



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Física

Propiedades estructurales y dinámicas del titanio en fase líquida

Autor: Óscar Rodríguez Ballesteros

Tutor/es: David J. González & Beatriz González del Río

Índice general

1. Introducción	3
2. Fundamentos Teóricos	6
2.1. Física estadística	6
2.2. Funciones de correlación	9
2.3. Magnitudes fundamentales	12
2.3.1. Estática	12
2.3.2. Dinámica	14
2.4. El modelo hidrodinámico	18
2.4.1. Una partícula	18
2.4.2. Colectiva	19
2.4.3. Más allá de la hidrodinámica	23
3. Método computacional	25
3.1. Teoría del funcional de la densidad	25
3.1.1. Definiciones	26
3.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn	26
3.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	28
3.2. Pseudopotenciales	29
3.3. Dinámica molecular	32
3.3.1. Integración de las ecuaciones de movimiento	32
4. Titanio líquido	34
4.1. Motivación	34
4.2. Detalles de la simulación	35

4.3. Propiedades estructurales	36
4.4. Propiedades dinámicas	39
4.4.1. Dinámica de una partícula	40
4.4.2. Dinámica colectiva	42
5. Conclusión	50
Bibliografía	52

Capítulo 1

Introducción

El estado actual de la física comprende actualmente tres grandes campos de investigación: el de lo *pequeño*, representada por la física de partículas, el de lo *grande*, representado por la cosmología, y el de lo *complejo*, representado entre otros por la física no lineal y nanofísica. Este trabajo se enmarca en el tercer campo, se trata de abordar el estudio de metales líquidos mediante técnicas de simulación *ab initio* basadas en la teoría del funcional de la densidad.

Una de las principales dificultades existentes en el estudio de sistemas líquidos es la falta de modelos ideales comparables con el gas perfecto o el sólido armónico que puedan ser descritos de forma exacta.

Una alternativa para estudiar sistemas líquidos es mediante técnicas de simulación en ordenador, en particular, la dinámica molecular (MD). Los métodos MD han resultado ser una herramienta muy útil para investigar el comportamiento de sistemas tanto macroscópicos como de baja dimensionalidad, ya que no solo permite contrastar la fiabilidad de los distintos modelos teóricos que han sido propuestos para describir las propiedades de un sistema, sino obtener información que sería muy difícil (o imposible) determinar experimentalmente. La capacidad de cálculo que proporcionan hoy día los ordenadores permite resolver las ecuaciones de movimiento de un conjunto de partículas a lo largo del tiempo con un control prácticamente total sobre las condiciones del sistema. Es decir, se puede simular el estado líquido de forma precisa, obteniendo resultados *exactos*, dentro del nivel de las aproximaciones utilizadas en la simulación.

Los metales líquidos son un gran ejemplo de sistemas que combinan una gran relevancia tanto en aplicaciones industriales como en ciencia básica. La mayor parte de los materiales metálicos necesitan ser refinados en estado fundido antes de ser fabricados y sus aplicaciones tecnológicas son numerosas. El titanio es el cuarto metal de transición más abundante, y el noveno elemento más abundante del planeta. Debido a su buena relación resistencia-densidad, baja densidad, alta resistencia a la corrosión y que es compatible biomédicamente tiene muchas aplicaciones industriales, como ingeniería aeroespacial y naval, biomedicina, arquitectura etc. Otra aplicación de los metales en fase líquida es que son conductores y maleables, lo que hace que se puedan usar en pantallas maleables o que si se recubren de un aislante puedan ser usados en un futuro como nervios artificiales.

En el presente trabajo se han estudiado tanto las propiedades estructurales como dinámicas del titanio en fase líquida cerca de su punto de fusión. Dicho estudio se ha hecho mediante una simulación de dinámica molecular de primeros principios.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Física estadística

A la hora de estudiar sistemas en fase líquida una herramienta indispensable es la mecánica estadística [13]. A continuación se introducen una serie de resultados y definiciones básicas de esta rama de la física que se utilizarán en este trabajo.

Sea un sistema de N partículas ($N \sim 10^{23}$). Se define el *espacio de fases*, Γ , como el conjunto de las coordenadas generalizadas, $q_i(t)$, y los momentos generalizados, $p_i(t)$, de todas las 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 define un *microestado* y este evoluciona siguiendo las ecuaciones de Hamilton:

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

Donde H es el hamiltoniano del sistema, estas ecuaciones, en principio, no son resolubles dado que Γ tiene dimensión $6N$ con N del orden del número de Avogadro. Por ello es necesario hacer un tratamiento estadístico. Desde un punto de vista macroscópico, un sistema se define mediante variables termodinámicas y el conjunto de variables de estado necesarias para describir el sistema definen un *macroestado*. El objetivo de la mecánica estadística es conectar estas dos perspectivas de la materia.

Se define una función densidad de probabilidad en el espacio de fases:

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

de manera que:

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

representa la probabilidad de que la partícula se encuentre en un elemento infinitesimal de volumen del espacio de las fases. Esta función debe estar normalizada:

$$\int dq dp \rho(q, p; t) = 1 \quad (2.5)$$

El conjunto de réplicas macroscópicamente iguales junto con su densidad de probabilidad recibe el nombre de *conjunto* o *colectividad*. Por ejemplo la colectividad microcanónica se caracteriza por tener una densidad de probabilidad constante y la temperatura del sistema fija. El operador de Liouville [9] \mathcal{L} , se define como:

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

donde $\{A, B\}$ es el corchete de Poisson:

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \vec{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \vec{r}_i} \right) \quad (2.7)$$

La ecuación de Liouville describe la evolución temporal de la función densidad de probabilidad a través del operador de Liouville:

$$\frac{\partial \rho(q, p; t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\rho(q, p; t) \quad (2.8)$$

Cuya solución es:

$$\rho(q, p; t) = e^{-i\mathcal{L}t} \rho_0(q, p) \quad (2.9)$$

donde $\rho_0(q, p)$ es la densidad de probabilidad inicial.

Con todas estas definiciones podemos exponer un primer resultado de la física

estadística relativo al valor medio de cualquier magnitud A que dependa de las variables dinámicas:

$$\langle A(t) \rangle = \int dq dp \rho(q, p; t) A(q, p) \quad (2.10)$$

Usando la solución de la ecuación de Liouville se puede reescribir este resultado en función de sus condiciones iniciales:

$$\langle A(t) \rangle = \int dq dp e^{-i\mathcal{L}t} \rho_0(q, p) A(q, p) \quad (2.11)$$

Esta regla solo es válida cuando el parámetro macroscópico tiene significado sobre la escala microscópica, es decir, que la temperatura no sería una variable dinámica compatible con este resultado. Existe otra manera de evaluar el promedio de la magnitud $A(q, p)$, a partir de su evolución dinámica por el espacio de fases durante un tiempo suficientemente largo:

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt A(q, p) \quad (2.12)$$

Dado que el tiempo de evolución es muy grande, la magnitud $A(q, p)$ habrá recorrido una gran porción del espacio de fases, por lo que se puede establecer que los promedios sobre la colectividad y la historia dinámica coinciden:

$$\langle A(t) \rangle = \bar{A} \quad (2.13)$$

Esta afirmación se conoce como *hipótesis ergódica*.

2.2. Funciones de correlación

En un sistema termodinámico en equilibrio la variable dinámica $A(t)$ es constante. Sin embargo, si se reduce la escala, la estadística sobre la que se efectúan los cálculos se reduce también y esto provoca que $A(t)$ empiece a fluctuar sobre su valor medio.

Un resultado crucial es el *teorema de fluctuación-disipación*, el cual establece que las leyes y mecanismos que describen las fluctuaciones son los mismos que se manifiestan en la respuesta del material frente a una perturbación externa. Este resultado permite estudiar el no-equilibrio a partir de información extraída del equilibrio. Esto motiva el estudio de las fluctuaciones y la herramienta matemática usada para estudiarlas son las *funciones de correlación* [11].

Una variable dinámica, $A(t)$, de un sistema de N partículas es una función de todas o alguna de las coordenadas, \vec{q}_i , y momentos, \vec{p}_i , $i = 1 \dots N$, tanto \vec{q}_i como \vec{p}_i varían en el tiempo. Se consideran dos variables de las descritas anteriormente, $A(t)$ y $B(t)$, ambas reales o complejas. Se define la función de correlación entre ambas en el equilibrio como:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B^*(t'') \rangle \quad (2.14)$$

donde se usa el convenio de que $t' \geq t''$. El superíndice * define el complejo conjugado y los brackets denotan un promediado en el tiempo o en la colectividad (Eq. 2.10), por lo que $C_{AB}(t', t'')$ se define como el promedio temporal:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B^*(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t' + t)B^*(t'' + t)dt \quad (2.15)$$

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

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B^*(t'') \rangle = \int \rho_0(q, p)B^*(q, p)e^{-i\mathcal{L}(t'-t'')}A(q, p)dqdp \quad (2.16)$$

donde el promedio se hace a todos los posibles valores de t'' , a través de la función densidad de probabilidad del equilibrio. Este resultado está expresado para un sistema con N , V y T fijo, por lo que $\rho(q, p; 0)$ viene dada por el conjunto canónico. En este trabajo se particularizará este resultado para el conjunto microcanónico, en el que la función de densidad de probabilidad es una constante y por tanto el operador de Liouville se engloba en esa constante. La dualidad en la definición de las funcio-

nes de correlación es consecuencia de que el sistema es ergódico. Las funciones de correlación más importantes son las funciones de *autocorrelación*, $C_{AA}(t', t'')$.

Dado que la función densidad de probabilidad en el equilibrio no depende del tiempo, el promediado en la colectividad (Eq. 2.16) no depende de la elección del origen de tiempos t'' , y la función de correlación $C_{AB}(t', t'')$ es invariante bajo traslaciones de tiempo. Si elegimos $t'' = s$ y $t' = s + t$, la función solo depende de la diferencia temporal t y se dice que es *estacionaria* respecto a s . Si evaluamos $s = 0$ y usamos una notación más compacta:

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

donde $B^* \equiv B^*(0)$. A partir de (Eq. 2.14), es claro que para tiempos cortos se tiene:

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) = \langle AB^* \rangle \quad (2.18)$$

donde $\langle AB^* \rangle$ es una correlación estática. Si el tiempo es muy grande las funciones dejan de estar correlacionadas:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (2.19)$$

Normalmente, es más conveniente definir las variables dinámicas de manera que se excluyan sus valores medios y considerar solamente la correlación temporal de sus fluctuaciones:

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B^* - \langle B^* \rangle] \rangle \quad (2.20)$$

$C_{AB}(t)$ irá tendiendo a cero a medida que el tiempo aumente, porque $A(t)$ y B^* tenderán a $\langle A \rangle$ y $\langle B^* \rangle$ respectivamente. Una función de autocorrelación está acotada por su valor inicial, puesto que describe como las fluctuaciones térmicas de una variable decaen en el tiempo.

