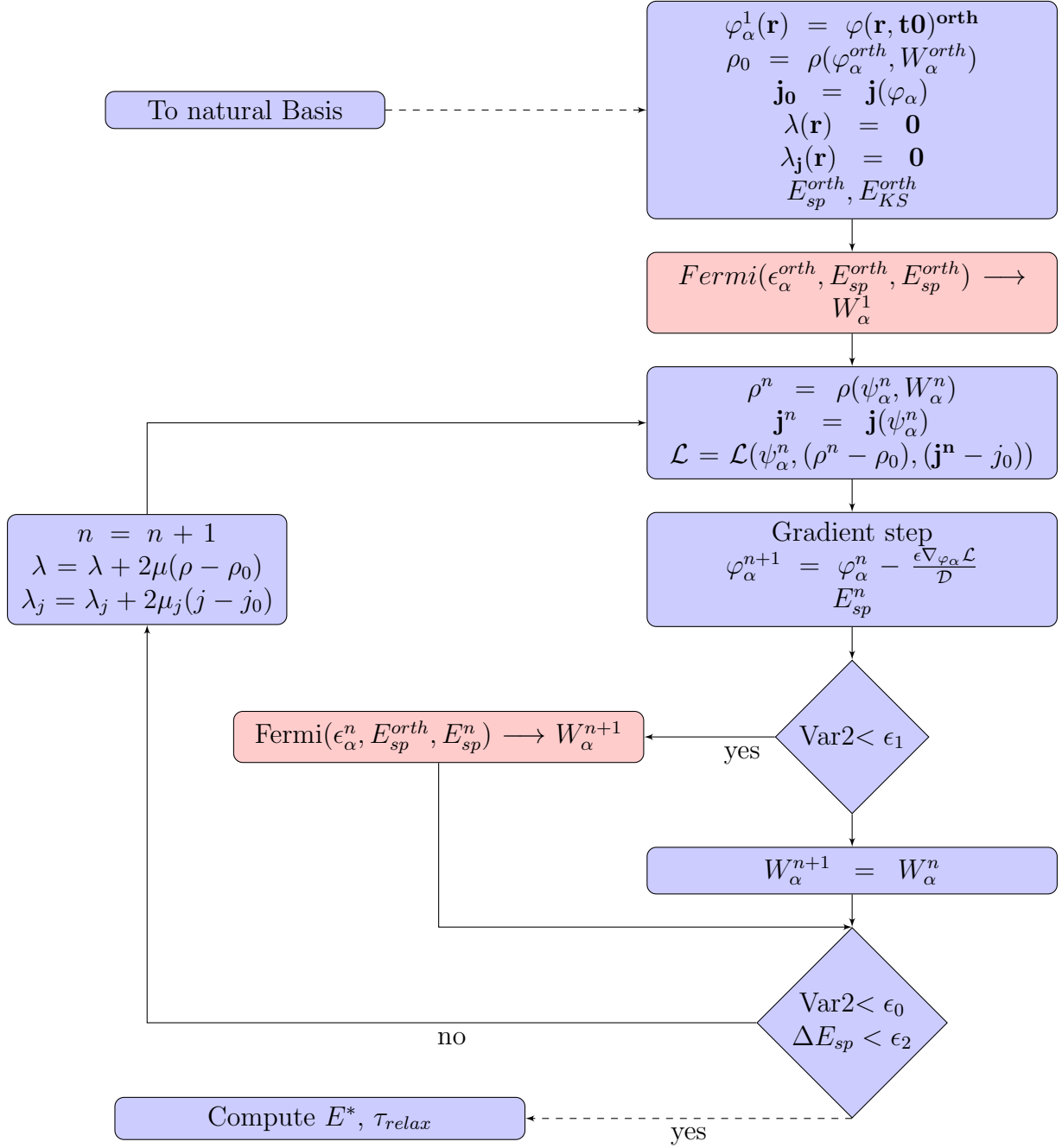
- $\mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t)$ the corresponding current
- ϵ_α^{orth} the corresponding single particle energies
- E_{sp}^{orth} the corresponding total single particle energies
- $\varphi_\alpha^{eq}, W_\alpha^{eq}, \rho^{eq}, \mathbf{j}^{eq}, \epsilon_\alpha^{eq}, E_{sp}^{eq}$ the wave functions, and corresponding quantities in the DCMF state
- $\varphi_\alpha^n, W_\alpha^n, \rho^n, \mathbf{j}^n, \epsilon_\alpha^n, E_{sp}^n$ the wave functions, and corresponding quantities in some intermediate state during numerical iterations
- $\mathcal{L}$ denotes the augmented Lagrangian, and is detailed in "eqst"
- Var2 is the total variance of the augmented Lagrangian, built similarly to the SUMVAR2 variate of the 3D programme.
- ΔE_{sp} is the residual error on single particle energies $|E_{sp}^n - E_{sp}^{orth}|$

We leave aside for the time being the additional complication due to the spin. But we keep in mind that the number of particle per spin must be left unchanged by the process, this will be addressed in the next section. We need here to compute the Density Constrained Mean Field (DCMF), where the wave functions and occupation numbers are varied and become $\varphi_\alpha^{eq}, W_\alpha^{eq}$ meeting the following constraints:

$$\begin{aligned}
\rho^{eq}(\mathbf{r}, t) &= \rho_0(\mathbf{r}, t) \\
\mathbf{j}^{eq}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{j}_0(\mathbf{r}, t) \\
E_{sp}^{eq} &= \sum_{\alpha} W_{\alpha}^{eq} \epsilon_{\alpha}^{eq} = E_{sp}^{orth}
\end{aligned} \tag{A.21}$$

We have left open the definition of W_{α}^{eq} . Two different definitions have been used, the thermal equilibrium, and the maximization of the entropy.

The overall scheme is as shown in the flow diagram below. The hart of this process is fully described in the reference memo called eqst. Here there is an additional loop to update the occupation numbers.



Thermal equilibrium: the Fermi routine

We will describe here the process leading to the thermal equilibrium state, where the W_α^n are progressively varied during the iteration steps to finally meet the following conditions, separately for the two values of spin (lets denote it by a supplementary

index j):

$$\begin{aligned} W_{\alpha,j}^{eq} &= \frac{1}{1 + \exp((\epsilon_{\alpha,j}^{eq} - \mu)/T)} \\ \sum_{\alpha} W_{\alpha,j}^{eq} &= \sum_{\alpha} W_{\alpha,j}^{orth} \\ E_{sp}^{eq} &= \sum_{\alpha} W_{\alpha,j}^{eq} \epsilon_{\alpha,j}^{eq} = E_{sp}^{orth} \end{aligned} \quad (A.22)$$

This condition can be met only as a part of an iterative process. The elementary part of this process is a routine which takes as input the current set of $\epsilon_{\alpha,j}^n$, the current total sp energy $E_{sp,j}^n$, the target total sp energy E_{sp}^{orth} . In order not to upset the stability of the overall loop, only modest steps are done toward the target energy. So at each step n the target energy is defined as

$$E_{target,j}^n = E_{target,j}^{n-1} + a(E_{sp}^{orth,j} - \sum_{\alpha} W_{\alpha,j}^{n-1} \epsilon_{\alpha,j}^{n-1}) \text{ where } a = .5 \text{ is a good compromise.}$$

Then the above set of equations are solved iteratively by dichotomy on T , and μ , successively for the 2 values of the spin. The Fermi process is applied one time at the beginning of DCMF loop. Then the DCMF iterations are taking place until a low value of Var2 is reached. As long as the Var2 is below $\epsilon 1$ the Fermi process is applied at each step, until finally the exit condition is reached. This exit condition is a double condition, were both the residual energy error and the Var2 error conditions must be met simultaneously.

