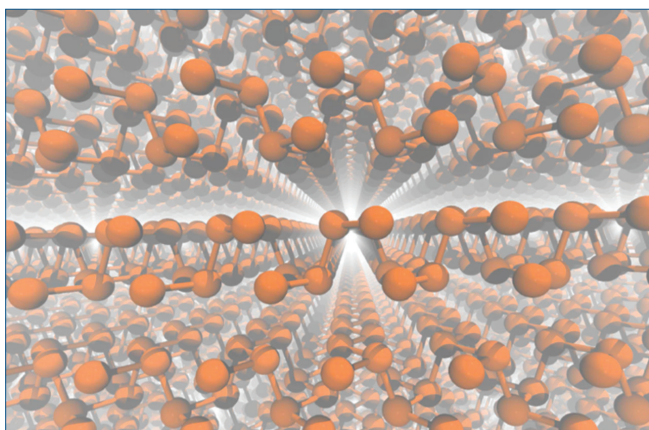




IL CALCOLO DELLA CORRELAZIONE ELETTRONICA NEI SOLIDI: UNA SFIDA LUNGA UN SECOLO

Il progetto Cryscor ha portato allo sviluppo di un codice di applicabilità generale per lo studio della correlazione elettronica nei solidi cristallini. Questo ha permesso di affrontare problematiche complesse, come ad esempio quella dell'esfoliazione del fosforo nero, che richiedono metodi di calcolo ad alto livello.



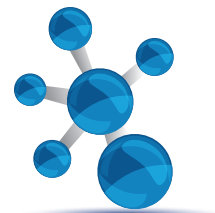
Il problema della correlazione elettronica è emerso, fin dagli albori della meccanica quantistica, come uno dei dilemmi fondamentali nella descrizione quantomeccanica della struttura elettronica di atomi, molecole e solidi, e scaturisce direttamente dall'introduzione del concetto di funzione d'onda e dall'interpretazione probabilistica del suo modulo quadro.

Secondo i postulati della meccanica quantistica un sistema di n elettroni viene descritto da un'unica funzione d'onda, oggetto matematico formidabilmente complesso da calcolare ed interpretare. L'approccio di campo medio introdotto da Hartree, Fock e Slater circa novant'anni fa, recupera il concetto più

“chimico” di orbitale, fornendo uno strumento per la costruzione della funzione d'onda complessiva del sistema come combinazione di funzioni d'onda separate per ogni elettrone. Si ritorna così all'idea di configurazione elettronica, o stato, inteso nel senso di schema di occupazione di livelli da parte degli elettroni. Il prezzo da pagare per questo passaggio concettuale dagli importanti risvolti pratici, è che all'interno di questo quadro teorico la mutua interazione tra gli elettroni, così come descritta dall'operatore di interazione di Coulomb, è impossibile da calcolare esattamente, dato che non si conosce la posizione istantanea delle due particelle interagenti. Il contributo mancante prende il nome di *correlazione elettronica* (statica o dinamica).

L'unico modo per reintrodurre la correlazione elettronica, data la soluzione di Hartree-Fock (HF) è quello di recuperare a posteriori (post-HF) il carattere di funzione d'onda complessiva come sovrapposizione di stati (configurazioni). Il metodo Full CI (Configuration Interaction) permette, in linea di principio, di ottenere la funzione d'onda esatta, ma ad un costo computazionale proibitivo, che cresce con il fattoriale del numero di particelle nel sistema. Schemi approssimati sono stati costruiti nel tentativo di recuperare la maggior porzione dell'energia di correlazione possibile tramite il minor numero di

Lorenzo Maschio è risultato vincitore del Premio Roetti 2018 della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale della SCI.



configurazioni. Si parte dall'approccio perturbativo di Møller e Plesset del 1934 (comunemente troncato al second'ordine, MP2), fino a tecniche più moderne, quali i metodi Coupled Cluster (CC), sviluppati a partire dagli anni Cinquanta. Negli ultimi 15-20 anni hanno preso piede i cosiddetti metodi basati sull'approccio locale, che permette di raggiungere l'ambito *linear scaling*, ovvero la formulazione di metodi (MP2 o CC) il cui costo di calcolo cresce linearmente in funzione del numero di particelle da trattare.

