



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Propiedades estructurales y dinámicas del metal Oro en su fase líquida

Autor:

Alfonso González Gil

Tutor/es:

David J González Fernández

Luis Enrique González Tesedo

Abstract

Because of the complexity and high number of particles, the analytical study of molecular systems is too difficult to be approached. Molecular Dynamics (MD) emerges as a solution to study these systems, being a computational method used to obtain numerical results through modelling of complex systems into simpler ones.

Through this work, a bird's sight of the theory behind both MD and Density Functional Theory (DFT) is given, such that we are enabled to carry out a deep study of several static and dynamic properties of liquid gold (l-Au) for which an ab-initio MD simulation was performed.

The issue about working with liquids is the lack of a complete theory and ideal models to compare with. Thus, we can't predict the behaviour of the system, and we need to perform specific calculations to predict properties. This is where ab initio calculations take place, starting from Schrödinger's equation, we can know the behaviour that a given material will show.

Our main purpose then is to compare our results obtained through AIMD simulation with experiments so we can verify the validity of the method and the results obtained. Specifically, static and dynamic properties of l-Au at a temperature slightly higher than the melting point (1423 K).

Resumen

Dada la gran complejidad y gran número de partículas, el estudio analítico de sistemas moleculares comprende una dificultad inabordable. La Dinámica Molecular (MD) surge de la necesidad de estudiar y comprender estos sistemas, y está en un punto intermedio entre la teoría y la experimentación, siendo un método computacional utilizado para obtener resultados numéricos, mediante la modelización de sistemas complejos en otros más simples.

A lo largo de este trabajo se introduce la teoría detrás de las técnicas de MD y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de modo que podamos llevar a cabo el estudio de las propiedades estáticas y dinámicas del metal oro en su fase líquida, a través de una simulación AIMD realizada para este metal.

El inconveniente de trabajar con líquidos es que éstos carecen de una teoría completa y de modelos ideales con los que comparar, como sí los tienen los sólidos y los gases. Por tanto no es posible predecir el comportamiento de estos sistemas, y es necesario recurrir a cálculos *ab initio*. Partiendo de la ecuación de Schrödinger, podemos conocer el comportamiento que tendrá un material dado.

Nuestro objetivo es entonces comparar nuestros resultados obtenidos a través de una simulación AIMD con los experimentos, para verificar la validez y fiabilidad del método empleado y los resultados obtenidos. En concreto, de las propiedades estáticas y dinámicas del oro en fase líquida a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión (1423 K).

| |
|---------------|
| Índice |
|---------------|

| | |
|--|-----------|
| 1. Teoría del Funcional de la Densidad: DFT | 3 |
| 1.1. Concepto histórico e introducción | 3 |
| 1.2. Consideraciones previas | 3 |
| 1.2.1. La Función de Onda | 3 |
| 1.2.2. El problema de tener muchos electrones | 4 |
| 1.3. Aproximación de Born-Oppenheimer | 4 |
| 1.3.1. Tratamiento clásico del núcleo | 4 |
| 1.4. De la Función de Onda a la Densidad Electrónica | 6 |
| 1.4.1. Demasiada información | 6 |
| 1.4.2. Densidad electrónica | 6 |
| 1.5. Teoría de la densidad de Hohenberg-Kohn | 7 |
| 1.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn | 7 |
| 1.5.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn | 8 |
| 1.5.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn | 9 |
| 1.6. Construcción del Funcional de la Densidad | 9 |
| 1.6.1. El problema de los teoremas de H-K | 9 |
| 1.6.2. Un ejemplo sencillo | 10 |
| 1.7. El estado fundamental | 11 |
| 1.7.1. Minimización de $E[n]$ | 11 |
| 1.8. Método de Kohn-Sham | 13 |
| 1.8.1. Electrones no interaccionantes | 13 |
| 1.8.2. El funcional de la energía de intercambio-correlación | 14 |
| 1.8.3. Ecuaciones de Kohn-Sham | 15 |
| 1.8.4. Solución autoconsistente | 16 |
| 1.9. Aproximación de la Densidad Local | 17 |
| 1.10. Pseudopotenciales | 18 |
| 2. Mecánica Estadística | 20 |
| 2.1. Aspectos teóricos | 20 |
| 2.1.1. Espacio de fases | 20 |
| 2.1.2. Funciones de correlación | 22 |
| 3. Magnitudes | 25 |
| 3.1. Propiedades estáticas | 25 |
| 3.2. Propiedades dinámicas | 27 |
| 3.2.1. Una partícula | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. Colectivas | 28 |
| 4. Régimen Hidrodinámico | 30 |
| 4.1. Una partícula | 31 |
| 4.2. Colectiva | 32 |
| 4.2.1. Modos colectivos longitudinales: | 33 |
| 4.2.2. Modos colectivos transversales: | 34 |
| 5. Oro en fase líquida | 35 |
| 5.1. La simulación | 35 |
| 5.2. Propiedades estáticas | 36 |
| 5.2.1. Función de distribución radial | 37 |
| 5.2.2. Factor de estructura estático | 38 |
| 5.3. Propiedades dinámicas | 40 |
| 5.3.1. Propiedades de una partícula | 40 |
| 5.3.2. Propiedades colectivas | 41 |
| 6. Conclusiones | 47 |

Sección 1

Teoría del Funcional de la Densidad: DFT

Subsección 1.1

Concepto histórico e introducción

La descripción más habitual de los sólidos, moléculas y átomos es la que proporciona la mecánica cuántica como un gas de electrones, moviéndose bajo el efecto de un potencial electrostático creado por los electrones y el conjunto de núcleos que forman el sistema, que, en primera aproximación, consideramos estáticos y con una masa mucho mayor que la de los electrones.

La solución de estos sistemas requiere el uso de diversas aproximaciones, de mayor o menor complejidad (p.ej. aproximación de electrones independientes, las teorías de Hartree y Hartree-Fock, etc)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), es otra forma de resolver este problema, y ha visto aumentada su popularidad durante los últimos años, debido a su capacidad para tratar muchos problemas con gran exactitud, y sobre todo por ser computacionalmente algo más sencilla que el resto de métodos.

Los métodos tradicionales (Hartree-Fock y sus derivados) se basan en una función de onda multielectrónica para, mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger, encontrar soluciones muy cercanas al comportamiento real del sistema. Sin embargo sus ecuaciones son, a menudo, demasiado complejas.

Originalmente, la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer.

Subsección 1.2

Consideraciones previas**1.2.1. La Función de Onda**

La mecánica cuántica nos dice que toda la información de un sistema está contenida en la función de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$, y la evolución de la función

de onda se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger.

De esta manera, el tratamiento mecánico-cuántico de la ecuación de Schrödinger se reduce a definir un potencial $V(\mathbf{r})$, resolver con él la ecuación de Schrödinger para encontrar $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$, y calcular observables tomando valores esperados de los operadores correspondientes.

Se han desarrollado muchos métodos para resolver la ecuación de Schrödinger (Funciones de Green, Interacción configuracional...), pero su coste computacional es demasiado grande para cierto número de partículas.

1.2.2. El problema de tener muchos electrones

El problema de tratar con sistemas multi-electrónicos es que el número de electrones de un sistema hace que encontrar $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ sea bastante complicado. Además, mientras que el núcleo puede recibir un tratamiento semi-clásico, los electrones muestran un comportamiento cuántico. Este problema emerge a la hora de considerar orbitales electrónicos y sus solapamientos, que acaban envolviendo numerosos núcleos atómicos. Por otro lado, los núcleos tienen unas funciones de onda muy localizadas que apenas se solapan, comportándose como partículas clásicas.

Si al obligado tratamiento mecanocuántico le sumamos que los electrones se repelen entre ellos por interacciones Coulombianas, tenemos un problema de muchos cuerpos de gran complejidad, para el que nos vemos obligados a realizar aproximaciones.

Subsección 1.3

Aproximación de Born-Oppenheimer

1.3.1. Tratamiento clásico del núcleo

Consideremos una molécula cuyo núcleo es mucho más masivo y voluminoso que sus respectivos electrones, podemos entonces tratar al núcleo como partícula clásica y a los electrones, mucho más ligeros, como partículas cuánticas. Nos referiremos a las coordenadas del núcleo como \vec{R} y a las de los electrones como \vec{r} .

El movimiento electrónico producido por el lento desplazamiento del núcleo se rige por el Hamiltoniano:

$$H_e[R] = T_r + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1)$$

donde $V(\vec{r}, \vec{R})$ es el potencial Coulombiano entre el núcleo y los electrones.

Podemos escribir la energía total de la molécula con su expresión clásica:

$$E = T_N + \langle \psi_e[\vec{R}] | H_e[\vec{R}(t)] | \psi_e[\vec{R}] \rangle \quad (1.2)$$

siendo $\psi_e[\vec{R}]$ el estado fundamental de los electrones para unas coordenadas del núcleo \vec{R} dadas.

Siempre y cuando consideremos que el núcleo se mueve lentamente respecto de los electrones, podemos aplicar el teorema adiabático:

$$E = T_N + V_e(\vec{R}) \quad (1.3)$$

Donde $V_e(\vec{R})$ es la energía del estado fundamental de los electrones para unas coordenadas \vec{R} del núcleo, y se corresponde con una energía potencial clásica a la que podemos aplicar las ecuaciones de Newton del movimiento.

El teorema adiabático nos permite considerar al núcleo moviéndose en un pozo de potencial dado por los valores propios de los electrones. Este es el fundamento de la aproximación de Born-Oppenheimer. De esta forma, el núcleo «ve» a los electrones como si estos fueran una nube de carga que se adapta instantáneamente a su movimiento, mientras que los electrones «ven» a los núcleos estáticos.

Subsección 1.4

De la Función de Onda a la Densidad Electrónica

1.4.1. Demasiada información

Como sabemos, la función de onda Ψ es un objeto extraordinariamente complejo. Contiene toda la información sobre un sistema en un estado determinado, pero a menudo no necesitamos mucha de la información contenida en $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e})$ y esta sólo aumenta la complejidad de nuestros cálculos.

Por ejemplo, para calcular la energía electrónica en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer sólo necesitamos conocer las posiciones relativas de la nube electrónica y del núcleo.

Introducimos entonces la *Densidad electrónica*, una magnitud que, como cabía esperar, está contenida en la función de onda electrónica.

1.4.2. Densidad electrónica

La densidad electrónica $n(\vec{r})$ es una función tridimensional que nos da el valor esperado de una distribución de electrones, así, $n(\vec{r}) d^3r$ es el valor esperado del número de electrones en un volumen d^3r centrado en un punto r :

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) | \mathbf{n}(\vec{r}) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) \rangle \quad (1.4)$$

donde $\mathbf{n}(\vec{r})$ es el operador de la densidad del número de electrones, definido como:

$$\mathbf{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (1.5)$$

Esta expresión, llevada a la definición de $n(r)$ (1.4) e integrando a todo el espacio resulta:

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N_e \quad (1.6)$$

Como era de esperar, el número total de electrones es N_e .

