

La théorie de la fonctionnelle de la densité : un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination

Henry Chermette* professeur

Density Functional Theory : A tool in studies of coordination complexes

An overview of the possibilities brought by the density functional theory to the coordination chemistry is given. The new trends in the development of the theory are outlined.

Fonctionnelle de la densité, théorie, chimie de coordination.

Density functional theory, theory, coordination chemistry.

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses racines dans le modèle de Thomas-Fermi [1] qui dès 1927 donne une relation – très simple – donnant l'énergie totale d'un système – atomique ou moléculaire – à partir de sa seule densité électronique. Complété ensuite par Dirac qui y ajoute l'énergie d'échange [2], ce modèle souffre aux yeux des chimistes d'une tare congénitale : la molécule est moins stable que l'atome... Les premiers calculs attribuables à la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous appellerons par la suite au moyen de son acronyme anglo-saxon, la DFT, remontent aux calculs « $X\alpha$ » introduits par Slater en 1951 [3]. Cependant, les équations correspondantes étant obtenues à l'époque par une approximation de la méthode Hartree-Fock, (encore appelée *ab initio* par les chimistes théoriciens), il ne paraissait pas concevable que la méthode $X\alpha$ puisse conduire à des résultats meilleurs que ceux issus de la méthode Hartree-Fock...

La théorie de la fonctionnelle de la densité est en fait née en 1964 avec la publication par Hohenberg et Kohn [4] de leurs fameux théorèmes : le premier établit, par un raisonnement par l'absurde qui tient moins d'une demi-page, que l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité. Ce n'est que plus tard que sera généralisé ce théorème aux états fondamentaux dégénérés, ainsi qu'aux états excités les plus bas dans leur classe de symétrie. Le deuxième théorème est l'analogie du principe variationnel, et montre que la densité est stationnaire pour l'état fondamental. Mais l'existence de cette solution stationnaire ne permettait pas pour

autant de faire des calculs précis, et c'est la méthode proposée l'année suivante par Kohn et Sham [5] qui va rendre possibles des calculs à la fois moins lourds que des calculs Hartree-Fock, et d'une précision convenable : L'originalité de la méthode Kohn-Sham (KS) est d'obtenir l'énergie cinétique à partir d'orbitales représentant un système d'électrons sans interactions ayant la même densité, et qui vont obéir à une équation de type Schrödinger. L'énergie d'interaction électronique, qui est par contre obtenue à partir de la seule densité, est divisée en 2 contributions : l'énergie coulombienne classique, et l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière contient en fait tout ce qui n'est pas contenu dans cette énergie cinétique KS et l'énergie coulombienne, à savoir principalement l'énergie d'échange, qui trouve son origine dans la nature quantique des électrons, l'énergie de corrélation, qui traduit la non-indépendance des électrons dans leurs mouvements, ainsi que la différence entre l'énergie cinétique calculée à partir des orbitales représentant un système sans interaction et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction.

Un minimum d'équations

Rappelons d'abord qu'une fonctionnelle est en quelque sorte une fonction de fonction, c'est-à-dire qu'alors qu'une fonction fait correspondre un nombre à un nombre, une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction.

Les équations de base de la méthode Kohn-Sham sont donc :

$$E(n) = T_s(n) + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}(n)$$

$E(n)$ étant la fonctionnelle énergie, $v(\mathbf{r})$ le potentiel extérieur (contenant en particulier celui des noyaux), T_s l'énergie cinétique du système d'électrons sans interactions, la densité

* Chimie-Physique théorique, bat 210, Université Claude Bernard Lyon1, 69622 Villeurbanne Cedex ; et Institut de Recherches sur la Catalyse, UPR 5401, 69626 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04.72.44.84.27. Fax : 04.72.44.80.04.
E.mail : cherm@frcpn11.in2p3.fr, cherm@catalyse.univ-lyon1.fr

$n(\mathbf{r})$ étant calculée à partir des spinorbitales ϕ_i^σ , σ étant le spin de l'orbitale ϕ_i

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\sigma} |\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2$$

ces spinorbitales obéissent à $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\right]\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$

ε_i est la valeur propre (l'énergie) de l'orbitale ϕ_i . Dans ces équations le potentiel V_{eff} est donné par

$$V_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

où v_{xc} , le potentiel d'échange-corrélation, est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}(n)}{\delta(n)}$$

Toute la difficulté réside dans le fait que, bien qu'universelle, E_{xc} soit inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation est donc l'objet de nombreuses recherches dans la communauté croissante des théoriciens de la DFT. De nombreuses propriétés de la fonctionnelle E_{xc} sont maintenant connues, et servent de guide à l'élaboration de nouvelles fonctionnelles.

