



Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Cours 2

Master de chimie – 2^e année

Spécialité physico-chimie moléculaire

Université Paris-sud 11 et ENS Cachan

Rodolphe Pollet

rodolphe.pollet@cea.fr



Épigraphe

« [Jacob] eut un songe : Voilà qu'une échelle était dressée sur la terre et que son sommet atteignait le ciel, et des anges de Dieu y montaient et descendaient ! »

La Génèse
chapitre 28



Échelle de Jacob (John Perdew, 2000)

PARADIS (« précision chimique »)

échelon 5

orbitales virtuelles (fonctionnelles non-locales)

échelon 4

orbitales occupées (fonctionnelles hybrides)

échelon 3

densité d'énergie cinétique (meta-GGAs)

échelon 2

gradient de la densité (GGAs)

échelon 1

densité locale (LDAs)

TERRE (« monde de Hartree »)

-
-
-



Remarques préliminaires



-
-
-
-
-
-
-
-
-

Connexion adiabatique

La méthode de Kohn-Sham fait apparaître une contribution cinétique à l'énergie d'échange-corrélation. On va chercher à l'incorporer dans l'expression du trou d'échange-corrélation, initialement défini pour décrire uniquement les contributions potentielles (cf. trou de Fermi et de Coulomb).

On définit pour cela un hamiltonien \hat{H}_λ tel que $\hat{H}_{\lambda=0} = \hat{H}_{KS}$ et $\hat{H}_{\lambda=1} = \hat{H}_{phys.}$. De plus, son potentiel externe $\hat{V}_{ext,\lambda}$ s'ajuste pour que $\rho_\lambda = \rho$.

Expression de \hat{H}_λ

Les systèmes en interaction partielle ont pour hamiltonien

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}_{ext,\lambda} + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Pour des variations infinitésimales de la constante de couplage λ ,

$$d\hat{H}_\lambda = d\hat{V}_{ext,\lambda} + d\lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Énergie du système physique

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int_0^1 dE_\lambda = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | d\hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\lambda | d\hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle &= \int dv_{ext,\lambda}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ d\lambda \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ d\lambda \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc,\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Trou d'échange-corrélation intégré

Comme $E_{\lambda=0} = T_{KS} + \int v_{KS}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$, on a

$$\begin{aligned} E_{\lambda=1} &= T_{KS} + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

$$\text{où } \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{xc,\lambda}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\lambda$$

Énergie d'échange-corrélation

En conséquence,

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

L'objectif va donc être de modéliser le trou d'échange-corrélation intégré le plus précisément possible.

En principe, les modèles devraient satisfaire les contraintes de normalisation vues dans la première partie de ce cours.

Remarque sur l'énergie d'échange

$E_x[\rho]$ est connue exactement (en fonction des orbitales). Il paraît donc sensé de ne chercher que l'approximation de l'énergie de corrélation. Cependant, si $\tilde{E}_c[\rho]$ n'est pas suffisamment précise (par exemple, si $\tilde{h}_c(\vec{r}; \vec{r}')$ ne comporte aucune contribution de longue portée compensant les contributions de $h_x(\vec{r}; \vec{r}')$, comme cela doit être dans le cas de H_2), l'erreur sur $\tilde{E}_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + \tilde{E}_c[\rho]$ sera grande.

En pratique, on cherchera donc aussi $\tilde{E}_x[\rho]$.

Deux stratégies : l'empirisme ...

"The basic philosophy of fitting the exchange-correlation functional to experimental data is sound *in principle*, since the Kohn-Sham formalism is complete and perfectly rigorous. [...] Whether the underlying, universal functional dependence is obtained from purely theoretical arguments (very difficult), or from fits to experimental data (much more practical), is entirely irrelevant. [...] In short, the object we are trying to fit is *known to exist*."

(A. Becke, JCP, 107, p. 8556, 1997)

... ou le rationalisme

"[...] approximate functionals should be developed from first principles by incorporating known exact constraints, and [...] if enough constraints are satisfied, all physical properties will come out right by themselves."

