



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Propiedades estructurales y dinámicas del metal Cromo en su fase  
líquida**

*Autor: Carlos Pascual García*

*Tutor/es: David J González Fernández, Luis Enrique González Tesedo*

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamento teórico</b>	<b>2</b>
2.1	Método estadístico . . . . .	2
2.2	Aproximación Born-Oppenheimer . . . . .	4
2.3	Funciones de correlación . . . . .	5
2.4	Magnitudes . . . . .	7
2.4.1	Propiedades estáticas . . . . .	8
2.4.2	Propiedades dinámicas . . . . .	9
2.5	Hidrodinámica molecular . . . . .	15
2.5.1	Hidrodinámica generalizada . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Método <i>ab initio</i></b>	<b>21</b>
3.1	Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	21
3.1.1	Funcionales . . . . .	21
3.1.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	22
3.1.3	Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	23
3.1.4	Aproximación de la densidad local . . . . .	25
3.2	Pseudopotenciales . . . . .	26
3.3	Dinámica molecular . . . . .	27
3.3.1	El algoritmo de Verlet . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Cromo líquido</b>	<b>30</b>
4.1	Características de la simulación . . . . .	30
4.2	Propiedades estáticas . . . . .	31
4.3	Propiedades dinámicas . . . . .	35
4.3.1	Magnitudes individuales . . . . .	35
4.3.2	Magnitudes colectivas . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>43</b>

# CAPÍTULO 1



## Introducción

La investigación de las características nanométricas de la materia posee actualmente gran interés debido a la posibilidad de utilizar componentes extraordinariamente pequeños como átomos para el desarrollo de nuevas tecnologías. En este sentido, es preciso tener un conocimiento riguroso de los materiales en cada estado de agregación, ya sea sólido, líquido, gas o plasma, a fin de optimizar sus utilidades en diversos campos.

En particular, los metales en estado líquido resultan interesantes por sus aplicaciones industriales. Por ejemplo, las aleaciones se preparan con metales fundidos. También se investiga actualmente en el uso de galio líquido en electrónica [1] y aleaciones cuyas propiedades (alta fluidez, bajo coste, etc.) permiten su uso con fines biomédicos a la hora de realizar un diagnóstico o terapias [2]. Otro aspecto destacable es la potencial aplicación de mezclas de Litio-Plomo fundido en reactores de fusión por confinamiento magnético, donde resultan esenciales a la hora de controlar el plasma y generar las reacciones Deuterio-Tritio.

Sin embargo, y al contrario que para gases o el sólido en aproximación armónica, los sistemas líquidos carecen de un modelo teórico exacto que permita realizar predicciones generalizadas de su comportamiento. Es por ello necesario recurrir a cálculos específicos para la predicción de propiedades, dentro de lo cual se enmarca el método *ab initio*: utilizando primeros principios como la ecuación de Schrödinger, se busca conocer el comportamiento del material deseado. Para esto es preciso a su vez recurrir a cálculos de dinámica molecular (DM), en los cuales se tiene en cuenta la interacción de las diferentes partículas. La complejidad de los sistemas moleculares hace necesario emplear métodos computacionales, en los que la capacidad de cálculo de los ordenadores actuales hace posible obtener resultados fiables en tiempos razonables. Este TFG busca conocer las propiedades estáticas y dinámicas del Cromo líquido en condiciones cercanas al punto triple a través de simulaciones computacionales *ab initio*. Desde nuestro GIR ya se ha usado este método en Níquel [3] y Titanio [4], obteniéndose resultados en concordancia con los experimentales y llegando incluso a realizar algunas predicciones para otras características sobre las que no hay datos empíricos actualmente.

## CAPÍTULO 2



### Fundamento teórico

#### Sección 2.1

### Método estadístico

En los sistemas líquidos, el alto número de partículas implicado en el cálculo hace necesario tomar consideraciones estadísticas. Para un sistema con  $N$  partículas, definimos las  $6N$  variables  $q_i$  y  $p_i$ , que representan las coordenadas y momentos generalizados de cada uno de los componentes del sistema, definiendo en su conjunto un *espacio fásico*:

$$\Gamma := \{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$$

Es decir,  $\Gamma$  recoge el conjunto de microestados que pueden constituir el sistema, cada uno de ellos representado por las coordenadas  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ . Dentro del espacio fásico, las partículas evolucionan temporalmente según las ecuaciones de Hamilton

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_i} \qquad \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_i} \qquad (2.1)$$

Con  $i = 1, 2, \dots, 3N$  y  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  el hamiltoniano del sistema. Ahora bien, múltiples configuraciones microscópicas dan lugar a un mismo estado macroscópico, por lo que es necesario definir una *densidad de probabilidad*  $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)$  normalizada tal que