Trois générations de fonctionnelles

On peut distinguer actuellement 3 générations de fonctionnelles de la densité.

a La première génération est associée à l'approximation de la densité locale : Pour tout système, on considère en chaque point que sa contribution à l'énergie ne dépend que de la seule densité en ce point, négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système. L'énergie d'échange est donnée par la fonctionnelle de Dirac [2], (parfois appelée Slater-Dirac), la même que celle plaquée en 1927 par Dirac au modèle de Thomas-Fermi (le modèle Thomas-Fermi-Dirac). L'énergie de corrélation est donnée aussi par une fonctionnelle ne dépendant que de la densité locale. Après plusieurs fonctionnelles proposées dans les années 1972-1980, c'est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [6] qui est la plus utilisée. Celle-ci est obtenue par une interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz d'électrons issue de calculs « Monte-Carlo quantique ». On peut dire que cette première génération de fonctionnelles, celle de l'approximation de la densité locale, a atteint dès 1980 le quasi-maximum de ses performances et que de nouvelles fonctionnelles de ce type proposées depuis ne modifient que peu les performances et les limites de cette méthode. Du fait que l'approximation de la densité locale (LDA) tient compte de manière explicite de la différence entre les spinorbitales, elle est souvent appelée approximation de la densité locale de spin (local spin density, ou LSD).

On peut déjà souligner que la méthode permet, et a permis, d'interpréter de nombreuses propriétés telles que les spectres de complexes d'éléments de transition. Elle permet d'optimiser avec une précision tout à fait satisfaisante la géométrie de molécules, en particulier de composés organométalliques. Ce n'est que tardivement que cette possibilité a été mise à profit,

avec l'apparition au début de cette décennie de programmes de chimie quantique DFT pouvant optimiser les structures moléculaires. (Ce qui s'est développé plus tôt dans le cadre de la chimie *ab initio* traditionnelle, avec des succès certains pour les molécules organiques, et des succès plutôt limités pour les complexes organométalliques). Rappelons enfin que la « méthode $X\alpha$ » peut se définir comme une méthode où l'énergie de corrélation serait prise (semi-empiriquement) égale à $\frac{3}{2}$ ($\alpha=2/3$) fois l'énergie d'échange précédemment définie, la constante α , toujours supérieure à $2/3$, étant optimisée pour chaque espèce atomique (par ex. 0,77 pour l'oxygène), ou fixée arbitrairement à 0,70 pour tout le système moléculaire. On note au passage l'ordre de grandeur de l'énergie de corrélation environ 10 fois inférieure à l'énergie d'échange.

b La deuxième génération est celle de fonctionnelles dépendant de la densité et du gradient de celle-ci. L'idée de faire un développement en gradient a été proposée très tôt (L. Sham, ou F. Herman, ($X\alpha\beta$) dès 1970), mais les résultats se sont avérés sinon désastreux, du moins nettement moins bons que ceux de l'approximation locale LSD. Il a fallu une dizaine d'années à quelques pionniers comme J.P. Perdew et M. Lévy pour en comprendre (et nous en faire comprendre) les raisons [7].

On peut en effet montrer que les fonctionnelles de la densité doivent obéir à un certain nombre de relations ou conditions mathématiques. Plusieurs sont satisfaites par l'approximation LSD, mais ne sont pas satisfaites par un simple développement en gradients. C'est en imposant aux fonctionnelles dépendantes du gradient de satisfaire le maximum de ces relations que l'on pourra construire de « bonnes fonctionnelles ». De ce fait, ce n'est qu'en 1986 que seront proposées les fonctionnelles de Perdew-Wang (PW86) [8] ou de Becke pour l'échange, ainsi que celle de Perdew (P86) [9] pour la corrélation.