Maximum entropy criterium: the maxentro routine

Instead of selecting the thermal equilibrium as the DCMF state, an option is to maximize the entropy instead. The entropy is defined here as:

$$S = -k_B \sum_{\alpha} \{W_{\alpha} \text{Log}(W_{\alpha}) + (1 - W_{\alpha}) \text{Log}(1 - W_{\alpha})\} \quad (A.23)$$

As this quantity is not depending on explicit parameters as μ, T , one cannot use a scheme like the one used for thermal equilibrium. The equilibrium state is then determined by an optimization under constraint. Using the same notations as in previous paragraph, but leaving aside the spins, to simplify writings, one has then to maximize S^{eq} under the following constraints:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} W_{\alpha}^n &= \sum_{\alpha} W_{\alpha}^{orth} \\ E_{sp}^n &= \sum_{\alpha} W_{\alpha,j}^n \epsilon_{\alpha}^n = E_{target}^n \end{aligned} \quad (A.24)$$

This can be done by iterations, some details of the method are in the annex .1.

A.2.5 Computation of Activation Energy E^*

This is solved like in the 2D programme, using:

$$E^* = E_{sp}^{orth} - \sum_{\alpha} W_{\alpha,DCMF}^{T=0} \epsilon_{\alpha,DCMF} \quad (A.25)$$

The $T = 0$ distribution of occupation numbers, and the corresponding E^* are computed in the routine occupT0.

A.2.6 Composition of φ^{orth} and φ^{eq}

The time evolution of the rta process is governed by the following equations:

$$\begin{aligned}\partial_t \hat{\rho} &= -i[\hat{h}, \hat{\rho}] - \frac{1}{\tau_{relax}}(\hat{\rho} - \hat{\rho}_{eq}[\rho, \mathbf{j}, E]) \\ \frac{\hbar}{\tau_{relax}} &= 0.40 \frac{\sigma_{ee}}{r_s^2} \frac{E^*}{N}\end{aligned}\tag{A.26}$$

which after integration on the interval leads to an approximation of $\hat{\rho}(t + \Delta t)$:

$$\hat{\rho}(t + \Delta t) \approx \hat{\rho}_{mf}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{\tau_{relax}}(\hat{\rho}_{mf}(t + \Delta t) - \hat{\rho}_{eq}[\rho, \mathbf{j}, E])\tag{A.27}$$

The method used here is in line with the method used in the 2D programme. All operations are performed on the (double) set of wave functions $\{\phi_n, n = 1..2N\} = \{\varphi_\alpha^{orth}, \varphi_\beta^{eq}, \alpha, \beta = 1..N\}$. At the end of the diagonalization process we have $2N$ occupation numbers associated to $2N$ wave functions. The N largest occupation numbers, and the associated wave functions are selected to form the Basis $\{\varphi_\alpha^{Comp}\}$ and occupation numbers W_α^{Comp} . It should be noted that at this stage no correction is done to compensate for the (small) amount of occupation numbers which is lost when disregarding the N lowest eigenvalues. This is left to the final correction of energy. (An earlier version included such a correction, and suppressing it has greatly improved the stability of the program)

A.2.7 Energy and occupation number correction

As shown above, several approximations are done to achieve convergence in the DCMF loop, and in the subsequent composition of wave functions. Some examples are listed here:

- The convergence on $\rho(\mathbf{r})$ and $\mathbf{j}$ is approximate
- The energy criterion is on the sum of single particle energies, within a tolerance of ϵ_2 (typically 510^{-5}).
- In the composition of the φ^{orth} and φ^{eq} , we disregard the N mode of lowest occupation.

In order to compensate for the residual errors on energy and occupation numbers per spin a correction is done at this stage in the spirit of appendix E of the annals of physics article. Nevertheless we have tested different criteria for the correction.

No clear advantage can be attributed to one of the methods in the final version of the program. It seems that when the numerical problems progressively where solved, the initial stability advantage of the alternative method has vanished. Nevertheless the alternative method for correction is in annex, for interest.

A.2.8 Initial temperature

To improve the convergence in the early phase of the calculation, it is very effective to apply an initial temperature. This is done before the start of the dynamic calculations.

Typically the initial temperature, expressed in $k_B T$ is ranging from $2 \cdot 10^{-3}$ to 10^{-2} .

A.3 Results

A.3.1 Overview

The effect of RTA is mainly visible in cases of high excitation associated with resonance. This is illustrated in fig A.9. The case of Na8 is shown here. Each box is showing the comparison between lda, and rta calculation. The last box is showing the emissions for the various frequencies. Similarly figure A.10 is showing the effect of varying levels of laser excitation intensity, at a constant frequency. In both cases the initial temperature is $k_B T = 10^{-3} Ry$.

We will concentrate on the highest possible intensities, at resonance, for various molecules, boundary conditions, namely:

- Effect of maximum entropy versus standard rta (Na8, Na12).
- Convergence and results with periodic boundary conditions
- Convergence and results on Organic material: H2O