Subsección 1.5

Teoría de la densidad de Hohenberg-Kohn

La aproximación de Hartree-Fock aborda el problema desde las funciones de onda electrónicas de muchos cuerpos, lo que añade un coste numérico demasiado alto. Hohenberg y Kohn desarrollaron un nuevo método combinando la idea de la densidad y de las funciones de onda de electrones no interaccionantes, llegando a unos resultados muy precisos.

1.5.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Consideraciones previas: Definiremos el Hamiltoniano correspondiente a un gas electrónico sometido a un potencial externo $v(\vec{r})$ dentro de la teoría de estructura electrónica como: (los operadores están representados en negrita)

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U} + \int v(\vec{r}) \mathbf{n}(\vec{r}) d^3r \quad (1.7)$$

Donde $\mathbf{T} + \mathbf{U}$ son los términos universales (iguales para todos los sistemas multielectrónicos). Escribiremos entonces $\mathbf{F} = \mathbf{T} + \mathbf{U}$

La diferenciación entre sistemas multielectrónicos viene dada por el potencial externo $v(\vec{r})$, y dos Hamiltonianos distintos sólo diferirán en su término potencial:

$$\mathbf{H} - \mathbf{H}' = \int (v(\vec{r}) - v'(\vec{r})) \mathbf{n}(\vec{r}) d^3r \quad (1.8)$$

De esta manera, para dos funciones de onda Ψ_1, Ψ_2 con un número de electrones N_e y la misma densidad tendremos:

$$\langle \Psi_1 | \mathbf{n} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_2 | \mathbf{n} | \Psi_2 \rangle = n(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Supongamos que:

$$\langle \Psi_1 | \mathbf{H} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \mathbf{H}' | \Psi_2 \rangle$$

Entonces:

$$\langle \Psi_1 | \mathbf{F} | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \mathbf{F} | \Psi_2 \rangle$$

Estas dos inecuaciones arrojan dos resultados interesantes:

- Si la primera inecuación se cumple para un Hamiltoniano, se cumple para todos los Hamiltonianos.
- La segunda inecuación es independiente de la posición de los núcleos, si éstos tienen la misma densidad electrónica.

Usaremos estas dos resultados para demostrar los teoremas de Hohenberg-Kohn.

1.5.2. Primer teorema de Hohenberg-Kohn

Para dos estados fundamentales no degenerados, dos Hamiltonianos distintos no pueden tener la misma densidad electrónica en el estado fundamental.

Demostración: Se demostrará por contradicción. Asumamos que existen dos potenciales externos $v(\vec{r})$ y $v'(\vec{r})$ que llevan a la misma densidad electrónica $n(r)$.

Tenemos entonces dos Hamiltonianos \mathbf{H} y \mathbf{H}' con la misma densidad en el estado fundamental pero dos funciones de onda distintas Ψ y Ψ' respectivamente para el estado fundamental. Haciendo uso del principio variacional, tomamos Ψ' como función de prueba para el Hamiltoniano \mathbf{H} :

$$E_0 < \langle \Psi' | \mathbf{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathbf{H} | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | (\mathbf{H} - \mathbf{H}') | \Psi' \rangle = E_0 + \langle \Psi' | (v(\vec{r}) - v'(\vec{r})) | \Psi' \rangle$$

Si además tomamos Ψ como función de prueba del Hamiltoniano \mathbf{H}' :

$$E'_0 < \langle \Psi | \mathbf{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathbf{H}' | \Psi \rangle - \langle \Psi | (\mathbf{H}' - \mathbf{H}) | \Psi \rangle = E'_0 + \langle \Psi | (v(\vec{r})' - v(\vec{r})) | \Psi \rangle$$

En estas dos expresiones, la diferencia de los potenciales externos sólo varía en el signo, ya que la densidad electrónica es la misma. Sumando ambas expresiones tenemos la contradicción:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Este teorema implica que la energía total es un funcional de la densidad:

$$E = E[n] \quad (1.10)$$

1.5.3. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

El funcional de la energía $E[n]$ es mínimo cuando la densidad electrónica $n(\vec{r})$ es la del estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, de entre todas las densidad electrónicas posibles.

Demostración: Fijado un potencial externo $v(\vec{r})$, queda determinada la función de onda para el estado fundamental, Ψ_0 . De todas las densidades electrónicas posibles que cumplan $\int n(\vec{r})d^3(\vec{r}) = N_e$, consideremos una de ellas, $n'(\vec{r})$. El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que dos funciones de onda distintas no pueden tener la misma densidad electrónica, entonces, sea Ψ' la función de onda multielectrónica correspondiente a la densidad $n'(\vec{r})$.

Dado que $\Psi_0 \neq \Psi'$:

$$E[n'] = \langle \Psi' | \mathbf{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0] \quad (1.11)$$

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn generaliza el principio variacional de las funciones de onda a las densidades electrónicas.

Subsección 1.6

Construcción del Funcional de la Densidad

1.6.1. El problema de los teoremas de H-K

Como hemos visto, la energía es un funcional de la densidad electrónica $E[n]$, y su minimización con respecto a las variaciones de la densidad que

conservan el número total de electrones nos da la densidad del estado fundamental del sistema. De hecho, su variación respecto a numerosos parámetros nos aportan información, entre ellos los desplazamientos atómicos (que nos dan las fuerzas actuando sobre las moléculas), o el volumen de la celda unidad del cristal (nos da la presión).

Sin embargo, los teoremas de H-K sólo dicen que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica, pero no dan ninguna definición real de $E[n]$, ni dan ninguna información sobre cómo obtener este funcional. Es necesario entonces calcular estos funcionales para desarrollar una teoría que sea capaz de calcular propiedades para materiales reales.

1.6.2. Un ejemplo sencillo

Sin entrar en demasiados detalles, desarrollaremos uno de los funcionales más sencillos a modo de ilustración, el de Thomas-Fermi. Este funcional tiene múltiples desventajas, pero nos da un ejemplo tangible de funcional con el que trabajar.

Partimos del Hamiltoniano no relativista para N_e electrones:

$$H = T + V_{ext} + V_{Coulomb} \quad (1.12)$$

con:

$$T = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \quad (1.13)$$

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^{N_e} v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (1.14)$$

$$V_{Coul} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.15)$$

Ahora buscamos cada término correspondiente de la energía que pueda expresarse como función de la densidad electrónica:

Para T, tomamos la energía cinética de un gas homogéneo de electrones:

$$T[n] = \int d^3r [n(\vec{r})]^{5/3} \quad (1.16)$$

Para V_{ext} :

$$E_{ext}[n] = \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Por último, tomando algunas aproximaciones para el término Coulombiano:

$$U[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.18)$$

Cometemos varios errores realizando estas aproximaciones, como considerar los electrones como partículas cargadas clásicas, y no tener en cuenta la energía de correlación de intercambio (que corrige los efectos de auto-interacción de los electrones).

Finalmente resulta:

$$E^{TF}[n] = \int d^3r [n(\vec{r})]^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.19)$$

Este funcional tiene varios inconvenientes. Entre ellos, no da cuenta de la estructura nuclear de los átomos, de manera que la energía de ligadura queda infraestimada, considerando las moléculas como núcleos de átomos no ligados, y aunque tiene poca utilidad práctica, nos da un ejemplo de un funcional de la densidad real con el que pueden hacerse cálculos y derivar expresiones.

Subsección 1.7

El estado fundamental

1.7.1. Minimización de $E[n]$

Una vez que hemos expresado la energía como un funcional de la densidad electrónica, podemos aplicar el segundo teorema de H-K, que dice que $E[n]$ es mínima para la densidad electrónica del estado fundamental.

Debemos prestar especial atención al hecho de que no cualquier densidad electrónica es válida. Sólo lo son aquellas que mantienen el número de electrones constante, y debemos restringirnos al subconjunto de densidades que cumplen $\int d^3r n(\vec{r}) = N_e$.

Para ello, usaremos el método de los multiplicadores de Lagrange:

- En primer lugar, definimos un nuevo funcional que contenga la restricción de la densidad:

$$E[n] - \mu \int d^3r n(\vec{r})$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la conservación del número de electrones.

- Después, calculamos la derivada funcional con respecto a $n(\vec{r})$, y lo igualamos a 0 dejando un μ como parámetro:

$$0 = \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E[n] - \mu \int d^3r n(\vec{r}) \right] = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu$$

De esta manera tenemos una familia de soluciones que dependen del multiplicador de Lagrange.

- Por último, calculamos μ de forma que se cumpla que $\int d^3r n(\vec{r}) = N_e$

Aunque μ es una herramienta matemática, tiene un fuerte significado físico. μ es el potencial químico del sistema de electrones, en particular, a 0 K, se corresponde con la *Energía de Fermi*.

Llegados a este punto, es clara la importancia de elegir una expresión de la energía como funcional de la densidad adecuada. Algunas de las aplicaciones de la DFT es la determinación de propiedades de un material como su compresibilidad, la energía de un cristal en función de su volumen, o el diseño de nuevos materiales de los que poder predecir propiedades antes de fabricarlos. Para todos los ejemplos anteriores, es crucial disponer de funcionales precisos, que den buenos resultados para la energía, las distancias interatómicas, los ángulos de enlace, la forma de la celdilla unidad del cristal, etc.

Subsección 1.8

Método de Kohn-Sham

La DFT puede ser implementada de diversas formas, y de hecho, minimizar un funcional de la energía explícito no es la más eficiente. El uso del método de Kohn-Sham está mucho más extendido. Esta aproximación debe su éxito al hecho de que no funciona exclusivamente en términos de una densidad de partículas, sino que introduce un nuevo tipo de funciones de onda (funciones de onda orbitales). Como consecuencia surge una DFT que formalmente se asemeja a una teoría de una partícula, pero que incluye efectos que surgen de considerar muchas partículas a través del funcional de intercambio y correlación.

Kohn y Sham se dieron cuenta de que la teoría de Hohenberg-Kohn era válida para electrones interaccionantes y no interaccionantes. Ahora, para un sistema de electrones interaccionantes con densidad $n(\vec{r})$, puede existir un sistema de electrones no interaccionantes con la misma densidad. Es claro que si estos sistemas existen, entonces son únicos, pero el sistema no interaccionante tiene una ventaja sobre el otro, y es que podemos encontrar más fácilmente su estado fundamental, ya que la función de onda de un sistema de este tipo es una función de onda tipo determinante de Slater.

1.8.1. Electrones no interaccionantes

Estudiemos ahora el funcional de la densidad de un gas electrónico no interaccionante con densidad $n(\vec{r})$. Asumimos entonces que existe un potencial $V_s(\vec{r})$ tal que el estado fundamental del Hamiltoniano correspondiente es:

$$\mathbf{H}_s = \mathbf{T} + \mathbf{V}_s \quad (1.20)$$

y admite un estado fundamental con densidad $n(\vec{r})$.