Mais quelles sont ces conditions qui doivent être satisfaites par les fonctionnelles ? Avant de discuter celles-ci, il convient de rappeler que parce que chaque électron cherche à maximiser l'attraction par les noyaux et minimiser les répulsions par les autres électrons, on a coutume en DFT de calculer la partie de l'énergie d'interaction électronique qui n'est pas incluse dans la répulsion coulombienne classique à partir de l'interaction entre chaque électron et son « trou d'échange-corrélation » $\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Ce dernier n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de Coulomb qui empêche 2 électrons de se trouver au même endroit au même moment.

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'$$

Quatre familles de conditions à satisfaire

On peut regrouper les conditions à satisfaire en 4 catégories :

- Des relations d'échelle : si on change l'unité de mesure de longueur, ceci va affecter le nombre associé à la densité, et les fonctionnelles énergies cinétique d'échange et de corrélation doivent se modifier en conséquence de façon à laisser l'énergie invariante. De ce fait la forme mathématique des fonction-

nelles considérées ne peut être quelconque, en particulier aux limites de fortes densités ou faibles densités.

- Des comportements asymptotiques : on peut montrer par exemple que la fonctionnelle énergie doit décroître en $-1/2r$ lorsque $r \rightarrow \infty$. De même la fonctionnelle potentiel (celle qui contrôle les équations de Kohn-Sham, donc conduit aux orbitales Kohn-Sham) doit décroître en $-1/r$ lorsque $r \rightarrow \infty$.
- Des conditions de signe, telles que les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives.
- Des règles de somme, telles que l'intégrale dans tout l'espace du trou d'échange (ou trou de Fermi) doit évaluer exactement -1 , alors que l'intégrale dans tout l'espace du trou de corrélation (ou trou de Coulomb) doit évaluer 0. (et donc leur somme, ou trou d'échange-corrélation doit intégrer à -1).

Aucune fonctionnelle proposée à ce jour ne satisfait l'ensemble de ces conditions, ce qui laisse encore du travail aux théoriciens...

Toutefois les plus importantes de ces conditions, notamment les règles de somme, sont satisfaites par les fonctionnelles LSD, alors que le développement en gradient ne les satisfait pas. Les fonctionnelles dépendant du gradient, encore appelées approximation du gradient généralisé (GGA), sont donc construites pour satisfaire un maximum de ces contraintes. Parmi les plus populaires, on peut citer celle de Becke88 (Be88) [10] pour l'échange, de Lee-Yang-Parr (1988) [11] pour la corrélation, et Perdew-Wang (PW91) [9] pour l'échange et la corrélation. D'autres fonctionnelles ont été proposées depuis, mais sans apporter de grands progrès par rapport à celles susnommées qui sont les plus répandues, aussi nous ne les énumérerons pas ici.

L'avancée supplémentaire attendue fait l'objet de la troisième génération de fonctionnelles, amorcée ces toutes dernières années. Avant de décrire celle-ci, nous donnerons un aperçu des possibilités actuelles de la DFT avec des fonctionnelles GGA, encore parfois appelées (surtout au début...) « non-locales ».

Exemples d'application

Les applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont multiples et elles couvrent maintenant la plus grande partie du domaine de propriétés dépendant de la structure électronique de la matière. Nous n'avons pas la place ici d'en détailler de nombreux exemples, et nous renvoyons le lecteur intéressé à la revue de Ziegler publiée en 1995 dans le Journal Canadien de Chimie [12], qui réactualise l'excellente revue qu'il avait faite en 1991 [13]. Parmi les applications possibles, nous pouvons citer :

- Le calcul de propriétés magnétiques : ainsi dans un travail récent, le calcul du tenseur g et du tenseur hyperfin a été effectué et permis une remise en cause de l'interprétation faite lors des premières mesures expérimentales, qui attribuaient à une orbitale délocalisée $Ti4s$ l'essentiel de l'origine des termes magnétiques. Dans ce travail, Baerends *et al.* [14] montrent que si les termes sont calculés correctement, ils s'accordent bien avec une configuration où l'orbitale $3dz^2$ est la contribution majoritaire de l'orbitale moléculaire semi-occupée (SOMO). Plusieurs approximations usuellement utilisées ne

sont pas légitimes, et la polarisation de spin joue un rôle essentiel.