Si $C_{AB}(t)$ está definida como en (Eq. 2.20) será de utilidad definir su transformada de Fourier:

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

Cuando se quieren estudiar las propiedades colectivas es necesario generalizar los resultados previos con el objetivo de introducir también correlaciones espaciales.

Para ello se define una variable dinámica de manera general:

$$A(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)] \quad (2.22)$$

Usando esta definición, la función de correlación temporal de dos variables dinámicas que dependen de la posición es:

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}''; t', t'') = \langle A(\vec{r}', t') B^*(\vec{r}'', t'') \rangle \quad (2.23)$$

Para sistemas homogéneos se tiene que:

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}''; t', t'') = C_{AB}(\vec{r}' - \vec{r}''; t' - t'') \equiv C_{AB}(\vec{r}, t) \quad (2.24)$$

Su análogo en el espacio recíproco es:

$$C_{AB}(\vec{q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.25)$$

Las transformaciones a los espacios de frecuencias y momentos serán de gran utilidad ya que los experimentos tales como la dispersión inelástica de neutrones o la de rayos-X proporcionan información en estos espacios.

2.3. Magnitudes fundamentales

Las variables principales en el estudio del movimiento térmico son la densidad numérica y la densidad de corriente. La densidad numérica se define como:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (2.26)$$

donde $\vec{r}_i(t)$ es la posición de la partícula i a tiempo t y la suma se realiza a todas las partículas. Nótese que (Eq. 2.26) es el caso particular de (Eq. 2.22) con $a_i(t) = 1$. La densidad promedio se denotará por ρ . Dado que la densidad numérica es una magnitud conservada, cumplirá una ecuación de continuidad de la forma:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.27)$$

donde se introduce de manera natural la densidad de corriente, $\vec{J}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (2.28)$$

donde $\vec{v}_i(t)$ es la velocidad de la partícula i . Distinguiremos entre magnitudes estáticas [3] y dinámicas [11]. Además para estas últimas hablaremos de magnitudes *self* o propias si se refieren a una partícula y magnitudes colectivas si involucran a varias partículas.

La distribución de las partículas en el espacio no es ni ordenada ni es puramente caótica, luego la información que se puede extraer de manera teórica es a través de la existencia de correlaciones dentro del sistema. Se exponen a continuación las más relevantes para este trabajo.

2.3.1. Estática

La primera magnitud a estudiar es **la función de distribución radial**, $g(\vec{r})$. Esta función da cuenta de las correlaciones espaciales existentes debido al potencial de interacción entre las partículas. Físicamente, $\rho g(\vec{r})$ es la densidad de probabilidad

de encontrar una partícula a una distancia r de otra partícula situada en el origen, es decir, su cálculo consiste en calcular para cada partícula que forma nuestro sistema, la distancia a la que se encuentra del resto de partículas y representar los resultados en forma de histograma. Se repite el cálculo para cada iteración temporal para tener más estadística. Por como hemos definido $\rho g(\vec{r})$, la integración de una esfera de esta función dará el número de vecinos promedio que un átomo tiene dentro de esa esfera.

La función de distribución radial presenta una serie de características distintivas para sistemas líquidos: 1) es nula para distancias menores que el radio atómico debido a las repulsiones que genera la nube electrónica del core a esas distancias; 2) presenta varios picos debidos a las sucesivas distancias entre vecinos; 3) conforme aumenta la distancia se pierde correlación y los picos se van atenuando. Esta función se entiende como una medida del orden. Los sistemas ordenados presentarán picos muy pronunciados y se observará periodicidad mientras que para sistemas totalmente desordenados (por ejemplo gases) será casi constante.

Formalmente la función de distribución radial se define:

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \rangle \quad (2.29)$$

donde N es el número total de átomos y $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

El **factor de estructura estático**, $S(\vec{q})$ se define como la función de correlación de la densidad numérica en el espacio de momentos:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}) \rho(-\vec{q}) \rangle \quad (2.30)$$

donde $\rho(\vec{q})$ viene dado por las componentes de Fourier de la densidad numérica:

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} \quad (2.31)$$

El factor de estructura estático se relaciona con la función de distribución radial a través de la transformada de Fourier:

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int d\vec{r}' e^{-i\vec{q}\vec{r}'} [g(\vec{r}') - 1] \quad (2.32)$$

La existencia del pico dominante en la $S(\vec{q})$ quiere decir que hay una regularidad en las partículas del espacio real. Este pico se encuentra en un valor q que es aproximadamente $2\pi/\Delta r$, donde Δr es la distancia del primer pico de la $g(\vec{r})$, es decir, de los primeros vecinos. Para vectores de onda grandes, la $S(\vec{q})$ describe lo que sucede a unos valores muy pequeños de la $g(\vec{r})$ donde es cero ya que nos encontramos en la zona repulsiva del core. Esto hace que la integral no contribuya y $S(\vec{q}) \rightarrow 1$. En el extremo opuesto en el que $\vec{q} \rightarrow 0$, se describen las escalas espaciales grandes, por lo que se puede relacionar con información termodinámica, en concreto, con el coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T , mediante la relación:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S(\vec{q}) = \rho k_B T \kappa_T \quad (2.33)$$

El factor de estructura estático es de gran importancia ya que se puede medir mediante experimentos de difracción de neutrones o de rayos-X.

2.3.2. Dinámica

Una partícula

La magnitud central para estudiar la difusión de las partículas en el líquido es la *función de autocorrelación de velocidades*, $Z(t)$, definida como:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \quad (2.34)$$

donde \vec{v}_i es la velocidad del átomo i y el promedio estadístico se realiza a todas las partículas del sistema. Esta función describe cómo evoluciona la proyección de la velocidad atómica sobre su velocidad inicial promediada a todos los átomos. Es un ejemplo importante de función de autocorrelación temporal, descritas en el apartado anterior. No es accesible experimentalmente pero contiene información relevante sobre el estado termodinámico del sistema.

Debido a la definición (Ec.2.20), $Z(t)$ está acotada por su valor inicial, el cual viene dado por el principio de equipartición de la energía, $Z(0) = k_B T/m$, y decae a cero cuando se pierde la correlación entre velocidades debido a las sucesivas colisiones. De esta forma en un sistema poco denso habrá pocas colisiones

por unidad de tiempo y la función decaerá a cero lentamente. Sin embargo para valores altos de densidad ésta decaerá más rápidamente por medio de oscilaciones amortiguadas, llegando a tomar valores negativos. Esto se conoce como '*efecto caja*' y se explica teniendo en cuenta que, en estas condiciones, los átomos se encuentran rodeados por vecinos y su movimiento consistirá en una sucesión de rebotes dentro de esa caja.

La relación de $Z(t)$ con el coeficiente de autodifusión se realiza a partir de la ley de Fick, a partir de la cual Einstein dedujo la expresión:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (2.35)$$

El propósito es reescribir esta ecuación en función de $Z(t)$. Para ello usamos que:

$$\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{v}(t_1) dt_1 \quad (2.36)$$

luego el módulo de la norma del promedio sobre las condiciones iniciales es:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = \left\langle \int_0^t \vec{v}(t_1) dt_1 \int_0^t \vec{v}(t_2) dt_2 \right\rangle \quad (2.37)$$

y usando (Eq. 2.34):

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 3 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 Z(t_2 - t_1) = 6 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 Z(t_2 - t_1) \quad (2.38)$$

Hacemos el cambio de variable de t_2 a $s = t_1 - t_2$, integramos por partes y se obtiene:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6t \int_0^t \left(1 - \frac{s}{t}\right) Z(s) ds \quad (2.39)$$

Finalmente sustituimos este resultado en (Eq.2.38) y (Eq.2.35) y se obtiene la relación:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt \quad (2.40)$$

Esta ecuación es un ejemplo de las relaciones Green-Kubo, donde se relaciona un coeficiente de transporte macroscópico con una función de correlación

microscópica.

Colectiva

La primera función que se introduce es la **función de Van Hove**:

$$G(\vec{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)] \right\rangle \quad (2.41)$$

O de una forma más compacta:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho} \langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{0}, 0) \rangle \quad (2.42)$$

Esta función tiene el significado de una correlación temporal de la densidad numérica. Se separa en dos términos, el propio G_s y el colectivo G_d :

$$G_s(\vec{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(0)] \right\rangle \quad (2.43)$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)] \right\rangle \quad (2.44)$$

Luego $G_d(\vec{r}, 0) = \rho g(r)$ y $G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$. El significado físico de la función de Van Hove es que $G(\vec{r}, t) d\vec{r}$ es proporcional al número de partículas j en una región $d\vec{r}$ centrada en \vec{r} en el tiempo t , suponiendo que había una partícula i en $\vec{r} = 0$ en el instante $t = 0$

el número de partículas j en una región infinitesimal alrededor del punto \vec{r} a un tiempo t pero con la condición de que había ahí una partícula i en el instante inicial.

La división entre propia y colectiva corresponde a la posibilidad de que i y j sean la misma partícula o no. Según aumenta el tiempo, G_s se ensancha en forma de campana y los picos de G_d se van desvaneciendo.

Si hacemos la transformada de Fourier en las coordenadas espaciales se obtiene la **función de scattering intermedio**, $F(\vec{q}, t)$:

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}, t) \rho(-\vec{q}, 0) \rangle \quad (2.45)$$

Y si hacemos a mayores la transformada de Fourier en el tiempo se obtiene el **factor de estructura dinámico**, $S(\vec{q}, \omega)$:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{q}, t) e^{i\omega t} dt \quad (2.46)$$

Se cumple la siguiente relación:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{q}, \omega) d\omega = F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q}) \quad (2.47)$$

El factor de estructura dinámico se puede medir experimentalmente en el laboratorio mediante experimentos de dispersión inelástica de neutrones o de rayos-X.

Unos de los fenómenos más interesantes a estudiar en la dinámica del estado líquido es la existencia de modos de propagación, es decir, fluctuaciones colectivas que se desplazan de forma análoga a los fonones en un sólido. Un máximo en la $S(\vec{q}, \omega)$ para una frecuencia diferente de cero es una prueba de la existencia de este tipo de fenómenos. Su medida experimental y su determinación en simulaciones es muy problemática. De hecho, no hay una teoría satisfactoria que describa el comportamiento de estos modos fuera del régimen hidrodinámico, no siendo posible saber de antemano si un sistema particular soportará estos modos ni, en caso de soportarlos, en que frecuencias.