(J. Perdew *et al.*, JCP, 119, p. 12129, 2003)

"LSD is thus a first-principles approximation, in the sense that its parameters are not fitted empirically to calculated or experimental results other than the one in which its form is exact."

(J. Perdew *et al.*, 1996)

Gaz uniforme d'électrons

C'est un système neutre de volume V infini constitué d'un nombre d'électrons N infini et d'une charge positive uniformément répartie. La densité demeure finie et est constante, $\rho = N/V$.

$$\begin{aligned}\frac{1}{N}E(\rho) &= \varepsilon_t(\rho) + \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \\ &= \frac{3}{10}(3\pi^2\rho)^{2/3} - \frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3} + \varepsilon_c(\rho)\end{aligned}$$

Seules les expressions analytiques exactes des limites de $\varepsilon_c(\rho)$ quand $\rho \rightarrow 0$ et quand $\rho \rightarrow \infty$ sont connues.

Interpolation de Vosko, Wilk et Nusair

L'approximation VWN5 vérifie les expressions asymptotiques et est ajustée sur des calculs Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder :

$$\tilde{\varepsilon}_c(\rho) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \right. \\ \left. \times \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

où $r_s = [3/(4\pi\rho)]^{1/3}$, $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$,
 $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, $A = 0,0621814$, $x_0 = -0,409286$,
 $b = 13,0720$, $c = 42,7198$.



Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation



Approximation LDA

Kohn et Sham proposèrent que

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{gaz\ unif.}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

Cette expression est exacte quand ρ est constante et quasi-exacte quand ρ varie lentement en fonction de \vec{r} . Bien que ces conditions ne soient pas vérifiées dans le cas des atomes et des molécules, cette approximation est très utilisée en physique du solide et dans une moindre mesure en chimie quantique.

Atouts de l'approximation LDA

Les raisons du « succès » de l'approximation LDA sont que :

- la contrainte de normalisation

$$\int \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \text{ est satisfaite ;}$$

- la moyenne sphérique

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_{12}} \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_1 + \vec{r}_{12}) d\Omega_{12} \text{ est relativement bien reproduite. Or,}$$

$$E_{xc}[\rho] = \frac{4\pi}{2} \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \int_0^\infty dr_{12} \frac{r_{12}}{4\pi} \int_{\Omega_{12}} \bar{h}_{xc}(\vec{r}_1; \vec{r}_1 + \vec{r}_{12}) d\Omega_{12}$$

Comportement asymptotique en LDA

Le potentiel d'échange LDA vaut

$$\tilde{v}_x(\vec{r}) = - \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$$

Comme asymptotiquement $\rho(\vec{r}) \approx \exp(-\alpha r)$, on obtient $\tilde{v}_x(\vec{r}) \approx \exp(-\alpha r/3)$, contrairement au comportement asymptotique exact en $-1/r$.

Ceci implique l'absence d'états de Rydberg et l'impossibilité de décrire des anions.

Quelques tendances en LDA

- les énergies de liaisons sont surestimées (alors qu'HF les sous-estime, fortement) ;
- les structures des molécules (i.e., liaisons covalentes) sont bien reproduites ;
- les forces intermoléculaires faibles et les liaisons hydrogène sont mal reproduites (cf. importance des inhomogénéités de la densité dans la région liante) ;
- les forces de dispersion ne sont pas prises en compte (cf. effet de corrélation non local).

Approximation GEA

On tient compte de petites inhomogénéités de la densité en effectuant un développement de Taylor au second ordre :

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{gaz\ uni f.}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) \chi^2(\vec{r}) d\vec{r}$$

où $\chi = |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$ est une variable sans dimension appelée gradient de la densité « réduit ».

Pour les atomes, les énergies de corrélation calculées sont positives ! La première cause de cet échec est que χ diverge asymptotiquement.

Analyse de l'échec de la GEA

La troncature de l'expansion cause une violation de contraintes physiques telles que la normalisation des trous et la négativité du trou de Fermi.

