

Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité

Carlo Adamo¹, Elisa Rebolini² et Andreas Savin²

¹*Laboratoire d'électrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie, ENSCP, ParisTech*

²*Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC Univ Paris 6, Sorbonne Universités*

Email : carlo-adamo@chimie-paristech.fr ; rebolini@lct.jussieu.fr ; savin@lct.jussieu.fr

Résumé :

Récompensée par un prix Nobel en 1998, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de chimie quantique qui connaît un essor spectaculaire depuis une vingtaine d'années. En 2012, elle fit l'objet de plus de 10000 publications, dont une part importante concerne des applications en lien avec les expérimentateurs dans des domaines de recherche très variés. Dans cet article, les auteurs exposent tout d'abord les fondements théoriques de cette méthode, en particulier dans l'approche dite de Kohn-Sham, puis ils présentent les différents niveaux d'approximations possibles pour l'élément clé de cette méthode : la fonctionnelle, et donnent un aperçu de leurs succès et de leurs limites dont le dépassement fait toujours l'objet d'une recherche active.

Mots-clés : densité, fonctionnelle, énergie, méthode, quantique

Abstract: Describing the electronic structure with density functionals.

Rewarded by a Nobel prize in 1998, density functional theory is a quantum chemistry method which has been widely expanding for the past twenty years. In 2012, it has been used in over 10.000 articles, part of them concerning applications closely related to experiments in various research areas. In this article, the authors give a review of the basis of this method, especially in the Kohn-Sham approach, then present the different levels of approximations that can be done for its key ingredient: the density functional, and assess their success and their shortcomings.

Keywords: density, functional, energy, method, quantum

Introduction

En chimie, les molécules sont traditionnellement décrites comme un assemblage d'atomes joints par des liaisons (Figure 1, gauche). Cette description diffère de la vision de la mécanique quantique où ces mêmes molécules sont représentées comme un ensemble de noyaux et d'électrons (Figure 1, droite) soumis à des lois spécifiques qui prennent en compte non seulement les effets classiques mais aussi les effets quantiques. Même en considérant les noyaux comme fixes, prévoir le comportement des électrons et toutes les propriétés qui en découlent constitue un problème compliqué à N corps et nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger. La forme de cette équation est connue : elle décrit le mouvement des particules à travers des termes cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Cette équation peut paraître simple *a priori*, cependant, comme chaque particule interagit avec toutes les autres, il est en pratique très difficile de la résoudre précisément quand le nombre d'électrons du système augmente.

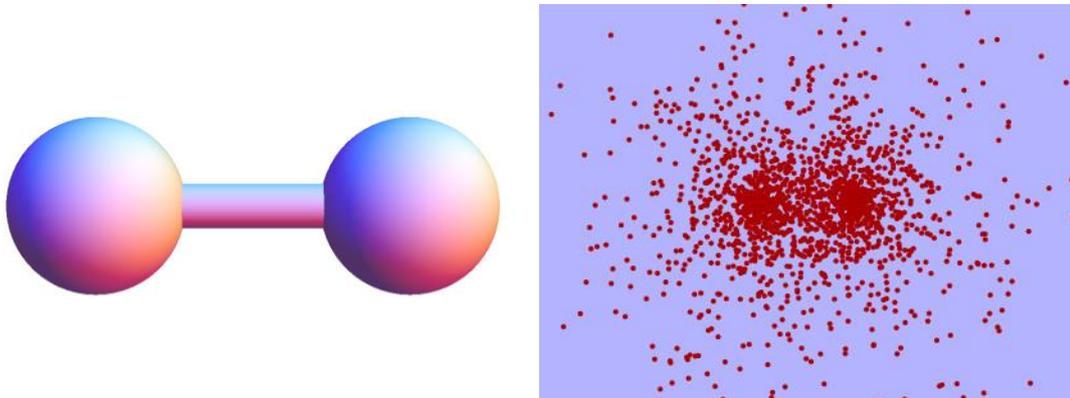


Figure 1 Représentation de la molécule de dihydrogène H_2 : en chimie (à gauche), et en mécanique quantique (à droite). L'image de droite est une superposition d'"instantanés" montrant les électrons dans 1000 molécules de H_2 .

Une première façon de traiter ce problème consiste à considérer explicitement chaque électron dans l'équation de Schrödinger en utilisant un certain nombre d'approximations afin de rendre les calculs abordables. Avec cette approche, il est possible d'obtenir à la fin du calcul la "fonction d'onde" de l'état fondamental du système (état le plus stable) qui décrit la probabilité de trouver les électrons à un moment et à des positions donnés, ainsi que l'énergie de cet état. Malgré les approximations effectuées, ces calculs restent extrêmement complexes. De plus, les résultats étant obtenus sous la forme d'une fonction d'onde, ils sont difficilement interprétables dans la vision traditionnelle.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) constitue une alternative intéressante pour aborder ce problème puisqu'au lieu d'une description explicite de chaque électron à travers la fonction d'onde, elle choisit de se focaliser sur une grandeur plus simple, la densité électronique, que l'on peut directement représenter en trois dimensions et donc interpréter avec une vision classique.