Para describir matemáticamente estos fenómenos se definen las **funciones de correlación de corriente longitudinal y transversal**, a partir de la separación la densidad de corriente (Eq. 2.28) en el espacio recíproco en componentes longitudinal $\vec{J}_L(\vec{q}, t)$ (paralela al vector \vec{q}) y transversal $\vec{J}_T(\vec{q}, t)$ (perpendicular a \vec{q}):

$$C_L(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_L(-\vec{q}, 0) \vec{J}_L(\vec{q}, t) \rangle \quad (2.48)$$

$$C_T(\vec{q}, t) = \frac{1}{2N} \langle \vec{J}_T(-\vec{q}, 0) \vec{J}_T(\vec{q}, t) \rangle \quad (2.49)$$

Se definen también sus respectivos espectros en el dominio de frecuencias, $C_L(\vec{q}, \omega)$ y $C_T(\vec{q}, \omega)$. La función de correlación de corriente longitudinal puede escribirse también como:

$$C_L(\vec{q}, t) = -\frac{1}{|\vec{q}|^2} \frac{d^2 F(\vec{q}, t)}{dt^2} \quad (2.50)$$

Luego la función $C_L(\vec{q}, t)$ no proporciona nueva información sobre la dinámica colectiva del sistema aparte de la ya obtenida a partir del $S(\vec{q}, \omega)$. Se puede relacionar su espectro en frecuencias con el factor de estructura dinámico:

$$|\vec{q}|^2 C_L(\vec{q}, \omega) = \omega^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (2.51)$$

Por otra parte, $C_T(\vec{q}, \omega)$ describe el comportamiento de modos transversales en el sistema. Es sabido que los líquidos, desde un punto de vista macroscópico, se diferencian de los sólidos por no soportar esfuerzos de cizalladura, lo que a escala atómica se traduce en que las fluctuaciones transversales de corriente se disiparán siempre vía procesos difusivos. Esto no se mantiene a escala microscópica, donde el sistema sí puede sostener modos transversales y su existencia se refleja mediante picos en $C_T(\vec{q}, \omega)$. Estos modos no son detectables experimentalmente por lo que para su descripción solo contamos con modelos teóricos y cálculos realizados mediante simulaciones.

2.4. El modelo hidrodinámico

El modelo hidrodinámico [8] describe el comportamiento dinámico de los sistemas para vectores de onda pequeños, es decir, para distancias espaciales grandes. Este modelo es de gran importancia ya que los resultados experimentales siempre se encuentran dentro de este régimen.

2.4.1. Una partícula

En la escala temporal característica del régimen hidrodinámico, una partícula en el fluido habrá sufrido un gran número de colisiones con sus vecinos de manera que

la densidad macroscópica, $\rho_s(\vec{r}, t)$ tendrá un comportamiento puramente difusivo. Se cumple la ecuación de continuidad:

$$\dot{\rho}_s(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.52)$$

y la ecuación de Fick de la difusión:

$$\vec{J}_s(\vec{r}, t) + D \nabla \rho_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.53)$$

donde $\vec{J}_s(\vec{r}, t)$ es la corriente *self* o de una partícula y D el coeficiente de autodifusión de la partícula. Combinando ambas:

$$\dot{\rho}_s(\vec{r}, t) - D \nabla^2 \rho_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.54)$$

Esta ecuación se resuelve fácilmente en el espacio recíproco, siendo su solución:

$$\rho_s(\vec{q}, t) = \rho_s(\vec{q}, 0) e^{-Dq^2 t} \quad (2.55)$$

Usando este resultado se puede reescribir la función propia de scattering intermedio, $F_s(\vec{q}, t)$, particularizada para el régimen hidrodinámico de la siguiente forma:

$$F_s(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_s(\vec{q}, 0) \rho_s(-\vec{q}, 0) \rangle e^{-Dq^2 t} = e^{-Dq^2 t} \quad (2.56)$$

Haciendo las correspondientes transformadas de Fourier se obtienen la función propia de correlación de Van Hove, $G_s(r, t)$, y el factor de estructura dinámico propio, $S_s(q, \omega)$:

$$G_s(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (2.57)$$

$$S_s(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2} \quad (2.58)$$

2.4.2. Colectiva

La visión hidrodinámica del estado líquido es la de un medio continuo que sufre constantes fluctuaciones que lo alejan de forma local y transitoria de su estado de equilibrio. La escala hidrodinámica se caracteriza por longitudes y tiempos grandes en

comparación con la escala atómica. Al igual que en el apartado anterior se plantearán las ecuaciones de continuidad y se resolverán para calcular las funciones de correlación correspondientes. En particular, para un fluido monoatómico se plantean las leyes de conservación de materia, energía y momento:

$$\dot{\rho}(\vec{r}, t) + \frac{1}{m} \nabla \cdot p(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.59)$$

$$\dot{\vec{p}}(\vec{r}, t) + \frac{1}{m} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.60)$$

$$\dot{Q}(\vec{r}, t) + \frac{1}{m} \nabla \cdot \vec{J}^e(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.61)$$

donde $\dot{Q}(\vec{r}, t)$ es densidad de energía, \vec{p} la densidad de momento, $\boldsymbol{\sigma}(\vec{r}, t)$ el tensor de esfuerzos y $\vec{J}^e(\vec{r}, t)$ la corriente de energía, en cuya definición intervienen variables termodinámicas tales como la presión $p(\vec{r}, t)$, y la temperatura $T(\vec{r}, t)$, y coeficientes de transporte como la conductividad térmica, λ , la viscosidad tangencial η y la viscosidad de volumen ξ .

Estas ecuaciones se linealizan bajo el supuesto de que el sistema está siempre cerca del equilibrio y que las fluctuaciones son despreciables más allá del primer orden. Se utilizan dos variables independientes para describir la ecuación de estado, usualmente ρ y T , las cuales, junto con las componentes de la densidad de corriente, constituyen las cinco variables fluctuantes, $\{\delta\rho, J^x, J^y, J^z, \delta T\}$, para las que se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales en (\vec{r}, t) . Este sistema será algebraico en (\vec{q}, z) a través de transformadas de Fourier-Laplace. Es importante la separación de $\vec{J}(\vec{q})$ en componentes transversales y longitudinales. Se suele hacer coincidir la longitudinal con el eje z .

El sistema se compacta de forma matricial, $\mathbf{M}(\vec{q}) \cdot A(\vec{q}, z) = A(\vec{q}, 0)$, donde $A(\vec{q}, z)$ y $A(\vec{q}, 0) \equiv A(\vec{q})$ son:

$$A(\vec{q}, z) = \{\rho(\vec{q}, z), T(\vec{q}, z), J^z(\vec{q}, z), J^x(\vec{q}, z), J^y(\vec{q}, z)\} \quad (2.62)$$

$$A(\vec{q}) = \{\rho(\vec{q}), T(\vec{q}), J^z(\vec{q}), J^x(\vec{q}), J^y(\vec{q})\} \quad (2.63)$$

Al resolver el sistema la *matriz hidrodinámica* tendrá la siguiente la forma:

$$\mathbf{M}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} z & 0 & iq & 0 & 0 \\ 0 & z + aq^2 & \frac{iqT}{n^2 C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho & 0 & 0 \\ \frac{iq}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T & \frac{iq}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho & z + bq^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & z + \nu q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & z + \nu q^2 \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

donde P es la presión hidrostática, c_v es el calor específico a volumen constante, m es la masa y:

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_v}, \quad b = \frac{4\eta/3 + \zeta}{m\rho}, \quad \nu = \frac{\eta}{m\rho} \quad (2.65)$$

Se ve claramente en la matriz hidrodinámica que los modos longitudinales y transversales están desacoplados. La relación de dispersión de cada uno de los modos colectivos, vendrá dada por las soluciones de la ecuación $\det[\mathbf{M}(\vec{q}, z)] = 0$. Los modos transversales tienen una raíz doble degenerada:

$$z = -\nu q^2 \quad (2.66)$$

La parte longitudinal tiene como solución los siguientes modos:

$$z = -D_T q^2 \quad (2.67)$$

$$z = -\Gamma q^2 \pm ic_s q \quad (2.68)$$

donde D_T es el coeficiente de difusión térmica y Γ es el coeficiente de atenuación del sonido:

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho c_p}, \quad \Gamma = \frac{1}{2} \frac{a(\gamma - 1)}{\gamma + b} \quad (2.69)$$

Intervienen además la velocidad adiabática del sonido, c_s , el calor específico a presión constante, c_p , y el cociente entre los calores específicos, $\gamma = c_p/c_v$. La solución real corresponde a un modo difusivo térmico no propagante que decae con el tiempo con una vida media determinada por D_T , mientras que la solución compleja describe dos modos acústicos propagantes a velocidad c_s , con una vida media determinada por Γ .

Modos longitudinales

Los modos longitudinales están asociados a las fluctuaciones en densidad, temperatura y a la componente longitudinal del momento con respecto a \vec{q} . En el límite hidrodinámico, el factor de estructura dinámico se puede aproximar como:

$$S(q, \omega) = \frac{S(q)}{2\pi} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{2D_T q^2}{\omega^2 + (D_T q^2)^2} + \frac{S(q)}{2\pi} \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\Gamma q^2}{(\omega + c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right) \right] \quad (2.70)$$

Sus principales características son un pico central, o línea Rayleigh, que representa el modo difusivo proveniente del movimiento térmico como una lorentziana centrada en $\omega = 0$ y con semianchura $D_T q^2$ y los picos laterales, también llamadas líneas de Brillouin, que describen los modos propagantes y representadas por lorentzianas centradas en $\omega = \pm c_s q$ y con semianchura Γq^2 .

Modos transversales

La dinámica de los modos transversales se obtiene a través de la correspondiente función de correlación. Se parte de la ecuación que describe las fluctuaciones de corriente:

$$\frac{\partial}{\partial t} J^x(q, t) + \nu q^2 J^x(q, t) = 0 \quad (2.71)$$

Multiplicando por $J^x(-q, 0)$ y haciendo el promedio estadístico:

$$\dot{C}_t(q, t) + \nu q^2 C_t(q, t) = 0 \quad (2.72)$$

cuya solución en el límite hidrodinámico es una exponencial decreciente, típica de procesos difusivos:

$$C_t(q, t) = \frac{e^{-\nu q^2 t}}{m\beta} \quad (2.73)$$

Su espectro correspondiente será una función lorentziana:

$$C_t(q, \omega) = \frac{1}{m\beta\pi} \frac{\nu q^2}{\omega^2 + (\nu q^2)^2} \quad (2.74)$$

La conclusión es que los modos transversales son puramente difusivos a la escala hidrodinámica, en concordancia con la definición tradicional de líquido.

2.4.3. Más allá de la hidrodinámica

Los resultados obtenidos a través de la teoría hidrodinámica fallan cuando se consideran escalas microscópicas. Las hipótesis principales del medio continuo, expresadas mediante las ecuaciones de continuidad, dejan de ser válidas. Los fenómenos que ocurren a esta escala son demasiados rápidos para ser considerados, ya que decaen en intervalos de tiempo comparables al recorrido libre medio de las partículas. La hidrodinámica se restringe a procesos colectivos más lentos, es decir, aquellos que persisten a escalas macroscópicas.

Sin embargo, la pérdida de validez de esta teoría no se produce de manera abrupta, sino que se va degradando progresivamente. Esto quiere decir que proporciona resultados aceptables para valores de (q, ω) lejos de la zona hidrodinámica. Por este motivo, se considera la teoría hidrodinámica como base y se intenta generalizarla permitiendo que los coeficientes de transporte y las magnitudes termodinámicas entren en las ecuaciones como funciones espacio-temporales, con la condición de que estas funciones mantengan el límite hidrodinámico. Estas teorías se engloban dentro de lo que se denomina *hidrodinámica generalizada*.