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = 1$$

## 2.1 Método estadístico

---

Esta función permite determinar la probabilidad de que el sistema se encuentre en un cierto punto del estado fásico y, por lo tanto, determine un estado macroscópico. Sea el corchete de Poisson  $\{C, D\}$

$$\{C, D\} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial C}{\partial q_i} \frac{\partial D}{\partial p_i} - \frac{\partial C}{\partial p_i} \frac{\partial D}{\partial q_i}$$

Se define a su vez el *operador de Liouville*

$$\mathcal{L} = -i\{\cdot, H\} \quad (2.2)$$

La evolución temporal de la densidad de probabilidad viene determinada a partir del teorema de Liouville [6]

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) \quad (2.3)$$

La ecuación, de primer grado, tiene por solución

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) = \exp(-i\mathcal{L}t) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; 0) \quad (2.4)$$

Este resultado permite conocer la evolución temporal del sistema, así como las variaciones en el valor de cualquier magnitud macroscópica (también conocida como *variable dinámica*)  $M(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  que tenga un equivalente microscópico:

$$\langle M(t) \rangle = \int M(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (2.5)$$

Siendo  $\langle M(t) \rangle$  el valor medio de la magnitud. Para sistemas en equilibrio, las magnitudes intensivas (energía, presión, etc.) son valores estacionarios, luego se elimina la dependencia temporal y queda  $\langle M \rangle$ . Por otra parte, es usual en dinámica molecular emplear el promedio temporal

$$\overline{M}_T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{T} \int_0^T M(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) dt \quad (2.6)$$

Y es aquí donde se aplica la *hipótesis ergódica* [7]

$$\langle M \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \overline{M}_T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \overline{M} \quad (2.7)$$

## 2.2 Aproximación Born-Oppenheimer

---

La importancia de esta hipótesis radica en que, para simulaciones de dinámica molecular, se calcula  $\overline{M}_T(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  (con  $T$  mucho mayor que el tiempo de relajación, permitiendo aproximar a infinito). Con esto se puede posteriormente calcular el valor medio, que muestra cómo el sistema ha pasado por un gran número de estados microscópicos de los cuales se compone, llevando a la afirmación de que todos los microestados son equiprobables y que el sistema se define a partir de un *conjunto microcanónico*.

### Sección 2.2

## Aproximación Born-Oppenheimer

El uso de este método es habitual en cálculos de dinámica molecular: los electrones y los iones poseen una amplia diferencia de masa, tal que puede asumirse que los electrones se mueven "instantáneamente" cuando los iones se desplazan. A grandes rasgos, esto permite asumir que los electrones se mueven como si los iones ocupasen posiciones fijas, y por tanto las coordenadas de los iones dejan de ser variables para convertirse en parámetros. Sea el hamiltoniano de un sistema de átomos

$$H = T_e + T_i + U \quad (2.8)$$

Donde se muestran los términos cinéticos de los electrones e iones, y el potencial total de las interacciones electrón-electrón, electrón-ion e ion-ion. La función de onda total puede escribirse en componentes separadas:  $\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ . Aplicándola sobre el hamiltoniano,

$$H\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)\Psi_i(\mathbf{r}_i) = E\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)\Psi_i(\mathbf{r}_i) = (T_e + T_i + U)\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)\Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

Ahora bien, la posición de los iones puede considerarse fija debido a su baja movilidad. Esto resulta en que  $T_i$  no actúa sobre  $\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)$ , y también que la función de onda  $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$  se asemeja a una delta de Dirac, por lo que los potenciales no actúan sobre ella.

$$E\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \Psi_i(\mathbf{r}_i)T_e\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i) + \Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i)T_i\Psi_i(\mathbf{r}_i) + \Psi_i(\mathbf{r}_i)U\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

Considerando ahora  $E = E_e + E_i$ , ya se puede desacoplar el sistema

$$\begin{cases} E_e\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i) = (T_e + U)\Psi_e(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_i) \\ (E - E_e)\Psi_i(\mathbf{r}_i) = T_i\Psi_i(\mathbf{r}_i) \end{cases}$$

## 2.3 Funciones de correlación

---

Cabe destacar también que, dentro del potencial, el término de interacción ion-ion será una constante dado que ahora las variables  $r_i$  son parámetros. Mediante este método es posible dividir los electrones en dos grupos: de valencia y de *core*, lo cual simplifica ampliamente los cálculos.