Denotemos la función de onda del estado fundamental de nuestro sistema como $\Phi_{gs}[n]$. Entonces el funcional de Hohenberg-Kohn se reduce a la energía cinética definida como:

$$T_s[n] = \langle \Phi_{gs}[n] | \mathbf{T} | \Phi_{gs}[n] \rangle \quad (1.21)$$

El principio de minimización para $\mathbf{T}_s[n]$ es:

$$\Psi \rightarrow n \implies T_s[n] \leq \langle \Psi | \mathbf{T} | \Psi \rangle \quad (1.22)$$

Esta ecuación tiene diversas consecuencias no triviales: El estado fundamental de la función de onda de partículas no interaccionantes asociada con $n(\vec{r})$ minimiza la energía cinética, esto implica que cualquier función de onda $\Phi[n]$ para la cual $\langle \Phi[n] | \mathbf{T} | \Phi[n] \rangle = T_s[n]$ es por tanto la función de onda del estado fundamental del sistema.

1.8.2. El funcional de la energía de intercambio-correlación

La aproximación de Thomas-Fermi descrita anteriormente no es muy precisa. Si queremos tratar el funcional de la energía cinética de electrones interaccionantes de una forma más precisa, debemos descomponerla en una parte que represente la energía cinética de partículas no interaccionantes con densidad n ($T_s[n]$), y otra parte que represente el resto, ($T_c[n]$), la energía cinética así expresada queda:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (1.23)$$

La forma de $T_s[n]$ no la conocemos explícitamente como funcional de n , pero se puede expresar fácilmente en términos de los orbitales atómicos de una partícula $\phi_i(\vec{r})$ de un sistema no interaccionante con densidad n como:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (1.24)$$

Esta expresión es válida porque para partículas no interaccionantes la energía cinética total es la suma de las energías cinéticas individuales. Dado que todos los orbitales $\phi_i(\vec{r})$ son funcionales de n , esta expresión para T_s es una función explícita de los orbitales ϕ_i , e implícitamente es un funcional de la densidad, $T_s[n] = T[\phi_i[n]]$.

Reescribiendo el funcional exacto de la energía:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\phi_i[n]] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (1.25)$$

donde $U[n]$ es la energía de interacción electrón-electrón, y por definición:

$$E_{xc} = T - T_s + U - U_H$$

Esta definición muestra que una gran parte de la energía de correlación E_c se debe a la diferencia $T_c = T - T_s$, que es la diferencia entre las energías cinéticas de un sistema de partículas no interaccionantes y otro sistema con partículas interaccionantes. La forma explícita de E_{xc} es desconocida, el teorema de Hohenberg-Kohn nos asegura que es un funcional de la densidad, usualmente expresado como $E_{xc}[n] = E_x + E_c$, donde E_x se debe al principio de Pauli (energía de intercambio), y E_c se debe a correlaciones.

1.8.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Ahora que tenemos T_s expresado como una función orbital, no podemos minimizarlo directamente con respecto a la densidad electrónica. Kohn y Sham propusieron un método para minimizarlo indirectamente:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.26)$$

Llevando a cabo las derivadas parciales se tiene:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (1.27)$$

donde $v(\vec{r})$ es el potencial externo, $v_H(\vec{r})$ el potencial de Hartree, v_{xc} es el potencial de intercambio-correlación.

Consideremos ahora un sistema de partículas no interaccionantes moviéndose en un potencial $v_s(\vec{r})$. La condición de minimización de este sistema es simple, al no tener términos de correlación-intercambio ni de Hartree:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_s[n] \quad (1.28)$$

Donde la densidad de esta ecuación de Euler es $n_s(\vec{r})$. Eligiendo cuidadosamente $v_s(\vec{r})$ tal que $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$, podemos calcular la densidad de un sistema interaccionante en el potencial $v(\vec{r})$, descrito por la ecuación de

Schrödinger para un sistema de muchas partículas, simplemente resolviendo el problema para un sistema de una partícula (no interaccionante), bajo el potencial $v_s(\vec{r})$.

En particular, la ecuación de Schrödinger de este sistema auxiliar es:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})} \quad (1.29)$$

nos lleva a orbitales que reproducen la densidad $n(\vec{r})$ del sistema original:

$$\boxed{n(\vec{r}) \equiv n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2} \quad (1.30)$$

donde f_i es la ocupación del orbital i -ésimo.

Las dos ecuaciones recuadradas son las *ecuaciones de Kohn-Sham*. Estas ecuaciones remplazan el problema de minimizar $E[n]$ por simplemente resolver una ecuación de Schrödinger no interaccionante. (Paradójicamente, el problema de minimizar $E[n]$ remplazaba originalmente resolver la ecuación de Schrödinger)

1.8.4. Solución autoconsistente

Como sabemos, v_H y v_{xc} dependen de n , que a su vez depende de los orbitales ϕ_i , que dependen de v_s . Esto hace que resolver las ecuaciones de Kohn-Sham sea un problema no lineal. El procedimiento usual para resolver este problema es empezar con una densidad $n(\vec{r})$ de prueba, calcular los $v_s(\vec{r})$ correspondientes, y después resolver la ecuación diferencial de Kohn-Sham para los orbitales ϕ_i . A partir de aquí, se calcula una nueva $n(r)$, y se repite el proceso hasta alcanzar la convergencia. Este procedimiento se llama *ciclo autoconsistente*. Hay diferentes criterios de convergencia y algoritmos que pueden acelerar este proceso de convergencia (convergencia de la energía, de la densidad, de observables obtenidos a partir de estos, etc). Usualmente, la convergencia se obtiene en unas decenas de interacciones, y rara vez no existe una solución autoconsistente para las ecuaciones de Kohn-Sham.

Una vez que hemos obtenido la solución convergente n_0 , podemos calcular la energía de la ecuación:

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(\vec{r})n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) + E_{xc}[n_0] \quad (1.31)$$

Donde la energía del sistema no interaccionante es:

$$E_s = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i = T_s + V_s \quad (1.32)$$

En la expresión para E_0 se muestra que E_0 no es simplemente la suma de los ϵ_i , y que de hecho, los ϵ_i son una herramienta matemática ficticia. Son los valores propios de una ecuación auxiliar de un sólo cuerpo cuyos valores propios (orbitales) llevan a la densidad electrónica correcta.

La diferencia entre E_0 y la suma de los ϵ_i , se debe a interacciones entre partículas. Si escribiéramos E_0 como la suma estricta de los ϵ'_i (distintos de los valores propios ϵ_i de la ecuación de Kohn-Sham), el sistema quedaría descrito por N_e cuasipartículas que interaccionan débilmente, algunos ejemplos de estos sistemas son los tratados en la teoría de líquidos de Fermi y teorías de semiconductores.

Subsección 1.9

Aproximación de la Densidad Local

El modelo de Kohn y Sham se basa en tratar de aproximar el sólido como un gas de electrones e iones, considerando así la energía de intercambio-correlación en un volumen infinitesimal, reduciendo el problema a una única integral:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.33)$$

Donde $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ es la contribución a la energía de intercambio-correlación del gas de electrones homogéneo, cuya densidad es igual a la densidad local del sistema n en el entorno de un punto \vec{r} . Esta es la *aproximación de la*

densidad local (LDA), que funciona porque el efecto de las interacciones de intercambio-correlación es de muy corto alcance.

Subsección 1.10

Pseudopotenciales

Los electrones que forman parte de los átomos tienen numerosas interacciones, entre ellos mismos, con el núcleo y con los electrones de otros. Los electrones de las capas más externas son mucho más interaccionantes a la hora de formar enlaces e interacciones químicas, mientras los de las capas más internas están fuertemente ligados al núcleo.

Esto hace que considerar todos los electrones de un núcleo para el cálculo de propiedades sea inabordable debido a la gran complejidad y gran número de interacciones (especialmente, cuando los electrones del core apenas interaccionan de forma relevante). Además, el hecho de que los electrones de valencia tengan que ser ortogonales a los orbitales de capas llenas y los orbitales con el mismo l pero distinto n da lugar a estados con numerosas oscilaciones.

Para solucionar este problema, se introducen los pseudopotenciales; funciones que equivalen al potencial efectivo producido por el core, por tanto una función suave, repulsiva en la región del core y sin singularidades en el origen. De esta forma, sólo consideramos los electrones de valencia y podemos olvidar los efectos e interacciones que se dan en los electrones de las capas cerradas.

Hay cuatro condiciones que debe cumplir una función pseudopotencial:

- Dentro del core, toda pseudofunción de onda obtenida del pseudopotencial debe ser suave y sin oscilaciones (con radio de corte r_c).
- Una función radial de momento angular orbital l calculada a partir de un pseudopotencial $R_l^{PP}(\vec{r})$ debe ser idéntica a la real *all electron* $R_l^{AE}(\vec{r})$, para $|\vec{r}| > r_c$.
- La carga dentro de la región del core debe ser la misma para ambas funciones:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(\vec{r})|^2 r^2 d\vec{r} \quad (1.34)$$

- Los autovalores de ambas funciones también deben ser iguales:

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE} \quad (1.35)$$

La tercera condición (misma carga dentro del core) define los pseudopotenciales de norma conservada. Respecto a estos, el tamaño del core es muy pequeño en metales de transición $3d$, esto hace que con un radio de corte pequeño el número de onda máximo sea muy grande y la base de ondas planas sea demasiado grande (aumentando el coste computacional). Usualmente, se utilizan pseudopotenciales *ultrasoft* que no introducen esta restricción a la función pseudopotencial.

Los pseudopotenciales ultrasoft aumentan el tamaño del core y también la suavidad del pseudopotencial, y solucionan la no conservación de la norma con funciones de carga auxiliares. A menudo se utilizan pseudopotenciales ultrasoft con un tamaño menor que el del core, y se define un radio mayor que el del pseudopotencial que haga el papel de r_c .

En la teoría de pseudopotenciales, la densidad de carga en el core es constante, y la energía del estado fundamental se obtiene sustituyendo la densidad electrónica por una *pseudodensidad* de los electrones de valencia n_v , cambiando el potencial exterior por el pseudopotencial (que da información de las interacciones entre los electrones del core y los de valencia). Así, separamos la contribución de la densidad electrónica en el core n_c a la energía total. La energía de intercambio-correlación exige que las densidades n_v y n_c estén separadas en el espacio para que la aproximación sea válida. En caso contrario, se suele introducir ciertas correcciones denominadas "linear core corrections".