Uno de los formalismos más exitosos dentro de este marco es de los operadores de proyección [4], que pretende reformular la ecuación del movimiento de las variables dinámicas (Eq. 2.8) para que sea útil en la práctica:

$$\frac{dA(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau K(\tau) \cdot A(t - \tau) + F(t) \quad (2.75)$$

donde $F(t)$ es la fuerza aleatoria que origina las fluctuaciones y $K(\tau)$ la **primera función memoria** del sistema, que describe la respuesta del sistema a estas fluctuaciones.

Bajo este formalismo, las variables dinámicas del sistema se consideran elementos de un espacio vectorial para el que se define el producto interno, para dos variables dinámicas A y B:

$$(A, B) = \langle A^* B \rangle \quad (2.76)$$

Un papel importante en el desarrollo de este formalismo lo juega el operador proyector, éste separa, para una segunda variable dinámica $B(t)$, los grados de libertad paralelos y perpendiculares a $A(t)$; La componente ortogonal a $A(t)$ se asocia con las variables del sistema sobre las que no se tiene control, de donde surgen la fuerza aleatoria y la función memoria. Para la función de correlación la ecuación dinámica será:

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau K(\tau) \cdot C(t - \tau) \quad (2.77)$$

cuya solución en el espacio de Laplace es:

$$\tilde{C}(z) = \frac{C(0)}{z + \tilde{K}(z)} \quad (2.78)$$

Se puede demostrar [16] que la función memoria obedece a su vez a una ecuación de Langevin con una función memoria propia, $K_1(\tau)$:

$$\frac{dK(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau K_1(\tau) \cdot K(t - \tau) \quad (2.79)$$

$K_1(\tau)$ es la *función memoria de segundo orden* de $C(t)$. Este proceso se puede iterar hasta el infinito, esta representación se usa a modo de desarrollo en serie.

Capítulo 3

Método computacional

La simulación se realizará mediante el software libre *Quantum Espresso* [6], este software realiza cálculos de dinámica molecular de primeros principios, (ab initio molecular dynamics) basados en el uso de la teoría DFT y pseudopotenciales.

3.1. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es uno de los formalismos más utilizados en la simulación de la materia condensada. La idea principal de esta teoría consiste en transformar la ecuación de Schrödinger para los N electrones que componen el sistema en un problema variacional, considerando la *densidad electrónica* $n(\vec{r})$ como la magnitud fundamental en vez de la función de onda. El coste computacional será menor, dado que se reduce el número de coordenadas de $3N$, donde N es el número de electrones, a 3. Otra ganancia sustancial viene dada por la necesidad de antisimetrizar la función de onda total, ya que los electrones son fermiones indistinguibles, esto sumaría al cálculo al menos un determinante $N \times N$. Los métodos basados en la función de onda como Hartree-Fock y derivados, proporcionan excelentes resultados en el estudio de moléculas pequeñas pero no son viables para simulaciones que involucren un gran cantidad de partículas.

3.1.1. Definiciones

Un *funcional* [10] es la extensión natural del concepto matemático función. El significado de una función es que a cada punto de un espacio de dimensión n le corresponde un número real o complejo, sin embargo un funcional depende de todos los valores de una función $u(x)$ en un rango $a \leq x \leq b$, esto se puede interpretar como una función definida en un espacio de dimensión infinita, de modo que funciones de varias variables y funcionales son tratados como la versión discreta y continua de un mismo concepto matemático. Si f es una función de n variables $\mathbf{z} = z_1 \dots z_n$, el cambio de la función debido a un cambio infinitesimal en \mathbf{z} es

$$df = f(\mathbf{z} + d\mathbf{z}) - f(\mathbf{z}) = \sum_{i=1}^n A_i(\mathbf{z}) dz_i \quad (3.1)$$

donde

$$A_i(\mathbf{z}) \equiv \frac{\partial f}{\partial z_i} \quad (3.2)$$

De la misma forma si F es un funcional de $u(x)$, entonces

$$\delta F = F[u + \delta u] - F[u] = \int_a^b A[u; x] \delta u(x) dx \quad (3.3)$$

y la *derivada funcional*

$$A[u; x] \equiv \frac{\delta F}{\delta u(x)} \quad (3.4)$$

es un funcional de u y una función de x . La derivada funcional determina la variación de F provocada por un cambio en u para un valor particular de x , para calcular el cambio en F en un rango hay que integrar en x , como se muestra en [3.3]

3.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La DFT se apoya en dos teoremas fundamentales, propuestos por Hohenberg y Kohn [19] partiendo de un gas electrónico interactuante, sometido a un potencial externo. El primero de ellos demuestra que existen mapas biunívocos entre los conjuntos de potenciales externos al sistema, funciones de onda y densidades electrónicas del estado fundamental. Esto implica que toda la información contenida en la fun-

ción de onda Ψ está contenida también en la densidad electrónica $n(\vec{r})$. Todos los observables se pueden representar como funcionales de la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$:

$$B[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \beta | \Psi[n_0] \rangle \quad (3.5)$$

Esto constituye el primer teorema de Hohenberg-Kohn, el observable más importante es la energía del estado fundamental E_0 . Éste se obtiene a partir del hamiltoniano del sistema $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, donde \hat{T} es la energía cinética electrónica, \hat{U} el potencial de interacción electrón-electrón y \hat{V} la interacción con un potencial externo; en nuestro caso el creado por los iones. Se usa la aproximación de Born-Oppenheimer, por la cual se separan las coordenadas iónicas y electrónicas debido a la gran diferencia de masa y por tanto de velocidad promedio de las dos especies, luego los iones crearán un potencial estático. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece que la energía del estado fundamental cumple el principio variacional:

$$E[n_0] \leq E[n] \quad (3.6)$$

donde n es cualquier densidad diferente a la del estado fundamental n_0 . La implementación de la DFT requiere expresar la energía del estado fundamental en términos de la densidad electrónica:

$$E_0[n] = F[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ion}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

donde $v_{ion}(\vec{r})$ es el potencial que crean los iones y $F[n]$ es el funcional que contiene la parte universal o no dependiente del potencial externo. $F[n]$ puede separarse en un término cinético y dos de interacción electrón-electrón, el electrostático o de Hartree y el de intercambio-correlación:

$$F[n] = T[n] + E_H[n] + E_{xc}^0[n] \quad (3.8)$$

de los cuales sólo E_H tiene una expresión sencilla:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|r - r'|} \quad (3.9)$$

El término $E_{xc}^0[n]$ contiene las interacciones cuánticas entre electrones. Típicamente se separa en la parte de intercambio $E_x^0[n]$ debida al principio de exclusión de Pauli y la de correlación $E_c^0[n]$; ésta última incluye el resto de interacciones y no se conoce una expresión general para ella.

3.1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham desarrollaron un método [18] mediante el cual fueron capaces de resolver la ecuación de Schrödinger *para los N electrones*. Para ello se separa el funcional energía cinética en dos partes:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (3.10)$$

$T_s[n]$ es la energía cinética que tendría el sistema si la densidad fuera $n(\vec{r})$ y los electrones no interaccionaran mientras que $T_c[n]$ contiene los efectos de interacción. El primer término se puede calcular de forma exacta introduciendo los orbitales monoparticulares correspondientes al sistema no interactuante. Por el contrario la expresión de $T_c[n]$ es desconocida, por lo que se incluye en el funcional de intercambio-correlación $E_{xc}^0[n] + T_c[n]$. Al desligar la correlación del funcional energía cinética, el problema variacional de minimización de la energía se puede replantear como la búsqueda del estado fundamental de un sistema de partículas no interactuantes sometidas a un potencial efectivo:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ion}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.11)$$

donde $v_H(\vec{r})$ es el potencial de Hartree:

$$v_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|r - r'|} \quad (3.12)$$

y v_{xc} es el potencial de intercambio-correlación que se define como:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta(E_{xc}^0[n] + T_c[n])}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.13)$$

bajo este potencial se resuelven las N ecuaciones de Schrödinger para ψ_i

$$\{-1/2\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.14)$$

donde las $\psi_i(\vec{r})$ forman un conjunto ortonormal que define la densidad electrónica y la energía cinética $T_s[n]$:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.15)$$

Las ecuaciones (Ec. 3.11), (Ec. 3.14) y (Ec. 3.15) son las ecuaciones de Kohn-Sham. Debido a la cadena de dependencias de las variables implicadas, éstas se resuelven de un modo autoconsistente: se parte de una propuesta inicial¹ de densidad electrónica n con la que se calcula v_{eff} , este potencial se usa para resolver las ecuaciones de Schrödinger y obtener las funciones de onda $\psi_i(\vec{r})$ que definen una nueva densidad electrónica, este proceso se repite hasta que la variación de la densidad de dos iteraciones consecutivas es menor que un cierto valor de tolerancia, momento en el que la convergencia ha sido alcanzada.

3.2. Pseudopotenciales

La estructura electrónica de un átomo se desglosa en dos tipos, los electrones del *core* y los de valencia. El core está formado por capas llenas por lo que estos electrones están fuertemente ligados al núcleo, los de valencia son aquellos que forman la capa más externa no llena, luego ocupan los niveles más energéticos y más externos. Las interacciones entre átomos son debido a cambios en la configuración de los electrones de valencia, los químicamente activos. El core, por el contrario, se mantendrá inerte en la mayoría de las situaciones ya que necesita unas energías altísimas para que se produzcan excitaciones. En la mayor parte de sistemas hay más electrones en el

¹Típicamente una superposición de las densidades atómicas individuales

core que en la capa de valencia por lo que representan una carga computacional importante.

Por otra parte el potencial que sienten los electrones cerca del núcleo será en general muy complicado, esto se debe a que los orbitales de valencia se tienen que anular varias veces en esta región debido a la condición de ortogonalidad con los orbitales del core, oscilando muy rápidamente en torno al cero y teniendo una singularidad en el origen. A la hora de realizar cálculos en el ordenador, esta oscilación obligaría a efectuar una discretización muy fina del espacio si se quiere lograr una descripción adecuada de los orbitales, ralentizando el cálculo. Sin embargo los electrones de valencia apenas penetran esta región luego este cálculo no es necesario para describir los procesos físicos de interés.

Estos problemas que acabamos de introducir se solucionan con la introducción de un *pseudopotencial*, un potencial efectivo que describe la contribución del núcleo y los electrones internos fuera de la región del core. El potencial se hace suave y sin singularidad en el origen de forma que la pseudofunción de onda pierde esa oscilación acusada. Además, solo los electrones de valencia intervendrán en el cálculo mientras que los electrones del core solo se tendrán en cuenta explícitamente por su efecto en el potencial. Fuera de la región del core se requiere que tanto el pseudopotencial como la pseudofunción de onda coincidan con el potencial y la función de onda. El buen comportamiento del pseudopotencial permite su expansión en ondas planas. La mayoría de pseudopotenciales se construyen siguiendo estas cuatro condiciones:

- Dentro del core, limitada por un radio de corte r_c , las pseudofunciones calculadas a partir del pseudopotencial no deben presentar nodos, sino que se atenúan suavemente.