### Sección 2.3

## Funciones de correlación

En la escala estadística, las variables dinámicas que se encuentran en equilibrio macroscópico presentan fluctuaciones (por ejemplo, el movimiento browniano). Resulta entonces conveniente emplear el *teorema de fluctuación-disipación* [8], según el cual la variación de un sistema debido a una pequeña fuerza externa es equivalente a una fluctuación espontánea. La importancia de este teorema radica en que permite expresar propiedades del no equilibrio en función de estados de equilibrio, estudiados a través de las *funciones de correlación* [9], definidas como

$$C_{AB}(t, t_0) = \langle A(t)B^*(t_0) \rangle \quad (2.11)$$

Con  $t, t_0$  dos instantes de tiempo diferentes,  $A(t)$  y  $B(t)$  dos variables dinámicas y  $*$  denota el complejo conjugado. Es decir, la función viene definida por un bracket, y puede interpretarse como el producto escalar de dos vectores en un espacio de Hilbert de infinitas dimensiones. Dicha función indica el promedio temporal o el valor medio dentro del conjunto y según (2.5), se expresa explícitamente como

$$C_{AB}(t, t_0) = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t_0) \exp(-i\mathcal{L}(t - t_0)) B^*(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (2.12)$$

O también según (2.7)

$$C_{AB}(t, t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) B^*(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t + t_0) dt \quad (2.13)$$

Téngase ahora en cuenta que, por la hipótesis ergódica, se trabaja en el conjunto microcanónico y los microestados son equiprobables. Esta constancia de la probabilidad en el tiempo permite que el sistema sea invariante ante la elección del origen de tiempos, luego suele tomarse  $t_0 = 0$ . Para situaciones

## 2.3 Funciones de correlación

---

estáticas, se toma el límite

$$\lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t, 0) = \langle AB^* \rangle \quad (2.14)$$

Por contra, a grandes tiempos las variables se desacoplan porque dejan de relacionarse entre sí

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t, 0) = \langle A \rangle \langle B^* \rangle \quad (2.15)$$

Como suele ser de mayor interés la fluctuación y no el valor de las variables, es también común restar los valores medios para conocer sólo las variaciones respecto al equilibrio

$$C_{AB}(t, 0) = \langle (A(t) - \langle A \rangle)(B^*(0) - \langle B^* \rangle) \rangle \quad (2.16)$$

En el marco de la simulación *ab initio* tienen importancia especialmente las funciones de autocorrelación,  $C_{AA}(t, 0)$ , como puede ser la autocorrelación de velocidades (una de las propiedades calculadas para el Cromo líquido). Otro caso de especial interés es el de las correlaciones también espaciales, caso en el que la función adopta el formato

$$C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \langle A(\mathbf{r}, t) B^*(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (2.17)$$

Éstas son de importancia para conocer la correlación en magnitudes de carácter colectivo. Como en sistemas homogéneos sólo resulta relevante conocer la diferencia, vuelve a existir invariancia respecto a la posición de una de las magnitudes:  $C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = C_{AB}(\mathbf{r}, 0; t, 0)$ . Por último, también es preciso definir las transformadas de Fourier al dominio de la frecuencia

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(t, 0) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.18)$$

Y al espacio de momentos

$$C_{AB}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int C_{AB}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Ambas transformaciones tienen gran importancia a la hora de calcular diversas propiedades, como se verá posteriormente.

## 2.4 Magnitudes

---

### Sección 2.4

## Magnitudes

Para el estudio estadístico de todo sistema, resulta fundamental definir primero una densidad  $n(\mathbf{r})$ , descrita como

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.20)$$

Esta densidad viene dada por las posiciones  $\mathbf{r}_i$  de todas las partículas. Con esta magnitud, puede definirse una función general según las partículas:

$$A(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.21)$$

Siendo  $a_i(t)$  el equivalente microscópico de la variable dinámica  $A(\mathbf{r}, t)$  en la partícula  $i$ . También suele tomarse la densidad local [10], en la que se integra (2.20) en un volumen  $V$  alrededor de un punto  $\mathbf{r}$ :

$$\bar{n}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \int_V n(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

El volumen  $V$  debe ser pequeño a efectos macroscópicos, pero también lo suficientemente grande como para asegurar que las fluctuaciones microscópicas no sean importantes. Si por el contrario  $V$  es todo el volumen del espacio, obtenemos la densidad de partículas macroscópica  $n$

$$n = \frac{N}{V} \quad (2.23)$$

Por otra parte y como densidad, la ecuación de continuidad para  $n(\mathbf{r}, t)$  debe verificarse:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.24)$$

## 2.4 Magnitudes

---

Donde se ha considerado la densidad de corriente

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2.25)$$

Ahora bien, el formalismo de la mecánica clásica indica que solamente es necesario conocer la posición (representada por  $n(\mathbf{r}, t)$ ) y la velocidad (información incluida en la densidad de corriente) de los constituyentes de un sistema para saber su evolución temporal. Además, las correlaciones entre partículas determinan el comportamiento y distribución de dichos componentes del sistema. En ese sentido, conocer las distribuciones que determinan la densidad también permite saber las correlaciones, y por lo tanto las propiedades del sistema bajo estudio.