Sección 2

Mecánica Estadística

Subsección 2.1

Aspectos teóricos

A continuación se introducen algunos conceptos de la Mecánica Estadística necesarios para la comprensión del estudio:

2.1.1. Espacio de fases

El espacio de fases Γ , en un sistema de N partículas, se define como el conjunto de coordenadas generalizadas $q_i(t)$ y momentos generalizados $p_i(t)$, de las N partículas que forman el sistema:

$$\Gamma \equiv \{q_i(t), p_i(t)\} \quad i = 1, \dots, 3N \quad (2.1)$$

Cada punto de Γ se denomina *microestado* y su evolución viene dada por las ecuaciones de Hamilton, en función del Hamiltoniano del sistema, H :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.2)$$

Este conjunto de $6N$ ecuaciones es analíticamente inabordable si N es del orden del *número de Avogadro*.

Definimos también la densidad de probabilidad en el espacio de fases:

$$\rho(\{q_i, p_i; t\}) \equiv \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (2.3)$$

Así:

$$\rho(\{q_i, p_i; t\}) dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \equiv \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d\vec{q} d\vec{p} \quad (2.4)$$

expresa la probabilidad de que en el instante t , el sistema físico se encuentre en el estado microscópico representado por el punto fásico $\{\vec{q}, \vec{p}\}$, y ρ debe estar normalizada de forma que:

$$\int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d\vec{q} d\vec{p} = 1 \quad (2.5)$$

Macroscópicamente, un estado puede estar descrito por más de una configuración de las partículas. El conjunto de estas configuraciones junto con su densidad de probabilidad se denomina *conjunto* o *colectividad*.

En este contexto introducimos el operador de Liouville, \mathcal{L} :

$$\mathcal{L} \equiv i\{\mathcal{H}, \} \quad (2.6)$$

siendo $\{A, B\}$ el corchete de Poisson.

Definido así, la ecuación de Liouville puede escribirse:

$$\frac{\partial \rho(\vec{q}, \vec{p}; t)}{\partial t} = -i \mathcal{L} \rho(\vec{q}, \vec{p}; t) \quad (2.7)$$

Su solución será de la forma:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}; t) = e^{-i\mathcal{L}t} \rho_0(\vec{q}, \vec{p}) \quad (2.8)$$

Con estas definiciones introductorias, veamos cuál es la expresión del valor medio de una magnitud A dependiente de las variables dinámicas:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\vec{q} d\vec{p} \rho(\vec{q}, \vec{p}; t) A(\vec{q}, \vec{p}) \quad (2.9)$$

que, en función de sus condiciones iniciales:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-i\mathcal{L}t} \rho_0(\vec{q}, \vec{p}) A(\vec{q}, \vec{p}) \quad (2.10)$$

Podremos aplicar este resultado siempre y cuando el parámetro macroscópico tenga significado microscópicamente. Si el tiempo en el que evoluciona la

variable dinámica $A(\vec{q}, \vec{p})$ es lo suficientemente largo, podemos evaluar su promedio como:

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\vec{q}, \vec{p}, \tau) d\tau \quad (2.11)$$

Si tenemos un tiempo de evolución muy grande, todos los microestados accesibles lo son con la misma probabilidad. Entonces, los promedios sobre la colectividad y la magnitud A coinciden (*hipótesis de ergodicidad*):

$$\langle A(t) \rangle = \bar{A} \quad (2.12)$$

2.1.2. Funciones de correlación

En Mecánica Estadística, una función de correlación es una medida del orden de un sistema, caracterizada por una función de correlación matemática. Las funciones de correlación dan información de cómo las variables microscópicas varían en promedio unas respecto a otras con el tiempo (o el espacio).

Sean dos variables dinámicas de un sistema de N partículas, $A(t)$, $B(t)$, siendo ambas funciones de las coordenadas \vec{q}_i y los momentos \vec{p}_i (estas variables dinámicas pueden ser reales o complejas). La función de correlación entre ambas en el equilibrio se define como:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (2.13)$$

Siendo B^* el complejo conjugado de la variable B , $t' \geq t''$, y el promediado en el tiempo se realiza según la ecuación 2.9.

Aplicando la hipótesis ergódica, la función de correlación $C_{AB}(t', t'')$ puede escribirse como el promedio temporal:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t' + t), B^*(t'' + t) dt \quad (2.14)$$

o bien, como el promedio a la colectividad en sus condiciones iniciales:

$$C_{AB}(t', t'') = \int \rho_0(\vec{q}, \vec{p}) A(\vec{q}, \vec{p}) B^*(\vec{q}, \vec{p}) e^{-1\mathcal{L}(t'-t'')} d\vec{q} d\vec{p} \quad (2.15)$$

promediando a todos los valores de t'' a través de la función densidad de probabilidad en el equilibrio, que será $\rho(\vec{q}, \vec{p}, 0)$ en un sistema con N , V y T fijo, descrita en el conjunto canónico. Podemos particularizar este resultado para el conjunto microcanónico, en el que la función densidad de probabilidad es constante y engloba al operador de Liuville.

La función densidad de probabilidad es independiente del tiempo en el equilibrio, entonces, el promediado en la colectividad dado por la ecuación 2.15 es independiente del origen de tiempos t'' , en consecuencia, $C_{AB}(t', t'')$ solo depende de la diferencia temporal t entre t' y t'' , si elegimos $t'' = s$ y $t' = s + t$. Es por tanto estacionaria respecto a s . Podemos escribir la función de autocorrelación como función de t únicamente:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t) B^* \rangle \quad (2.16)$$

con $B^* \equiv B^*(0)$. Para tiempos cortos:

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle A B^* \rangle \quad (2.17)$$

donde el promedio de las variables A y B^* es una correlación estadística, que se rompe para tiempos muy grandes:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (2.18)$$

Restando los valores medios obtenemos información sobre las fluctuaciones, a menudo de mayor interés que el valor de las variables:

En este contexto podemos introducir las funciones de autocorrelación, $C_{AA}(t, 0)$, que utilizaremos para el cálculo de propiedades del oro en fase líquida, y las funciones de autocorrelación espaciales:

$$C_{AB}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = \langle A(\vec{r}, t) B^*(\vec{r}', t') \rangle \quad (2.19)$$

Las funciones de correlación espaciales son necesarias para conocer la correlación en magnitudes colectivas. De nuevo hay una invariancia respecto de la posición en una de las magnitudes, de modo que:

$$C_{AB}(\vec{r}, \vec{r}'; t, t') = C_{AB}(\vec{r}, 0; t, 0) \quad (2.20)$$

En estas funciones es de especial interés pasar al dominio de la frecuencia y al espacio de momentos con la transformada de Fourier:

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(t, 0) e^{-i\omega t} dt \quad (2.21)$$

$$C_{AB}(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int C_{AB}(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.22)$$

Sección 3

Magnitudes

Definimos la densidad numérica, $\rho(\mathbf{r}, t)$, como:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (3.1)$$

Donde δ es la Delta de Dirac y \vec{r}_i la posición de la partícula i -ésima. La densidad de corriente debido al movimiento global de las partículas es:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (3.2)$$

Con \vec{v}_i la velocidad de la partícula i -ésima. Denotaremos también con ρ a la densidad promedio.

Las propiedades del sistema pueden entonces dividirse en *estáticas* y *dinámicas*.

Subsección 3.1

Propiedades estáticas

La interacción entre partículas en un sistema líquido produce correlaciones entre las posiciones de las partículas, haciendo que su distribución espacial no esté completamente ordenada, pero tampoco sea aleatoria, sino que es característica de las propiedades de estas interacciones.

La *función de distribución radial*, $g(\vec{r})$, nos da información de las correlaciones espaciales que aparecen en un sistema real debido al potencial de interacción, y se define como:

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \quad (3.3)$$

En particular, $\rho g(\vec{r})$ es la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula a una distancia r del origen. Si el sistema es isótropo y homogéneo, podemos eliminar la dependencia radial y $g(\vec{r}) \equiv g(r)$

Así, la integración de $\rho g(\vec{r})$ en una esfera de radio r nos da el número de vecinos que un átomo tiene dentro de esa esfera.

Y la probabilidad de encontrar otra partícula a una distancia comprendida entre r y $r + dr$ es $4\pi r^2 \rho g(\vec{r}) dr$.

A partir de $g(\vec{r})$ podemos construir el *factor de estructura estático* $S(\vec{q})$ definido en el espacio de momentos como:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_q \rho_{-q} \rangle \quad (3.4)$$

Con N el número total de átomos y ρ_q la transformada de Fourier de la densidad numérica (3.1):

$$\rho_{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int \rho(\vec{r}) e^{(-i\vec{q}\vec{r})} d\vec{r} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \sum_{j=0}^N e^{(-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j(t))} \quad (3.5)$$

Donde ahora q es un parámetro y no una variable continua, dado que los vectores de onda están fijados por las condiciones de contorno periódicas. Esto nos lleva a:

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int d\vec{r} e^{(-i\vec{q}\cdot\vec{r})} (g(\vec{r}) - 1) \quad (3.6)$$

La importancia de $S(q)$ reside en que puede ser obtenida experimentalmente mediante difracción de neutrones o difracción de rayos X. $S(q)$ muestra un pico definido que es equivalente al que aparece en un experimento de difracción por rayos X.

En el límite $q \rightarrow 0$, las distancias entre partículas son tan grandes que puede usarse un enfoque macroscópico y resulta:

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \rho K_B T \kappa_T \quad (3.7)$$

Que es la ecuación de compresibilidad. Los valores muy pequeños de κ_T son comunes en metales cerca del punto de fusión, y son consecuencia de la dificultad que atañe intentar comprimir estos sistemas. En el otro extremo, si $q \rightarrow \infty$, $S(q) \rightarrow 1$ ya que no pueden considerarse variaciones en la densidad cuando la estructura no está definida, que sería el caso de un gas ideal o un líquido cercano al punto crítico líquido-gas.

Subsección 3.2

Propiedades dinámicas

3.2.1. Una partícula

La magnitud dinámica principal usada para el estudio de difusión de partículas en un líquido es la *función de autocorrelación de velocidades*, $Z(t)$, definida como:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle \quad (3.8)$$

$Z(t)$ nos da una medida de la velocidad de la partícula i -ésima en un instante de tiempo t , proyectada sobre su velocidad inicial promediada a las condiciones iniciales. Su valor inicial $Z(0)$ puede obtenerse del teorema de equipartición:

$$Z(0) = \frac{k_B T}{m} \quad (3.9)$$

Es evidente que para tiempos suficientemente largos (comparados con los tiempos de relajación microscópicos), las velocidad inicial y final de una partícula estarán completamente descorrelacionadas, de modo que $Z(t \rightarrow \infty) = 0$.

El comportamiento de $Z(t)$ es esencialmente decreciente, decayendo más lentamente en sistemas con baja densidad, dado que los choques entre partículas que cambien su velocidad son menos frecuentes. Por el contrario, para densidades muy grandes se da el denominado *efecto celda*, en el que el movimiento de las partículas a efectos prácticos consiste en colisiones con partículas vecinas que forman parte de dicha celda, haciendo que la función de correlación

de velocidades tome incluso valores negativos.