- Las pseudofunciones radiales de momento angular l generadas a partir del pseudopotencial (PP) serán idénticas a las reales *all electron* (AE) más allá del radio de corte r_c :

$$R_i^{PP}(r) = R_i^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_c \quad (3.16)$$

- La carga contenida dentro de la zona de core del pseudopotencial debe ser igual para las dos funciones de onda:

$$\int_0^{r_c} dr |R_i^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_c} dr |R_i^{AE}(r)|^2 r^2 \quad (3.17)$$

- Los autovalores de valencia deben ser iguales:

$$\epsilon_l^{AE} = \epsilon_l^{PP} \quad (3.18)$$

Los pseudopotenciales que cumplan (Ec. 3.17) se denominan de *norma conservada*, si se relaja esta condición se denominan *ultrasoft*². Las condiciones (Ec. 3.16) y (Ec. 3.18) normalmente requieren pseudopotenciales diferentes para cada valor de l , éstos se denominan *no locales*.

En el formalismo de los pseudopotenciales, la densidad de carga se divide en la contribución de electrones de valencia (n_v) y de core (n_c); se asume que la densidad de core es constante e independiente de la de valencia durante el proceso de minimización. Además la contribución de core a la energía y al potencial efectivo no se tiene en cuenta normalmente. La energía se calcula mediante DFT sustituyendo la densidad electrónica total por la pseudo densidad de valencia y V_{ext} por el pseudopotencial. Toda la interacción entre los electrones del core y de valencia es incluida en el pseudopotencial. La eliminación de la contribución de la densidad de core a la energía y al potencial efectivo es asumir que $f[n_c + n_v] \simeq f[n_c] + f[n_v]$. Esta linealidad se cumple en el término de Hartree pero no en el de intercambio-correlación, esta aproximación será mejor cuando las densidades de carga de core y valencia estén bastante separadas en el espacio. Si se tiene en cuenta esta falta de linealidad en la zona en la que solapan las densidades de carga el pseudopotencial se dice que tiene correcciones de core.

Un caso particular de corrección de core es la llamada *generalized gradient approximation* (GGA), en la que se tiene en cuenta las derivadas primeras de la densidad en el término de intercambio-correlación.

En una simulación de primeros principios, son fundamentales tanto los pseudopotenciales como el término de intercambio correlación. Esto es debido a que son las únicas fuentes de error que se consideran.

²Dado que los pseudopotenciales ultrasoft relajan la restricción de conservación de norma, el tamaño de la base de ondas planas se puede reducir. La expansión del orbital en ondas planas se puede truncar a una energía mucho menor, reduciendo el tiempo y la dificultad de cálculo. La energía a la que se trunca la expansión se llama *cut off*

3.3. Dinámica molecular

La dinámica molecular (MD) consiste en resolver las *ecuaciones de Newton* de las partículas que componen el sistema a partir de las fuerzas que actúan sobre los iones, calculadas en el apartado anterior.

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{F}}{m} \quad (3.19)$$

La gran mayoría de sistemas atómicos se pueden tratar clásicamente. La manera de cuantificar en qué grado se pueden usar las ecuaciones de Newton se realiza comparando la función de onda térmica de de Broglie asociada:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\beta\hbar^2}{2\pi m}} \quad (3.20)$$

con la longitud interatómica ($\sim 3\text{\AA}$). Esta aproximación será buena en la mayoría de las situaciones, solo falla al tratar con los átomos más ligeros o líquidos a muy bajas temperaturas, donde los efectos cuánticos son importantes.

La primera parte de la simulación se realiza considerando el sistema como un conjunto canónico (N, V, T) , con el objetivo de termalizar el sistema a la temperatura deseada. Inicialmente se calcula la energía cinética correspondiente a la temperatura deseada y se reparte entre las partículas siguiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann. Tras cada paso de tiempo, las energías cinéticas obtenidas mediante las ecuaciones de Newton se reescalan para obtener la energía cinética deseada. Después de un cierto número de pasos de tiempo (~ 1000), la energía total acaba oscilando en torno a un valor promedio. Llegados a este punto se toma la configuración del sistema en ese instante (posiciones y velocidades), lo cual significa fijar la energía total. El resto de la simulación se realiza en el conjunto microcanónico (N, V, E) .

3.3.1. Integración de las ecuaciones de movimiento

La familia de rutinas más conocida para integrar las ecuaciones de movimiento la componen el algoritmo de Verlet y sus evoluciones y modificaciones. La idea principal

consiste en sumar las expansiones:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{\vec{a}(t)\delta t^2}{2} \quad (3.21)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{\vec{a}(t)\delta t^2}{2} \quad (3.22)$$

de esta manera la posición en $t + \delta t$ se puede calcular en función de la posición y la aceleración en t y de la posición en $t - \delta t$, con un error en cuarto orden. La otra variable fundamental en las ecuaciones de Newton es la velocidad, esta se calcula restando (Ec.3.21) - (Ec. 3.22), se obtiene, con error en segundo orden:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.23)$$

Las principales debilidades del método es la poca precisión en el cálculo de la velocidad y que a un tiempo t solo se puede conocer la velocidad en $t - \delta t$, lo que a nivel de tratamiento de datos es una molestia.

Capítulo 4

Titanio líquido

4.1. Motivación

En este capítulo se presentan los resultados de la simulación AIMD realizado para describir las propiedades estáticas y dinámicas del titanio en fase líquida (l-Ti), en un estado termodinámico cercano a su punto de fusión.

El factor de estructura estático, $S(q)$ fue medido por primera vez en 1975 mediante difracción de rayos-X (XD) por Waseda y Tamaki (WT) [17, 20]. 30 años después, en 2004, Lee *et al* [7] hicieron otro experimento de XD para l-Ti a $T = 1973K$, el segundo pico de Lee *et al* estaba desplazado respecto al de WT. En 2007, Holland-Moritz *et al* realizaron una medida de difracción de neutrones (ND) para l-Ti subenfriado. Este último trabajo estaba de acuerdo con los datos de Lee *et al* pero no mostraba ninguna asimetría en el segundo pico de la $S(q)$ como mostraban los datos de WT. La primera investigación de la dinámica molecular del l-Ti la realizó Said *et al* [2], mediante experimentos de scattering inelástico con rayos X (IXS) a $T = 2020K$ y se modelizó el factor de estructura dinámico en términos de una lorentziana para la parte cuasielástica y un modelo de oscilador amortiguado para la parte inelástica. La relación de dispersión de los máximos del factor de estructura dinámico proporcionó un resultado de $4520 \pm 50m/s$ para la velocidad adiabática del sonido.

Horbach *et al* [15] hicieron experimentos de scattering cuasielástico de neutrones (QNS) para medir el factor de estructura dinámico propio en un rango $1953K <$

$T < 2110K$. EL objetivo principal era obtener la función de scattering intermedio propia.

Todos los cálculos teóricos que se realizaron sobre el l-Ti proporcionaban resultados más parecidos a los de Lee *et al* [7] y Holland-Moritz *et al*[12] que a los de WT [17, 20].

4.2. Detalles de la simulación

La simulación AIMD del titanio en fase líquida se realizó en un estado termodinámico caracterizado por una densidad numérica de $\rho_i = 0,0522\text{\AA}^{-3}$ y una temperatura $T = 2000K$. La simulación fue realizada con el software Quantum-ESPRESSO, basado en DFT.

La energía de intercambio-correlación fue descrita con GGA y usando términos no lineales de corrección de core. La interacción ión-electrón se ha descrito mediante un pseudopotencial de tipo ultrasoft generado para una configuración electrónica $[Ne]3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, es decir se han considerado doce electrones de valencia. La expansión de ondas planas se ha truncado para una energía de $25Ryd$, este valor se escoge de manera que sea lo menor posible y que las fuerzas interiónicas generadas por el pseudopotencial no dependa de éste. El pseudopotencial y el término de intercambio-correlación son de gran importancia, son la principal fuente de error cometido dado que la simulación es de primeros principios.

Se han usado 100 átomos (i.e. 1200 electrones) en una celda cúbica de $12,4\text{\AA}$ a la que se le han impuesto condiciones periódicas. El paso de tiempo iónico es de 0.0045 ps y se realizaron 30700 pasos por lo que la simulación duró 135.15 ps, de los cuales 10 fueron de termalización.

Cada paso de tiempo consta de los siguientes procesos:

1. Las coordenadas dinámicas fundamentales de los iones definen el potencial externo para el cálculo DFT.
2. Se calcula la densidad electrónica mediante DFT, la fuerza debido a la configuración electrónica del estado fundamental se calcula vía el teorema de Hellman-Feynman.

3. Se resuelven las ecuaciones clásicas del movimiento para la fuerza total, es decir, sumando la contribución iónica y electrónica.

4.3. Propiedades estructurales

A continuación se muestra una descripción de la estructura del titanio en fase líquida de acuerdo con los datos obtenidos y una comparativa con los datos experimentales disponibles. La dependencia con el vector \vec{r} de las funciones de correlación se reduce a la dependencia con su módulo $r \equiv |\vec{r}|$, debido al comportamiento isotrópico del sistema macroscópico.

La figura [4.1] muestra función de distribución radial, $g(r)$, la cual se compara con los datos experimentales de Waseda y Tamaki(WT)[17, 20] y de difracción de neutrones (ND) de Holland-Moritz *et al* [12]. Se ha calculado el número de vecinos más próximos o número de coordinación, CN , integrando la siguiente expresión:

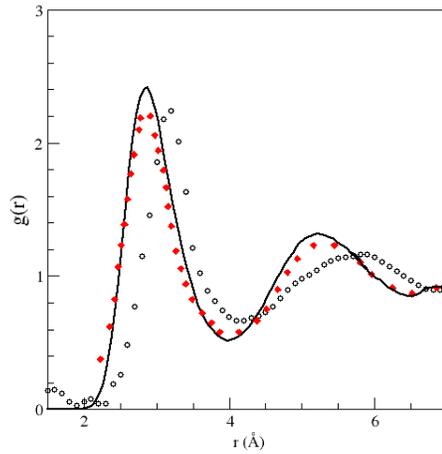


Figura 4.1: Función de distribución radial, $g(r)$, del titanio en fase líquida a una temperatura $T = 2000K$. Línea continua: cálculo AIMD. Círculos abiertos: datos XD experimentales de WT [17, 20] a $T = 1965K$. Diamantes rojos: datos ND experimentales de Holland-Moritz *et al* a $T = 1965K$.

$$CN = \int_0^{R_{min}} 4\pi\rho r^2 g(r) dr \simeq 13,29 \quad (4.1)$$

donde R_{min} es la posición del primer mínimo del $g(r)$, es decir, un átomo del líquido ve un promedio de 13,29 vecinos, esto es típico de sistemas con estructura local icosaédrica, lo cual es común en metales líquidos cerca del punto de fusión.

