

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE MATERIALES

Palabras clave: Cálculos *ab initio*, sólidos no periódicos, magnetismo, conductividad.
Key words: *Ab initio* calculations, non periodic solids, magnetism, conductivity.

■ Mariana Weissmann

Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires.

weissman@cnea.gov.ar

El cálculo de la estructura electrónica de materiales comenzó como tema de investigación en Argentina simultáneamente con mi carrera profesional. En efecto, si bien la mecánica cuántica data de 1925, y muy poco después se realizaron los primeros cálculos de la energía de cohesión y de algunas propiedades de moléculas y de sólidos, éstos fueron trabajos aislados porque las cuentas debían hacerse totalmente a mano. Entre esos trabajos pioneros hay que mencionar que antes de 1930, tanto Heitler y London como Mulliken estudiaron la molécula de hidrógeno, que Hückel estudió los orbitales π de las moléculas orgánicas y Bloch los electrones que experimentan un potencial periódico. Paul Dirac describió muy bien la visión que había del tema en ese momento (Proceedings of the Royal Society, 1929): *The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies in the fact that application of these laws leads to equations that are too complicated to be solved.*¹

El enorme avance en el conocimiento de la estructura electrónica

de materiales, y su aplicación por ejemplo en la industria electrónica y en la farmacéutica, se produjo después de la segunda guerra mundial, con el advenimiento de las computadoras. Hace muy poco en Buenos Aires festejamos los 50 años de la instalación de la primera computadora en Latinoamérica. Era un monstruo de grande, funcionaba a válvulas y tardaba toda la mañana en encenderse. Con esa máquina (Clementina) yo hice mi tesis doctoral, calculando la estructura de defectos en el cristal de hielo, pero tuve que pedir que me calcularan algunas integrales en una máquina mas poderosa, en Chicago y después entrar los valores a mano en mi cálculo.

Antes de eso, en 1961-2, yo había estado en el *California Institute of Technology* becada por la Universidad de Buenos Aires, había usado una computadora y aprendido a programar en el idioma de la máquina porque entonces no existía ni siquiera el lenguaje Fortran. Allí escuché las clases de Linus Pauling y de Richard Feynman, que terminaban con aplausos como en el teatro Colón. Fue una experiencia maravillosa, me di cuenta que mi forma-

ción de la Universidad de Buenos Aires era muy buena, igual o mejor que la de los estudiantes locales y eso me dio mucha seguridad para volver y empezar mi camino en Argentina. Entre otras novedades, allí tuve ocasión de ver la primer fotocopiadora Xerox pero como acá no las teníamos las copias de mi tesis se hicieron como los planos de los arquitectos y los dibujos los hizo mi marido, ingeniero, con tinta china en papel de calcar.

Mi tesis la dirigió la Dra. Norah Cohan y tenía un carácter interdisciplinario, ya que ella es química y yo era licenciada en física. Para complicar más las cosas, yo trabajaba en el Departamento de Meteorología de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires, recientemente creado por el Dr. Rolando García y enseñaba física de nubes. Uno de los objetivos del trabajo era encontrar el vínculo entre el tamaño de los cristallitos de hielo y la prevención del granizo, estudiando por ejemplo si al doparlos se limitaba su crecimiento. En el camino nos encontramos con varios otros problemas interesantes algunos de los cuales citamos en la bibliografía (Cohan y col. 1962, Cohan y

Weissmann 1964 y Weissmann y Cohan 1965).

Rendí mi examen de tesis en diciembre de 1965 y ese verano fui a Florida, USA, donde uno de los precursores de la química cuántica, el Dr. Per Olov Lowdin, organizaba simposios con la plana mayor del tema: Slater, Mulliken, Pople, etc. Eran tiempos muy solidarios, cuando la información se distribuía sin temor, los códigos se prestaban gratis y había un sistema organizado para eso por la Universidad de Indiana llamado *Quantum Chemistry Program Exchange*.

Trabajé en Buenos Aires hasta 1966 cuando renuncié a mi novísimo cargo de Profesora Adjunta con muchos otros docentes, después de la tristemente famosa "noche de los bastones largos". Eso implicó largas discusiones sobre las posibilidades de éxito de una renuncia colectiva, con el fracaso conocido, pero me dejó una importante enseñanza sobre los procedimientos de la democracia. Aún los que no estaban de acuerdo con las renunciaciones, como por ejemplo el jefe del Departamento de Física Dr. Juan José Giambiagi, acataron la decisión mayoritaria. En ese momento terminó mi vinculación con la meteorología; sin embargo, los temas relacionados con el agua y el hielo me siguieron interesando por mucho tiempo (Weissmann y Blum, 1968 y Weissmann y Cohan, 1973).