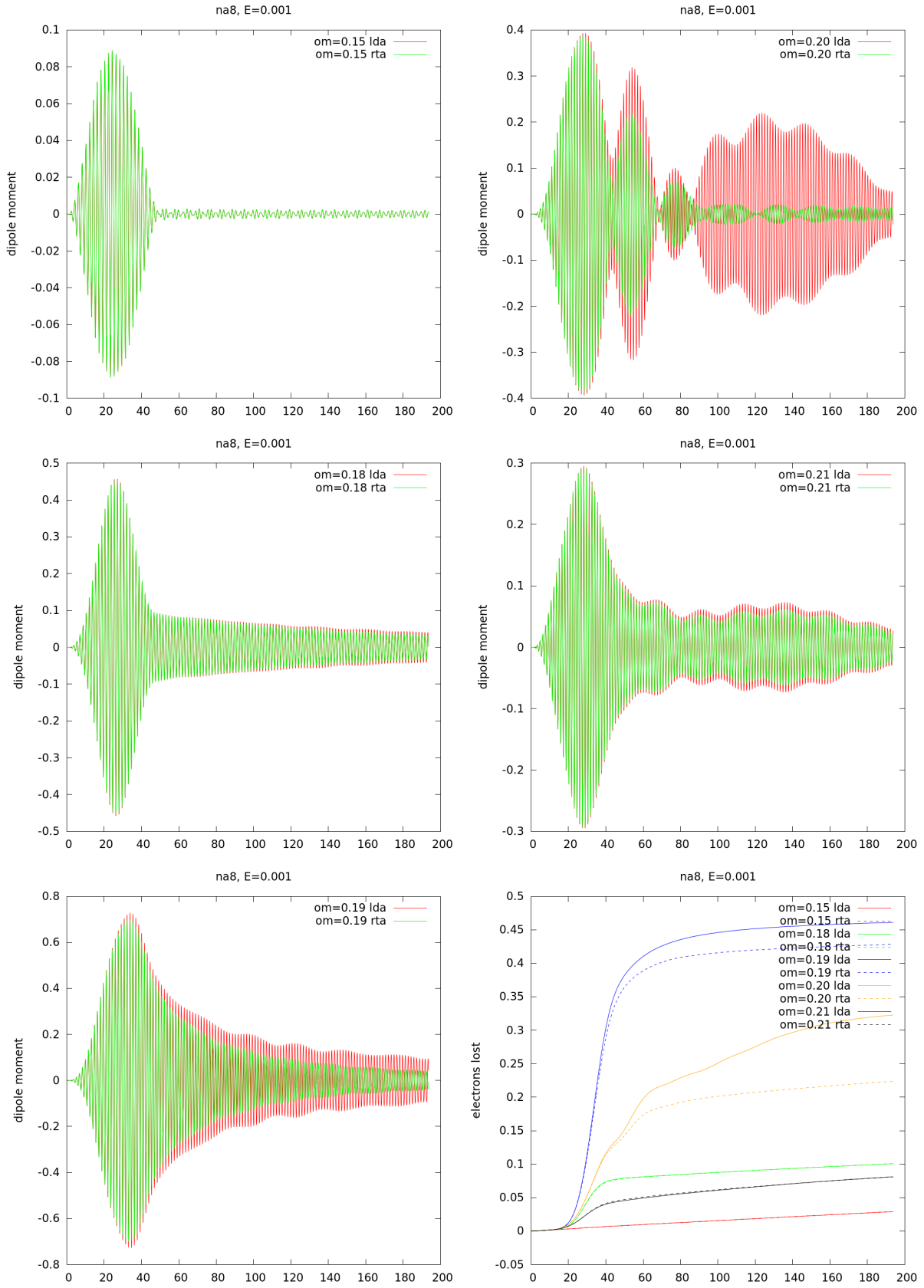


Figure A.9: Effect of a laser of constant intensity, duration 50 fs, $e=0.001$ with frequency varying from .15 to .21 Ry . The last box is showing the number of electrons lost, as a function of time, for the above frequencies

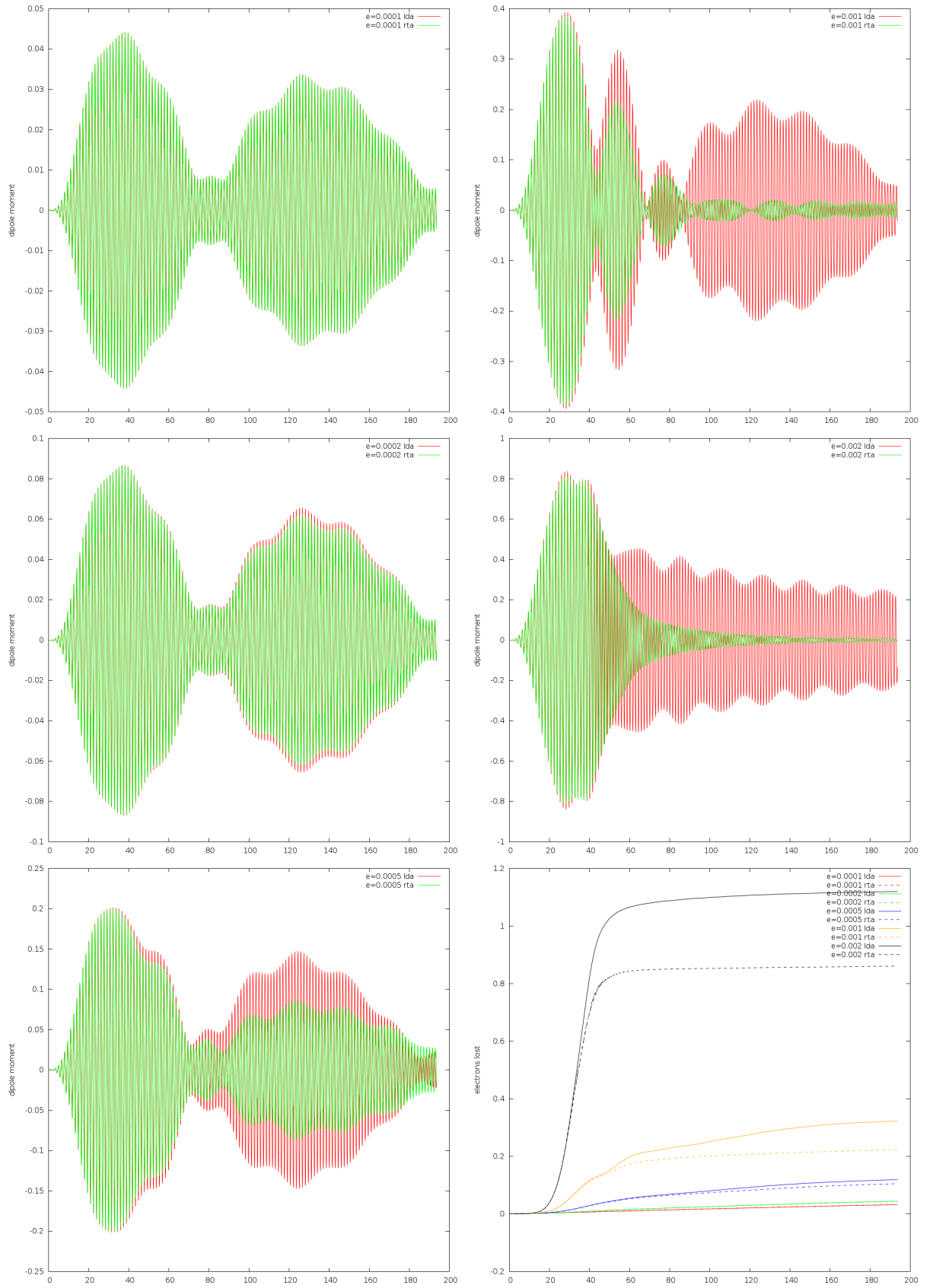


Figure A.10: Effect of a laser of varying intensity, duration 50 fs with constant frequency $0.2019 R_y$.

