

MATERIALES POR DISEÑO ¿FICCIÓN O REALIDAD?

Chumin Wang, Carlos Ramírez

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

Vicenta Sánchez

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

El diseño racional de materiales, asistido por computadora, ha sido el sueño de muchos científicos y será muy probablemente una actividad común dentro de algunas décadas, como lo es hoy en día la arquitectura para el diseño de los edificios. En este artículo los autores hacen una revisión del estado de arte en este campo de investigación. Se realiza un conteo de la enorme variedad posible de compuestos en comparación con la capacidad de cómputo actual, así como la del futuro cercano usando la Ley de Moore. A pesar de que la creación extensiva de nuevos materiales por diseño computacional no es una realidad aún, mediante ejemplos se aprecia la vertiginosa revolución del campo. Se hace por último una invitación a los jóvenes universitarios a participar en esta fascinante y creativa ciencia del futuro.

Palabras clave: Hartree-Fock, diseño de materiales, Ley de Moore, diseño computacional.

Abstract

The rational design of materials assisted by computers has been the dream of many scientists and will probably be a common activity within several decades, as nowadays the architecture for the design of buildings. In this article, the authors review the state of the art in this research field. In particular, the huge variety of compounds is compared with the current computer capacity, as well as the near future one by using the Moore's Law. In spite of the extensive creation of new materials by computing design is not even a reality, through examples the fast revolution of this field can be appreciated. Finally, the authors make an invitation to young students to participate in this fascinate and creative future science.

Key words: Hartree-Fock, design of materials, Moore's Law, computing design.

Introducción

La historia de los materiales es parte de la historia de la humanidad y de la civilización. A través del tiempo, los materiales han marcado el grado de desarrollo del hombre y de la cultura, denominando sus etapas de acuerdo al tipo de materiales utilizados, así se tiene la edad de piedra, de bronce, de hierro, hasta la de plástico y de silicio. En general, los descubrimientos de nuevos materiales con extraordinarias propiedades conducen a grandes avances tecnológicos. La búsqueda de nuevos materiales no es una tarea fácil. Un centímetro cúbico de cualquier material contiene típicamente 10^{23} átomos, siendo cada uno de ellos un elemento de la tabla periódica, por lo que el número de posibilidades alcanza la asombrosa cantidad de $100^{10^{23}}$. Aunado a esta variación química, existe una diversidad estructural. Por ejemplo, tanto el diamante como el grafito están formados únicamente por átomos de carbono; sin embargo, sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas son enteramente diferentes debido a su diferencia estructural, como se muestra en la figura 1. Históricamente la búsqueda de nuevos materiales se ha realizado por procesos de prueba y error, mezclando diferentes sustancias mediante distintos procedimientos y esperando que tengan propiedades novedosas. La experiencia de esta búsqueda se ha heredado de generación en generación pero muchos de los grandes descubrimientos han sido accidentales. A partir del surgimiento de la mecánica cuántica en la década del veinte del siglo pasado, se abrió la posibilidad de entender el comportamiento del mundo microscópico, habiendo logrado su gran éxito en la descripción de los átomos. En particular, la teoría de bandas en sólidos cristalinos dentro de la aproximación de electrones independientes, condujo al diseño teórico del primer transistor al menos dos años antes de su construcción [1], galardonando a William B. Shockley, John Bardeen y Walter H. Brattain con el premio Nobel de Física en 1956 por el

desarrollo de dicho transistor, el cual constituye la base de toda la microelectrónica actual. El Profesor Shockley es considerado como el fundador del Valle de Silicio en California, Estados Unidos, mientras que sus discípulos Robert Noyce y Gordon E. Moore fueron los creadores de Intel, el mayor productor actual de circuitos integrados del mundo. Cabe mencionar que el número de problemas solubles en la mecánica cuántica que puedan ser resueltos usando sólo lápiz y papel es muy reducido; de hecho, cualquier intento de resolver analíticamente la ecuación de Schrödinger correspondiente a un sistema tridimensional de muchas partículas interactuantes está condenado al fracaso; por eso es que hoy en día la mayoría de estos problemas se aborda numéricamente usando computadoras.