- Le calcul de structures moléculaires, de conformations. Ici la liste de systèmes étudiés s'allonge chaque jour, et les structures obtenues avec l'approximation LSD sont d'ores et déjà des structures le plus souvent en bon accord avec l'expérience, en particulier pour les complexes... L'introduction de fonctionnelles GGA améliore en général les géométries, en allongeant systématiquement les longueurs de liaisons LDA qui sont généralement trop courtes. Le *tableau I* illustre ce propos en reproduisant des calculs de métaux-carbonyles où on voit la difficulté des calculs de type Hartree-Fock à modéliser ces complexes.

Table I - Longueurs de liaison (pm) (d'après ref. [12])

liaison	LDA	GGA	Hartree Fock	val. exp.
Ni - (CO) ₄	179.4	184.1	192.1	183.8
C ₅ H ₅ Ni-NO	159.2	162.0	142.4	162.6
Fe - (CO) ₅ ax	177.4	181.7	204.7	180.7
Fe - (CO) ₅ eq	179.8	181.4	187.4	182.7
Cr - (CO) ₆	186.8	190.9	200.	191.4

- Le calcul d'énergies de liaisons moléculaires et d'énergies de dissociation. Ici aussi, la liste de systèmes étudiés est déjà longue, mais le calcul de celles-ci avec l'approximation LSD est de qualité tout à fait insuffisante. En effet les énergies de liaisons LSD sont très surestimées, typiquement d'un facteur 2 pour les composés organiques. C'est l'introduction de fonctionnelles GGA qui a rendu crédible la DFT aux yeux des chimistes. Le *tableau II* en est une illustration, appliquée ici aussi à des métaux-carbonyles.

Table II - Énergies de liaisons σ (kJ) (d'après réf. [12])

liaison	LDA	GGA	val. exp.
(CO) ₅ Mn - H	324	288	284
(CO) ₅ Mn - CH ₃	322	207	192
(CO) ₄ Co - H	332	282	280
(CO) ₄ Co - CH ₃	287	197	

Le cas de liaisons faibles, (Van der Waals, liaisons hydrogène) n'est pas encore maîtrisé par les fonctionnelles GGA, et les résultats parus ici ou là doivent être considérés comme erratiques. Les fonctionnelles de 3^e génération (*vide infra*) semblent plus prometteuses à cet égard.

- Les potentiels d'ionisations sont bien reproduits par les calculs DFT, si l'on calcule la différence d'énergie entre la molécule ou l'agrégat neutre et le même objet ionisé [15]. Par contre l'énergie des plus hautes orbitales occupées (HOMO) est toujours très inférieure au potentiel d'ionisation, contrairement à ce que la théorie suppose. Pour les niveaux plus profonds, il n'existe pas d'analogue au théorème de Koopmans, cependant, d'un point de vue pragmatique, le diagramme des valeurs propres des orbitales moléculaires est souvent bien représentatif du spectre d'ionisation.
- Les fréquences de vibration et les champs de force moléculaire sont bien reproduits par les calculs DFT, en particulier pour les complexes des éléments de transition. Dans une récente compilation de 122 systèmes moléculaires et 1066 fréquences,

M.W. Wong a montré [16] que, alors que l'approximation MP2 des calculs post Hartree-Fock conduisait à des écarts moyens de 61 cm⁻¹, l'approximation GGA donnait des écarts moyens de 34 à 48 cm⁻¹, la déviation moyenne étant de 2 % en LDA, 1 % en GGA, valeurs à comparer aux 12 % de l'approximation Hartree-Fock. Notons cependant que les fonctionnelles hybrides (*vide infra*) qui introduisent un échange de type Hartree-Fock *vrai* font remonter cette déviation moyenne à 4 %.