Dans cet article, nous souhaitons donner un aperçu du fonctionnement de cette méthode, de ces qualités et de ses défauts. Pour cela, nous allons tout d'abord détailler ce que signifient les termes "densité", "fonctionnelle" et "théorie", puis nous aborderons le problème de la construction de bonnes approximations, analyserons les succès et les limites de celles actuellement utilisées, et soulèverons la question des méthodes d'évaluation. Enfin, nous concluons sur l'avenir de cette méthode dans un paysage scientifique et informatique en plein essor.

Les termes "densité", "fonctionnelle" et "théorie"

Densité électronique

La densité électronique, $\rho(r)$, est le nombre d'électrons par élément de volume autour de la position r . Mathématiquement, c'est une fonction très simple, elle est toujours positive et son intégration sur tout l'espace fournit le nombre d'électrons du système, N . En pratique, la relation à la description classique des molécules se fait aisément puisqu'expérimentalement c'est elle qui est mesurée, notamment par diffraction des rayons X. Elle contient en effet toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique telle qu'on la dessine usuellement :

- la position des atomes : les électrons, chargés négativement, se concentrent autour des noyaux, chargés positivement, ce qui se traduit par un maximum local de la densité électronique au voisinage des noyaux ;
- le type d'atomes : la taille des maxima observés est directement liée au type de noyau.

Il est donc possible de reconstruire complètement l'assemblage d'atomes observé uniquement à partir de la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité se propose d'exprimer les propriétés électroniques des systèmes à partir de leur densité par le biais d'une fonctionnelle.

Fonctionnelle

Le terme mathématique "fonctionnelle" désigne une fonction qui prend en argument une autre fonction. Une fonctionnelle $F \mapsto F[f]$ est donc une fonction qui définit comment obtenir un nombre $F[f]$ à partir de la fonction f dans son intégralité. Prenons par exemple le nombre d'électrons N d'un système, il dépend de la densité électronique ρ qui est une fonction de la position. Il existe donc une fonctionnelle qui relie la densité de chaque système au nombre d'électrons correspondant. Dans ce cas, la fonctionnelle est très simple puisqu'il suffit juste d'intégrer la densité sur tout l'espace pour obtenir N .

En DFT, on cherche à exprimer une partie de l'énergie électronique comme une fonctionnelle de la densité. Cette approche est fondée sur une théorie exacte, bien qu'en pratique des approximations sont nécessaires.

Théorie

Dans les années soixante, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont démontré le théorème du même nom alors qu'ils travaillaient à l'École Normale Supérieure de Paris [1]. Ce théorème constitue vraiment le cœur de la théorie de la fonctionnelle de la densité¹. En effet, il prouve qu'il est possible d'obtenir, en principe, l'énergie de l'état fondamental (c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie) d'un système d'électrons, en ne connaissant que la densité électronique.

Ceci peut *a posteriori*, paraître trivial à ceux qui ont l'habitude de l'analyse des structures par rayons X puisque, comme mentionné ci-dessus, cette analyse permet d'obtenir d'une part les positions des noyaux et leur nature, et d'autre part le nombre d'électrons par intégration de la densité. On dispose donc de toute l'information nécessaire pour décrire le système et reconstruire l'équation de Schrödinger.

En fait, ce théorème va plus loin et propose une alternative à la résolution de cette équation. En effet, il démontre que l'on peut exprimer l'énergie de l'état fondamental, E_0 , comme une fonctionnelle, F , qui dépend uniquement de la densité électronique de cet état, ρ_0 , à laquelle on ajoute simplement un terme qui dépend du potentiel d'interaction entre électrons et noyaux, v_{ne} :

$$E_0 = F[\rho_0] + \int v_{ne}(r)\rho_0(r)d^3r.$$

Si on remplace dans la partie droite de cette équation la densité ρ_0 inconnue *a priori*, par une densité ρ choisie arbitrairement, on obtient une énergie E plus élevée que E_0 . Une procédure d'optimisation permet donc d'obtenir ρ_0 comme étant la densité minimisant l'énergie, ainsi que l'énergie de l'état fondamental correspondant, E_0 .

Le véritable apport de la DFT réside dans le changement de perspective, car c'est la densité et non la fonction d'onde qui est au centre de la théorie. Le procédé habituel de la mécanique quantique consiste à optimiser une fonction d'onde très compliquée. Le théorème de Hohenberg et Kohn ouvre la voie à une autre approche dans laquelle il est possible de trouver l'expression directe de l'énergie de l'état fondamental en fonction de la densité électronique. Cela ne nécessite que la connaissance des charges et des positions des noyaux, et l'optimisation de la densité électronique, qui est une fonction en trois dimensions beaucoup plus simple que la fonction d'onde. En utilisant la DFT, on réduit donc un problème à N corps en interaction, à un problème à une particule.