La figura [4.2] muestra el factor de estructura estático $S(q)$, se compara con los resultados experimentales de difracción de rayos X (XD) [7, 17, 20] y ND [12]. Hay que resaltar que los datos de WT XD son diferentes a datos más recientes de XD[7] y ND[12], además estos últimos comparan muy bien con el cálculo AIMD por lo que serán los considerados en la siguiente discusión.

Los datos experimentales muestran un pico principal simétrico en la $S(q)$ en $q_p \simeq 2,68\text{\AA}^{-1}$ y su intensidad es de $\approx 2,35$ y $\approx 2,68$ de acuerdo con los datos de XD [7] y ND [12] respectivamente. Para el segundo pico, los datos de XD de Lee *et al* muestran el máximo en $q \simeq 4,9\text{\AA}^{-1}$ con una pequeña asimetría, llamada *shoulder* para $q \approx 5,1\text{\AA}^{-1}$. Sin embargo, esta característica no aparece en los datos ND [12], los cuales muestran un segundo pico simétrico ubicado en $q \simeq 5,1\text{\AA}^{-1}$. Esta característica es importante porque la muestran varios metales líquidos y está asociado a un importante ordenamiento local icosaédrico (ICOS).

La simulación AIMD muestra una $S(q)$ en buen acuerdo con los datos experimentales, la posición del máximo se encuentra en $q_p \simeq 2,63\text{\AA}^{-1}$ y su intensidad es de $S(q_p) \simeq 2,82$ y las siguientes oscilaciones se encuentran en fase con los datos experimentales. Este primer máximo es de máxima importancia porque define una frecuencia dominante en la $g(r)$, es decir una distancia que se repite, lo que se puede asociar a un parámetro de red a corto alcance que se ve contaminado con el resto de frecuencias que aparecen en la $S(q)$.

El segundo pico calculado tiene su máximo en $q \simeq 4,7\text{\AA}^{-1}$ y muestra un *shoulder* en la misma posición que los datos XD de Lee *et al* [7].

Se han usado los resultados de la $S(q)$ para calcular el coeficiente de compresibilidad isoterma κ_T , para ello se ha usado la relación $S(0) = \rho k_B T \kappa_T$. Para extrapolar la función $S(q)$ para valores de q pequeños se ha usado una función cuadrática $S(q) = s_0 + s_2 q^2$, dando un resultado de $S(q \rightarrow 0) = 0,018 \pm 0,001$. Usando esta extrapolación se obtiene un resultado de $\kappa_T = (1,28 \pm 0,10) \cdot 10^{11} m^2 N^{-1}$. No hay

datos experimentales con los que comparar pero sí con una estimación teórica propuesta por Blairs [5], en la que obtenía un valor de $\kappa_T = (1,67 \pm 0,02) \cdot 10^{11} m^2 N^{-1}$ usando una fórmula empírica que relacionaba la compresibilidad isoterma, tensión superficial y espesor de metales líquidos.

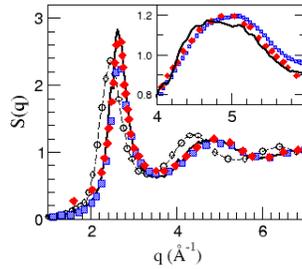


Figura 4.2: Factor de estructura estático, $S(q)$, del titanio en fase líquida a una temperatura $T = 2000K$. Línea continua: cálculo AIMD. Círculos abiertos y cuadrados azules: datos XD experimentales de WT [17, 20] y Lee *et al* [7] a $T = 1973K$. Diamantes rojos: datos ND experimentales de Holland-Moritz *et al* [12] a $T = 1965K$. Dentro se muestra en detalle el segundo pico.

Un estudio más detallado del ordenamiento local se realiza a través del análisis de vecinos comunes del sistema (CNA). El método CNA da información acerca de la distribución de partículas alrededor de cada par de partículas escogidas de tal modo que la distancia entre ellas es menor que la correspondiente a la posición del primer pico de la $g(\vec{r})$. Se toman todos los posibles pares y se analiza el número y características de los primerosvecinos comunes a cada par. El resultado se caracteriza mediante cuatro índices, el primero indica si las partículas del par son primeros (1) o segundos (2) vecinos. El segundo índice indica cuantas partículas son primeros vecinos comunes a ambas partículas del par. El tercero cuenta el número de enlaces de primeros vecinos entre los vecinos compartidos. El cuarto diferencia entre posi-

bles diferentes topologías que corresponden a los mismos tres primeros índices. Este método permite diferenciar entre estructuras como FCC, HCP, BCC y ICOS. Por ejemplo las estructuras icosaédricas distorsionadas tienen pares tipo 154x y 143x, el resto de estructuras se hallan caracterizadas en la tabla [4.1], junto con los resultados del titanio. Para hallar estos resultados se han seleccionado cinco configuraciones de la simulación AIMD. Estas configuraciones han sido llevadas a una temperatura cercana a los 0K para filtrar las vibraciones térmicas buscando la estructura inherente, seguidamente se le ha aplicado un análisis CNA y se ha obtenido el resultado que se muestra en la tabla [4.1].

La simetría de orden cinco domina en el titanio en fase líquida, ya que la suma del ordenamiento ICOS perfecto ($\approx 40\%$) y distorsionado ($\approx 24\%$) suman un total de $\approx 64\%$ de los pares. El análisis hecho por Holland-Moritz *et al* [12] concluía que una buena descripción de los resultados obtenidos mediante los experimentos de ND consistía en suponer clusters de estructura ICOS perfecta. Es más, se mejoraba el acuerdo con los experimentos si se asumía la existencia de grandes clusters politetraédricos (como dodecaédricos).

La existencia de una proporción grande de estructura local ICOS es una característica que se observa en bastantes metales en fase líquida cerca del punto de fusión, permitiendo que el sistema permanezca en fase líquida por debajo de su temperatura de fusión. Este subenfriamiento se produce porque la estructura ICOS no puede llenar el espacio luego no hay ningún sólido cristalino con esta estructura. Para que el titanio cristalice, tiene que mutar este ordenamiento mayoritariamente ICOS en el tipo de red en la que cristaliza, de tipo BCC. En el cálculo AIMD aparece una proporción significativa de estructuras locales tipo BCC $\simeq 30\%$

4.4. Propiedades dinámicas

Se han calculado varias propiedades dinámicas, tanto colectivas como concernientes a una partícula. Con el objetivo de tener más estadística en los cálculos se han tomado orígenes de tiempo cada cinco pasos de tiempo. Igual que en las propiedades estructurales, se reduce la dependencia con el vector de onda \vec{q} a $q \equiv |\vec{q}|$.

Tabla 4.1: Análisis de vecinos comunes en las configuraciones AIMD del titanio en fase líquida a temperatura $T = 2000K$ comparada con otras estructuras.

Pairs	l-Ti	ICOS	HCP	FCC	BCC
1551	0.40	1.0	0	0	0
1541	0.14	0	0	0	0
1431	0.10	0	0	0	0
1421	0.01	0	0.5	1.0	0
1422	0.01	0	0.5	0	0
1441	0.11	0	0	0	0.43
1661	0.18	0	0	0	0.57

4.4.1. Dinámica de una partícula

Primero se estudia la función de scattering intermedio propio $F_s(q, t)$, a través de su definición:

$$F_s(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{R}_j(t+t_0)} e^{i\vec{q}\vec{R}_j(t_0)} \right\rangle \quad (4.2)$$

Los resultados obtenidos de $F_s(q, t)$ muestran el comportamiento de decrecimiento típico con el tiempo. Esto se muestra en la figura [4.3], donde se compara con los datos obtenidos por Horbach *et al* [15] mediante experimentos de scattering cuasielástico para l-titanio a $T = 1953K$. Para valores de q grandes, se tiene una escala espacial pequeña, donde se tiene más detalle de lo que hace cada partícula y se tiene una correlación mucho menor debido al movimiento térmico de cada partícula; es por esto que la correlación se pierde rápidamente con el tiempo. Sin embargo, para vectores de onda menores, el detalle se pierde y la correlación decae de manera mucho más lenta (escala logarítmica de la figura [4.3]).

La siguiente magnitud calculada es la función de autocorrelación de velocidades, a partir de su definición:

$$Z(t) = \langle \vec{v}_1(t) \dot{\vec{v}}_1(0) \rangle / v_1^2 \quad (4.3)$$

donde $\vec{v}_1(t)$ es la velocidad de la partícula seleccionada a un tiempo t . La figura [4.4] muestra $Z(t)$, su forma es la típica de un sistema de alta densidad, su primer mínimo se puede explicar a través del efecto 'caja', visto en la introducción teórica, en el cual la partícula se encuentra encerrada en una caja formada por sus vecinos más próximos.

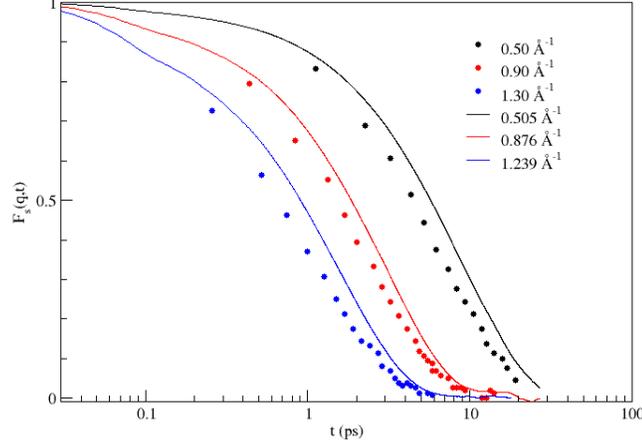


Figura 4.3: Función de scattering intermedio para una partícula $F_s(q, t)$ de l-Ti para diferentes valores de q . Líneas continuas: cálculo AIMD a $T = 2000K$ para valores de $q = 0,505, 0,876,$ and $1,239 \text{ \AA}^{-1}$. Círculos: datos experimentales de Horbach *et al* [15] para $T = 1953K$ y valores de $q = 0,50, 0,90,$ and $1,24 \text{ \AA}^{-1}$. Nótese la escala logarítmica.

El coeficiente de autodifusión, D , se puede obtener a partir de la integral de $Z(t)$ o de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio de un átomo de titanio, $\delta R^2(t) = \langle |\vec{R}_1(T) - \vec{R}_1(0)|^2 \rangle$.

$$D = \frac{1}{\beta m} \int_0^\infty Z(t) dt \quad (4.4)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\delta R^2(t)}{6t} \quad (4.5)$$

El cálculo usando (Ec. 4.4) resulta de $0,50 \pm 0,05 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ y con (Ec. 4.5) $0,48 \pm 0,05 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ para l-Ti a $T = 2000K$. Este resultado es muy parecido al resultado experimental $D_{exp} = 0,53 \pm 0,02 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, medido por Horbach *et al* [15] usando scattering cuasielástico de neutrones.