Diseño asistido por computadora

El diseño de nuevos materiales a partir de fundamentos puramente teóricos o ab-initio ha sido el sueño de generaciones de científicos. Dado que, en principio, cada una de las propiedades de todos los materiales pueden describirse por la mecánica cuántica, uno podría reemplazar el método de prueba y error por el diseño computacional a primeros principios de materiales y dispositivos. Sin embargo, existen numerosos problemas técnicos que impiden este sueño. Primeramente, el problema cuántico de muchas partículas fuertemente correlacionadas sigue siendo un reto para los físicos. Los métodos numéricos, tales como la interacción de configuraciones o el Monte Carlo cuántico, son capaces -en principio- de resolver con precisión la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. Sin embargo, debido a su extremadamente alto costo computacional, el uso de estos métodos es muy limitado en la práctica, por lo que en la mayoría de los casos se utiliza la aproximación de campo medio, en la que se aborda únicamente la dinámica de una partícula en presencia de una interacción promedio con las demás partículas, tales como en los métodos de Hartree-Fock o funcional de la densidad. En esta última se introduce una energía de correlación e intercambio que le permite incluir algunos efectos más allá de campo medio.

Aun cuando el problema es reducido al de una sola partícula, se tienen que diagonalizar matrices del tamaño de los grados de libertad del sistema, si la función de onda de dicha partícula es expresada en una base de orbitales atómicos. Por ejemplo, en una molécula de hidrógeno ionizada se tiene un electrón interactuando con dos núcleos y el problema cuántico del electrón puede escribirse como una matriz de 2×2 . En general, dentro de la aproximación de campo medio, el tamaño de la matriz es al menos igual al número de átomos del sistema, debido a la naturaleza multi-orbital de los átomos. Aunado a esta complicación relacionada al tamaño de matriz, las ecuaciones de campo medio deben resolverse de forma autoconsistente, es decir, partiendo de una configuración arbitraria de partículas se calcula el potencial promedio y se obtiene una solución de las ecuaciones cuánticas que conduce a una nueva configuración que sirve como punto de partida para repetir el proceso hasta lograr autoconsistencia. Por otro lado, se sabe que el tiempo computacional del proceso de diagonalización crece de forma cúbica con el tamaño de la matriz en ausencia de simetría, por lo que el cómputo actual es capaz de abordar únicamente sistemas menores que 10^6 átomos.

En 1965 Gordon E. Moore, cofundador de Intel, propuso una ley empírica conocida como la ley de Moore, en la que se estima que la densidad de transistores en un circuito integrado se duplica cada dos años; en consecuencia, la capacidad de cómputo se duplica en el mismo periodo. Esta ley se ha cumplido durante las últimas cuatro décadas. Si la ley de Moore siguiera cumpliéndose aún para los transistores subatómicos, se requerirían siglos para poder abordar sistemas macroscópicos arbitrarios partiendo de la mecánica cuántica a primeros principios.

Uno de los métodos cuánticos más utilizados en la actualidad se basa en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), por la que Walter Kohn recibiera el premio Nobel de química en 1998. En dicha teoría se supone que la cantidad básica de la mecánica cuántica podría ser la densidad y no la función de onda, teniendo la virtud de ser más fácil y rápida de calcular que la función de onda al no importar la fase de la misma. En particular, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham requiere un tiempo de cómputo que se incrementa de forma cúbica con el número de átomos, similar a los demás métodos de campo medio. En los últimos años, se está desarrollando una técnica llamada escalamiento lineal u orden-N con el fin de mejorar la eficiencia de DFT [2]. Dicha técnica se resume en la frase “divide y vencerás”, ya que se divide al sistema en pequeños subsistemas a causa de la interacción coulombiana, que es fuertemente apantallada en un sistema de partículas cargadas, siendo esta interacción la más importante en la escala atómica. En consecuencia, se necesita considerar únicamente la interacción con las partículas más cercanas. Por ejemplo, la diagonalización de una matriz de 1000x1000 puede llevarse a cabo realizando 1000 diagonalizaciones de matrices de 10x10. El tamaño de estas últimas depende del número de vecinos considerados. Por lo que el tiempo de cómputo es proporcional al tamaño del sistema. En la figura 2 se muestra la ventaja del método de escalamiento lineal para sistemas mayores que 100 átomos en comparación con los métodos tradicionales. Hoy en día, mediante DFT tradicional se pueden tratar únicamente cientos de átomos y con el escalamiento lineal esta cifra alcanza millones de átomos. Desafortunadamente, aún usando este último método se tiene que esperar del orden de un siglo para poder abordar sistemas de 10^{23} átomos en caso de que la ley de Moore se siguiera cumpliendo.