Perdew a donc proposé une approche pragmatique (voir ses fonctionnelles plus loin) :

1. annuler les contributions positives au trou de Fermi, puis tronquer le trou ainsi obtenu de façon à le normaliser (charge d'un électron) ;
2. tronquer le trou de Coulomb de façon à le normaliser (charge nulle).

Approximation GGA

C'est une amélioration de l'approximation GEA qui rétablit notamment certaines propriétés exactes déjà vérifiées en LDA (voire la quasi totalité dans le cas des fonctionnelles de Perdew *et al.*). En principe, elle ne peut être exacte que dans le cas d'un gaz uniforme d'électrons (certaines fonctionnelles, comme LYP, ne vérifiant cependant pas cette limite).

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \tilde{\epsilon}_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}$$

Approximation GGA pour l'échange

On exprime l'énergie d'échange approchée sous la forme

$$\tilde{E}_x[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{gax\text{ unif.}}(\rho(\vec{r})) f(\zeta) d\vec{r}$$

où f est un facteur d'amélioration (*enhancement factor* en anglais) et ζ la variable sans dimension

$$\zeta = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 \rho^{8/3}}$$

GGA pour l'échange PW86x

En appliquant l'approche pragmatique donnée précédemment (c-à-d, coupure du trou de Fermi dans l'espace direct), Perdew et Wang ont obtenu des données numériques qui furent ensuite paramétrées par la formule

$$f(\zeta) = [1 + 1.296\zeta + 14\zeta^2 + 0.2\zeta^3]^{1/15}$$

Cette fonctionnelle ne contient aucun paramètre empirique.

GGA pour l'échange PW91x

Cette fonctionnelle est une amélioration de la fonctionnelle précédente :

$$f(\zeta) = 1 + \frac{[a_1 + (C_x - a_1)e^{-100\zeta}]\zeta - a_2\zeta^2}{1 + b_1\sqrt{\zeta} \sinh^{-1}(b_2\sqrt{\zeta}) + a_2\zeta^2}$$

où $C_x = 10/81$, $a_1 = 0.2743$, $a_2 = 0.004$,
 $b_1 = 9a_1/(4\pi)$ et $b_2 = 2(6\pi^2)^{1/3}b_1$.

En particulier, elle vérifie en plus la contrainte d'Oxford-Lieb, $E_x \geq 2.273E_x^{LDA}$.

GGA pour l'échange PBE_x

Cette fonctionnelle est une variante simplifiée de la fonctionnelle précédente. Ont été retenues les propriétés importantes énergétiquement.

$$f(\zeta) = 1 + \frac{a\zeta}{1 + b\zeta}$$

où $a = 0.21951$ et $b = 0.2730$.

GGA pour l'échange de Becke B88x

$$f(\zeta) = 1 + \frac{a\zeta}{1 + b\sqrt{\zeta} \sinh^{-1}[2(6\pi^2)^{1/3}\sqrt{\zeta}]}$$

où $a = 0.2743$ (valeur obtenue par ajustement aux énergies d'échanges exactes des gaz rares), et $b = 9a/(4\pi)$, ce qui permet de vérifier le comportement asymptotique exact

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} \quad r \rightarrow \infty$$

Cependant, qd $r \rightarrow \infty$, $\tilde{v}_x(\vec{r}) \approx -C/r^2 \neq -1/r$!

GGA pour la corrélation PW91c

La méthode de coupure dans l'espace direct pour la normalisation du trou de Coulomb donne

$$\tilde{E}_c[\rho] = \int [f_1(t, \rho) + f_2(t, \rho)] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

où $t = |\nabla \rho| / [2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}]$ et

$$f_1(t, \rho) = \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + A(\rho)t^4}{1 + A(\rho)t^2 + A(\rho)^2 t^4} \right]$$

$$f_2(t, \rho) = -\frac{3}{\pi^2} \left[C_c(\rho) - C_c(\infty) - \frac{3}{81} \right] t^2 e^{-100\zeta}$$

GGA pour la corrélation PBEc

Cette fonctionnelle est une variante simplifiée de la fonctionnelle précédente. Ont été retenues les propriétés importantes énergétiquement.

$$\tilde{E}_c[\rho] = \int f_1(t, \rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