### Subsección 2.4.1

#### Propiedades estáticas

La principal magnitud estática es la *función de distribución radial*  $g(\mathbf{r})$ , definida como

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (2.26)$$

Donde  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t = 0)$ . Se trata de una magnitud de uso habitual porque se mide fácilmente mediante técnicas de difracción de rayos X o de neutrones, permite conocer la densidad de átomos del material bajo estudio y también estimar en promedio la estructura desordenada de un sistema líquido o amorfo. Tomando la densidad macroscópica  $n$  y partiendo desde la posición de cualquier partícula, la probabilidad de encontrar otra partícula a una distancia entre  $r$  y  $r + dr$  viene representada por  $4\pi r^2 n g(\mathbf{r}) dr$ . Con esta definición es posible realizar una gráfica con las posiciones de los vecinos una vez tomada en consideración la simetría esférica de la función. Otra característica de esta magnitud es que para distancias muy grandes la correlación se atenúa y la probabilidad se vuelve uniforme en todo el espacio (en particular, dicha probabilidad es la unidad). A partir de  $g(\mathbf{r})$  se constituye el *factor de estructura estático*  $S(\mathbf{k})$  pasando al espacio de momentos:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle n_{\mathbf{k}} n_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (2.27)$$

Siendo  $N$  el número total de átomos, y  $n_{\mathbf{k}}$  la citada transformada a través de (2.20):

## 2.4 Magnitudes

---

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \sum_{j=0}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)) \quad (2.28)$$

Nótese que ahora  $\mathbf{k}$  denota un parámetro y no una variable continua porque los vectores de onda están fijados según las condiciones de contorno periódicas<sup>1</sup>, además de que  $n_{\mathbf{k}}^* = n_{-\mathbf{k}}$ . El desarrollo de esta correlación [11] lleva a la expresión:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + n \int g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

$S(\mathbf{k})$  se puede interpretar como la variación de la densidad ante una perturbación externa. Más concretamente, se evalúa en el espacio de Fourier para medir las variaciones producidas por una onda incidente de vector  $\mathbf{k}$ . Si  $k = 2\pi/d$  siendo  $d$  la distancia media a la que se encuentran los primeros vecinos según la función de distribución radial,  $S(\mathbf{k})$  mostrará un pico claramente definido que es similar al que exhibe un diagrama de difracción por rayos X. Para el caso  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , las distancias de  $\mathbf{r}$  serán suficientemente grandes como para usarse un tratamiento macroscópico a través de la termodinámica. En particular,

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} S(\mathbf{k}) = nK_B T \kappa_T \quad (2.30)$$

Con  $K_B$  la constante de Boltzmann. Esta es la *ecuación de compresibilidad*, con  $\kappa_T$  el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Por contra, si  $\mathbf{k} \rightarrow \infty$ , las distancias alcanzan valores mucho menores que la separación entre partículas, y  $S(\mathbf{k}) = 1$ . Esto puede entenderse como que no hay variaciones en la densidad porque a esta escala no está definida la estructura.

### Subsección 2.4.2

## Propiedades dinámicas

En cuanto al estudio de las características variables con el tiempo, cabe destacar la separación de propiedades entre aquellas que se deben a la propia partícula y aquellas que se deben al comportamiento colectivo del conjunto.

---

<sup>1</sup>Esta es una característica genérica de las simulaciones, debido a que el sistema se encierra en un volumen. En principio también sirve para sistemas infinitos.

## 2.4 Magnitudes

---

### Descripción individual

Se define como *función de autocorrelación de velocidades*  $Z(t)$  a

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (2.31)$$

Con  $\mathbf{v}_i(t)$  representando la velocidad de la partícula<sup>2</sup>  $i$ . Esta función mide la proyección de la velocidad de una partícula en un instante  $t$  sobre su valor en el origen de tiempos. Cabe destacar que para  $t = 0$  el valor de (2.31) viene dado por el teorema de la equipartición de energías

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}_0^2 \rangle = \frac{2}{3m} \left\langle \frac{\mathbf{p}_0^2}{2m} \right\rangle = \frac{K_B T}{m} \quad (2.32)$$

Y para grandes tiempos, se pierde la correlación entre velocidades y el valor de la función decae hasta anularse describiendo oscilaciones. Más exactamente, estos tiempos tienen que ser mayores que el de relajación, con lo que un sistema muy denso como un líquido ve decrecer la función de autocorrelación de velocidades mucho más rápido que otro más ligero como un gas.