¹ W. Kohn a reçu le prix Nobel de chimie en 1998 pour ses travaux sur la DFT.

Cependant, appliquer le procédé décrit par Hohenberg et Kohn pour construire la fonctionnelle F , nécessite toujours, en pratique, un effort de calcul bien trop important (sauf pour des systèmes très petits). Il est donc nécessaire de définir des approximations permettant d'exploiter efficacement la structure simple de cette expression de l'énergie.

Une forme pour la fonctionnelle de la densité

Afin de choisir judicieusement une forme d'approximation pour la fonctionnelle de la densité, il est intéressant de diviser le problème. Cela permet d'isoler les parties connues de l'énergie et de les traiter exactement, et de ne réaliser des approximations que sur la partie restante, ce qui facilite la conception d'approximations de bonne qualité.

Une partie exacte

Lorsqu'on utilise la densité pour calculer l'énergie électronique, une des composantes de cette énergie est connue et s'exprime naturellement en fonction de ρ . Il s'agit de la composante classique des interactions entre électrons, c'est-à-dire le terme de répulsion électrostatique, U . Par analogie avec la loi de Coulomb pour la répulsion de deux charges ponctuelles, le terme de répulsion U entre deux densités de charge s'écrit comme :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2,$$

où r_1 et r_2 sont les positions des deux électrons, et r_{12} leur distance respective. Cette énergie ainsi que toutes les grandeurs utilisées par la suite est donnée en unités atomiques. Le choix de traiter de façon exacte cette partie de l'énergie électronique découle de la décision de décrire également de façon exacte l'interaction électrostatique attractive entre noyaux

et

électrons,

$$\int v_{ne}(r)\rho(r)d^3r.$$

En effet, ces termes électrostatiques sont de signe opposé et jouent un rôle primordial dans la description du système. Une mauvaise description de l'interaction électrostatique pourrait briser l'équilibre subtil de ces deux contributions. Le cas de l'interaction électrostatique étant réglé, il reste à trouver des approximations, dépendantes de ρ , pour décrire le mouvement des électrons et les effets quantiques.

Mouvement des électrons: Méthode de Kohn et Sham

Le mouvement des électrons, c'est-à-dire la partie cinétique de leur énergie, est particulièrement difficile à décrire à partir de leur densité. En effet, en mécanique quantique, les particules élémentaires sont classées en deux grandes familles selon leur spin qui est une de leurs propriétés au même titre que leur charge ou leur masse et est quantifié : les fermions (dont les électrons font partie) ont un spin demi-entier et les bosons ont un spin nul ou entier.

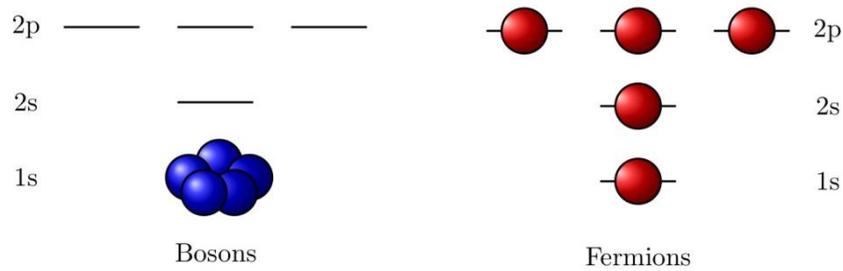


Figure 2 : Représentation des comportements respectifs de 5 bosons (à gauche) et de 5 fermions (à droite) de même spin.

Même en négligeant leurs interactions, ces deux types de particules ont des comportements très différents comme illustré dans la Figure 2 : les bosons ont tendance à se trouver dans le même état quantique alors que les fermions doivent satisfaire le principe d'exclusion de Pauli qui les oblige à occuper des états quantiques différents. Ces effets s'expriment notamment dans la partie cinétique de l'énergie qu'il est donc nécessaire de décrire avec soin. Pour les bosons, exprimer l'énergie cinétique en fonction de la densité se fait aisément grâce à l'occupation multiple du même état alors que pour les fermions, le principe de Pauli rend les choses beaucoup plus complexes à cause des différents états à considérer. A ce jour, il n'existe pas de méthode capable d'extraire avec précision, pour n'importe quel système, le mouvement des électrons à partir de la densité de façon générale. Cependant, des efforts continuent à être faits en ce sens.