Existen otras estrategias para resolver el problema de tamaño. Se ha propuesto conectar secuencialmente los métodos de diferentes escalas, es decir, se usan los resultados de un cálculo de menor escala como parámetros de otro de mayor escala, comenzando con cálculos de primeros principios y concluyendo en predicciones macroscópicas. Además de este tipo de métodos, para sistemas con simetrías particulares existen otros, específicos, altamente eficientes. En el caso de sólidos cristalinos, donde los átomos se ordenan periódicamente, se utiliza el concepto de espacio recíproco, cuya unidad es el inverso de la distancia en cada dirección, de tal forma que los eventos a escala macroscópica ocurren en la zona central reducida del espacio recíproco, llamada la primera zona de Brillouin [3]. En este método se supone que la extensión de los sólidos es infinita, su estructura perfecta, y sus propiedades se obtienen realizando integrales sobre dicha zona. Cabe mencionar que la predicción de Shockley del transistor se fundamentó en la teoría de bandas expresada en el espacio recíproco. Para el caso de sólidos con desorden estructural de largo alcance, o bien con presencia de defectos, impurezas o superficies, se requieren métodos basados en el espacio real. Uno de los más eficientes utiliza la idea de renormalización propuesta originalmente por Leo Kadanoff. En particular, dicha renormalización aplicada al estudio de los cuasicristales ha permitido abordar sólidos aperiódicos de tamaño macroscópico incluyendo defectos e impurezas, dado que su tiempo de cómputo crece en forma logarítmica con el tamaño del sistema [4]. Para dar una idea de su eficiencia, un sistema de 10^{23} átomos tardaría únicamente 23 veces más que uno de 10 átomos.

Como se puede apreciar, aún estamos lejos del sueño del diseño de materiales partiendo únicamente de los primeros principios. Sin embargo, existen algunos materiales en los que la predicción de sus propiedades mediante la capacidad de cómputo actual ha sido muy exitosa, como los

materiales catalíticos, las moléculas farmacológicas, los nanomateriales, entre otros. A continuación comentaremos en detalle algunos de ellos.

Avances en el diseño de materiales

A lo largo de la última década, la predicción teórica de las reacciones de superficie ha tenido un desarrollo radical gracias a los avances de DFT y sus resultados se han comparado favorablemente con los experimentos. La teoría ha podido describir, en detalle, las reacciones químicas de superficie para entender las variaciones en actividades catalíticas de un catalizador a otro. En particular, se buscan catalizadores más activos y con mejor selectividad por medio de la modificación de la estructura electrónica de la superficie activa a través de su composición química y de su estructura espacial, ya que las propiedades catalíticas de un material son, en principio, determinadas por su estructura electrónica. Los modelos cinéticos basados en cálculos de DFT han podido predecir con precisión las reacciones catalíticas de catalizadores metálicos de rutenio y de platino [5]. Hoy en día, los catalizadores son ampliamente utilizados en la refinación de combustibles, en la petroquímica, así como en la tecnología ambiental, por lo que son de especial importancia para nuestro país.