Al contrario que  $g(\mathbf{r})$ ,  $Z(t)$  no es medible experimentalmente, pero contiene información de gran interés para el cálculo del coeficiente de autodifusión  $D$ . Sea una partícula que se encuentra en la posición  $\mathbf{r}_0$  durante el instante  $t = 0$ , la probabilidad  $P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t)$  de que se desplace a una posición  $\mathbf{r}$  en un tiempo  $t$  vendrá dada por la *ecuación de la difusión*

$$D \nabla^2 P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t) = \frac{\partial P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t)}{\partial t} \quad (2.33)$$

El desplazamiento cuadrático de una partícula se obtiene precisamente a través de integrar el módulo cuadrado del desplazamiento pesado por la probabilidad de presencia  $P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t)$  [12]:

$$\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

Derivando esta expresión, es posible conectarla con (2.33)

$$\frac{\partial \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}{\partial t} = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \frac{\partial P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t)}{\partial t} d\mathbf{r} = D \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \nabla^2 P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

---

<sup>2</sup>Nótese que la función está definida según los parámetros de una sola partícula.

## 2.4 Magnitudes

---

Integrando por partes dos veces la ecuación de la derecha, y como la integral a todo el espacio de  $P(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, t)$  es la unidad porque representa una probabilidad,

$$\frac{\partial \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}{\partial t} = 6D \quad (2.36)$$

Ahora bien, la variación de la posición con el tiempo resulta de integrar la velocidad respecto al tiempo

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 = \int_0^t \mathbf{v}(\tau) d\tau \quad (2.37)$$

Elevando al cuadrado y realizando el promedio dentro del conjunto,

$$\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle = \left\langle \int_0^t \mathbf{v}(\tau) d\tau \int_0^t \mathbf{v}(\tau') d\tau' \right\rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(\tau') \rangle d\tau d\tau' \quad (2.38)$$

Derivando respecto al tiempo

$$\frac{\partial \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}{\partial t} = 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau \quad (2.39)$$

Como las funciones de correlación son invariantes ante el punto de partida, la igualdad puede expresarse también como

$$\frac{\partial \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}{\partial t} = 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau \quad (2.40)$$

Finalmente, sustituyendo en (2.36),

$$D = \frac{1}{3} \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau \quad (2.41)$$

La ecuación de la difusión es válida a partir de un intervalo de tiempo mucho mayor que el de la correlación (que para entonces ya será nula), luego la integral de la última expresión puede extenderse a infinito para facilitar el cálculo, y mediante la sustitución (2.31),

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt \quad (2.42)$$

## 2.4 Magnitudes

---

Con esta relación ya es posible calcular el coeficiente de autodifusión en base a los valores de la evolución temporal en la autocorrelación de velocidades.

### Descripción colectiva

Se conoce como *función de van Hove* [13] a la correlación de las posiciones de las partículas entre dos tiempos diferentes a través de la expresión

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \int \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)) d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (2.43)$$

Puesto que los sumatorios son separables, es posible una reformulación basada en las densidades

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int n(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, 0) n(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (2.44)$$

En caso de usarse el límite clásico (distribución de Maxwell-Boltzmann), las partículas pueden tratarse como distinguibles y la ecuación se divide en dos partes

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(t)) d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (2.45)$$

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j \neq i=1}^N \int \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)) d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (2.46)$$

Que son las funciones  $G_s(\mathbf{r}, t)$  de una partícula consigo misma y  $G_d(\mathbf{r}, t)$  hacia el resto de partículas del sistema. En particular,

$$G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

$$G_d(\mathbf{r}, 0) = g(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

Estos resultados permiten interpretar la función de van Hove como la evolución temporal de la posición de una partícula y de la distribución radial: con el paso del tiempo, la delta inicial se expande y  $G_s(\mathbf{r}, t)$  se convierte en una campana. Igualmente los picos mostrados por  $G_d(\mathbf{r}, t)$  en un instante inicial se difuminan con el paso del tiempo. La función de van Hove resulta de interés a la hora de generalizar el factor de estructura a un sistema dinámico [14].