En 1967, viajé a USA invitada por los que habían sido mis profesores de California. Estuve en la Universidad de Oregón y en la de Syracuse, New York. Posteriormente, entre 1968 y 1971 fui profesora en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en Santiago. Ese período tuvo algunas cosas muy buenas y otras lamentables como la expulsión del país de muchos colegas argentinos. En lo personal, la amistad y

la colaboración profesional con el Dr. Miguel Kiwi y su grupo de investigación la he mantenido hasta el presente (Weissmann y col., 1996; Weissmann y col., 2006). Creo que los argentinos dimos mucho impulso a la ciencia chilena de entonces y que los mejores físicos chilenos de hoy estudiaron durante nuestra estadía allí. Por algún convenio entre las burocracias chilena y soviética, que los investigadores no conocíamos, tuvimos la visita por un año del Dr. Vladimir Tolmachev, un excelente físico ruso que nos enseñó a usar diagramas de Feynman y a calcular las correlaciones electrónicas en los átomos. Publicamos juntos un lindo trabajo (Weissmann y Tolmachev, 1971) que tuvo poco éxito porque la estética de los diagramas no era la habitual, creo yo. En Chile viví la reforma universitaria, la elección del gobierno socialista, la visita de Fidel Castro, el cacerolazo y cuando el sueldo ya no alcanzaba para un pasaje a Buenos Aires decidí presentar mis papeles para ingresar al CONICET y regresar.

Entré a la Carrera del Investigador Científico en 1972 y permanecí en ella hasta el año 2006, cuando me jubilé con la categoría de Investigador Superior. Durante ese tiempo pasé solo períodos cortos en el exterior: en Chile, en Italia, en Francia y en España, el más largo en la Universidad Simón Bolívar, de Caracas, Venezuela, entre 1979-81. En los primeros tiempos formamos en la Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida del Libertador 8250, Buenos Aires, con la Dra. Norah Cohan un grupo de investigación que estudiaba las propiedades electrónicas de materiales no periódicos. Para explicar la importancia de este tema de trabajo debo recordar que históricamente lo primero que se hizo para sólidos fue un modelo de electrón libre. Después se introdujo la idea de bandas de energía, formadas por niveles atómicos casi degenerados,

que permiten distinguir entre metales, semiconductores y aislantes. Las bandas se pueden obtener haciendo dos tipos de cálculo: el primero aproxima el sólido por una gran molécula, cuyos átomos internos tendrán una estructura semejante a la del sólido y el otro usa la periodicidad como propone el teorema de Bloch. Este último método tuvo un éxito tan notable que hoy hasta los sistemas desordenados o los defectos cristalinos se estudian imponiendo una periodicidad ficticia, lo cual implica una gran limitación en el estudio de materiales reales. La diferencia entre los dos tipos de cálculo radica en que en un caso se debe diagonalizar una matriz muy grande y en el otro caso muchas veces se gana siempre en eficiencia computacional. Con el método habitual en los años 70, que parametrizaba las integrales de un Hamiltoniano *tight-binding*, nos propusimos estudiar la estructura electrónica de varios sistemas sólidos no periódicos (amorfo, superficies, cúmulos, etc.) y las propiedades que se deducen de esa estructura (conductividad eléctrica, magnetismo, magnetorresistencia, etc.) sin usar la periodicidad. Desarrollamos para eso un método que usa fracciones continuas para resolver las ecuaciones. Esos primeros años de mi regreso a la Argentina fueron muy productivos (Weissmann y Cohan 1975, 1976, 1977, 1980) pero se produjo un corte abrupto en 1976, cuando la Dra. Cohan fue declarada prescindible en el CONICET, sin dársele motivo alguno. Seguimos colaborando en los temas pendientes (Weissmann y Cohan 1980) por un tiempo pero en 1983 ella se desvinculó completamente de la investigación. Nunca discutimos quién era el autor principal de cada trabajo, los autores se ordenaban a veces alfabéticamente y otras directamente al azar. Por ejemplo, hoy llamaría mucho la atención que las publicaciones surgidas de mi tesis doctoral no tengan mi nombre

como primer autor y muchas posteriores sobre temas relacionados sí lo tengan.

Una institución que jugó un papel muy importante en mi vida profesional fue el Centro de Física Teórica de Trieste, Italia (ICTP). Fundado por el Profesor Abdus Salam, premio Nobel de Física de origen pakistaní, se propuso ayudar a los científicos de países menos desarrollados proporcionándoles de uno a tres meses de estadía en contacto con los mejores investigadores del mundo desarrollado. Esos viajes me permitieron discutir con colegas más experimentados las dificultades que aparecían en mis trabajos, enterarme cuáles eran los temas con mayor proyección para el futuro, aprender cómo orientar a mis estudiantes de doctorado y también ofrecerles a ellos la posibilidad de asistir a los cursos que se dictaban allí. Yo pienso que ésa es una institución excepcional y sumamente generosa, porque se propone ayudar sin exigir nada a cambio y lo hace de una manera muy eficiente.