La relación entre el *coeficiente de difusión*, D y $Z(t)$ es:

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt \quad (3.10)$$

Esta relación es una *fórmula de Green-Kubo*, donde un coeficiente de transporte eminentemente macroscópico se escribe como la integral en el tiempo de un parámetro microscópico de correlaciones temporales.

3.2.2. Colectivas

La dinámica colectiva se estudia a partir de la *función de dispersión intermedia*, $F(\vec{q}, t)$:

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}, t) \rho(-\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_l(0))} \right\rangle \quad (3.11)$$

Esta función describe la dependencia temporal de las fluctuaciones de la densidad numérica. De nuevo, si el sistema es homogéneo e isótropo, podemos prescindir del carácter vectorial de \vec{q} . Entonces, el *factor de estructura estático* $S(q)$ puede obtenerse a partir de $F(q, 0)$.

Haciendo la Transformada de Fourier de $F(q, t)$ tenemos la *función de correlación de van Hove*:

$$G(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} F(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_l(0) + \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (3.12)$$

Esta función es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula con las coordenadas (\vec{r}, t) , si había en el origen otra partícula (ella misma u otra diferente) en el instante $t = 0$.

La función de van Hove puede separarse en dos términos, el propio y el colectivo:

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (3.13)$$

$$G_d(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_l(0) - \vec{r}_j(t)) \right\rangle \quad (3.14)$$

De esta forma $G_s(r, 0) = \delta(r)$ y $G_d(r, 0) = \rho g(r)$, y podemos tener en cuenta en el cálculo de la probabilidad de encontrar una partícula en (\vec{r}, t) que sea la misma partícula (u otra) la que estaba en el origen en $t = 0$. Cuando el tiempo avanza, G_s se ensancha y los picos de G_d se desvanecen.

También podemos hacer la Transformada de Fourier temporal de $F(q, t)$ pasando al dominio de la frecuencia para obtener el *factor de estructura dinámico*, $S(q, \omega)$:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt F(q, t) e^{i\omega t} \quad (3.15)$$

Que integrado a todas las frecuencias:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(q, \omega) = F(q, 0) = S(q) \quad (3.16)$$

Magnitud que también puede ser medida directamente con difracción de rayos X o de neutrones (como el factor de estructura estático).

Son fenómenos de interés en la dinámica de fluidos los modos de propagación, fluctuaciones colectivas que se comportan como fonones en un sólido. Su obtención experimental y su cálculo computacional son complicados, pero la prueba de su existencia nos la da el hecho de que haya un máximo en la $S(q, \omega)$ para una frecuencia distinta de cero. Al no existir una teoría que describa correctamente estos modos fuera del régimen hidrodinámico, no es posible saber de antemano si un sistema soportará estos modos, ni sus frecuencias de aparición.

Otra variable a estudiar es la corriente neta producida por el movimiento global de partículas, $\vec{J}(\vec{q}, t)$ (3.2), que podemos separar en corriente transversal $\vec{J}_t(\vec{q}, t)$ y longitudinal $\vec{J}_l(\vec{q}, t)$. A partir de las componentes de J podemos definir las funciones de correlación de las corrientes longitudinal y transversal:

$$C_l(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_l(-\vec{q}, 0) \vec{J}_l(\vec{q}, t) \rangle \quad (3.17)$$

$$C_t(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_t(-\vec{q}, 0) \vec{J}_t(\vec{q}, t) \rangle \quad (3.18)$$

Cuyas transformadas de Fourier son respectivamente $C_l(\vec{q}, \omega)$ y $C_t(\vec{q}, \omega)$. Los espectros de la función de correlaciones de la densidad de corriente longitudinal y el factor de estructura dinámico están directamente relacionados:

$$q^2 C_l(\vec{q}, \omega) = \omega^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (3.19)$$

Por otro lado, no es posible medir experimentalmente $C_t(\vec{q}, t)$ y su cálculo mediante simulaciones nos describe el comportamiento de los modos transversales del sistema.

Al no ofrecer resistencia a la cizalladura, los líquidos no presentan modos transversales macroscópicos (que se disipan rápidamente a través de procesos disipativos). Esta es la motivación detrás de separar las corrientes en longitudinales y transversales, dado que a nivel microscópico sí podemos hablar de modos transversales en un líquido debido a fluctuaciones. A través de la transformada de Laplace de la corriente longitudinal, puede calcularse la viscosidad del sistema.

Sección 4

Régimen Hidrodinámico

El modelo hidrodinámico describe el comportamiento dinámico de un sistema para grandes distancias (vectores de onda pequeños). Cuando un sistema está en régimen hidrodinámico, las propiedades locales del fluido varían lentamente para escalas de tiempo y distancias microscópicas. Las variables hidrodinámicas satisfacen las ecuaciones de continuidad, conservando así masa, momento y energía.

Subsección 4.1

Una partícula

En la escala de tiempos del régimen hidrodinámico, una partícula dada en un fluido habrá sufrido numerosas colisiones con sus vecinos, haciendo que la densidad macroscópica, $\rho_s(\vec{r}, t)$ sea difusiva de forma que cumpla la ecuación de continuidad, y su correspondiente relación constitutiva (dada por la Ley de Fick), que introduce la variable dinámica densidad de la partícula i -ésima en el punto \vec{r} y tiempo t :

$$\rho_s(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_c(t)) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \rho_s(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.2)$$

$$\vec{J}_s(\vec{r}, t) + D \nabla \rho_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.3)$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la partícula y \vec{J}_s es la corriente propia de la partícula. Con estas dos relaciones se obtiene:

$$\frac{\partial \rho_s(\vec{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \rho_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.4)$$

Ecuación cuya solución en el espacio recíproco es:

$$\rho_s(\vec{r}, t) = \rho_s(\vec{q}, 0) e^{-Dq^2 t} \quad (4.5)$$

Podemos entonces escribir la función de correlación propia intermedia del régimen hidrodinámico:

$$F_s(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_s(\vec{q}, 0) \rho_s(-\vec{q}, 0) \rangle e^{-Dq^2 t} = e^{-Dq^2 t} \quad (4.6)$$

De donde podemos obtener la función de correlación de van Hove ($G_s(r, t)$) y el factor de estructura dinámico propio ($S_s(q, \omega)$) haciendo las transformadas de Fourier:

$$G_s(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (4.7)$$

$$S_s(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D q^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2} \quad (4.8)$$

Vemos entonces que en el régimen hidrodinámico $G_s(r, t)$ y $S_s(q, \omega)$ tienen un comportamiento Gaussiano en q y r respectivamente, con una componente de difusión temporal.

Subsección 4.2

Colectiva

La imagen que ofrece el modelo hidrodinámico del estado líquido es la de un medio continuo sometido a fluctuaciones que lo desplazan de su estado de equilibrio, con una escala de tiempos y longitudes mayor que la atómica. En este contexto, se introducirán de nuevo las ecuaciones de continuidad y relaciones constitutivas que nos lleven a las expresiones de las funciones de correlación, partiendo de las leyes de conservación de energía, masa y momento de un fluido monoatómico no relativista:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla \cdot \vec{p}(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial \vec{p}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \sigma(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}^e(\vec{r}, t) = 0 \quad (4.11)$$

Donde \vec{p} es la densidad de momento, σ es el tensor de esfuerzos y \vec{J}^e es corriente de energía definida en términos de variables termodinámicas. Estas ecuaciones pueden linealizarse asumiendo que el sistema siempre está cerca del equilibrio y que las fluctuaciones pueden despreciarse a partir de segundo orden. Separando \vec{J} en sus componentes longitudinal y transversal obtenemos un conjunto de ecuaciones diferenciales con cinco variables fluctuantes $\{\delta\rho, j^x, j^y, j^z, \delta T\}$. Escribiendo este sistema en forma matricial:

$$\mathbf{M}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} z & 0 & iq & 0 & 0 \\ 0 & z + aq^2 & \frac{iqT}{\rho^2 C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \rho & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & z + vq^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & z + vq^2 \end{pmatrix}$$

Donde P es la presión hidrostática, C_v el calor específico a volumen constante y:

$$a = \frac{\xi}{\rho C_v}, \quad b = \frac{4\eta/3 + \eta_b}{m\rho}, \quad v = \frac{\eta}{m\rho} \quad (4.12)$$

Donde ξ es la conductividad térmica, C_v es el calor específico a volumen constante, η es la viscosidad tangencial y η_b es la viscosidad tangencial *bulk*.

La estructura en bloques diagonales de la matriz hidrodinámica muestra que las fluctuaciones de los modos transversales están completamente desacoplados de las longitudinales. Resolviendo la ecuación de valores propios obtenemos:

$$z = -vq^2 \quad (4.13)$$

Para los modos transversales, y:

$$z = D_T q^2 \quad (4.14)$$

$$z = -\Gamma q^2 \pm i c_s q \quad (4.15)$$

Donde D_T es la difusividad térmica, Γ el coeficiente de atenuación del sonido, y c_s la velocidad del sonido adiabático en el medio. Las raíces complejas describen modos acústicos asociados a fluctuaciones de presión.

4.2.1. Modos colectivos longitudinales:

Los modos longitudinales aparecen por fluctuaciones en la densidad provocadas por procesos térmicos o mecánicos. Podemos calcular el factor de estructura dinámico a partir de la densidad, obteniendo:

$$S(q, w) = \frac{S(q)}{2\pi} \left[\left(\frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0} \right) \frac{2D_T q^2}{\omega^2 (D_T q^2)^2} + \right] \quad (4.16)$$

$$\left[+\frac{1}{\gamma_o} \left(\frac{\Gamma q^2}{(\omega + c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right) \right]$$

Con γ_o el coeficiente de dilatación adiabático.

Tenemos entonces tres componentes: La línea Rayleigh en $\omega = 0$ y las líneas de Brillouin con $\omega = \pm c_s q$ y a partir de las cuales podemos calcular la velocidad del sonido en el medio. La línea Rayleigh aparece por difusión térmica a presión constante, y las líneas de Brillouin son modos acústicos propagantes.

4.2.2. Modos colectivos transversales:

El comportamiento hidrodinámico de las fluctuaciones de corriente térmicas viene regido por la siguiente ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{\partial}{\partial t} j^x(q, t) + v q^2 j^x(q, t) = 0 \quad (4.17)$$

Multiplicando por $j^x(-q, 0)$ y promediando:

$$\frac{dC_t(q, t)}{dt} + v q^2 C_t(q, t) = 0 \quad (4.18)$$

Cuya solución es:

$$C_t(q, t) = \frac{e^{-vq^2 t}}{m\beta} \quad (4.19)$$

Y haciendo su transformada de Fourier:

$$C_t(q, \omega) = \frac{1}{m\beta\pi} \frac{v^2}{\omega^2 + (vq^2)^2} \quad (4.20)$$

Esta solución entra en concordancia con la definición usual de sistema en estado líquido, ya que nos da unos modos transversales puramente difusivos (con una forma de exponencial decreciente en el dominio del tiempo).