## 2.4 Magnitudes

---

Para ello, primero se realiza una transformada al espacio de momentos

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \langle n_{\mathbf{k}}(t) n_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (2.49)$$

Esta transformada representa la *función de dispersión intermedia*, y también puede separarse en una parte de autointeracción y de interacción con el resto de partículas del sistema. Su utilidad radica en que se puede medir mediante técnicas de difracción de rayos X o scattering de neutrones. Sin embargo, es más importante la fórmula resultante de hacer una transformada al dominio de la frecuencia

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) d\mathbf{r} dt \quad (2.50)$$

Conocida como *factor de estructura dinámico*. Esta nueva fórmula representa la probabilidad de que una perturbación incidente (como protones o neutrones de scattering) ceda un momento  $\hbar\mathbf{k}$  y una energía  $\hbar\omega$ . Integrando respecto a las frecuencias, puede comprobarse que

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{k}, \omega) d\omega = S(\mathbf{k}) \quad (2.51)$$

El factor de estructura dinámico también genera un patrón con picos, que representan las frecuencias en las que la red propaga las perturbaciones. La existencia de estas vibraciones es completamente análoga a los fonones de la teoría de sólidos, y motiva el estudio de otras dos magnitudes para modelar este fenómeno: la *función de correlación de corriente transversal*

$$C^{\perp}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^{\perp}(t) \mathbf{J}_{-\mathbf{k}}^{\perp}(0) \rangle \quad (2.52)$$

Y la *función de correlación de corriente longitudinal*

$$C^{\parallel}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^{\parallel}(t) \mathbf{J}_{-\mathbf{k}}^{\parallel}(0) \rangle \quad (2.53)$$

Siendo las densidades de corriente en momentos la debida transformada de Fourier de (2.25). Respecto a la componente longitudinal, puede desarrollarse utilizando la función de dispersión intermedia. Basta con derivarla dos veces:

$$\frac{d^2 F(\mathbf{k}, t)}{dt^2} = \frac{1}{N} \left\langle \frac{d^2 n_{\mathbf{k}}(t)}{dt^2} n_{-\mathbf{k}}(0) \right\rangle \quad (2.54)$$

## 2.4 Magnitudes

---

Y por (2.4) puede verse que nuestra densidad numérica verifica la propiedad [15]

$$\left\langle \frac{d^2 n_{\mathbf{k}}(t)}{dt^2} n_{-\mathbf{k}}(0) \right\rangle = - \left\langle \frac{dn_{\mathbf{k}}(t)}{dt} \frac{dn_{-\mathbf{k}}(t)}{dt} \Big|_{t=0} \right\rangle \quad (2.55)$$

Las derivadas temporales permiten identificar la densidad de corriente a través de la ecuación de continuidad (2.24) en el espacio de momentos.

$$\frac{d^2 F(\mathbf{k}, t)}{dt^2} = \frac{-i^2}{N} \langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) (-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{J}_{-\mathbf{k}}(0) \rangle = \frac{-k^2}{N} \langle \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^{\parallel}(t) \mathbf{J}_{-\mathbf{k}}^{\parallel}(0) \rangle \quad (2.56)$$

Esta última expresión coincide con la definición (2.53)

$$\frac{d^2 F(\mathbf{k}, t)}{dt^2} = -k^2 C^{\parallel}(\mathbf{k}, t) \quad (2.57)$$

Una transformada de Fourier a mayores lleva a

$$C^{\parallel}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.58)$$

Esto es, la densidad de corriente es proporcional al factor de estructura y no aporta nueva información respecto al sistema, pero en ocasiones resulta más fácil utilizar una función u otra según los cálculos a realizar. Por ejemplo, los modos colectivos resultan más fáciles de localizar con la función de correlación de corriente longitudinal que con el factor de estructura dinámico.

Por otra parte, la componente transversal describe los modos de vibración transversales. Los líquidos carecen de resistencia a la cizalladura, por lo que no transmiten ondas transversales de escala macroscópica (éstas se disipan rápidamente en procesos de difusión) frente a los modos longitudinales, que sí se propagan. Esta es la principal razón que motiva la separación en funciones longitudinal y transversal. Sin embargo, para tamaños espaciales reducidos sí es posible hablar de propagación de modos debido a fluctuaciones. Esto es, partiendo de la ecuación de difusión para  $C^{\perp}(\mathbf{k}, t)$  en escalas macroscópicas, es posible generalizar la viscosidad dinámica (constante que caracteriza la difusión) a una variable que fluctúa con  $k$  y  $\omega$ . Esto induce una ecuación para la viscosidad válida para un entorno microscópico (de alto  $k$ ) a partir de un sistema macroscópico de carácter hidrodinámico.

## 2.5 Hidrodinámica molecular

---

### Sección 2.5

## Hidrodinámica molecular

Para la descripción de la evolución temporal de un líquido, ciertos efectos de carácter puramente local (propios de la dinámica molecular) pueden conocerse con los parámetros de gran escala de la hidrodinámica. Desde un punto de vista teórico, esto es posible a través de las funciones de correlación y sus correspondientes funciones memoria. Desde una perspectiva experimental, este tratamiento resulta ventajoso porque el régimen hidrodinámico es más fácil de medir dado su carácter macroscópico.