Entre 1983 y 2006, ya como investigadora independiente, tuve varios estudiantes de doctorado que hoy son profesionales exitosos y de los cual estoy muy orgullosa, son los hijos que yo no tuve. Cada uno de ellos estudió un material diferente pero los métodos de cálculo y las propiedades de interés eran similares en casi todos los casos. Ana María Llois estudió sistemas que tienen dos periodicidades diferentes, inconmensurables entre sí y que por lo tanto se parecen a los desordenados (Weissmann y Llois 1986). Alfredo Levy Yeyati estudió aleaciones amorfas metálicas, sus propiedades hiperfinas, y su conductividad eléctrica (Levy Yeyati y col. 1989), Andrés Saúl se ocupó del tema estrella de ese tiempo, los óxidos superconductores con alta temperatura crítica y sus propiedades hiperfinas (Saúl y

Weissmann 1990, Weissmann y Saúl 1991). El mismo tema, aunque con nuevos códigos mucho más precisos fue estudiado por Ruben Weht (Rodríguez y col. 1994). Gabriel Fabricius estudió superficies y superredes metálicas, en particular el error que introduce en los cálculos el efecto derrame o *spill over* de la densidad electrónica en esos casos (Fabricius y col. 1994). Chu Chun Fu estudió los fulerenos, la posibilidad de doparlos con silicio y también las superficies de silicio, sus vibraciones y la interacción con átomos de carbono (Fu y col. 2001). Debido a los bajísimos salarios de la Carrera del Investigador Científico y a las pocas oportunidades que hubo durante muchos años para los jóvenes doctores, varios de estos ex-becarios se radicaron permanentemente en el exterior, son profesores o investigadores en España y en Francia. La colaboración científica de nuestro grupo en Buenos Aires con algunos de ellos se mantiene todavía (Gómez Abal y col., 1996, Guevara y col., 1998, Weissmann y col., 1999, Weissmann y col., 2010).

Con el tiempo se fueron formando otros grupos de cálculo en La Plata, Rosario, Córdoba, Bahía Blanca y Bariloche y con el entusiasmo organizador del Dr. Osvaldo Rodríguez armamos la «red electrón» que por varios años permitió intercambios y colaboraciones importantes dentro del país. Algunas veces también participaron colegas chilenos y brasileños. El CONICET y la Fundación Antorchas nos ayudaron en ese sentido.

A partir de 2004, yo mantengo una colaboración personal con un grupo teórico-experimental de la Universidad de La Plata que estudia la incorporación de iones magnéticos en óxidos y la posibilidad de obtener ferromagnetismo en films (Duhalde y col., 2005, Errico y col., 2005, Weissmann y col., 2010). En la actualidad seguimos haciendo

cálculos de films de óxidos dopados y de interfaces entre óxidos, un tema que recientemente ha adquirido bastante notoriedad.

Con los avances tanto en *hardware* como en *software*, la forma de trabajo ha cambiado mucho con el tiempo. Además, un importante trabajo de Hohenberg y Kohn desató alrededor de 1964-5 la discusión sobre si era mejor calcular usando funciones de onda o funcionales de la densidad y los físicos mayoritariamente optaron por esta segunda forma. Hoy hay accesibles muchos códigos, algunos gratuitos y otros pagos, que usan la teoría de la funcional densidad ya sea con pseudopotenciales o *full potential* y ningún estudiante intenta escribir sus propios códigos. Éstos se fabrican en grupos grandes especialmente dedicados al software pero para poder usarlos hace falta una renovación constante de los equipos de computación. En ese sentido quiero reconocer especialmente el espíritu emprendedor y el entusiasmo de la Dra. Ana María Llois para solicitar subsidios y organizar los sistemas de computación que nuestro grupo utiliza ahora en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Para terminar diré que me alegra observar que el tema de investigación que yo elegí hace más de 50 años está todavía muy activo. Por ejemplo, en 2010 el Profesor Ceder del *Massachusetts Institute of Technology* recibió 100 millones de dólares del gobierno de los Estados Unidos para un proyecto llamado *Accelerating materials discovery through advanced scientific computing and innovative design tools*, al que se suele llamar *Materials Genome Initiative*. Lo que lamento es que, a pesar de haber sido el primer país de Latinoamérica que tuvo una computadora, en la Argentina no tengamos hoy la posibilidad de un proyecto grande de ese tipo. Hay va-

rios grupos que hacen cálculos pero ninguno suficientemente grande, y para hacer algún trabajo competitivo internacionalmente se depende de la buena voluntad de un investigador del grupo que maneje el *cluster* correspondiente. Eso me entristece pero de ninguna manera me quita la curiosidad ni el entusiasmo por la física y la computación.