La méthode de Walter Kohn et Lu Jeu Sham [2] permet de contourner ce problème en introduisant un système auxiliaire dont l'énergie cinétique est calculable explicitement, tout en prenant en compte le principe de Pauli. Pour cela, on imagine un système modèle de N fermions qui n'interagissent pas entre eux, mais qui évoluent dans un potentiel effectif qui permet de garantir que le système a la même densité que le système réel de N électrons. Ces fermions possèdent le même spin que les électrons et respectent le principe d'exclusion de Pauli. Cependant, en éliminant l'interaction, chaque fermion peut être traité indépendamment, ce qui permet de se ramener à un problème à un corps. L'énergie cinétique de ce système fictif diffère de celle du système réel mais a l'avantage de pouvoir s'exprimer directement à partir d'orbitales, φ_i , dites de Kohn-Sham que l'on peut directement relier à la densité. L'énergie cinétique de ce système fictif est alors :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \varphi_i|^2 d^3r,$$

et peut être calculée exactement. En revanche, les orbitales de Kohn-Sham n'ont pas de signification physique et seule la somme de leurs carrés est reliée en tout point à la densité électronique du système :

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2.$$

On remarque que l'introduction de ces orbitales n'est pas liée à une approximation, mais définit uniquement le calcul d'une partie de la fonctionnelle F .

Pour illustrer l'utilité d'explicitier l'énergie cinétique, on peut considérer l'exemple de l'atome de néon qui possède dix électrons. En ne prenant en compte que la densité, comment faire la distinction entre ce système, et un système de dix bosons ayant la même densité ? Même si on ignore l'interaction entre particules, pour le néon, les électrons, qui sont des fermions, occupent essentiellement cinq états quantiques différents: 1s, 2s, et les trois états 2p. Par contre, les dix bosons dans l'état fondamental occupent tous un état 1s. La partie électrostatique est la même pour les deux systèmes puisqu'ils ont la même densité, ce qui permet donc essentiellement de les différencier est leur énergie cinétique.

Le système modèle de Kohn-Sham est donc utilisé pour définir une énergie cinétique qui n'est pas celle du vrai système, mais qui permet d'introduire le principe de Pauli. Ceci permet d'alléger la difficulté de trouver des approximations pour la partie restante de l'énergie, privée des parties cinétique et électrostatique. Cette énergie est appelée énergie d'échange et de corrélation par analogie avec des définitions existantes (mais sans se recouvrir exactement avec elles) :

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - U[\rho] - T[\rho].$$

Elle doit donc décrire la partie quantique de l'interaction entre les électrons et la différence entre l'énergie cinétique du vrai système et celle du système fictif. L'expression de l'énergie dans l'approche de Kohn-Sham est par conséquent :

$$E = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v_{ne}(r)\rho(r)d^3r.$$

Approximations

A ce stade, il reste donc à définir une fonctionnelle permettant d'obtenir la quantité E_{xc} à partir de la fonction $\rho(r)$. La fonctionnelle la plus naïve à laquelle on puisse penser consiste à intégrer la densité sur tout l'espace. Cependant, on a vu précédemment que cette intégrale donne uniquement le nombre d'électrons du système, ce qui est inutile dans le cas présent. Une approche légèrement plus complexe consiste à intégrer une fonction de la valeur de la densité en chaque point de l'espace, $\int f(\rho(r))d^3r$. Une telle fonction f ne dépend plus de la totalité de la densité mais de sa valeur en un seul point de l'espace. Cette restriction sur le type de fonctionnelle constitue la classe d'approximations qu'on appelle "locales" ou LDA (Local Density Approximation). Une fois la fonction f définie, il suffit de connaître la valeur de la fonction ρ en chaque point r de l'espace pour calculer l'énergie. Cependant, on peut remarquer que le terme d'énergie électrostatique U ne peut pas s'écrire sous cette forme, ce qui est problématique. On peut généraliser cette approximation en faisant dépendre la fonction f , non pas uniquement de la valeur de la densité ρ au

point r mais aussi au voisinage de r . En pratique, on utilise pour cela la dérivée de la densité par rapport à la position, au point r . On parle alors d'approximations semi-locales, ou GGA (Generalized Gradient Approximation). On peut ajouter une dépendance des dérivées d'ordre supérieur (comme dans les approximations meta-GGA), mais ceci ne garantit pas une amélioration systématique vers la solution exacte. Dans tous les cas, il reste à choisir la fonction f .

Construction des approximations

Pour obtenir la forme explicite de la fonction f , plusieurs approches sont possibles. On peut imposer

- des contraintes satisfaites par la fonctionnelle exacte, ce qui permet de garantir un certain nombre de propriétés pour la fonctionnelle approchée. Par exemple, en utilisant l'analyse dimensionnelle, on peut montrer que la fonctionnelle exacte d'échange doit varier linéairement par rapport à une relation d'échelle uniforme de la densité;
- que certaines propriétés mesurées expérimentalement ou calculées par d'autres méthodes de chimie quantique considérées comme précises bien que coûteuses (énergies totales, d'ionisation, distances d'équilibre, etc.) soient reproduites (exactement, ou avec des erreurs minimales) sur un ensemble de données ;
- une combinaison des deux.