A.3.2 Maximum entropy criterium

The figure A.11 is showing the results of maximum entropy calculation for Na8, Na12

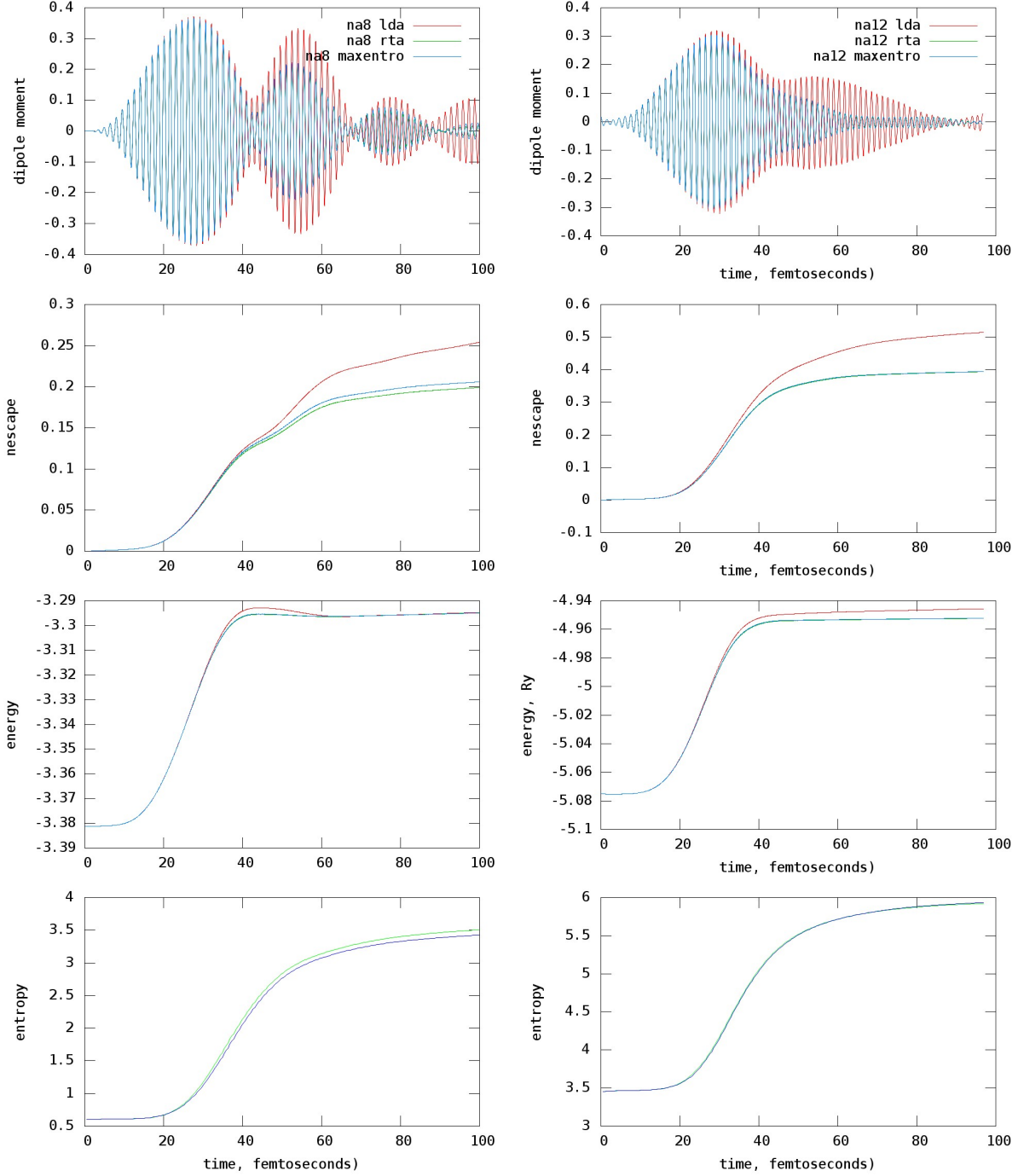


Figure A.11: Left and right panel are showing a comparison of the results for Na8, respect. Na12 with lda, rta, and maximum entropy algorithms. The results are very similar for Na8, and almost identical for Na12

The paradox is that the entropy is smaller in the case of calculation done with

the maximum entropy algorithm, but since this is associated with a slightly higher emissions level, it is difficult to clearly conclude.

It should be noted that the entropy has a finite value at initial time, and this is the result of the initial temperature, which is here $k_B T = 0.01 Ry$.

A.3.3 Periodic boundary conditions

The rta method can be applied in 3D with periodic boundary conditions. Nevertheless this is a difficult process, and convergence is only obtained for relatively large intervals between rta calls. This does not converge for H_2O , but only for metallics like Na_8Na_{12} . We show in fig A.12 results for Na_8 , with 200 cycles between rta calls. We show for comparison a result with absorbing conditions, not strictly comparable as its interval is 100 cycles.