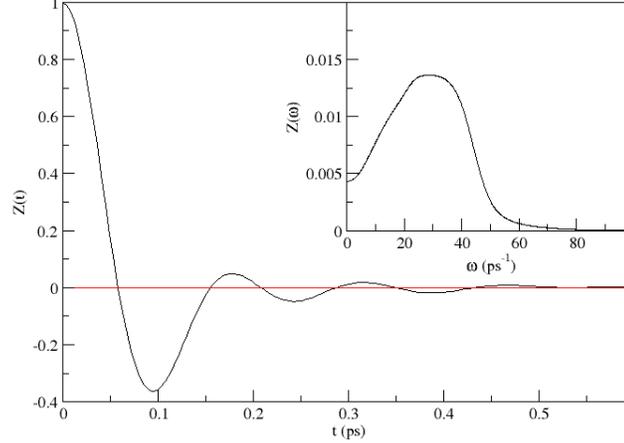


Figura 4.4: Función de autocorrelación de velocidades calculada mediante simulación AIMD de l-Ti a 2000K. Dentro se representa su espectro en frecuencias $Z(\omega)$.

4.4.2. Dinámica colectiva

La función de scattering intermedio, $F(q, t)$ ha sido calculada a partir de su definición:

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}\vec{R}_j(t+t_0)} \sum_{l=0}^N e^{i\vec{q}\vec{R}_l(t_0)} \right\rangle \quad (4.6)$$

Su espectro en frecuencias es el factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, el cual se puede medir directamente mediante experimentos de scattering inelástico de neutrones (INS) y de rayos-X (IXS). En la figura [4.5] se muestran los resultados AIMD obtenidos para la $F(q, t)$, la cual muestra un comportamiento oscilatorio que se amortigua conforme aumenta q para vectores de onda menores que $q \approx 4/5q_p$, donde se recuerda que q_p es el valor del vector de onda para el cual el factor de estructura estático presenta el primer pico. Este rango de valores se conoce como pseudo primera zona de Brillouin por su análogo clásico.

En $q \approx q_p$ la $F(q, t)$ muestra un decaimiento lento. Se consideran distancias espaciales similares a lo que se llamó parámetro de red a corto alcance en el apartado

de propiedades estructurales; cada partícula ve una celdilla de vecinos relativamente bien definida y esta celdilla ve a su vez a un pequeño número de celdillas, las cuales están cada vez menos estructuradas. Esto hace que la correlación espacial sea mayor que a otros vectores de onda y se conoce como *de Gennes narrowing*.

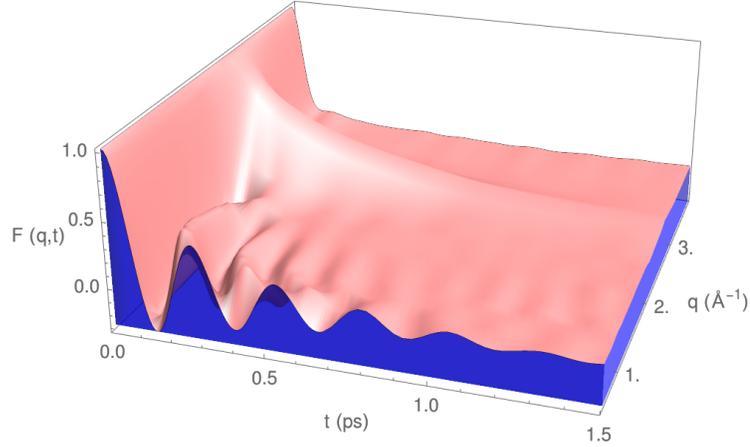


Figura 4.5: Función de scattering intermedio normalizada, $F(q, t)$, para diferentes valores de q , en \AA^{-1} , para l-Ti a $T = 2000K$

A continuación se intenta entender el origen de los mecanismos que originan la dinámica colectiva. Para ello se ha evaluado la primera y segunda función memoria del $F(q, t)$, es decir, $M(q, t)$ y $N(q, t)$ y se ha ajustado $N(q, t)$ a dos exponenciales decrecientes:

$$N(q, t) = A_s(q)e^{-t/\tau_s(q)} + A_f(q)e^{-t/\tau_f(q)} \quad (4.7)$$

Donde $\tau_s(q)$ y $\tau_f(q)$ representan tiempos de relajación lento y rápido, respectivamente. Esta aproximación supone separar los procesos de relajación en uno rápido y otro lento. Físicamente, uno de los dos canales se asocia a un origen térmico y el otro a un comportamiento viscolástico del fluido. Hay dos posibilidades, la primera se denomina *modelo hidrodinámico generalizado*, y asocia el canal lento como térmico y el viscolástico como rápido. El *modelo viscolástico generalizado* consiste en realizar las asociaciones opuestas.

Para analizar el origen físico de los dos canales se ha evaluado el cociente generalizado entre los calores específicos, $\gamma(q)$ para ver a qué modelo se ajusta mejor. Esta

magnitud muestra una fuerte dependencia con el modelo usado y se sabe que tiene que recuperar el valor termodinámico para vectores de onda pequeños, es decir:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \gamma(q) = \gamma_0 = \frac{c_P}{c_V} \quad (4.8)$$

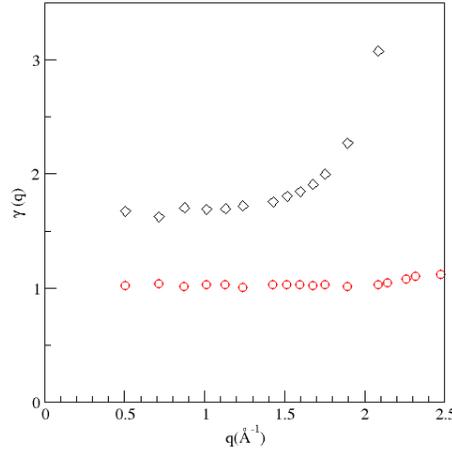


Figura 4.6: Coeficiente de dilatación adiabático generalizado, $\gamma(q)$, obtenido por el modelo hidrodinámico generalizado (círculos) y por el modelo viscolástico generalizado (rombos)

Si la relajación térmica ocurre en el canal lento, entonces $A_s(q) = (\gamma(q) - 1)M(q, t = 0)$ y $\tau_s(q) = (\gamma(q)D_T(q))^{-1}$, donde D_T es la difusividad térmica generalizada. Sin embargo si el canal lento es el viscolástico se cumple que $A_s(q) = \omega_l^2(q) - \gamma(q)M(q, t = 0)$, donde $\omega_l^2 = \langle \omega^4(q) \rangle / \langle \omega^2(q) \rangle$. Usando estas relaciones y el valor de $A_s(q)$ obtenido en el ajuste a los resultados de la simulación para la segunda función memoria, podemos evaluar las funciones γ_{th} y γ_v , las cuales representan la función $\gamma(q)$ cuando las relajaciones térmica y viscolástica ocurren por el canal lento. El resultado se muestra en la figura [4.6]. Se observa que γ_v crece de forma monótona, con $\gamma_v(q_{min}) \approx 1,65$, para $(q_{min}) = 0,505 \text{ \AA}^{-1}$. Sin embargo, γ_{th} permanece casi constante con un valor de $\gamma_{th}(q_{min}) \approx 1,0$, hasta cerca de q_p , donde aumenta hasta $\gamma_{th}(q_p) \approx 1,25$. A partir de ahí la función vuelve a decrecer de manera suave hasta el

valor inicial. Aunque no haya valores experimentales de $\gamma(q)$ para el l-Ti se puede comparar con otros estudios sobre metales líquidos cerca de la temperatura de fusión, en los que $\gamma(q)$ decrece suavemente a partir de su valor inicial $\gamma(q = 0) \equiv \gamma$ hasta $q_p/2$, donde toma valores cercanos a la unidad y luego crece hasta su valor máximo en q_p . Podemos concluir que la manera adecuada de describir el l-Ti es suponer que el canal lento en el que está asociado con la relajación térmica.

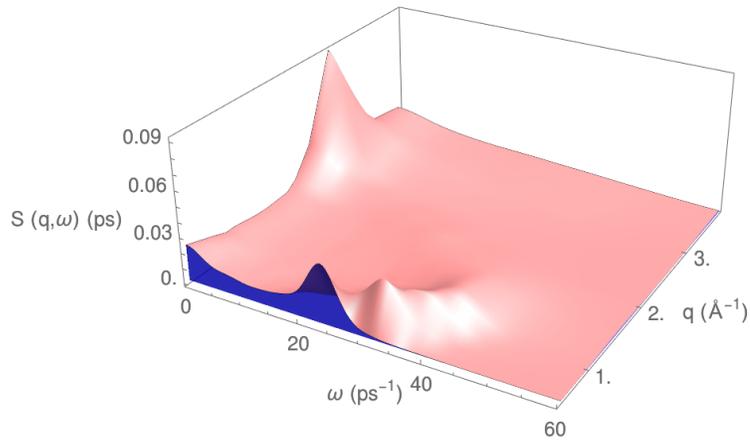


Figura 4.7: Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, del l-Ti a $T = 2000K$, para varios valores de q .

El factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, ha sido calculado mediante la transformada de Fourier de $F(q, t)$ y se ha representado en la figura [4.7].

Éste presenta, para valores de q menores que $\approx 4/5q_p$, un pico central difusivo y dos picos laterales dispersivos (en la figura sólo se representan frecuencias positivas). Estos picos laterales son indicativos de fluctuaciones de densidad colectivas. De la posición de estos picos laterales, $\omega_m(q)$, se obtiene la relación de dispersión para las fluctuaciones de densidad, mostrada en la figura [4.8]. La pendiente de la función $\omega_m(q)$ cuando $q \rightarrow 0$ es la velocidad del sonido adiabática en el material, c_s . Recordemos que la condición de que el vector de onda sea pequeño implica una dimensión grande en el espacio real, dado que la caja en la que se ha hecho la simulación es

pequeña, el vector mínimo accesible no es suficientemente pequeño como para dar un resultado exacto, sin embargo se puede hacer una estimación. El cálculo AIMD proporciona un resultado de $4301 \pm 138m/s$, el cual se corresponde bien con el valor experimental hidrodinámico, $c_{s,exp} \approx 4407 \pm 108m/s$ [14]

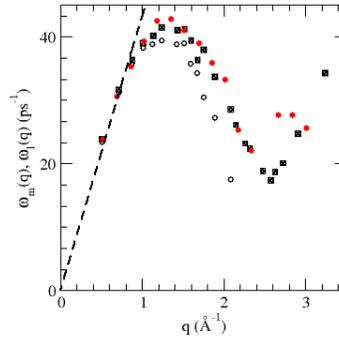


Figura 4.8: Relación de dispersión para l-Ti a $T = 2000K$. Círculos blancos y cuadrados negros: resultado AIMD de las posiciones de los picos laterales de $S(q, \omega)$ y de los máximos en el espectro de $C_L(q, \omega)$. Círculos rojos: valores experimentales IXS de Said *et al* [2] a $T = 2020K$. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica, $c_{s,exp} \approx 4407 \pm 108m/s$

Se puede obtener más información sobre las fluctuaciones de densidad a través del estudio de la función de correlación de la corriente longitudinal, $C_L(q, t)$, dada por (Ec. 2.48). Vía transformada de Fourier se obtiene $C_L(q, \omega)$. Se ha obtenido que para cada valor de q , la $C_L(q, \omega)$ presenta un único pico para una frecuencia ω_L . En la figura [4.8] se ha representado la relación de dispersión para los modos longitudinales $\omega_L(q)$, comparados con los valores obtenidos mediante IXS por Said *et al*[2], además para los valores que obtuvieron para valores de q pequeños estimaron que $c_{s,IXS} \approx 4520 \pm 50m/s$, en acuerdo razonable con el valor hidrodinámico experimental.