Ces critères sont assurés par le choix d'une forme analytique de la fonction f , ou par une paramétrisation. Dans la multitude de fonctionnelles proposées dans la littérature, on trouve des approximations qui n'utilisent que des paramètres théoriques déterminés à partir de contraintes théoriques et de données calculées, comme par exemple les fonctionnelles LDA. Avec ce genre d'approximation, il est plus facile d'analyser les raisons de ses succès et de ses échecs. On trouve aussi une attitude radicalement opposée, plus pragmatique, qui, pour améliorer les performances, favorise l'introduction (jusqu'à une cinquantaine) de paramètres optimisés sur des données mesurées.

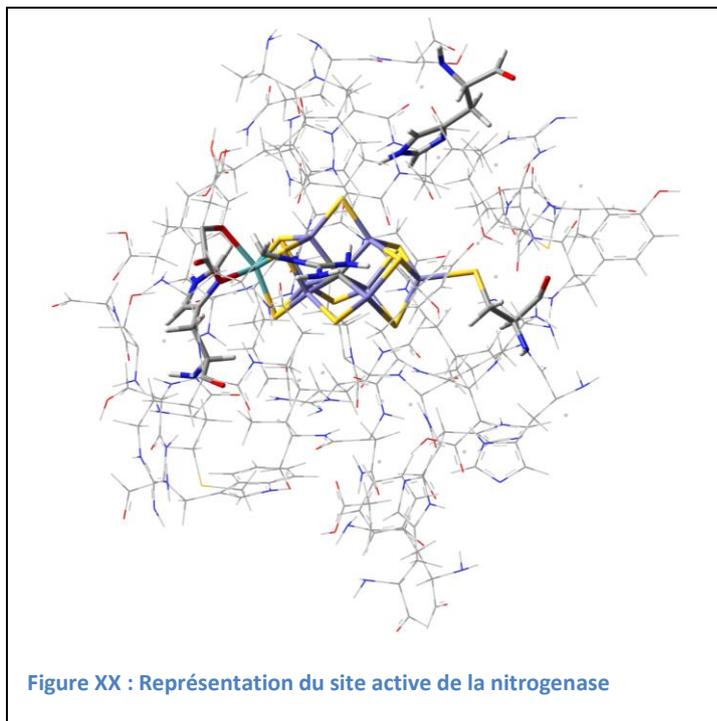
Quelle que soit la manière dont ces fonctionnelles, locales ou semi-locales, ont été obtenues, elles permettent d'obtenir dans le cas général des résultats très satisfaisants surtout au regard de leur faible coût de calcul. Ce très bon rapport précision/temps de calcul a notamment rendu possible l'étude de diverses propriétés pour des systèmes complexes.

Domaine d'application

L'approche de Kohn-Sham est générale et peut être appliquée pour étudier des propriétés électroniques de la matière dans différents états d'aggrégation (de la molécule en phase gazeuse, au cristal, en passant par les macromolécules biologiques, les polymères et les molécules en solution). Elle est utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamental, la densité électronique de cet état ainsi que des propriétés dépendant directement de celle-ci telles que le moment dipolaire.

Un certain nombre de propriétés supplémentaires sont accessibles en faisant varier le potentiel d'interaction noyau-électron v_{ne} . En particulier, des propriétés telles que la géométrie d'équilibre et les spectres vibrationnels peuvent être déterminées à partir des variations de l'énergie de l'état fondamental avec le déplacement des noyaux. De la même façon, on peut introduire un champ électrique externe et obtenir des polarisabilités et des hyper-polarisabilités qui sont importantes en optique linéaire et non-linéaire. En ajoutant un peu de complexité, on peut généraliser la théorie pour permettre également de calculer les propriétés dans des champs magnétiques. Jusqu'à présent, toutes ces propriétés concernaient l'état fondamental du système, cependant il est possible d'accéder aux états électroniques excités en utilisant une extension de la théorie appelée DFT dépendante du temps.

La DFT permet aujourd'hui de clarifier un grand nombre de phénomènes chimiques, dans des domaines très variés, allant de la production d'énergie (photovoltaïque, piles à combustibles, nucléaire) à la géochimie (minéraux, noyau de la terre), en passant par la biologie (enzyme, protéines, ADN). Dans ce dernier domaine par exemple, on peut mentionner l'étude de la catalyse enzymatique, qui a permis la rationalisation de données expérimentales et l'élucidation de mécanismes réactionnels pour un grand nombre d'enzymes [7]. Deux des systèmes les plus étudiés, fondamentaux pour plusieurs



organismes vivants sont certainement: l'hydrogénase, responsable de l'activation de l'hydrogène moléculaire, et la nitrogénase, qui catalyse la réduction de l'azote moléculaire en ammoniacque. Coupler les résultats théoriques DFT aux informations expérimentales permet de définir un cadre complet du mécanisme de fonctionnement des enzymes, autrefois difficilement accessibles voire même inaccessibles. Enfin, mentionnons que le prix Nobel de Chimie 2013, Ariel Warshel, a largement utilisé la DFT dans ses travaux théoriques dans le

domaine de la modélisation de la catalyse enzymatique.