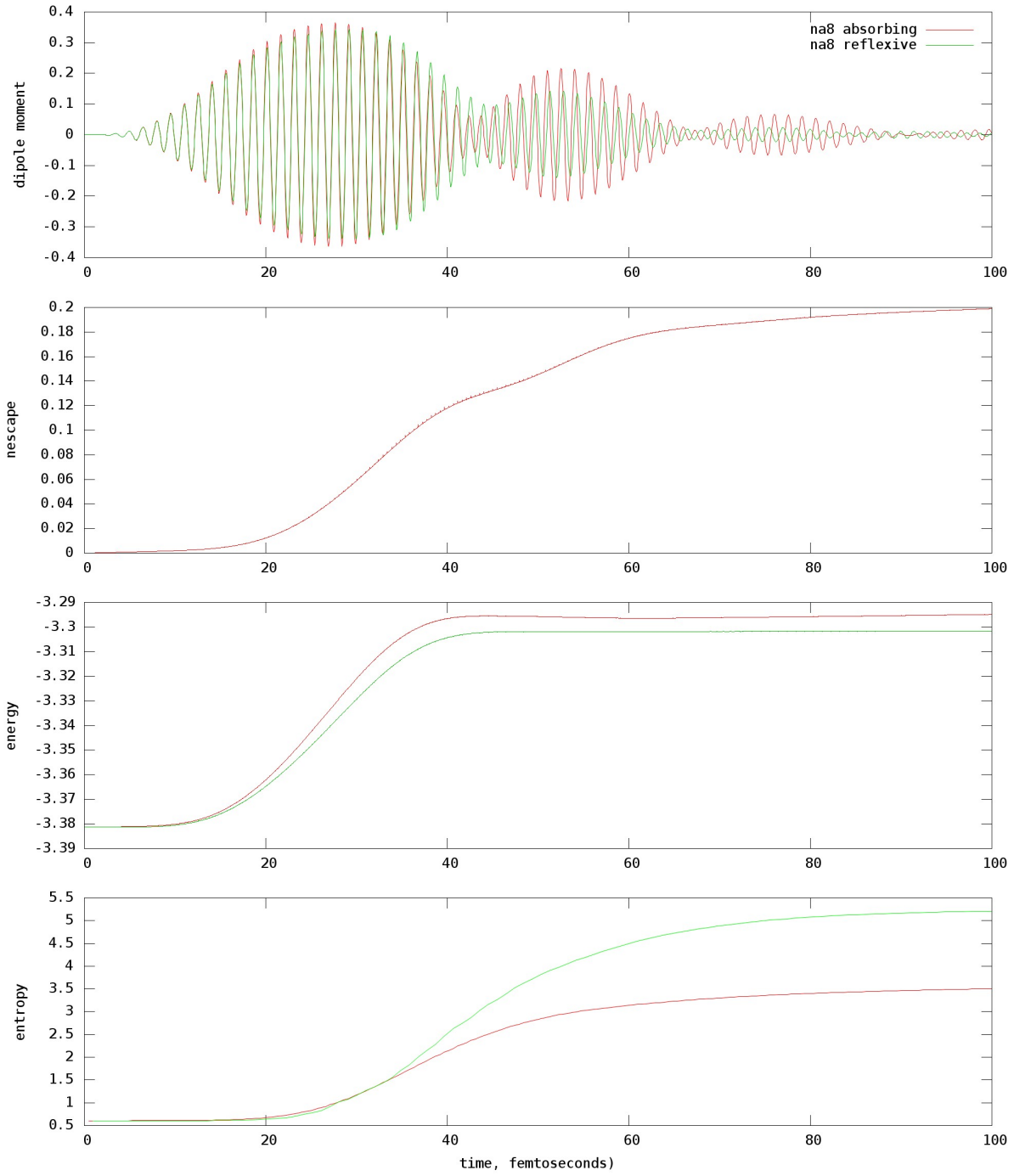


Figure A.12: With laser parameters: $t_{\text{peak}}=25.0$ fs, $\omega = 0.2019$, $e_0=0.0010$ we show absorbing conditions, versus reflecting conditions, calculated with respectively 100, and 200 cycles between calls to `rta`.

.1 Maximization of entropy under constraints

We have to solve:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} W_{\alpha}^n &= \sum_{\alpha} W_{\alpha}^{orth} \\ E_{sp}^n &= \sum_{\alpha} W_{\alpha,j}^n \epsilon_{\alpha}^n = E_{target}^n \\ S^{eq} & \text{maximum} \end{aligned} \quad (28)$$

Lets define notations:

- δ_{α} a variation of W_{α}
- $f_{\alpha} = W_{\alpha} \text{Log}(W_{\alpha}) + (1 - W_{\alpha}) \text{Log}(1 - W_{\alpha})$
- $f'_{\alpha} = \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial w_{\alpha}} = \log(W_{\alpha}) - \log(1 - W_{\alpha})$
- $f''_{\alpha} = \frac{\partial f'_{\alpha}}{\partial w_{\alpha}} = 1/W_{\alpha} + 1/(1 - W_{\alpha})$

We will do it by successive steps were we approximating the f_{α} by a second degree Taylor expansion at each step and minimize it under constraints.

$$\sum_{\alpha} \{f_{\alpha} + f'_{\alpha} \delta_{\alpha} + \frac{1}{2} f''_{\alpha} \delta_{\alpha}^2 + \lambda \delta_{\alpha} + \mu W_{\alpha} \delta_{\alpha}\} \quad (29)$$

were λ, μ are Lagrange multipliers. The resulting set of equation is

$$\begin{aligned} f'_{\alpha} + f''_{\alpha} \delta_{\alpha} + \lambda + \mu W_{\alpha} &= 0 \quad \text{for } \alpha = 1 \dots n \\ \sum_{\alpha} \delta_{\alpha} &= 0 \\ \sum_{\alpha} \delta_{\alpha} W_{\alpha} &= 0 \end{aligned} \quad (30)$$

This leads to a linear system to find the Lagrange multipliers, and hence the δ_{α} . Then the process is reiterated substituting W_{α} with $W_{\alpha} + \delta_{\alpha}$. Some additional safeguards are applied to keep safely the occupation numbers between 0 and 1. In general the convergence is rather quick, but the process is less stable that the scheme used for thermal equilibrium.

.2 Alternative method for the correction of energy

Let's define notations:

- E_{KS}^{orth} the reference KS energy
- E_{KS}^{comp} the effective KS energy achieved after composition of φ^{orth} and φ^{eq}
- $E_{sp,\uparrow}^{orth}, E_{sp,\downarrow}^{orth}$ the reference single particle energies per spin.
- $E_{sp,\uparrow}^{comp}, E_{sp,\downarrow}^{comp}$ the achieved single particle energies per spin.
- $Occ_{\uparrow}^{orth}, Occ_{\downarrow}^{orth}$ the reference total occupation numbers.

The first step is to define a target sp energy for each spin subspace, as follows, for eg spin up:

$$E_{ref,\uparrow} = E_{sp,\uparrow}^{comp} + (E_{KS}^{orth} - E_{KS}^{comp}) * E_{sp,\uparrow}^{orth} / (E_{sp,\uparrow}^{orth} + E_{sp,\downarrow}^{orth}) \quad (31)$$

At this stage we have defined a target energy per spin, and we can work separately in each spin subspace. Spin indices are therefore omitted from now on. More detailed simplified notations are needed now, where we :

- E^{target} the target single particle energy
- Occ^{target} the target total occupation
- W_{α} the achieved occupation numbers
- δ_{α} the correction to W_{α}
- ϵ_{α} the achieved single particle energies
- $f(.)$ an arbitrary function that we will define later
- λ, μ 2 Lagrange multipliers

We have then to minimize the variation of a certain objective function when applying the corrections. We assume that the function can be expressed as: $f(W_{\alpha})$ independently for each α . The problem can then be formulated as follows:

$$\sum_{\alpha} (W_{\alpha} + \delta_{\alpha}) = Occ^{target} \quad (32)$$

$$\sum_{\alpha} ((W_{\alpha} + \delta_{\alpha}) \epsilon_{\alpha}) = E^{target} \quad (33)$$

$$\sum_{\alpha} \{f(W_{\alpha} + \delta_{\alpha}) - f(W_{\alpha})\}^2 \text{minimum} \quad (34)$$

Introducing the Lagrange multipliers, we have to solve the following system:

$$\sum_{\alpha} \delta_{\alpha} = \delta Occ = Occ_{target} - Occ \quad (35)$$

$$\sum_{\alpha} \delta_{\alpha} W_{\alpha} = \delta Esp = E_{sp}^{target} - E_{sp} \quad (36)$$

$$2f'^2(W_{\alpha})\delta_{\alpha} + \lambda + \mu\epsilon_{\alpha} = 0 \quad (37)$$

The function used in the programme is

$$f(W) = W \log(W) + (1 - W) \log(1 - W) \quad (38)$$

This can be solved by the method used in the appendix E of ref [2]

Conclusion et perspectives

Conclusion

Nous avons rapporté ici des travaux dans cinq domaines, où nous avons cherché à améliorer et étendre la méthode TDLDA. Rappelons ici brièvement les principales conclusions.