- Le calcul de chemins réactionnels est naturellement possible avec les approximations de la DFT, permettant d'étudier dans de bonnes conditions le mécanisme réactionnel, et de jolies études ont été ainsi récemment réalisées [12]. Notons cependant que les barrières de transition sont le plus souvent sous-estimées.

- Le calcul de constantes de couplage et de déplacements RMN a fait l'objet ces deux dernières années de travaux montrant une excellente prédiction de spectres [17].

- Le calcul de spectres électroniques est un domaine un peu moins avancé, dans lequel l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps semble être l'approche la plus prometteuse [18]. Rappelons toutefois que le spectre de l'ion MnO₄⁻ avait reçu une interprétation satisfaisante (Xα) dans le cadre de la DFT – 20 ans avant que des calculs de type *ab initio* post Hartree-Fock ne réussissent à le faire.

- La liste de propriétés que nous venons d'énumérer n'étant pas exhaustive, on doit s'attendre à l'émergence de travaux relatifs à d'autres propriétés électroniques (électrochimiques par ex.) ou thermodynamiques de systèmes moléculaires. En l'état actuel de l'art, il reste encore des systèmes mal décrits (pas seulement par la DFT) tels que les systèmes riches en électrons π (cumulènes, agrégats de carbone, aromaticité...), les réactions de transfert d'hydrogène, etc.

Avant de faire un état prospectif sur les prochains développements de la DFT, il convient de souligner que, la méthode Kohn-Sham s'appuyant sur une seule fonction d'onde monodéterminante, tous les outils d'analyse et de raisonnement à partir des orbitales sont applicables et à notre disposition. En particulier les interprétations qualitatives de type Extended-Hückel sont transposables sans difficulté dans le cadre de la DFT. La seule différence – de taille – est l'absence de paramètres permettant de minimiser ou maximiser certaines tendances... au gré de son intuition. La différence, parfois importante, qui subsiste avec la fonction d'onde Hartree-Fock est que cette dernière ne contient pas (par définition) de corrélation, laquelle est souvent importante en chimie de coordination.

La troisième génération de fonctionnelles

On peut distinguer à l'heure actuelle 4 directions de développement de fonctionnelles de la densité, dont il est prématuré de dire si les 4 s'avéreront toutes fructueuses.

- La plus ancienne (1993) est celle des fonctionnelles hybrides, proposée par Becke. Ce scientifique canadien a montré en 1993 [19] qu'il est tout à fait justifiable d'introduire dans la fonctionnelle énergie un terme d'échange *vrai* calculé au moyen des orbitales Kohn-Sham. Ce terme d'échange, qui apporte en quelque sorte de la « non-localité » à la fonctionnelle, est

l'analogue de l'échange Hartree-Fock, à ceci près que ce dernier est calculé au moyen d'orbitales Hartree-Fock, lesquelles ne sont pas tout à fait identiques aux orbitales KS. (Elles sont toutes les 2 autocohérentes (i.e. *SCF*), mais le potentiel V_{eff} présent dans les équations monoélectroniques correspondantes n'est pas identique). D'une manière générale, on pourra donc écrire l'énergie d'échange-corrélation comme la somme de 5 termes, respectivement échange vrai (encore dit Hartree-Fock), échange DFT local, correction de gradient à l'échange, corrélation locale et corrections de gradients à la corrélation.

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + bE_x^{LDA} + cE_x^{GGA} + dE_c^{LDA} + eE_c^{GGA}$$

D'une part on tient compte de la relation échange local + échange vrai = 100 % (a + b = 1,0) ; d'autre part, dans la fonctionnelle standard de corrélation Lee-Yang-Parr les termes dépendant du gradient de la densité ne sont pas séparés de ceux ne dépendant que de la densité (la partie « locale »), c'est-à-dire que d = e. On dispose donc de 3 paramètres indépendants qui ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence : ce sont les fonctionnelles dites B3xxx dans le logiciel Gaussian94, (B3LYP, B3P86, B3PW91), qui sont dénommées ACM (adiabatic connection method) dans les logiciels BioSym/MSI. A la lumière des résultats obtenus ces dernières années avec cette méthode, il ressort que c'est une de celles qui donnent les meilleures descriptions de structures électroniques de molécules et de propriétés associées. Les développements en cours concernent l'obtention d'une meilleure description de la corrélation, en pondérant par exemple de manière séparée la corrélation entre électrons de mêmes spins et celle entre électrons de spins opposés [20].