Los materiales con aplicaciones biológicas o biomateriales están convirtiéndose en otra de las áreas con mayor interés en el diseño computacional. Los biomateriales constituyen la base de la industria de implantes y prótesis médicas, elementos críticos para el cuidado de la salud. Actualmente, se reemplazan las prótesis tradicionales por materiales biodegradables, como los polímeros, que sirven como sustento para la regeneración de tejido dañado o perdido. Para macromoléculas como los polímeros se pueden usar técnicas de modelaje cuántico junto con métodos combinatorios para reducir el número de estructuras poliméricas que, finalmente, se sintetizan en el laboratorio. Este proceso ha sido utilizado exitosamente en el diseño de un nuevo polímero para la endoprótesis vascular [6]. Asimismo, el diseño racional de medicamentos basado en su estructura, ha tenido un desarrollo vertiginoso en los últimos años, especialmente en lo que se refiere a su afinidad y a su selectividad. Idealmente, un único compuesto se sintetizaría siguiendo las predicciones teóricas; en realidad, la capacidad de cómputo actual alcanza sólo a reducir significativamente el número de iteraciones de diseño, síntesis y prueba antes de que una molécula óptima sea descubierta. Por ejemplo, en el 2004, mediante métodos computacionales, se predijo un nuevo inhibidor de la integrasa [7], el cual condujo a la aprobación del medicamento Isentress® de Merck, en el 2007, por la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) para el tratamiento del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) [8].

Otro ejemplo de diseño de materiales a primeros principios fue la predicción de los cambios estructurales y electrónicos de los metales alcalinos bajo altas presiones, que fue recientemente corroborada en la observación de la transparencia óptica en sodio sometido a una presión de 200 GPa [9]. Cabe mencionar que muchas de las predicciones obtenidas por métodos computacionales aún no han sido verificadas de forma experimental, debido a que las predicciones generalmente no especifican el método de síntesis. Un ejemplo de ello es la propuesta por Amy Y. Liu y Marvin L. Cohen en 1989 [10] sobre un posible compuesto más duro que el diamante. Recientemente se han registrado avances, tanto en teoría como en experimento, acerca del nitruro de boro en su fase wurzita revelando una dureza muy cercana a la del diamante [11].

Nos encontramos a las puertas de la edad de los nanomateriales, cuyas principales características

se derivan de su estructura en escala nanométrica, que es 10,000 veces más pequeña que el diámetro de un cabello humano. Debido a que dicha estructura contiene un número reducido de átomos, su modelaje computacional a primeros principios se realiza de forma extensiva, tanto en el mundo como en nuestra máxima casa de estudios, con el apoyo de la supercomputadora KanBalam. Las peculiaridades de estos materiales se deben principalmente a dos factores -alto porcentaje de átomos en la superficie y confinamiento cuántico de las excitaciones- mismos que podrían conducir a la elaboración de una gran variedad de aplicaciones en catalizadores, sensores, almacenadores de hidrogeno, dispensadores de medicamento, emisores eficientes de luz, en cremas para protección UV, etcétera.

Conclusiones

A lo largo de este artículo, hemos revisado el estado del arte acerca del diseño de materiales. En el pasado, la búsqueda de un nuevo material comenzaba con la síntesis del mismo, seguida por su caracterización, y finalmente la determinación de su utilidad. El principal objetivo del diseño racional de materiales es invertir el proceso anterior, es decir que a partir de las necesidades tecnológicas se determine la estructura microscópica óptima del material, misma que serviría como una guía para su síntesis.

Con respecto a la pregunta original, definitivamente el diseño de materiales no es una ficción, dada la existencia de numerosos ejemplos en los que el cálculo cuántico ha ayudado a su síntesis y sin embargo, tampoco es una realidad aún, ya que si revisamos los descubrimientos más importantes en las últimas décadas, tales como los superconductores de alta T_c, los cuasicristales, los nanotubos y los polímeros conductores, ninguno de ellos ha sido producto de un proyecto de diseño racional de materiales. Sin embargo, creemos que el diseño de materiales es una ciencia del futuro. En este momento de la historia, año 2010 de nuestra era, se cree que la mecánica cuántica contiene la suficiente información para predecir las propiedades macroscópicas a partir de una estructura microscópica dada de átomos. Esta relación estructura-propiedad constituye el objetivo principal de la ciencia de materiales, cuya búsqueda se encuentra en curso hoy en día. El proyecto de diseño computacional de materiales se basa en el conocimiento de esta relación. Queremos expresar por último nuestro optimismo de que, en un futuro cercano, habrá un cambio radical en la ingeniería de materiales debido al crecimiento exponencial de la capacidad de cómputo y al gran esfuerzo de la comunidad científica por hallar nuevos métodos para resolver las ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por los proyectos PAPIIT-UNAM IN114008 y IN117609, así como del CONACyT 58938.