L'obtention des propriétés présentées jusqu'ici est fondée théoriquement. En pratique, on arrive également à utiliser avec un certain succès la méthode Kohn-Sham pour obtenir des propriétés supplémentaires sans avoir une véritable justification théorique, comme par exemple pour caractériser la diffusion inélastique du rayonnement d'un photon par les

électrons². En fonction des propriétés calculées et des systèmes considérés, il peut être intéressant de choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre, surtout dans le cas de fonctionnelles qui ont été paramétrées pour traiter un problème bien spécifique. Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont satisfaisants et permettent une analyse qualitative voire quantitative des phénomènes. Cependant, il existe un certain nombre de cas pathologiques où ces approximations sont incapables de décrire les phénomènes observés.

Limites des approximations des fonctionnelles

Il est tout d'abord surprenant de voir que dans la plupart des cas, des approximations aussi rudimentaires que LDA et GGA suffisent à décrire de façon satisfaisante le terme d'échange et de corrélation E_{xc} . En effet, ce terme doit prendre en compte des phénomènes quantiques subtils. Comment peuvent-ils apparaître dans les approximations présentées (LDA, GGA) ? Par paramétrisation, certains effets peuvent être inclus, de manière plus ou moins consciente, mais on ne peut pas s'attendre à une solution générale des problèmes par ce biais.

Dans le cas du système de Kohn-Sham sans interaction, le principe de Pauli qui interdit à deux électrons de se trouver dans le même état quantique est pris en compte dans l'énergie cinétique. Lorsqu'on rajoute l'interaction entre les électrons, ce même principe a également un effet crucial qui est décrit dans la partie dite "d'échange" de la fonctionnelle. En effet, il impose des propriétés de symétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de deux électrons. On a vu précédemment à quel point il était difficile de satisfaire le principe de Pauli pour le terme d'énergie cinétique. Pour prendre correctement en compte ce principe, il faudrait sortir du cadre des approximations locales et semi-locales. Cependant, malgré leur simplicité, ces dernières donnent généralement de bons résultats bien que dans certains cas, elles ne suffisent plus. La partie d'échange doit également compenser l'interaction d'un électron avec lui-même qui apparaît à cause du traitement particulier de la composante électrostatique. Ce phénomène est appelé "self-interaction".

Pour illustrer ce problème, prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène. Comme un seul électron est présent dans ce système, l'interaction entre électrons doit être nulle. Or, l'énergie a été séparée artificiellement en un terme qui décrit la répulsion électrostatique entre électrons, et en une partie approchée pour le reste des contributions. Dans le cas de l'hydrogène, ces deux parties doivent donc se compenser exactement sans quoi on introduit une erreur correspondant à un terme d'interaction de l'électron avec lui-même. Avec les fonctionnelles locales et semi-locales, cette compensation n'est pas exacte et des erreurs importantes sont observées pour ce type de systèmes.

Un autre effet délicat à décrire est lié au phénomène d'intrication quantique. Ce phénomène, qui a été prédit théoriquement dans les années 30, intervient lorsque deux

² Une extension rigoureuse de la théorie à ces classes de propriétés est possible, mais elle demande l'introduction de nouvelles fonctionnelles, qui ne dépendent pas uniquement de la densité, mais aussi des propriétés.

particules, même très éloignées spatialement, ne peuvent être décrites indépendamment l'une de l'autre : elles forment alors un seul système quantique et sont dites "intriquées", c'est-à-dire emmêlées. Depuis, plusieurs expériences ont permis d'observer ce phénomène en laboratoire, et le domaine de l'information quantique s'y intéresse particulièrement. L'intrication quantique est connue aujourd'hui à travers des expériences spectaculaires comme l'expérience d'Aspect ou la téléportation quantique. Cependant, elle intervient également dans des phénomènes chimiques plus "ordinaires".

Considérons l'exemple de la molécule de dihydrogène H_2 dans son état fondamental. Lorsque les deux noyaux sont à leur distance d'équilibre, il est clair qu'ils forment un seul système quantique. En revanche, il est moins évident conceptuellement que lorsqu'on étire infiniment cette liaison, ce soit toujours le cas. En pratique, on obtient bien deux atomes d'hydrogène intriqués lors de la dissociation. Cette situation constitue un problème intrinsèquement non local puisque les particules concernées sont très éloignées les unes des autres, il paraît donc compliqué de le décrire avec des approximations locales ou semi-locales.