Sección 5

Oro en fase líquida

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación AIMD del metal oro (Au) en fase líquida, para después comparar estos resultados con resultados experimentales disponibles.

La escasez de resultados experimentales se debe a la dificultad que conlleva trabajar con oro líquido, dado su elevado punto de fusión (1337 K) y su considerable absorción de neutrones y rayos X.

La absorción de rayos X es muy grande para elementos con un alto número atómico, dado que la absorción fotoeléctrica crece con Z^4 , y no se compensa con el crecimiento de la sección eficaz con Z^2 . En cuanto a la absorción de neutrones, aunque el oro resulta ser muy absorbente, la relación absorción-scattering es menor que en otras muestras altamente absorbentes (como el mercurio), lo que hace que la dispersión inelástica de neutrones sea preferible a la de rayos X para llevar a cabo los experimentos.

Subsección 5.1

La simulación

La simulación se llevó a cabo con el software QuantumEspresso, que utiliza DFT. Se describe la energía de intercambio-correlación a través de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), y utilizando un pseudopotencial ultrasoft para tratar la interacción electrón-ión.

Se empleó una configuración termodinámica caracterizada por una temperatura $T = 1423\text{ K}$, ligeramente por encima de la temperatura experimental de fusión del oro, un número de partículas $N = 150$ átomos y una celda cúbica de lado $l = 14,180836\text{ \AA}$, con una densidad numérica de $\rho = \frac{N}{l^3} = 0,0526 \frac{\text{át}}{\text{\AA}^3}$.

Con un paso de tiempo de $\Delta t = 7,5 \cdot 10^{-3}\text{ ps}$, se calcularon 23345 configuraciones de posiciones y velocidades de cada partícula (con un tiempo total de simulación de $t = 175,085\text{ ps}$), aplicando el algoritmo de Verlet a cada

iteración.

La configuración electrónica del Au es $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2$, y en nuestro cálculo hemos considerado como electrones de valencia los $5d^{10}6s^2$. Ello da un total de 12 electrones de valencia para el cálculo de la densidad electrónica. Con 150 átomos, tenemos un total de 1800 electrones.

Subsección 5.2

Propiedades estáticas

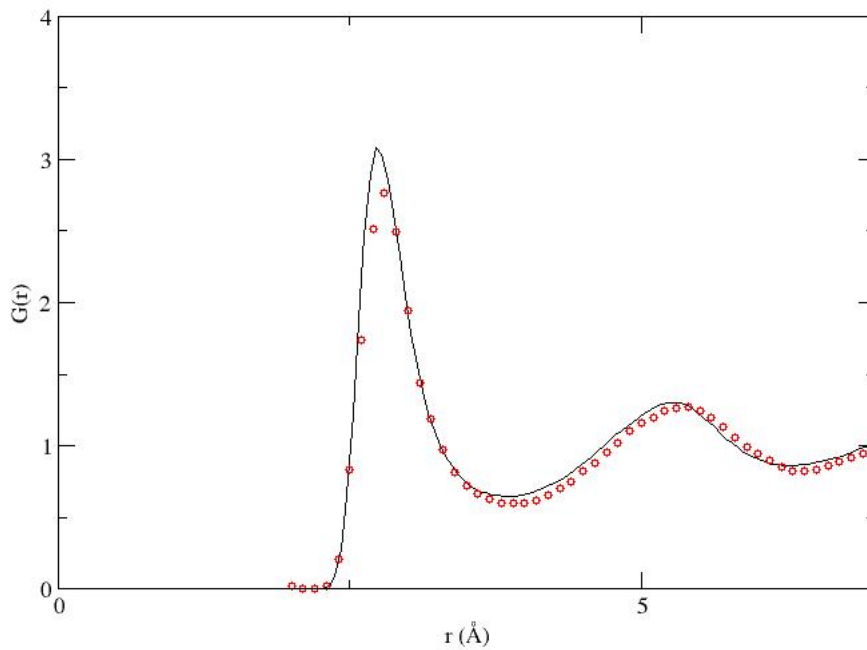


Figura 1: Función de distribución radial, $g(r)$, del Au en fase líquida para $T=1423$ K. En línea continua el cálculo AIMD, en puntos, datos experimentales de Waseda [8] a $T=1423$ K.

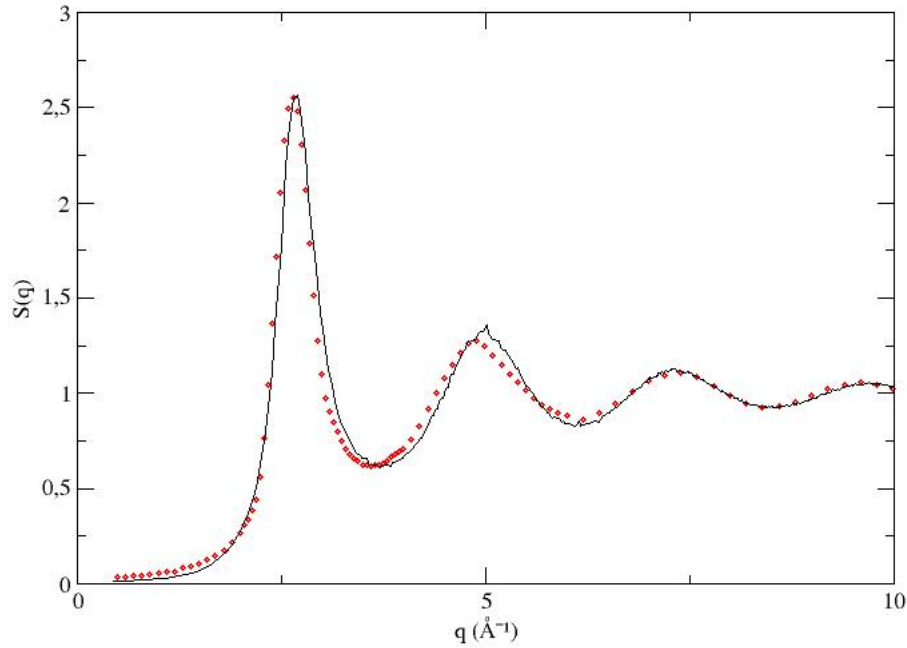


Figura 2: Factor de estructura estático, $S(q)$, del Au en fase líquida para $T=1423$ K. En línea continua el cálculo AIMD, en puntos, datos experimentales de Waseda [8] a $T=1423$ K.

5.2.1. Función de distribución radial

La primera magnitud calculada es la función de distribución radial, $g(\vec{r})$ (3.3), la cual da información acerca del orden de corto alcance en el metal líquido. En la Figura 1, se muestra la comparación entre la función obtenida en la simulación y los datos experimentales de Waseda [8].

Es posible a partir de $g(\vec{r})$ calcular el *número de coordinación* (número de vecinos más próximos), con la expresión:

$$CN = \int_0^{r_m} 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (5.1)$$

Con $r_m = 3,82$ Å la posición del primer mínimo de $g(r)$, obteniendo un número de 12 vecinos promedio vistos por el átomo central. Este valor es típico

de metales en estado líquido a temperaturas cercanas al punto de fusión.

5.2.2. Factor de estructura estático

A continuación se ha calculado el factor de estructura estático, $S(q)$ (3.4), que se muestra en la Figura 2, de nuevo comparándolo con los datos experimentales de Waseda [8], con los que también muestra un buen acuerdo.

$S(q)$ muestra un pico principal simétrico en $q = 2,55 \text{ \AA}^{-1}$, que coincide en posición e intensidad con el pico de los resultados experimentales. El primer máximo del factor de estructura estático se asocia con un parámetro de red de corto alcance. En las sucesivas oscilaciones, hay un ligero desacuerdo en las posiciones entre la simulación AIMD y los resultados experimentales, aunque la amplitud de las oscilaciones sí es la misma para ambos, además las oscilaciones van haciéndose más débiles al incrementar el valor de q .

A partir de $S(q)$ puede calcularse el factor de compresibilidad isoterma, κ_T , haciendo un ajuste cuadrático para los valores más pequeños de q y extrapolando el valor de $S(q \rightarrow 0)$. El ajuste de $S(q \rightarrow 0) = a + b \cdot q^2$ nos da una ordenada en el origen $S(0) = 0,01688$, y usando la expresión:

$$S(0) = k_B T \rho_n \kappa_T \quad (5.2)$$

Obtenemos $\kappa_T = (1,63 \pm 0,10) \cdot 10^{-11} m^2 N^{-1}$, que es comparable a los valores estimados por Blairs [9] y Singh [10], $\kappa_{T_{exp1}} = 1,31 \cdot 10^{-11} m^2 N^{-1}$ y $\kappa_{T_{exp2}} = 1,19 \cdot 10^{-11} m^2 N^{-1}$, respectivamente.

Un estudio más detallado de la estructura local se lleva a cabo a través del *análisis de vecinos comunes* (CNA). El análisis procede considerando todos los pares de vecinos y se analiza su entorno. Más específicamente, para cada par de vecinos se asocian cuatro índices que indican:

- Si las dos partículas del par son primeros (1) o segundos (2) vecinos.
- Cuántas partículas son primeros vecinos de ambas partículas del par.
- Número de enlaces de primeros vecinos entre los vecinos compartidos.

- Diferenciación entre pares con los tres primeros índices iguales.

Con este método podemos conocer la estructura y diferenciar entre estructuras FCC, HCP, BCC o ICOS. Se han seleccionado algunas configuraciones de la simulación AIMD y se eliminan las fluctuaciones térmicas llevando estas configuraciones a una temperatura cercana a 0 K para poder caracterizar la estructura. Entonces se realiza un análisis de vecinos comunes, cuyo resultado se muestra en la Tabla 1.

Existe un predominio claro de los índices 1431 y 1541, correspondientes a estructuras icosaédricas distorsionadas. Esta estructura es típica de metales en fase líquida a una temperatura cercana al punto de fusión, con un 49% de los pares, incluyendo los que presentan estructura icosaédrica perfecta. Es importante también la contribución de los pares con índices 1422 y 1421 (21%), correspondientes a estructuras hexagonales, y los pares con índices 1311 y 1321 (18%), correspondientes a otras estructuras desordenadas.

| Pairs | 1551 | 1541 | 1431 | 1321 | 1421 | 1422 | 1301 | 1441 | 1661 | 1311 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| l-Au | 0.09 | 0.17 | 0.23 | 0.06 | 0.07 | 0.14 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.12 |
| ICOS | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| HCP | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.50 | 0.50 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| FCC | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| BCC | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.43 | 0.57 | 0.0 |

Tabla 1: Análisis de vecinos comunes para configuraciones AIMD del l-Au a temperatura $T=1423\text{ K}$ y comparación con diversas estructuras locales.