Referencias

[1] E. Braun y S. MacDonald. *Revolución en miniatura*, Tecnos Editorial S.A., 1984

- [2] S. Goedecker. "Linear scaling electronic structure methods", *Rev. Mod. Phys.* (1999) 71, 1085.
- [3] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido* 3^{er} Ed. Editorial Reverté S.A., 2001.
- [4] V. Sánchez y C. Wang, "Application of renormalization and convolution methods to the Kubo-Greenwood formula in multidimensional Fibonacci systems", *Phys. Rev. B*(2004) 70, 144207.
- [5] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl y C. H. Christensen. "Towards the computational design of solid catalysts". *Nature Chem.* (2000)1, 37.
- [6] J. Kohn y J. Zeltinger, "Degradable, drug-eluting stents: a new frontier for the treatment of coronary artery disease", *Expert Review of Medical Devices* (2005) 2, 667.
- [7] J. R. Schames, *et al.*, "Discovery of a novel binding trench in HIV integrase". *J. Med. Chem.* (2004) 47, 1879, .
- [8] H. Sun y D. O. Scott, "Structure-based drug metabolism predictions for drug design". *Chem. Biol. Drug Design* (2010) 75, 3.
- [9] Y. Ma, *et al.*, "Transparent dense sodium". *Nature* (2009) 458, 182.
- [10] A. Y. Liu y M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science* (1989)245, 841.
- [11] Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang y C. Chen, "Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite". *Phys. Rev. Lett.* (2009) 102, 055503.

Figuras

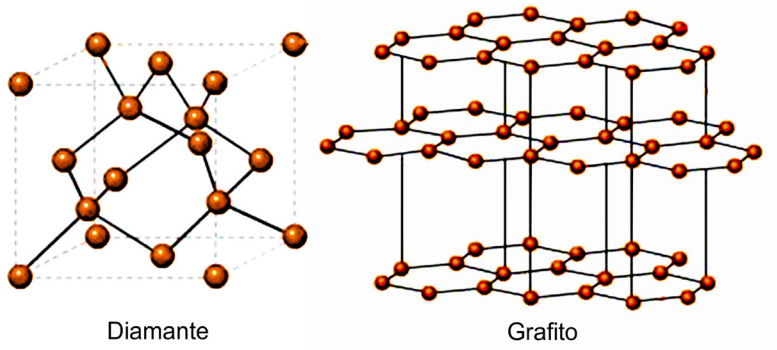


Figura 1. Representación esquemática de las estructuras de diamante y grafito.

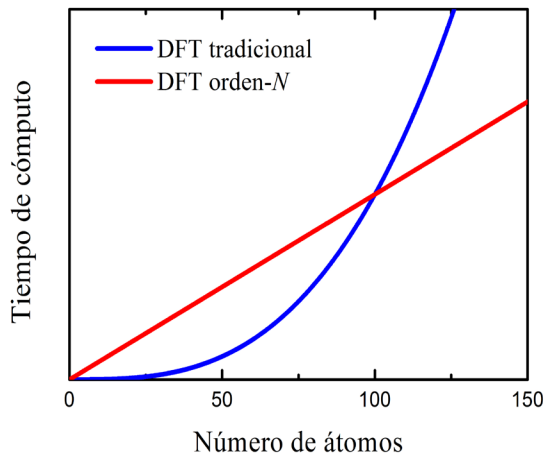


Figura 2. Tiempo de cómputo versus el número de átomos del sistema usando el método DFT tradicional (línea azul) y DFT escalamiento lineal u orden-N (línea roja).