- La propagation en base naturelle permet avant tout de formaliser et vérifier des techniques indispensables à la mise en œuvre des méthodes RTA et ASTDHF de prise en compte des collisions. Mais comme sous-produit, elle a permis de vérifier que la propagation dans une base non orthogonale n'introduit pas de biais numérique.
- La méthode de correction de l'auto-interaction dynamique est une amélioration de l'efficacité dans la mise en œuvre d'une méthode connue. Mais elle a permis l'utilisation quasi-routinière de cette correction dans des cas complexe et s'est révélée particulièrement utile dans le cas de systèmes mixtes.
- L'introduction du courant comme entité fondamentale en plus de la densité, dans la méthode TDCDFT, s'est révélée particulièrement difficile à mettre en œuvre. Cela n'a pu être réalisé que pour de petits systèmes (atomes ou petits clusters). Il a par ailleurs fallu se restreindre à des potentiels adiabatiques. Dans le cadre de ces approximations nous avons confirmé l'existence d'un amortissement déjà mis en évidence dans des travaux précédents, mais cette méthode ne prédit pas correctement la dépendance de l'amortissement en fonction de l'énergie d'excitation qu'on attend d'une théorie prenant en compte les collisions.
- La méthode ASTDHF a été étendue à un réseau de calcul ouvert, ce qui permet d'accéder à de nouvelles observables, et de comparer qualitativement les résultats à ceux obtenus dans le cadre de la méthode RTA.

Perspectives

Il est maintenant souhaitable de rendre les méthodes évoquées ci-dessus plus comparables, pour les étalonner les unes sur les autres, et d'étendre cet étalonnage vis-à-vis de méthodes quasi exactes dans les domaines d'application communs.

- Une priorité serait d'étendre à trois dimensions le modèle ASTDHF, pour comparer plus en détail les prédictions des modèles ASTDHF et RTA.

Une difficulté évidente réside dans le fait qu'il faut alors calculer un grand nombre de fois l'énergie. Une piste pour le faire en un temps acceptable est d'utiliser la linéarité $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i o_i |\varphi_i|^2$ pour calculer les termes de Coulomb, qui sont les plus chers numériquement. Cette méthode est d'autant plus facile à mettre en œuvre, qu'elle est déjà partiellement utilisée, sous une autre forme, dans les calculs SIC décrite au chapitre 2.

- Il faut également utiliser les méthodes développées en Open ASTDHF pour créer une version de Stochastic Time dependant Hartree Fock sur un réseau ouvert.
- Enfin il est très souhaitable d'étendre le calcul Stochastic Time dependant Hartree Fock à trois dimensions. On pourrait utiliser une parallélisation du calcul des différents parcours aléatoires. Il faudra aussi résoudre le problème de la moyenne des matrices densité. Celle ci est actuellement faite dans l'espace des $\mathbf{x}$, mais cela conduirait à des matrices énormes en 3 dimensions.

Une piste possible est la création, de proche en proche d'une base complète, par diagonalisation, et coupure successive des matrices densités, selon une technique voisine de celle décrite dans l'annexe A.2.6

Bibliography

- [1] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud, “Laser-driven nonlinear cluster dynamics,” Rev. Mod. Phys., vol. 82, pp. 1793–1842, Jun 2010.
- [2] P.-G. Reinhard and E. Suraud, “A quantum relaxation-time approximation for finite fermion systems,” Annals of Physics, vol. 354, pp. 183 – 202, 2015.
- [3] E. S. J A Maruhn, P-G Reinhard, Simple Models of Many-Fermion Systems. Heidelberg Dordrecht London New-York: Springer, 2010.
- [4] E. G. E. R. O. Heinonen, Many-particle theory. Bristol Philadelphia New-York: A. Hilger, 1991.
- [5] I. Mayer, Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry. Mathematical and Computational Chemistry, Springer US, 2003.
- [6] J. Bass, Cours de mathématiques. Masson et Cie, 1968.
- [7] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-functional theory for time-dependent systems,” Phys. Rev. Lett., vol. 52, pp. 997–1000, Mar 1984.
- [8] R. van Leeuwen, “Causality and symmetry in time-dependent density-functional theory,” Phys. Rev. Lett., vol. 80, pp. 1280–1283, Feb 1998.
- [9] G. Vignale, “Real-time resolution of the causality paradox of time-dependent density-functional theory,” Phys. Rev. A, vol. 77, p. 062511, Jun 2008.
- [10] I. Ciofini, C. Adamo, V. Barone, G. Berthier, and A. Rassat, “Mapping the many-electron generalised spin-exchange hamiltonian to accurate post-hf calculations,” Chemical Physics, vol. 309, no. 2, pp. 133 – 141, 2005.
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” Phys. Rev. B, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [12] M. R. Pederson, R. A. Heaton, and C. C. Lin, “Local-density Hartree-Fock theory of electronic states of molecules with self-interaction correction,” Journal of Chemical Physics, vol. 80, pp. 1972–1975, Mar. 1984.
- [13] J. Messud, P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, “Time-dependent density-functional theory with a self-interaction correction,” Phys. Rev. Lett., vol. 101, p. 096404, Aug 2008.