### Descripción individual

Para una partícula que es idéntica a las de su entorno, y siendo las interacciones entre partículas residuales, es posible utilizar un tratamiento individual: por (2.33), una partícula que inicia su recorrido en  $\mathbf{r}_0 = 0$  tiene su probabilidad de presencia determinada por la ley de difusión. Esta probabilidad, representable a través de la función de van Hove propia (2.45), cumplirá

$$D\nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial G_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.59)$$

Cuya solución es, contando con la condición inicial (2.47)

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{(4\pi Dt)^3}} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (2.60)$$

Este resultado puede pasarse al espacio de momentos y frecuencias a través de transformadas a fin de obtener el factor de estructura propio

$$S_s(\mathbf{k}, \omega) = \frac{Dk^2}{\pi[\omega^2 + (Dk^2)^2]} \quad (2.61)$$

Cabe recordar que estas consideraciones solo son válidas en números de onda pequeños y frecuencias bajas. Con una expresión analítica para las funciones de correlación, ya se pueden realizar comparativas entre la teoría y los valores obtenidos mediante experimentos de dispersión de neutrones incoherentes o dispersión Rayleigh de fotones.

## 2.5 Hidrodinámica molecular

---

### Descripción colectiva

Las interacciones entre las partículas generan también movimientos coordinados. Ahora es necesario emplear las ecuaciones de Navier-Stokes [16]

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [n(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)] = 0 \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial [n(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)]}{\partial t} + \nabla \cdot \Pi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.63)$$

$$n(\mathbf{r}, t) \frac{du}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}^Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Pi_{ij} \left( \frac{\partial v_i(\mathbf{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j(\mathbf{r}, t)}{\partial r_i} \right) \quad (2.64)$$

La primera fórmula representa la ecuación de continuidad. En la segunda,  $\Pi(\mathbf{r}, t)$  es el tensor de esfuerzos, que denota la distribución de fuerzas en los puntos del material para todas las direcciones. Sus coeficientes dependen de las viscosidades dinámica  $\eta_1$  y de volumen  $\eta_2$

$$\Pi_{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} (2\eta_1 + \eta_2 \delta_{ij}) \left( \frac{\partial v_i(\mathbf{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j(\mathbf{r}, t)}{\partial r_i} \right) \quad (2.65)$$

En un sentido general, puede decirse que (2.63) representa las fuerzas y la conservación del momento. En (2.64),  $u$  es la densidad de energía interna cuya variación tiene que compensarse con la transmisión de calor (fundamentalmente debido a procesos térmicos) y energía disipada. Estos dos procesos vienen representados por el flujo de calor  $\mathbf{J}^Q$  y el lado derecho de la ecuación, que simboliza la disipación viscosa.

Para facilitar el cálculo de los modos de vibración, es costumbre linealizar las ecuaciones. Esto consiste en considerar que la densidad, la velocidad de las partículas y la temperatura son magnitudes que oscilan en torno a un valor de equilibrio, luego pueden tomarse como la suma de una constante y un desplazamiento respecto al equilibrio:

$$n = n_0 + \delta n \quad \mathbf{v} = \delta \mathbf{v} \quad T = T_0 + \delta T$$

Por último, se define la densidad de corriente local  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ . En el proceso de linealización, se realiza transformaciones al espacio recíproco para pasar de un sistema en ecuaciones con derivadas parciales a otro algebraico. Luego se eliminan los términos cuadráticos (por ejemplo, los debidos en (2.64) al tensor de esfuerzos) o superiores. El resultado es [17]

## 2.5 Hidrodinámica molecular

---

$$\begin{pmatrix} z & 0 & ik & 0 & 0 \\ 0 & z + ak^2 & \frac{ikT}{n^2c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n & 0 & 0 \\ \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T & \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n & z + bk^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & z + \nu k^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & z + \nu k^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_{\mathbf{k}}(z) \\ T_{\mathbf{k}}(z) \\ j_{\mathbf{k}}^z(z) \\ j_{\mathbf{k}}^x(z) \\ j_{\mathbf{k}}^y(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{\mathbf{k}}(0) \\ T_{\mathbf{k}}(0) \\ j_{\mathbf{k}}^z(0) \\ j_{\mathbf{k}}^x(0) \\ j_{\mathbf{k}}^y(0) \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

Donde el tiempo ha sido sustituido por  $z$  a través de una transformada de Laplace,  $n$  es el número de moles y los coeficientes representan

$$a = \frac{\lambda}{nc_v} \quad b = \frac{4\eta}{3mn} + \frac{\eta_2}{mn} \quad \nu = \frac{\eta}{mn}$$