■ BIBLIOGRAFIA

Esta lista de referencias es un muestrero de los temas que me han interesado a lo largo de la carrera.

- Cohan N., Cotti M., Iribarne J., Weissmann M. (1962). *Electrostatic energies in ice and the formation of defects*. Transactions of the Faraday Society **58**, 490.
- Cohan N., Weissmann M. (1964). *Valence defects in ice*. Nature **201**, 490.
- Duhalde S., Vignolo M.F., Golmar F., Chilotte C., Torres C., Errico L., Cabrera A.F., Renteria M., Sanchez F., Weissmann M. (2005). *Appearance of room temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO₂ films*. Physical Review B **72**(R), 161313
- Errico L., Renteria M., Weissmann M. (2005). *Theoretical study of magnetism in transition metal doped TiO₂*. Physical Review B **72**, 184425
- Fabricius G., Llois A.M., Weissmann M., Khan M.A. (1994). *Calculation of electronic and magnetic properties of transition metal surfaces: Comparison of LMTO and tight-binding methods*. Physical Review B **49**, 2121-2126.
- Fu C., Weissmann M., Machado M., Ordejon P. (2001). *Ab-initio study of silicon multi-substituted neutral and charged fullerenes*. Physical Review B **63**.
- Gomez Abal R., Llois A.M., Weissmann M. (1996). *Calculation of the magnetoresistance in FeRh*. Physical Review B **53**, R8844-R8847.
- Guevara J., Llois A.M., Weissmann M. (1998). *Large variations in the magnetization of Co clusters induced by noble-metal coating*. Physical Review Letters **81**, 5306
- Levy Yeyati A., Weissmann M., Anda E. (1989). *Evaluation of the Kubo formula for the conductivity using the recursion method*. Journal of Physics: Condensed Matter **1**, 5429
- Rodriguez C. O., R. Weht, Weissmann M., Christensen N. (1994). *Electronic structure, nesting features and van Hove singularities in the mercury based high T_c compounds containing one to five CuO₂ layers*. Physica C 235-240, 2111.
- Saúl A., Weissmann M. (1990). *Calculation of the angular correlation of the positron annihilation radiation in YBaCuO*. Journal of Physics: Condensed Matter **2**, 9603
- Weissmann M., Blum L. (1968). *A cell theory of liquid water*. Transactions of the Faraday Society **64**, 2605
- Weissmann M., Cohan N. (1965). *Molecular orbital study of the hydrogen bond in ice*. Journal of Chemical Physics **43**, 119
- Weissmann M., Cohan N. (1973). *The structure of the hydrated electron*. Journal of Chemical Physics **59**, 1385
- Weissmann M., Cohan N. (1975, 1976, 1977). *Density of states of disordered systems by the continued fraction method, I, II y III*. Journal of Physics C: Solid State Physics **8**, 109; **9**, 473 y **10**, 383
- Weissmann N., Cohan N. (1980). *Molecular Dynamics study of two dimensional and adsorbed micro-clusters*. Journal of Chemical Physics **72**, 4562
- Weissmann M., Ferrari V., Saúl A. (2010). *Ab initio study of magnetism at the TiO₂/LaAlO₃ interface*. Journal of Materials Science **45**, 4945.
- Weissmann M., García G., Kiwi M., Ramírez R., Fu C. (2006). *Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes*. Physical Review B **73**, 125435.
- Weissmann M., Llois A.M. (1986). *Localization properties of incommensurate, disordered, one dimensional systems*. Physical Review B **33**, 4291
- Weissmann M., Llois A.M., Ramirez R., Kiwi M. (1996). *Transport properties of Co/Ni super-lattices*. Physical Review B **54**, 15335.
- Weissmann M., Saúl A. (1991). *Alloy model for high temperature superconductors*. Physica C **180**, 381
- Weissmann M., Saúl A., Llois A.M., Guevara J. (1999). *Cobalt impurities on noble metal surfaces*. Physical Review B **59**, 8405.
- Weissmann M., Tolmachev V. (1971). *Criterion of completeness for the set of functions used in matrix Hartree-Fock and correlation energy calculations*. Physical Review A **3**, 1291

■ NOTAS

- 1 (Es así que)... las leyes fundamentales, necesarias para el tratamiento matemático de gran parte de la física y de toda la química se conocen totalmente, y la dificultad yace en el hecho de que la aplicación de esas leyes conduce a ecuaciones que son demasiado complicadas para ser resueltas.