Subsección 5.3

Propiedades dinámicas**5.3.1. Propiedades de una partícula**

La función de correlación de velocidades $\frac{Z(t)}{Z(t=0)}$ (Eq 3.8) obtenida con el cálculo Ab Initio se muestra en la Figura 3, se ha normalizado a la unidad dividiendo por su valor inicial.

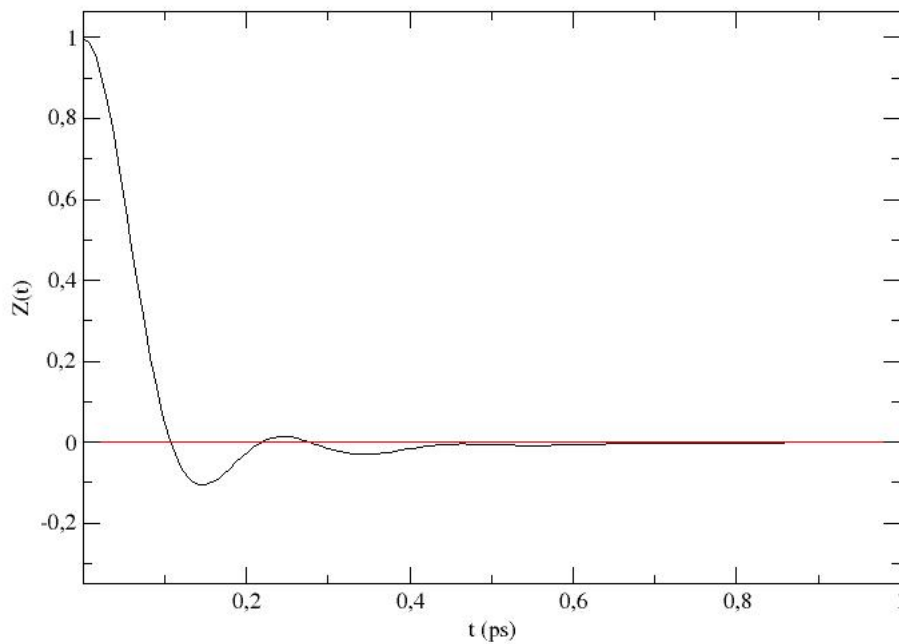


Figura 3: Función de correlación de velocidades normalizada, $Z(t)$, del Au en fase líquida para $T=1423$ K obtenida con cálculo AIMD

En la Figura 3 puede apreciarse cómo $Z(t)$ relaciona la velocidad de la partícula en cada instante de tiempo con su velocidad inicial. A medida que avanza el tiempo de simulación, la velocidad instantánea de la partícula deja de estar correlacionada con su velocidad inicial, debido a los sucesivos choques con el resto de partículas. El mínimo que se observa en la gráfica es

consecuencia del efecto celda descrito en 3.2.1, ya que las colisiones de la partícula ocurren esencialmente con sus primeros vecinos.

A partir de $Z(t)$ podemos calcular el *coeficiente de autodifusión*, D , con Eq(3.10), obteniendo:

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty Z(t) dt = 0,28 \pm 0,01 \frac{\text{\AA}^2}{ps} \quad (5.3)$$

También podemos obtener el coeficiente de difusión a partir de la pendiente de la función del desplazamiento cuadrático medio para tiempos muy grandes, $R_{ij}(t)$, a través de la expresión:

$$\delta R^2(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} 6Dt \quad (5.4)$$

Que da un resultado de $D_{AIMD} = 0,28 \pm 0,02 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$. Podemos comparar estos valores con los resultados de Iida y Guthrie [11], $D_{exp} = 0,243 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$, basado en expresiones empíricas a la temperatura de *melting*, $T = 1337 K$.

Por otro lado, Guarini *et al* [12] han sugerido un valor de $D = 0,35 \frac{\text{\AA}^2}{ps}$ obtenido para el l-Au a $T = 1373 K$, que fue evaluado a partir de sus medidas experimentales para el factor de estructura dinámico. En cualquier caso, nuestro resultado es del mismo orden de magnitud y está comprendido entre ambos datos "experimentales".

5.3.2. Propiedades colectivas

El factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, puede ser medido experimentalmente mediante dispersión inelástica de neutrones (NIS) o de rayos X (IXS). En la simulación, se ha obtenido $S(q, \omega)$ a partir de $F(q, t)$ haciendo su transformada de Fourier. En las Figuras 6 y 7 se muestra una comparación entre ambas magnitudes para varios valores de q .

$F(q, t)$ presenta el típico comportamiento oscilatorio, siendo la amplitud de las oscilaciones decreciente con q , y a estas se les superpone una componente difusiva, que hace que $F(q, t)$ decaiga a cero. Por otro lado, $S(q, \omega)$ muestra un pico central dispersivo y un pico lateral difusivo que se desplaza hacia la derecha para valores crecientes de q , hasta desaparecer para valores de q lo

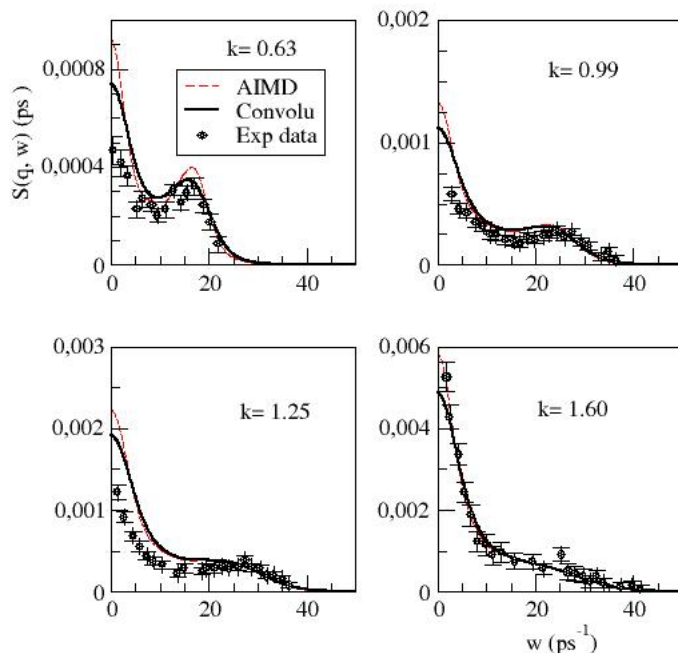


Figura 4: Comparación del factor de estructura estático $S(q, \omega)$ del Au en fase líquida para $T=1423$ K obtenida con cálculo AIMD con los resultados experimentales de Guarini *et al* [12].

suficientemente grandes, esto se debe a que es *engullido* por el pico central. Estos picos laterales indican la presencia de excitaciones colectivas de la densidad.

En la Figura 4 se comparan los resultados obtenidos en la simulación AIMD con los resultados experimentales de Guarini *et al* [12], con los que muestra un buen acuerdo. Se ha convolucionado el factor de estructura estático con una función Gaussiana para corregir la función de resolución del aparato de medida utilizado en el experimento.

El pico lateral en $S(q, \omega)$ indica la existencia de fluctuaciones de densidad colectivas. A partir de la posición del primer pico lateral de $S(q, \omega)$ para el q más pequeño que tenemos ($q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$) puede obtenerse una estimación para

la velocidad del sonido adiabática, dando un resultado $c_s = 2656 \pm 100 \frac{m}{s}$.

Partiendo de $S(q, \omega)$ se ha calculado la función de correlación de la corriente longitudinal, $C_l(q, t)$, que al ser proporcional al factor de estructura dinámico, las frecuencias máximas serán los modos longitudinales en el líquido. Haciendo su transformada de Fourier se tiene su espectro en frecuencias, $C_l(q, \omega)$.

Para cada valor de q , $C_l(q, \omega)$ presenta un único pico para una frecuencia dada ω_l . En la Figura 5 se muestra la relación de dispersión para los modos longitudinales $\omega_l(q)$.

También puede calcularse la velocidad del sonido adiabática en el metal a partir de la relación de dispersión de $C_l(q, \omega)$, con el valor de la pendiente cuando $q \rightarrow 0$, obteniendo un valor de $c_s = 2575 \pm 100 \frac{m}{s}$. Estos resultados son muy similares a los obtenidos experimentalmente de $c_{s_{exp}} \approx 2568 \frac{m}{s}$, y el resultado empírico de Blairs [9] de $c_{s_{emp}} \approx 2518 \frac{m}{s}$.

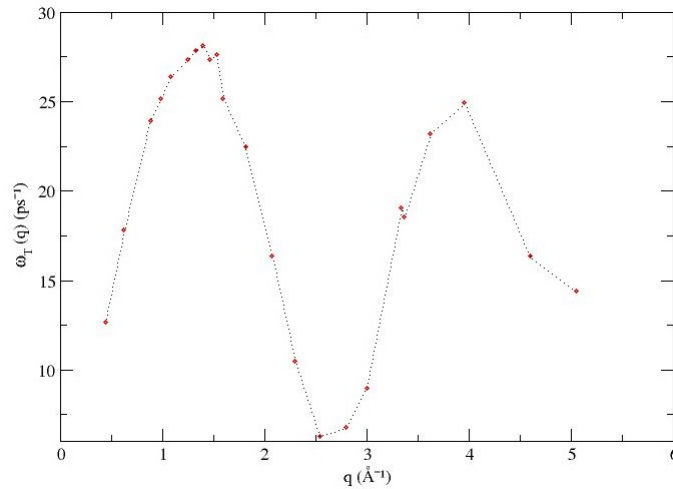


Figura 5: Relación de dispersión del Au en fase líquida para $T=1423 \text{ K}$ obtenida con cálculo AIMD. Se representan las posiciones de los máximos en el espectro de $C_L(q, \omega)$. Con un ajuste lineal añadiendo el origen y considerando los tres primeros puntos se ha calculado la velocidad del sonido adiabática, $c_s = 2575 \pm 100 \frac{m}{s}$

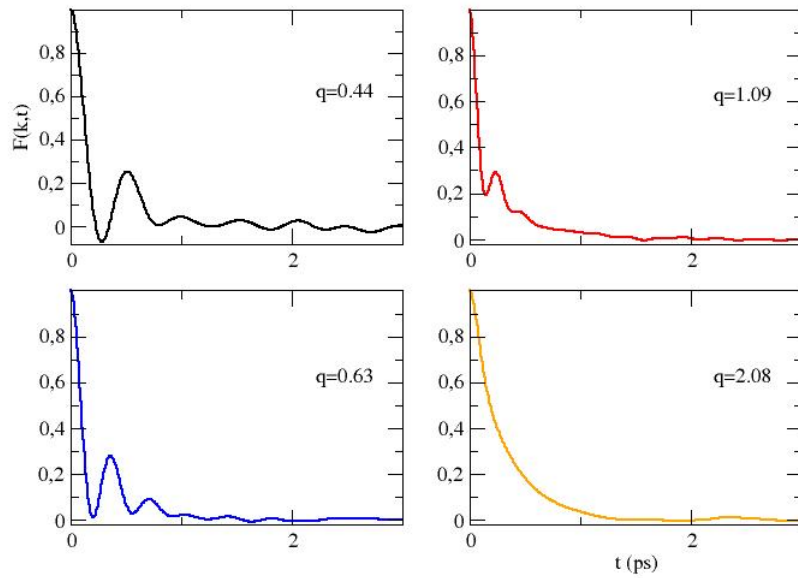


Figura 6: $F(q, t)$, para cuatro valores de q del Au en fase líquida para $T=1423$ K obtenida con cálculo AIMD