GGA pour la corrélation LYPc

À partir de la fonctionnelle de Colle-Salvetti dépendant des orbitales et ajustée sur l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium (quatre paramètres empiriques), Lee, Yang et Parr ont obtenu la fonctionnelle de la densité :

$$\tilde{E}_c[\rho] = - \int a \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left(t_W + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\vec{r}$$

$$\text{où } t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2\rho \right), \quad C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3},$$

$$a = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad d = 0.349.$$

GGAs pour l'échange-corrélation

Les combinaisons les plus utilisées sont :

- $PW91 = PW91x + PW91c$
- $PBE = PBE_x + PBE_c$
- $BP = B88x + P86c$
- $BLYP = B88x + LYPc$

En pratique, les fonctionnelles GGA produisent des résultats similaires. La fonctionnelle PBE, non empirique, égale en qualité, voire même surpasse, la fonctionnelle semi-empirique BLYP.

Bilan de l'approximation GGA

Comparé à l'approximation LDA,

- les énergies de liaisons sont réduites (et plus proches de l'expérience) ;
- les longueurs de liaisons sont agrandies ;
- les distances des liaisons hydrogène sont raccourcies (et bien mieux décrites).

En revanche, la forme du potentiel d'échange-corrélation n'est pas améliorée significativement (introduction d'une divergence au noyau). De plus, le comportement asymptotique de $v_x(\vec{r})$ n'est pas vérifié.

Approximation meta-GGA

Ces fonctionnelles dépendent en plus du laplacien de la densité ou bien de la densité d'énergie cinétique

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{occ}} |\nabla \chi_i(\vec{r})|^2$$

quantité qui vérifie en effet après intégration par parties,

$$\int \tau(\vec{r}) d\vec{r} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{occ}} \int \chi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_i(\vec{r}) d\vec{r}$$

Exemples de PKZB et TPSS (Perdew)

Dans l'approximation PKZB, l'échange est ajusté sur des énergies d'atomisation et la corrélation corrige (partiellement pour les systèmes à plusieurs électrons) l'erreur de *self-interaction*. Les énergies d'atomisation sont améliorées, au contraire des géométries et des fréquences de vibration. La fonctionnelle TPSS corrige ces tendances (et améliore aussi la description des liaisons hydrogène) ; l'énergie d'échange n'est plus ajustée sur l'expérience, et son potentiel prend une valeur finie au noyau (une propriété exacte vérifiée en LDA mais pas en GGA).

Fonctionnelles hybrides

En s'appuyant sur la méthode de la connexion adiabatique, Becke a proposé de combiner une partie de l'énergie d'échange de type Hartree-Fock et des fonctionnelles de la densité. La plus utilisée est la fonctionnelle B3LYP,

$$\tilde{E}_{xc} = aE_x^{HF} + (1-a)E_x^{LDA} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LDA}$$

où $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$ sont des paramètres ajustés sur 56 énergies d'atomisation, 42 potentiels d'ionisation, et 8 affinités protoniques de molécules de la base de données G2-1 (qui contient 55 molécules).

Base de données G2 (Pople *et al.*)

Cette base est utilisée pour tester les approximations (contient 148 molécules).
D'après Xu et Goddard (PNAS, 2004),

- la fonctionnelle B3LYP surpasse les approximations GGAs pour le calcul des chaleurs de formation et les énergies d'excitation des métaux de transition mais pas pour les potentiels d'ionisation ni pour les affinités électroniques ou protoniques ;
- l'échange de Becke B88 ne doit pas être utilisé pour des calculs sur les dimères de gaz rares (cf. complexes de Van der Waals).

Problème de la *self-interaction*

Résultats pour l'atome d'hydrogène :

Approximation	E_{tot}	$J[\rho] + E_{xc}[\rho]$
HF	-0,49999	0.0
LDA	-0,49639	0.00277
BLYP	-0,49789	0.00140
B3LYP	-0,50243	-0,00281

(remarquez la violation du principe variationnel par B3LYP), mais ce problème existe aussi dans les systèmes à plusieurs électrons.