- Une deuxième voie, développée par Gross *et al.* étudie des fonctionnelles qui dépendent explicitement des spinorbitales, et qui sont donc des fonctionnelles de la densité de manière indirecte. L'avantage de cette démarche est certain car de nombreuses contraintes énumérées précédemment sont alors naturellement satisfaites, et les résultats obtenus pour les atomes sont excellents [21]. Pour des calculs moléculaires, outre le fait que le coût du calcul est nettement plus onéreux, il reste encore des améliorations à apporter, notamment en ce qui concerne la description de la corrélation.

- Une troisième voie consiste à développer des fonctionnelles qui dépendent de la densité, du gradient de la densité, et du laplacien de la densité. Une telle approche, permettant l'introduction de paramètres supplémentaires, apporte une flexibilité qui peut conduire à une meilleure description du système électronique. Cependant, le prix à payer est un calcul plus coûteux, puisqu'il faut calculer le laplacien de la densité..., et l'optimisation des paramètres de la fonctionnelle pour son élaboration est plus délicate. Les premiers résultats obtenus par quelques groupes sont prometteurs, en particulier dans la description de liaisons faibles telles que les liaisons hydrogène [22].

- Une quatrième voie part de la constatation qu'aucune fonctionnelle *standard* ne satisfait actuellement les conditions de comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation, ce qui a pour conséquence que l'énergie de la HOMO n'est pas égale (au signe près) au potentiel d'ionisation du système. L'optimisation d'une fonctionnelle potentielle pour

satisfaire en priorité à cette contrainte devrait conduire à une meilleure description des spinorbitales, donc de la densité électronique. Nous sommes impliqués dans de tels développements, qui sont compliqués par le fait qu'il n'est plus alors simple d'obtenir une fonctionnelle énergie, et donc de calculer avec précision l'énergie totale du système moléculaire [23].

Un exemple particulièrement simple

Dans ce paragraphe, nous discuterons simplement la configuration électronique d'un élément de transition fortement impliqué dans la chimie de coordination, le fer. Rappelons que le diagramme de Klechkowski permet de retrouver sa configuration fondamentale $3d^6 4s^2$ (cf. schéma), mais ne laisse pas deviner que ses degrés d'oxydation usuels sont limités à 2 et 3. Sur la figure 1 sont reportés les niveaux énergétiques des orbitales concernées $3d$ et $4s$, calculées de manière autocohérente pour les configurations $3d^8 4s^0$, $3d^7 4s^1$ et $3d^6 4s^2$. Rappelons que, en DFT, l'énergie totale ne se limite pas à la somme des énergies orbitales, mais que celle-ci en est un ingrédient essentiel (environ les 2/3 de l'énergie totale est apportée par la somme des énergies des orbitales).