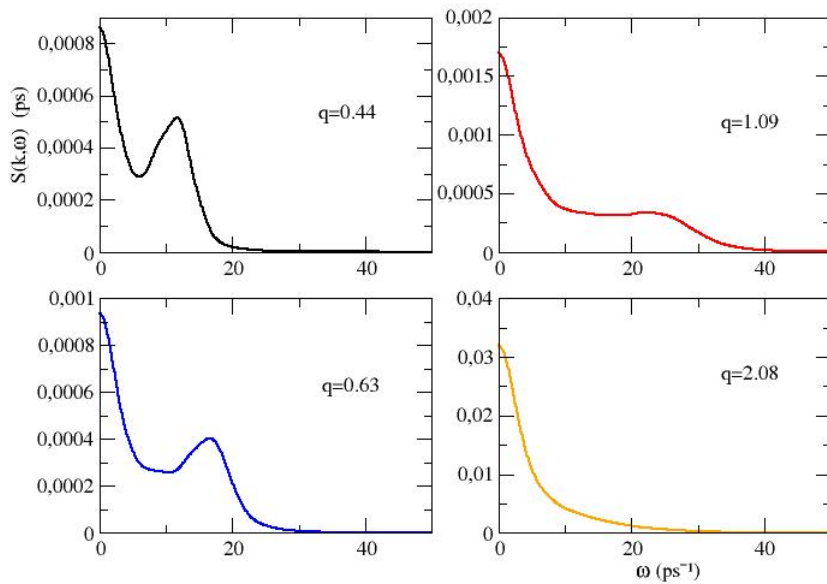


Figura 7: Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, para cuatro valores de q del Au en fase líquida para $T=1423$ K obtenida con cálculo AIMD

Por último se ha calculado la función de correlación de la corriente transversal, $C_t(q, t)$ (Eq 4.19), de cuya transformada de Fourier se obtiene $C_t(q, \omega)$. $C_t(q, t)$ no está asociada con ninguna magnitud medible experimentalmente, de manera que solo puede obtenerse mediante simulaciones. Nos da información de los modos de oscilación transversales (*shear modes*), y evoluciona desde la forma de una función Gaussiana en q y t en el límite de partícula libre ($q \rightarrow \infty$) hacia una función Gaussiana en q y una exponencial decreciente con t en el límite hidrodinámico ($q \rightarrow 0$), como muestra la ecuación 4.19. Su relación de dispersión se muestra en la Figura 8.

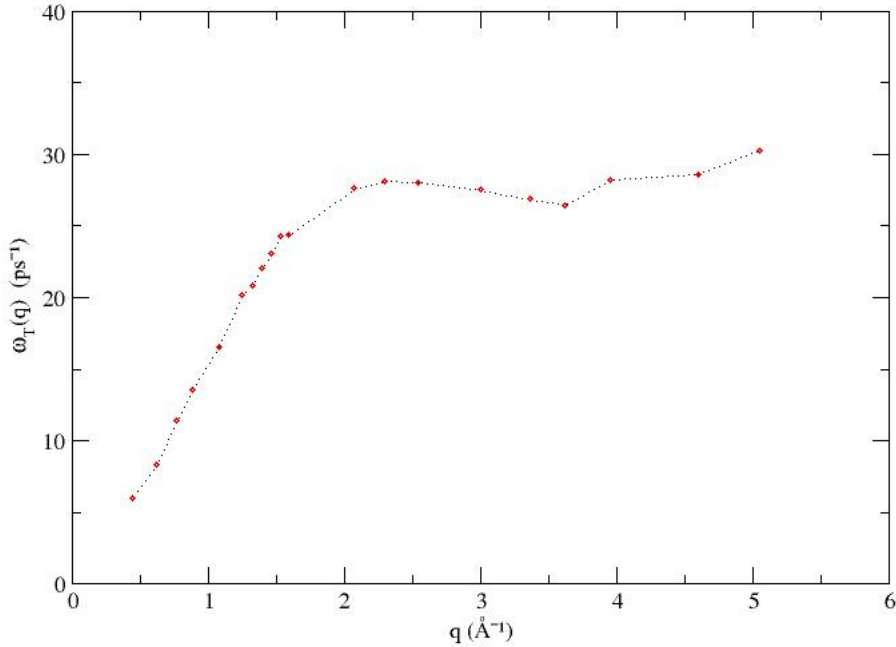


Figura 8: Relación de dispersión del Au en fase líquida para $T=1423$ K obtenida con cálculo AIMD. Se representan las posiciones de los máximos en el espectro de $C_t(q, \omega)$.

A partir de la función $C_t(q, t)$ puede estimarse el valor del coeficiente de viscosidad de cizalladura, η , con la función memoria de $C_t(q, t)$:

$$\tilde{C}_t(q, z) = \frac{1}{\beta m} \left[z + \frac{q^2}{\rho \bar{m}} \tilde{\eta}(q, z) \right] \quad (5.5)$$

Donde la tilde representa la transformada de Laplace, y $\tilde{\eta}(q, z)$ es el coeficiente de viscosidad de cizalla generalizado. El área bajo la función $C_t(q, t)$ normalizada nos da $\beta\bar{m}\tilde{C}_t(q, z = 0)$, de donde podemos obtener valores de $\tilde{\eta}(q, z = 0)$ y extrapolar para $q = 0$ el valor de η .

En la tabla siguiente se muestran los datos obtenidos para el cálculo de $\frac{\tilde{\eta}(q,0)}{\rho\bar{m}}$:

| q | I_N | $\frac{\tilde{\eta}(q,0)}{\rho\bar{m}}$ |
|-------|-------|---|
| 0.443 | 0.260 | 19.6 |
| 0.626 | 0.140 | 18.23 |
| 0.767 | 0.105 | 16.2 |
| 0.886 | 0.079 | 16.1 |
| 1.085 | 0.063 | 13.5 |
| 1.253 | 0.057 | 11.2 |
| 1.329 | 0.050 | 11.3 |
| 1.401 | 0.050 | 10.2 |

Tabla 2: Valor del coeficiente de viscosidad de cizalla generalizado, $\tilde{\eta}(q, 0)$ para varios valores de q . I_N es el valor de la integral de $C_t(q, t)$, ρ es la densidad numérica y \bar{m} la masa atómica.

Finalmente se obtiene un resultado $\eta_{AIMD} = 3,6 \pm 0,2 \text{ mPa s}$, a una temperatura $T = 1423 \text{ K}$. Iida y Guthrie [11] presentan un resultado calculado con una fórmula empírica de $\eta_{IG} = 5,37 \text{ mPa s}$ a $T = 1337 \text{ K}$. Ofte [13] aporta un resultado experimental $\eta_{exp} = 4,74 \text{ mPa s}$ a $T = 1336 \text{ K}$, que debe extrapolarse a la temperatura de nuestra simulación con la expresión $\eta = A' e^{E'_v/RT} \rightarrow 4,3 \text{ mPa s}$.

Conclusiones

Se ha usado una simulación AIMD para el cálculo de diversas propiedades del metal oro en fase líquida, a una temperatura ligeramente superior a su punto de fusión. La dificultad que supone realizar medidas experimentales con este metal hace que los resultados experimentales con los que comparar sean escasos. Como consecuencia, algunos de los datos experimentales con los que se ha comparado utilizan técnicas menos precisas que las actuales. En cualquier caso, se han obtenido unos resultados que en general muestran un buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles.

En cuanto a las propiedades estáticas, se han calculado la función de distribución radial $g(\vec{r})$ y el factor de estructura estático $S(q)$. Estos cálculos han servido para conocer el comportamiento y la posición del pico principal de $S(q)$, así como de picos secundarios, y para realizar un estudio posterior del ordenamiento de corto alcance. El número de coordinación obtenido (12) es similar al de otros metales. El análisis de vecinos comunes (CNA) para determinar la estructura, indica una estructura predominante de tipo icosaédrica, característica de metales líquidos. Es destacable sin embargo la presencia de estructuras desordenadas, poco usuales en metales de estas características.

Respecto a las propiedades dinámicas, los cálculos realizados se dividen en propiedades de una partícula y propiedades colectivas. Para una partícula, la función de autocorrelación de velocidades $\frac{Z(t)}{Z(t=0)}$ permitió calcular el coeficiente de difusión, obteniendo un valor muy similar al resultado experimental. Las propiedades colectivas calculadas fueron el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$, a partir de la función de scattering intermedia $F(q, t)$. El comportamiento de los picos de $S(q, \omega)$ indica la existencia de modos colectivos.

Los modos longitudinales se estudiaron a través de la función de correlación de la corriente longitudinal $C_l(q, t)$. Con su relación de dispersión (obtenida con un estudio de $C_l(q, t)$ en el dominio de la frecuencia), se calculó la velocidad del sonido adiabática en el metal, con un valor muy similar a los resultados experimentales y empíricos, si bien nuestro cálculo podría mejorarse si tuviéramos valores de q más pequeños, para lo cual sería necesario hacer una simulación con un número mayor de partículas.

Los modos transversales no son medibles experimentalmente, pero pueden calcularse con simulación para calcular la viscosidad de cizalladura η , con un valor también próximo al experimental.

Referencias

- [1] K. Capelle, *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 1318 (2006)
- [2] N. Argaman and G. Makov, "Density Functional Theory — an introduction", Institute for Theoretical Physics, University of California
- [3] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, Oxford, 1989)
- [4] R. Baer, "Electron Density Functional Theory", Institute of Chemistry, The Fritz Haber Center for Molecular Dynamics (2009) The Hebrew University of Jerusalem
- [5] Finocchi, Fabio, "Density Functional Theory for Beginners Basic Principles and Practical Approaches", Institut des NanoSciences de Paris (INSP) (2011) CNRS and University Pierre et Marie Curie
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [8] Y. Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials", McGraw-Hill (1980)
- [9] S. Blairs, *Int. Mat. Rev.* **52**, 321 (2007)
- [10] R. N. Singh, S Arafin, A. K. George, *Physica B*, **387**, 344 (2007)
- [11] T. Iida, R. I. L. Guthrie, "The Thermophysical Properties of Metallic Liquids", Oxford Univeristy Press (2015)
- [12] E. Guarini et al, *Phys. Rev. B* **88**, 104201 (2013)
- [13] D. Ofte, *Journal of Nuclear Materials*, **22**, 28 (1967)