La función de correlación de la corriente transversal, $C_T(q, t)$, (Ec.2.49) aporta información sobre la posible existencia de modos de oscilación transversales a su

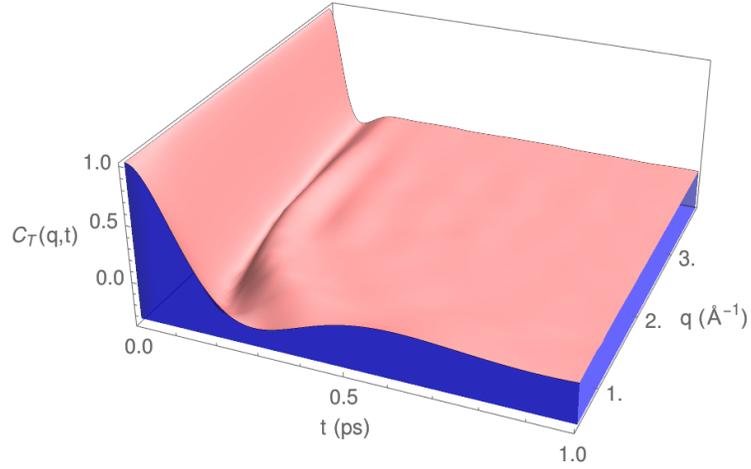


Figura 4.9: Función normalizada de correlación de corrientes transversales, $C_T(q, t)$, para varios valores de q , de l-Ti a $T = 2000K$.

dirección de propagación, llamados *shear modes*. En la figura [4.9] se han representado la $C_T(q, t)$ y en la figura [4.10] su transformada de Fourier, $C_T(q, \omega)$. En ésta última se pueden ver picos para vectores de onda $q < 2\text{\AA}^{-1}$ los cuales están relacionados con los shear modes. La $C_T(q, \omega)$ ya presenta un pico para $q_{min} = 0,505\text{\AA}^{-1}$ y según aumenta q los picos se ensanchan. A partir de la posición de los picos de la $C_T(q, \omega)$, $\omega_T(q)$, se puede calcular la relación de dispersión para los modos transversales, ésta se ha representado en la figura [4.11]. Igual que para las corrientes longitudinales, se puede definir una velocidad del sonido transversal como la pendiente de las $\omega_T(q)$ cerca del límite hidrodinámico. En este caso la relación es cuasi lineal, es decir, se describe con la fórmula $\omega_T(q) = c_T(q - q_{T,lin})$, donde c_T es la velocidad del sonido transversal y $q_{T,lin}$ es un parámetro. La existencia de este parámetro quiere decir el líquido no soporta modos transversales para valores de q menores que $q_{T,lin}$. Usando $q < 1,5\text{\AA}^{-1}$ se ha obtenido un valor para la velocidad del sonido transversal de $c_T \approx 2290 \pm 150\text{m/s}$ y $q_{T,lin} \approx 0,11 \pm 0,01\text{\AA}^{-1}$. Del cálculo AIMD de la corriente transversal es posible calcular la viscosidad de cizalla, η . La representación de la función memoria de $C_T(q, t)$ introduce un coeficiente generalizado de viscosidad de

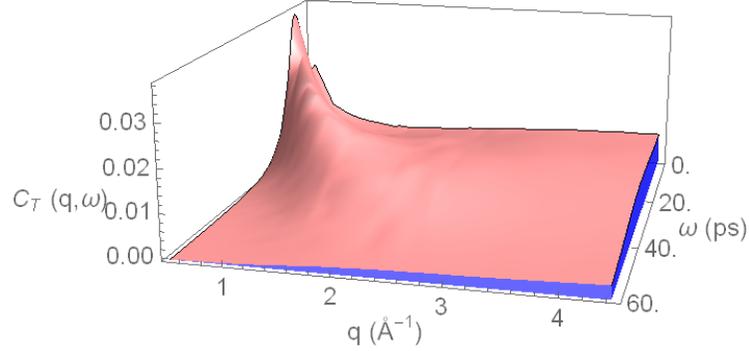


Figura 4.10: Igual que la figura anterior para $C_T(q, \omega)$.

cizalla $\tilde{\eta}(q, z)$:

$$\tilde{C}_T(q, z) = \frac{1}{\beta m} \left[z + \frac{q^2}{\rho m} \tilde{\eta}(q, z) \right] \quad (4.9)$$

donde la tilde representa la transformada de Laplace. Se cumple la siguiente relación debido a las propiedades de la transformada de Fourier y Laplace:

$$\tilde{C}_T(q, z = 0) = \pi C_T(q, \omega) \quad (4.10)$$

mediante (Ec.[2.74]) se puede despejar la viscosidad de cizalla ya que se ha computado previamente $\tilde{\eta}(q, z)$. El resultado obtenido ha sido de $\eta_{AIMD} = 3,06 \pm 0,10 \text{ GPa ps}$ para $T = 2000K$. Hay dos resultados experimentales con los que comparar. Agaev *et al*[1] obtuvieron un valor de $\eta_{exp} \approx 2,2 \text{ GPa ps}$ usando la técnica de capilaridad a $T = 1943K$. Por otra parte, Paradis *et al* [14] usaron la técnica de la gota oscilante y midieron una viscosidad de cizalladura de $\eta_{exp} \approx 4,4 \text{ GPa ps}$ para $T = 1943K$, que es el doble que la medida por Agaev *et al* [1], los cálculos AIMD sugieren un valor intermedio.

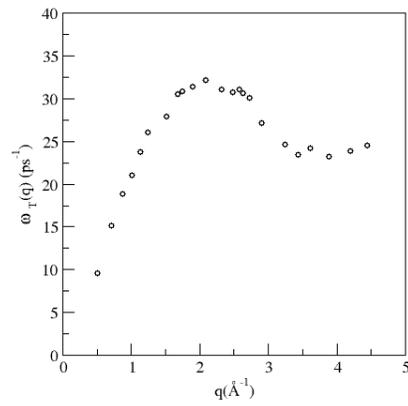


Figura 4.11: Cálculo AIMD de Relación de dispersión transversal a partir de la posición de los picos en la $C_T(q, \omega)$ para l-Ti a $T = 2000K$.

Capítulo 5

Conclusión

Se han calculado varias propiedades del titanio en fase líquida cerca del punto de fusión mediante una simulación *ab initio*. Este es el primer estudio realizado de este tipo para el l-Ti.

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles, esto se demuestra con las comparaciones dadas de la función de distribución radial, $g(r)$ y el factor de estructura estático, $S(q)$. Es destacable la aparición de una asimetría en el segundo pico de la $S(q)$ calculada, en acuerdo con los datos experimentales de XD más recientes. Este hecho ha aparecido en otros metales líquidos y se ha asociado a un ordenamiento de corto alcance de tipo icosaédrico. Esto se ha confirmado mediante un estudio más detallado con un análisis CNA.

Se han calculado también varias propiedades dinámicas. La función propia de scattering intermedio, $F_s(q, t)$, calculada con AIMD se ajusta cualitativamente a los datos experimentales. De los datos AIMD de la función de scattering intermedio, $F(q, t)$, se han analizado los canales de decaimiento de las excitaciones, para ello se calculó su segunda función memoria y se ajustó a dos exponenciales decrecientes con el objetivo de describir un decaimiento rápido y otro lento. El resultado fue que el modelo hidrodinámico generalizado era el adecuado para el l-Ti.

El cálculo AIMD del factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$ muestra picos laterales, lo que es indicativo de excitaciones colectivas de densidad. Las relaciones de dispersión y su velocidad de propagación están en acuerdo con los datos disponibles de IXS. El espectro de la función de correlación de la corriente transversal presenta

picos en un rango de valores de q , los cuales sugieren la existencia de *shear modes*.

Los coeficientes de transporte (coeficiente de autodifusión, velocidad adiabática del sonido y viscosidad de cizalla) calculados con el método *AIMD* están en buen acuerdo con los correspondientes datos experimentales.

Bibliografía

- [1] V. N. Bobkovskii Izv. Akad. Nauk A. D. Agaev, V. I. Kostikov. *SSSR Met*, 3(43), 1980.
- [2] A. Alatas C. A. Burns D. L. Price M. L. Saboungi W. Schirmacher A. H. Said, H. Sinn. *Phys. Rev.*, B 74(177202), 2009.
- [3] U. Balucani y M. Zoppi. *Dynamics of the liquid state, chapter 1*. Clarendon, Oxford University Press, 1994.
- [4] U. Balucani y M. Zoppi. *Dynamics of the liquid state, chapter 3*. Clarendon, Oxford University Press, 1994.
- [5] S. Blairs. *Intern. Materials Rev.*, 321(107105), 2007.
- [6] Paolo Giannozzi et al. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(395502), 2009.
- [7] K. F. Kelton R. W. Hyers T. J. Rathz J. R Rogers D. S. Robinson G. W. Lee, A. K. Gangopadhyay. *Phys. Rev. Letters*, 89(075507), 2002.
- [8] J.P Hansen y I.R. *Theory of simple liquids, chapter 8*. Academic Press, London, 1986.
- [9] J.P Hansen y I.R McDonald. *Theory of simple liquids, chapter 2*. Academic Press.
- [10] J.P Hansen y I.R McDonald. *Theory of simple liquids, chapter 3*. Academic Press, London, 1986.
- [11] J.P Hansen y I.R McDonald. *Theory of simple liquids, chapter 7*. Academic Press, London, 1986.

-
- [12] R. Bellisen T. Schenk Holland-Moritz, O. Heinen. *Matter. Sci. Eng. A*, 449-451(42), 2007.
- [13] J. de la Rubia J. Brey y J. de la Rubia. *Mecánica Estadística, chapter 1*. UNED.
- [14] S. G. Steinemann J. Casas, N. M. Keita. *Phys. Chem. Liq.*, 14(155), 1984.
- [15] T. Unruh A. Meyer J. Horbach, R. E. Rozas. *Phys. Rev.*, B80(212203), 2009.
- [16] H. Mori. *Prog. Theor. Phys*, 34(399), 1965.
- [17] Y. Waseda. *The structure of non-Crystalline Materials*. McGraw-Hill, 1980.
- [18] W. Kohn y L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(A1133), 1965.
- [19] P. Hohenberg y W. Kohn. *Phys. Rev*, 136(B864), 1964.
- [20] S.Tamaki Y. Waseda. *Philos. Mag*, 32(273), 1975.