- [14] Dinh, Phuong Mai, Gao, Cong Zhang, Klüpfel, Peter, Reinhard, Paul-Gerhard, Suraud, Eric, Vincendon, Marc, Wang, Jing, and Zhang, Feng Shou, “A density functional theory study of $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$: an example of the impact of self-interaction corrections*,” Eur. Phys. J. D, vol. 68, no. 8, p. 239, 2014.
- [15] P. M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and M. Vincendon, “Chapter four - the two-set and average-density self-interaction corrections applied to small electronic systems,” vol. 64 of Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics, pp. 87 – 103, Academic Press, 2015.
- [16] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, “Separable dual-space gaussian pseudopotentials,” Phys. Rev. B, vol. 54, pp. 1703–1710, Jul 1996.
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang prb, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [18] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, “Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin density functional formalism,” Phys. Rev. B, vol. 13, p. 4274, 1976.
- [19] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, “Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser fields,” Phys. Rev. A, vol. 45, pp. 4998–5010, Apr 1992.
- [20] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and C. Ullrich, “Nonlinear electron dynamics in metal clusters,” Physics Reports, vol. 337, no. 6, pp. 493 – 578, 2000.
- [21] D. Dundas, “Multielectron effects in high harmonic generation in N_2 and benzene: Simulation using a non-adiabatic quantum molecular dynamics approach for laser-molecule interactions,” The Journal of Chemical Physics, vol. 136, no. 19, p. 194303, 2012.
- [22] K. Varga and J. A. Driscoll, Computational Nanoscience. Apr. 2011.
- [23] A. Pohl, P.-G. Reinhard, and E. Suraud prl, vol. 84, p. 5090, 2000.
- [24] A. Pohl, P.-G. Reinhard, and E. Suraud J. Phys. B, vol. 34, p. 4969, 2001.
- [25] P. M. Dinh, P. Romaniello, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, “Calculation of photoelectron spectra: A mean-field-based scheme,” Phys. Rev. A, vol. 87, p. 032514, Mar 2013.
- [26] J.-H. Klein-Wiele, P. Simon, and H.-G. Rubahn, “Size-dependent plasmon lifetimes and electron-phonon coupling time constants for surface bound Na clusters,” Phys. Rev. Lett., vol. 80, pp. 45–48, Jan 1998.
- [27] R. Schlipper, R. Kusche, B. von Issendorff, and H. Haberland, “Multiple excitation and lifetime of the sodium cluster plasmon resonance,” Phys. Rev. Lett., vol. 80, pp. 1194–1197, Feb 1998.
- [28] E. S. P.-G. Reinhard, Introduction to Cluster Dynamics. New York: Wiley, 2003.

-
- [29] C.-Z. Gao, P. M. Dinh, P. Reinhard, and E. Suraud, “Ionic thermal effects on photo-electron emission within time-dependent density-functional theory,” The European Physical Journal D, vol. 70, 12 2015.
- [30] C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmitt, T. Reiners, and H. Haberland, “Temperature dependence of the optical response of small, open shell sodium clusters,” Phys. Rev. Lett., vol. 75, pp. 1731–1734, Aug 1995.
- [31] M. Kjellberg, O. Johansson, F. Jonsson, A. V. Bulgakov, C. Bordas, E. E. B. Campbell, and K. Hansen, “Momentum-map-imaging photoelectron spectroscopy of fullerenes with femtosecond laser pulses,” Phys. Rev. A, vol. 81, p. 023202, Feb 2010.
- [32] P. Wopperer, P. Dinh, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, “Electrons as probes of dynamics in molecules and clusters: A contribution from time dependent density functional theory,” Physics Reports, vol. 562, pp. 1 – 68, 2015. Electrons as probes of dynamics in molecules and clusters: A contribution from Time Dependent Density Functional Theory.
- [33] P. Wopperer, C. Z. Gao, T. Barillot, C. Cauchy, A. Marciniak, V. Despré, V. Lorient, G. Celep, C. Bordas, F. Lépine, P. M. Dinh, E. Suraud, and P.-G. Reinhard, “Progress towards a realistic theoretical description of c_{60} photoelectron-momentum imaging experiments using time-dependent density-functional theory,” Phys. Rev. A, vol. 91, p. 042514, Apr 2015.
- [34] G. Vignale, “Sum rule for the linear density response of a driven electronic system,” Physics Letters A, vol. 209, no. 3, pp. 206 – 210, 1995.
- [35] G. Vignale and W. Kohn, “Current-dependent exchange-correlation potential for dynamical linear response theory,” Phys. Rev. Lett., vol. 77, pp. 2037–2040, Sep 1996.
- [36] M. van Faassen, P. L. de Boeij, R. van Leeuwen, J. A. Berger, and J. G. Snijders Phys. Rev. Lett., vol. 88, p. 186401, 2002.
- [37] M. van Faassen, P. L. de Boeij, R. van Leeuwen, J. A. Berger, and J. G. Snijders J. Chem. Phys., vol. 118, p. 1044, 2003.
- [38] J. Berger, P. Romaniello, R. van Leeuwen, and P. de Boeij Phys. Rev. B, vol. 74, p. 245117, 2006.
- [39] H. O. Wijewardane and C. A. Ullrich Phys. Rev. Lett., vol. 95, p. 086401, 2005.
- [40] C. Ullrich and I. Tokatly Phys. Rev. B, vol. 73, p. 235102, 2006.
- [41] C. A. Ullrich, “Time-dependent density-functional theory beyond the adiabatic approximation: Insights from a two-electron model system,” The Journal of Chemical Physics, vol. 125, no. 23, p. 234108, 2006.
- [42] W. Shun-jin and W. Cassing, “Explicit treatment of n-body correlations within a density-matrix formalism,” Annals of Physics, vol. 159, no. 2, pp. 328 – 350, 1985.

- [43] W. Cassing and U. Mosel, “Many-body theory of high-energy heavy-ion reactions,” Progress in Particle and Nuclear Physics, vol. 25, pp. 235 – 323, 1990.
- [44] F. Lackner, I. Březinová, T. Sato, K. L. Ishikawa, and J. Burgdörfer, “High-harmonic spectra from time-dependent two-particle reduced-density-matrix theory,” Phys. Rev. A, vol. 95, p. 033414, Mar 2017.
- [45] A. Akbari, M. J. Hashemi, A. Rubio, R. M. Nieminen, and R. van Leeuwen, “Challenges in truncating the hierarchy of time-dependent reduced density matrices equations,” Phys. Rev. B, vol. 85, p. 235121, Jun 2012.
- [46] J. Zanghellini, M. Kitzler, T. Brabec, and A. Scrinzi, “Testing the multi-configuration time-dependent hartree–fock method,” Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 37, no. 4, p. 763, 2004.
- [47] W. Li, W. Xu, and T. Chu, “Time and intensity dependence of total ionization of helium studied with the multi-configuration time-dependent hartree–fock method,” Computational and Theoretical Chemistry, vol. 1004, pp. 18 – 21, 2013.
- [48] M. Nest, T. Klamroth, and P. Saalfrank, “The multiconfiguration time-dependent hartree–fock method for quantum chemical calculations,” The Journal of Chemical Physics, vol. 122, no. 12, p. 124102, 2005.
- [49] D. Hochstuhl, C. Hinz, and M. Bonitz, “Time-dependent multiconfiguration methods for the numerical simulation of photoionization processes of many-electron atoms,” The European Physical Journal Special Topics, vol. 223, pp. 177–336, Jan 2014.
- [50] D. Lacroix, “Quantum nuclear many-body dynamics and related aspects,” tech. rep., 2011. Mémoire de HDR soutenu le 16 décembre 2010, Université de Caen-Basse Normandie.
- [51] A. DOMPS, Dynamique électronique dans les agregats métalliques : methodes semi-classiques. PhD thesis, UPS, 1998. Thèse de doctorat dirigée par Suraud, Éric Physique Toulouse 3 1998.
- [52] G. Vignale, C. A. Ullrich, and S. Conti, “Time-dependent density functional theory beyond the adiabatic local density approximation,” Phys. Rev. Lett., vol. 79, pp. 4878–4881, Dec 1997.
- [53] Z. Qian and G. Vignale, “Dynamical exchange-correlation potentials for an electron liquid,” Phys. Rev. B, vol. 65, p. 235121, Jun 2002.
- [54] L. Lacombe, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud, “A collisional extension of time-dependent hartree–fock,” Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. 49, no. 24, p. 245101, 2016.
- [55] P.-G. Reinhard and E. Suraud, “Stochastic tdhf and the boltzman-langevin equation,” Annals of Physics, vol. 216, no. 1, pp. 98 – 121, 1992.