Sans une description correcte de la dissociation des molécules, on risque d'affecter les surfaces de potentiel, et donc la description des réactions chimiques. Malheureusement, l'intrication quantique n'est pas correctement décrite dans le modèle trop simple de Kohn et Sham avec des fonctionnelles locales et semi-locales.

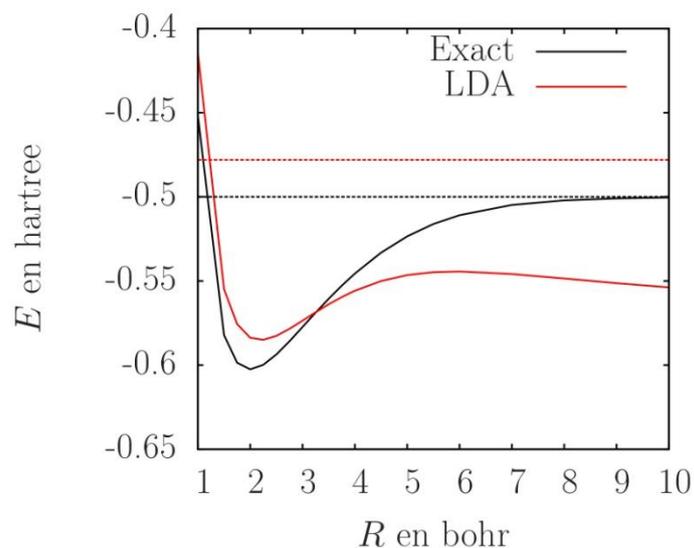


Figure 3 : Profil d'énergie de la molécule H_2^+ en fonction de la distance entre noyaux, exact (en noir), et en LDA (en rouge). L'énergie théorique à la dissociation est représentée en pointillés, elle est calculée en considérant les systèmes H et H^+ séparément.

Un dernier exemple qui présente les problèmes liés à la self-interaction, est illustré par le profil d'énergie de la molécule H_2^+ dans la Figure 3. Lorsque les noyaux sont infiniment loin l'un de l'autre, l'énergie électronique de l'état fondamental devrait être égale à la somme de

l'énergie d'un atome d'hydrogène isolé et de celle d'un proton (nulle). Dans la Figure 3, on peut voir que l'énergie calculée dans l'approximation locale (en rouge) est bien en-dessous de la valeur théorique calculée avec le même niveau d'approximation (pointillés rouges) lorsque la distance entre les noyaux R augmente. Dans le cas de ce système qui ne possède qu'un seul électron, il est possible de calculer la solution exacte représentée en noir et qui ne présente évidemment pas cette pathologie.

Au-delà des approximations courantes

Les approximations LDA et GGA ont essentiellement été développées dans les années soixante à quatre-vingt. Depuis, de nouvelles pistes ont été explorées afin de proposer des fonctionnelles approchées qui permettent de dépasser certaines des limites énoncées ci-dessus. Comme mentionné plus haut, le problème qui apparaît le plus souvent est dû à la self-interaction. Or, on a vu que la méthode de Kohn-Sham fournit des orbitales utilisées pour calculer l'énergie cinétique. Les méthodes hybrides ont décidées de tirer parti de ces orbitales pour corriger des défauts des approximations LDA et GGA. En effet, ces orbitales permettent de décrire le phénomène d'échange de façon beaucoup plus aisée et par conséquent de réduire les erreurs de self-interaction. De nos jours, ce sont ces fonctionnelles qui ont le plus de succès auprès des utilisateurs, les plus connues étant les fonctionnelles B3LYP et PBE0.

On peut pousser l'analyse plus loin et remarquer que le problème de compensation entre le terme exact électrostatique et les autres termes d'interaction électroniques ne se pose pas lorsque les électrons sont proches les uns des autres, c'est-à-dire lorsque l'interaction est de courte portée³. Fortes de cette observation, les méthodes dites à séparation de portée, proposent d'utiliser les approximations locales ou semi-locales pour la partie de courte portée de l'interaction et d'utiliser d'autres méthodes basées sur les orbitales lorsque les électrons sont plus éloignés.

En fonction des phénomènes que l'on veut prendre en compte, de la taille du système et de la puissance de calcul disponible, on peut choisir des méthodes plus ou moins complexes pour la partie de longue portée de l'interaction. Le développement de fonctionnelles et de méthodes de plus en plus précises fait toujours l'objet d'une recherche active.

Juger la précision des approximations DFT

De façon générale, les méthodes de chimie quantique ne sont pas capables d'estimer les erreurs introduites par les différentes approximations utilisées et donc de donner des barres d'erreur sur les résultats obtenus. De par la procédure de minimisation utilisée dans la méthode de Kohn-Sham, on sait que l'énergie obtenue est nécessairement supérieure à la

³ Pour une interaction de courte portée on peut utiliser un développement en série.

vraie énergie du système. On a donc une borne supérieure pour l'énergie. Cependant, on ne possède pas de borne inférieure.