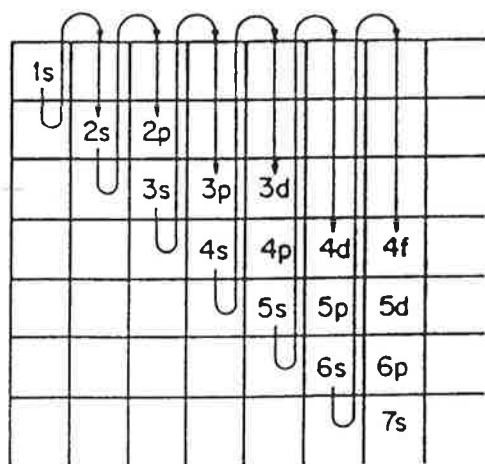


Schéma de Klechkowski

Comme on peut s'y attendre, la couche ouverte induit une forte polarisation de spin, c'est-à-dire que les électrons de spin majoritaires appartiennent à des orbitales nettement plus stables que celles des électrons de spin minoritaires. La configuration $3d^7 4s^0$ laisse apparaître des orbitales $4s$ nettement plus stables que les $3d$, aussi il est probable que leur occupation doit stabiliser le système (l'énergie des $3d$ de spin minoritaire est même positive). En effet, avec la configuration $3d^7 4s^1$, l'énergie de chaque électron $3d$ de spin majoritaire gagne environ 5 eV (valeur variant un peu avec le spin de la $4s$ occupée), et 5 eV supplémentaires sont encore gagnés lorsqu'on passe à la configuration $3d^6 4s^2$. Pour cette configuration, qui correspond à l'énergie totale la plus basse, les orbitales les plus hautes occupées sont la $4s$, occupée par 2 électrons, lesquels sont les plus facilement arrachés, apportant le degré d'oxydation 2 du fer (comme tous les éléments de transition, et de plus on sait que c'est une orbitale plus diffuse...), et, à peine plus liée, l'orbitale $3d$ de spin minoritaire. De ce fait le degré d'oxydation 3 est très accessible, alors que les degrés supérieurs, devant arracher des électrons $3d$ de spin majoritaire, vont requérir des énergies nettement plus grandes.

Conclusion

La DFT est une méthode dont on n'a pas encore fait le tour de toutes les potentialités. Associée aux développements logiciels de ces dernières années, et à l'augmentation de la puissance de calcul disponible par franc investi, elle permet déjà à la chimie théorique de s'attaquer à des problèmes non envisageables il y a encore peu de temps. L'augmentation du coût du calcul avec la taille du système est annoncée comme à peine supérieure à une fonction linéaire de cette taille [24], alors qu'il y a encore peu de temps, un coût proportionnel à une puissance de la taille égale à 2,7 pour la DFT, et supérieur à 5 pour les calculs post Hartree-Fock semblait être un verrou impossible à faire sauter...

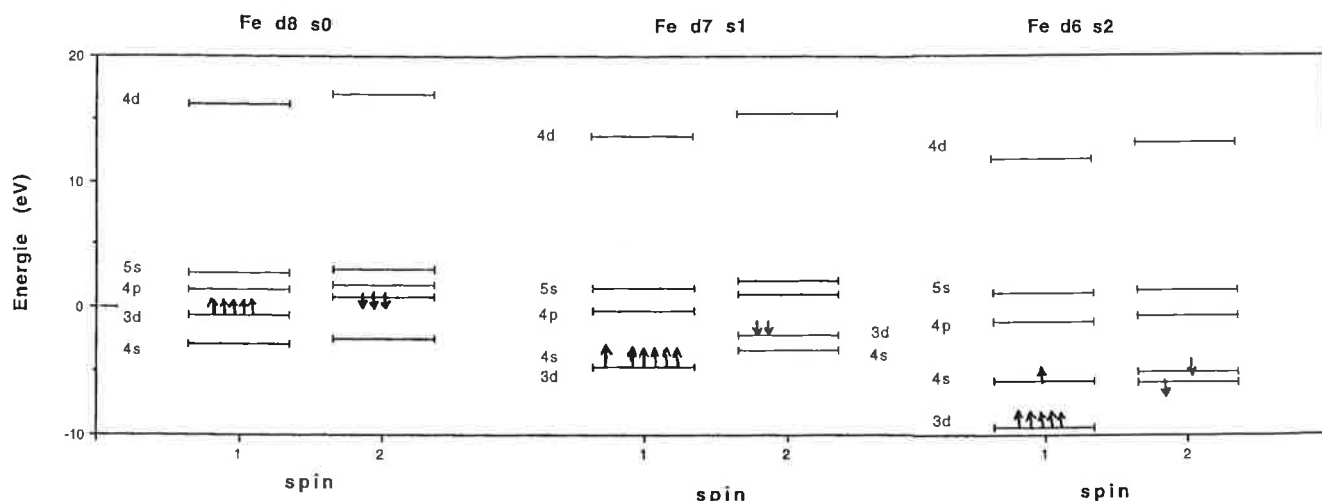


Figure 1 - Structure électronique du fer.