-
- [56] E. Suraud and P.-G. Reinhard, “Non-equilibrium quantum dynamics with collisional correlations,” New Journal of Physics, vol. 16, no. 6, p. 063066, 2014.
 - [57] K. Gütter, K. Wagner, P.-G. Reinhard, and C. Toepffer Ann. Phys., vol. 225, p. 339, 1993.
 - [58] L. Lacombe, E. Suraud, P.-G. Reinhard, and P. Dinh, “Submitted article: Average stochastic tdhf,” Annals of Physics, 2018.
 - [59] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, and M. Krook, “A model for collision processes in gases. i. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems,” Phys. Rev., vol. 94, pp. 511–525, May 1954.
 - [60] H. Köhler, “Tdhf with two-body dissipation,” Nuclear Physics A, vol. 343, pp. 315 – 332, 1980.
 - [61] H. Köhler, “Effect of two-body collisions on heavy ion dynamics,” Nuclear Physics A, vol. 378, no. 1, pp. 181 – 188, 1982.
 - [62] C.-Y. Wong and K. T. R. Davies, “Approximate treatment of particle collisions in the time-dependent mean-field theory,” Phys. Rev. C, vol. 28, pp. 240–251, Jul 1983.
 - [63] G. Bertsch, “The collision integral in nuclear matter at zero temperature,” Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei, vol. 289, pp. 103–105, Mar 1978.
 - [64] J. Köhn, R. Redmer, K.-H. Meiwes-Broer, and T. Fennel, “Non-resonant absorption enhancement in laser-excited simple metal clusters through electron-electron collisions,” Phys. Rev. A, vol. 77, p. 033202, Mar 2008.
 - [65] J. Köhn, R. Redmer, and T. Fennel, “Collision-enhanced plasmonic electron acceleration in small metal clusters,” New Journal of Physics, vol. 14, no. 5, p. 055011, 2012.
 - [66] R. Y. Cusson, P. G. Reinhard, M. R. Strayer, J. A. Maruhn, and W. Greiner, “Density as a constraint and the separation of internal excitation energy in tdhf,” Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei, vol. 320, pp. 475–482, Sep 1985.
 - [67] M. Vincendon, E. Suraud, and P.-G. Reinhard, “Dissipation and energy balance in electronic dynamics of na clusters,” The European Physical Journal D, vol. 71, p. 179, Jul 2017.
 - [68] M. Vincendon, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, “The impact of dissipation on plasmonic versus non-collective excitation,” Physics of Plasmas, vol. 25, no. 3, p. 031905, 2018.
 - [69] A. Staszczak, M. Stoitsov, A. Baran, and W. Nazarewicz, “Augmented lagrangian method for constrained nuclear density functional theory,” The European Physical Journal A, vol. 46, no. 1, pp. 85–90, 2010.

Cette thèse présente des travaux dans 5 domaines où nous cherchons à améliorer ou étendre vers des cas dissipatifs la méthode TDLDA (Time Dependent Local Density Approximation).

- La propagation en base naturelle permet avant tout de formaliser des techniques indispensables à la mise en œuvre des méthodes prenant en compte les collisions.
- La méthode SIC (Self Interaction Correction) dynamique améliore l'efficacité de la mise en œuvre de la correction d'auto-interaction complète. Elle permet l'utilisation efficace de cette méthode dans des conditions compliquées comme les systèmes mixtes de molécules métalliques et covalentes.
- La méthode TDCDFT (Time Dependent Current and Density Functional Theory) prend en compte un effet retard par l'introduction d'une fonctionnelle de la densité et du courant. Elle a pu être mise en œuvre en 3 dimensions sur des petits atomes ou clusters. Les résultats ont confirmé l'amortissement déjà constaté dans des études existantes, mais la TDCDFT ne prédit pas correctement la dépendance non-linéaire de l'amortissement en fonction de l'intensité de l'excitation.
- La méthode STDHF (Stochastic Time-Dependent Hartree Fock) introduit la corrélation par une méthode de sauts stochastiques, dans des parcours temporels successifs. Cette méthode a été modifiée (sous le nom Average Stochastic TDHF) pour n'utiliser qu'un seul champ moyen, les sauts étant alors introduits sous la forme de probabilités de transition, qui permettent de modifier les nombres d'occupation. Sous cette forme elle ne peut fonctionner que dans une boîte de calcul fermée. Nous montrons ici son adaptation à une boîte de calcul ouverte.
- La méthode RTA (Relaxation Time Approximation) a été développée dans un modèle à deux dimensions. On montre ici son extension à 3 dimensions. L'ampleur de l'effort numérique impose l'introduction de nouvelles méthodes d'optimisation. Par contre les résultats confirment les tendances observée en 2D. Cette méthode permet aussi de calculer de nouvelles molécules.

This thesis presents works in 5 areas where we aim at improving or extending toward dissipative cases the TDLDA (Time Dependent Local Density Approximation) method.

- The propagation in a natural basis allows first to formalize technics which are a prerequisite to the operation of methods accounting for collisions.
- The SIC (Self Interaction Correction) method improves the efficiency of the full Self Interaction Correction. It allows to use efficiently this method in complex conditions such as mixed systems of metallic and covalent molecules.
- The TDCDFT (Time Dependent Current and Density Functional Theory) allows to consider some time delay effects by introducing a functional of time and current. It was extended to a 3 dimensional case on little atoms and clusters. The results confirm the damping already evidenced in previous works, but TDCDFT does not predict correctly the non-linear dependence of the damping versus the excitation energy.
- The TDHF((Stochastic Time-Dependent Hartree Fock) method introduces correlation by a method of stochastics jumps, in separate time-histories. This method has been modified (Average Stochastic TDHF) to use only one mean field, the jumps are then accounted for by transition probabilities, which allow to modify the occupation numbers. In this form it can work only in a closed box. We show here its extension to an open calculation space.
- The RTA (Relaxation Time Approximation) was developed in a 2 dimension model. We show here the extension of this method to 3 dimensions. The amplitude of the numerical method leads to the introduction of new optimization methods. But the results do confirm the tendencies observed in the 2 dimensional case. This method also allows calculation on new molecules.