Afin de juger la qualité des approximations proposées, il faut donc déterminer des données de référence auxquelles on pourra comparer les résultats obtenus par les méthodes approchées. Deux types de référence peuvent être utilisés :

- des données théoriques calculées sur des petits systèmes par d'autres méthodes de chimie quantique considérées comme très précises ;
- des données expérimentales, bien que les mesures peuvent être affectées par des perturbations extérieures qui ne sont prises en compte dans les calculs et risquent de fausser l'analyse.

Lorsqu'une nouvelle fonctionnelle est développée, elle doit passer une étape de validation. Cette évaluation peut être laissée à l'utilisateur qui se réfère à son "intuition chimique" pour juger de la qualité des résultats mais depuis plusieurs années, l'analyse statistique des erreurs sur des bancs d'essai standard s'est imposée afin de faciliter la comparaison de plusieurs approximations. Ces bancs d'essai, ou "benchmark set" en anglais, définissent un ensemble de molécules ou de systèmes ainsi que les données de référence correspondantes. Il en existe plusieurs en fonction des types de problèmes étudiés. Ce travail d'analyse statistique des méthodes peut paraître fastidieux mais constitue un fondement fiable, bien qu'empirique, pour la prédiction.

En effet, les fonctionnelles les plus performantes arrivent à présent à des niveaux de précision suffisamment élevés (de l'ordre de la kcal/mol en thermochimie) pour permettre une analyse non plus qualitative mais quantitative des phénomènes observés, et également la prédiction de nouveaux. Ceci est remarquable, si on tient compte de la simplicité de l'approximation par rapport à la complexité du problème physique qui reste un problème à N corps.

Grâce à ces atouts, une collaboration étroite des théoriciens et des expérimentateurs s'est développée afin d'expliquer les observations réalisées et de proposer de nouvelles expériences.

Conclusion : Le futur de la DFT

Grâce au développement de fonctionnelles précises, la DFT connaît un succès considérable depuis une vingtaine d'années. La combinaison de sa facilité d'utilisation (elle ne nécessite que la géométrie de la molécule et le choix de la fonctionnelle), de la rapidité des calculs et de la fiabilité des résultats en a fait la méthode la plus utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces calculs attire à présent l'attention d'expérimentateurs, qui interagissent de plus en plus avec les théoriciens : une nette augmentation des travaux collaboratifs a été observée dans la littérature ces dernières années. Il faut cependant être

vigilant pour que cet engouement pour la DFT n'occulte pas les petits "manques" théoriques des approximations, et le caractère semi-empirique de certains modèles.

L'heure du bilan est arrivée et il convient de se poser quelques questions sur l'avenir de la DFT. L'explosion de la puissance de calcul va-t-elle la faire tomber dans l'oubli dans une dizaine d'années au profit de méthodes plus coûteuses mais plus précises ? Il y a plusieurs raisons pour que cela ne soit pas le cas. Tout d'abord, à puissance de calcul égale, la DFT sera toujours capable de traiter des systèmes plus gros se rapprochant des systèmes réels étudiés par les expérimentateurs, ce qui est un atout non négligeable. De plus, un autre argument en faveur de la DFT est sa simplicité qui permet d'imaginer plus aisément de nouvelles variantes qui puissent gagner, soit en simplicité, soit en complexité. Finalement, la qualité exceptionnelle des résultats obtenus avec les approximations rudimentaires faites en DFT sous-tend l'existence d'une vision plus simple de ce problème compliqué à N particules et ce point seul mérite que l'on continue l'étude de la DFT.

Références et Repères bibliographiques

[1] P. Hohenberg et W. Kohn, *Inhomogenous Electron Gas*, Phys. Rev., vol. 136, 1964, p. B864-B871

[2] W. Kohn, et L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev., vol. 140, 1965, p. A1133-A1138

[3] W. Koch et M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001 : Une bonne introduction pour qui veut utiliser la DFT sans trop rentrer dans les équations.

[4] R. G. Parr et W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989 : Un ouvrage très complet détaillant la théorie.

[5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, and G. I. Csonka, *Some Fundamental Issues in Ground-State Density Functional Theory: A Guide for the Perplexed*, J. Chem. Theory Comput. 5 (4), 902-908 (2009) : Un article intéressant recensant les questions et les problèmes encore soulevés par la DFT.

[6] H. Chermette, *La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination*, L'Act. Chim., n° 12, 1996 : Une revue en français exposant les principes de la DFT et quelques applications.

[7] K. Morokuma, D. G. Musaev, *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis: A Knowledge-Base for Designing Efficient Catalysis*, Wiley 2008