Références

La liste de références associées au texte n'est qu'illustrative, et donc particulièrement restreinte : En ce qui concerne les ouvrages de base, on consultera avec profit :

des livres de bases théoriques :

- *Density Methods in Physics*, Dreizler R., da Providencia R.M., Plenum, **1985**.
- *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Parr R.G., Yang W., Oxford University Press, **1989**.
- *Density Functional Theory*, Dreizler R., Gross E.K.U., Springer, **1990**.
- *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*, March N., Academic Press, **1992**.
- *Density Functional Theory*, Gross E.K.U., Dreizler R., Plenum, **1995**.

des livres de bases théoriques et applications en chimie...

- *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong D.P., World Scientific, **1995**.
- *Modern Density Functional Theory : A Tool for Chemistry*, Seminario J.M., Politzer P., Elsevier, **1995**.
- *Topics in Current Chemistry : Density Functional Theory*, Nalewajski R.F., Springer, **1996**.

des livres d'applications en chimie et de bases théoriques...

- *Metal-Ligand Interactions : From Atoms to Clusters, and to Surfaces*, Salahub D.R., Russo N., Kluwer, **1992**.
- *Metal-Ligand Interactions : Structure and Reactivity*, Russo N., Salahub D.R., Kluwer, **1995**.
- *Theory and Applications of Density Functional Approaches to Chemistry*, Labanowski J., Andzelm J., Springer, **1995**.
- *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*, Ellis D.E., Kluwer, **1995**.

des articles de revue...

- Approximate DFT as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics, Ziegler T., *Chem. Review*, **1991**, p. 651-667.
- Density Functional Theory as a Practical Tool in Studies of Organometallic Energetics and Dynamics. Beating the Heavy Metal Blues with DFT., Ziegler T., *Can. J. Chem.*, **1995**, p. 743-761.

Références du texte

- [1] Thomas L.H., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1927**, 23, p. 542, Fermi E., *Rend. Accad. Lincei*, **1927**, 6, p. 602.
- [2] Dirac P.A., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, p. 376.
- [3] Slater J.C., *Phys. Rev.*, **1951**, 81, p. 385.
- [4] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev.* **1964**, B 136, p. 864.
- [5] Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev.* **1965**, A 140, p. 1133.
- [6] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M., *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, p. 1200.
- [7] Voir par ex. Perdew J. P., *Electronic Structure of solids*, Eds. Alvarez M. M., Anz S. J., Ersching H., Academic Verlag, Berlin, **1991**.
- [8] Perdew J. P., Wang Y., *Phys. Rev.*, **1986**, B33, p. 8800.
- [9] Perdew J. P., *Phys. Rev.*, **1986**, B33, p. 8822.
- [10] Becke A., *Phys. Rev.*, **1988**, A38, p. 3098.
- [11] Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev.*, **1988**, B37, p. 785.
- [12] Ziegler T., *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, p. 743.
- [13] Ziegler T., *Chem. Review*, **1991**, 91, p. 651.
- [14] Belanzoni P., Baerends E.J., vanAsselt S., Langewen P.B., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, p. 13094.
- [15] Gardet G., Rogemond F., Chermette H., *J. Chem. Phys.*, à paraître **déc. 1996**.
- [16] Wong M.W., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, p. 391.
- [17] Malkin V.G., Malkina O.L., Salahub D.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, p. 80, *ibid* 204, p. 87, Malkin V.G., Malkina O.L., Eriksson L.A., Salahub D.R., in *Density Functional Calculations*, Politzer P., Seminario J.M., Elsevier, **1995**.
- [18] Bauernschmitt R., Ahlrichs R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, p. 454 ; Jamorski C., Casida M.E., Salahub D.R., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, p. 5134.
- [19] Becke A.D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, p. 1372.
- [20] Becke A.D., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, p. 1040.
- [21] Grabo T., Gross E.K.U., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240, p. 141.
- [22] Proynov E. I., Salahub D. R., *Int. J. Quant. Chem.*, **1994**, 49, p. 67.
- [23] Lembarki A., Rogemond F., Chermette H., *Phys. Rev.*, **1995**, A52, p. 3704.
- [24] Stratmann R.E., Scuseria G., Frisch M.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 257, p. 213 ; White C.A., Johnson B.G., Gill P.M.W., Head-Gordon M., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 253, p. 268.