Quando si vuole trasferire questi metodi allo studio dei materiali si incontra un ostacolo importante: da un punto di vista atomistico un materiale è di fatto un insieme infinito di atomi, ed è dal comportamento collettivo di questo enorme numero di elettroni e nuclei che emergono le sue proprietà macroscopiche. Nel caso di materiali cristallini è possibile descrivere il solido come una ripetizione infinita di una cella elementare, di dimensioni finite. Risulta quindi sufficiente descrivere la funzione d'onda degli elettroni nella cella elementare, ma questa è comunque il risultato dell'interazione di questi relativamente pochi elettroni con tutti gli altri elettroni del sistema. Le difficoltà appena descritte pongono sfide nuove e richiedono strategie diverse per la risoluzione del problema quantomeccanico rispetto al caso molecolare. Per questo motivo, lo sviluppo formale e l'implementazione in programmi di uso generale dei metodi della chimica quantistica per solidi cristallini si sono concretizzati con alcuni decenni di ritardo rispetto ai corrispettivi codici per molecole isolate. È stato questo il caso del programma Crystal (www.crystal.unito.it) [1], il primo ad implementare il metodo Hartree-Fock per solidi cristallini, presentato pubblicamente a metà degli anni Ottanta, quando analoghi programmi per lo studio delle molecole esistevano già dagli anni Sessanta. Nel 2002 Cesare Pisani dell'Università di Torino e Martin Schütz, allora all'Università di Stoccarda in Germania, hanno iniziato un ambizioso progetto, il progetto Cryscor (www.cryscor.unito.it), per l'introduzione di metodi della correlazione elettronica per lo studio di materiali cristallini. All'epoca non esistevano programmi che permettessero il calcolo dell'energia di correlazione nei solidi e i pochi passi



fatti in tale direzione avevano carattere non generale, o di semplice estensione dei metodi molecolari. A partire dall'autunno del 2003, iniziando il dottorato nel gruppo di Cesare Pisani, mi sono occupato dello sviluppo e dell'implementazione del programma Cryscor [2], che sfrutta la soluzione HF fornita da Crystal per il calcolo delle correzioni dovute alla correlazione elettronica nei solidi con metodi MP2. Cryscor implementa i sopracitati metodi locali, che risolvono in maniera naturale diversi dei problemi legati al carattere infinito del solido.

I passi che hanno portato allo sviluppo di un programma completo e utilizzabile in modo generale sono stati molti, a partire dalla realizzazione di un efficiente pacchetto per il calcolo degli integrali con tecniche veloci di tipo Density Fitting [3], alla parallelizzazione del codice [4], fino allo sviluppo di tecniche evolute per la descrizione dello spazio virtuale (Orbital-Specific Virtuals) [5]. In molti di questi sviluppi è stata fondamentale la collaborazione con Denis Usvyat, ora alla Humboldt Universität di Berlino. Nella lunga lista di problemi relativi alla chimica ed alla fisica di materiali e superfici che è stato possibile studiare tramite Cryscor, una tematica di particolare interesse è quella relativa all'esfoliazione del fosforo nero.

Il fosforo nero è una delle forme allotropiche del fosforo elementare ed è di particolare interesse tecnologico e scientifico in quanto costituito da fogli di fosforene sovrapposti. Il fosforene, in parte simile al più noto grafene, è un materiale bidimensionale dalle proprietà peculiari. Il problema è affascinante dal punto di vista teorico, in quanto nel fosforo nero coesistono diversi tipi di interazione in delicato equilibrio, con legami covalenti all'interno di piani di fosforene e forze dispersive che tengono insieme gli strati tra di loro.

Uno dei modi possibili per ottenere il fosforene dal fosforo nero è tramite esfoliazione meccanica

(in analogia con il grafene, che viene ottenuto per esfoliazione dalla grafite). Nonostante il considerevole interesse, non esiste una stima sperimentale del costo energetico associato alla separazione dei fogli di fosforene.

Le nostre simulazioni [6] hanno permesso di determinare il valore dell'energia di esfoliazione in circa 92 meV per atomo. Questo è stato possibile grazie a calcoli accurati che includono gli effetti di correlazione a livello MP2 tramite Cryscor con l'aggiunta di correzioni di più alto livello su *cluster* molecolari appositamente disegnati [7]. Inoltre, questi calcoli di riferimento hanno permesso di mettere a punto una metodologia appropriata per lo studio degli effetti di espansione termica nel fosforo nero, che hanno mostrato effetti sorprendenti di anisotropia, risolvendo un dilemma sperimentale aperto da decenni [8].

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Springer Verlag, 1988, 48.
- [2] C. Pisani, L. Maschio *et al.*, *J. Comp. Chem.*, 2008, **29**(13), 2113.
- [3] L. Maschio, D. Usvyat, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(7), 073102.
- [4] L. Maschio, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**(9), 2818.
- [5] D. Usvyat, L. Maschio, M. Schütz, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**(10), 102805.
- [6] M. Schütz, L. Maschio *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 1290.
- [7] D. Usvyat, L. Maschio, M. Schütz, *WIREs comp. mol. sci.*, 2018, e1357.
- [8] G. Sansone, A.J. Karttunen *et al.*, *ChemComm*, 2018, **54**, 9793.

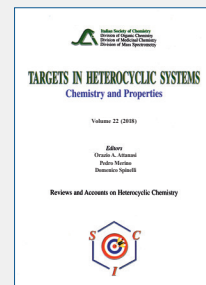
Computing Electron Correlation in Solids: a Century-long Challenge

The Cryscor project led to the development of a general-purpose code for the study of electron correlation in crystalline solids. This allowed to tackle complex problems - calling for high-level computational methods - such as exfoliation of black phosphorus.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il 22° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it