Siendo  $\eta$  la viscosidad tangencial y  $\lambda$  la conductividad térmica. Las soluciones al sistema de ecuaciones pasan por encontrar los valores de las variables que hacen el determinante nulo. Así, es fácil ver que la solución para los modos transversales es

$$z = -\nu k^2 \quad (2.67)$$

Para los modos longitudinales es necesario resolver el determinante de la submatriz, de soluciones

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

Donde  $c_s$  es la velocidad adiabática del sonido, y

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

Con  $\gamma$  el cociente entre calores específicos a volumen y presión constante. La solución en valores reales corresponde a un modo térmico de exponente real negativo, luego es difusivo y decae en una longitud característica determinada por  $D_T$ . Las soluciones complejas poseen una atenuación proporcional a  $\Gamma$  y son modos acústicos que se propagan a la velocidad adiabática del sonido en el material  $c_s$ .

## 2.5 Hidrodinámica molecular

---

### Modos longitudinales

Los modos longitudinales son los debidos a fluctuaciones en la densidad; esto es, a perturbaciones mecánicas o a procesos térmicos. La densidad espectral de estas fluctuaciones viene dada, dentro de la hidrodinámica molecular, por el factor de estructura dinámico normalizado:

$$\begin{aligned} \frac{S(\mathbf{k}, \omega)}{S(\mathbf{k})} &= \frac{\gamma - 1}{2\pi\gamma} \frac{2D_T k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2} + \\ &+ \frac{1}{2\pi\gamma} \left[ \frac{\Gamma k^2}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{\Gamma k^2}{(\omega - c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] + \\ &+ \frac{k[\Gamma + (\gamma - 1)D_T]}{2\pi\gamma c_s} \left[ \frac{\omega + c_s k}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} - \frac{\omega - c_s k}{(\omega - c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.69)$$

Dentro de estos modos, destaca la línea Rayleigh que representa la difusión térmica a presión constante. Es el modo correspondiente a la solución  $z = -D_T k^2$  y describe una campana lorentziana centrada en la frecuencia  $\omega = 0$  y anchura característica  $D_T$ . Las otras dos soluciones (de frecuencias positiva y negativa) son las líneas del llamado doblete de Brillouin-Mandelstam, modos acústicos adiabáticos de naturaleza propagante. Conocida su posición en  $S(\mathbf{k}, \omega)$  pueden usarse para calcular la velocidad  $c_s$ .

### Modos transversales

Los modos transversales se obtienen a partir de la densidad de corriente transversal. A través de la ecuación de Navier-Stokes transversal [15], la expresión linealizada arroja un resultado

$$\frac{\partial \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^{\perp}(t)}{\partial t} + \nu k^2 \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^{\perp}(t) = 0 \quad (2.70)$$

La expresión para la función de corriente transversal se obtiene multiplicando por el conjugado a tiempo cero  $\mathbf{J}_{-\mathbf{k}}^{\perp}(0)$

$$\frac{\partial C^{\perp}(\mathbf{k}, t)}{\partial t} + \nu k^2 C^{\perp}(\mathbf{k}, t) = 0 \quad (2.71)$$

La ecuación resulta en una exponencial negativa

$$C^{\perp}(\mathbf{k}, t) = \frac{K_B T}{m} e^{-\nu k^2 t} \quad (2.72)$$

## 2.5 Hidrodinámica molecular

---

Y en dominios de frecuencia,

$$C^\perp(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{m\beta\pi} \frac{\nu k^2}{\omega^2 + (\nu k^2)^2} \quad (2.73)$$

La campana lorentziana decae rápidamente a medida que varían la frecuencia o el número de onda. Al igual que sucedía con la línea Rayleigh, el modo transversal es puramente difusivo. Esto manifiesta la propiedad de los líquidos de no conducir ondas transversales.

### Subsección 2.5.1

## Hidrodinámica generalizada

Los métodos basados en medios continuos no son aplicables a sistemas microscópicos. Sirva de ejemplo los modos transversales, que pueden considerarse inexistentes a nivel macroscópico pero a tiempos cortos, como sucede en pequeña escala, sí tienen suficiente influencia como para generar comportamientos colectivos netos. Es por ello necesario extender el método de cálculo para que las ecuaciones sigan siendo válidas en frecuencias y vectores de onda ligeramente mayores que los correspondientes a la teoría hidrodinámica. Esto compone la *hidrodinámica generalizada*.

Dicho formalismo permite ampliar los cálculos de la hidrodinámica molecular siguiendo el modelo de Mori [18], donde todas las variables del sistema se juntan en un vector  $\mathbf{A}(t)$  con la ecuación de movimiento

$$\frac{\partial \mathbf{A}(t)}{\partial t} = i\Omega \mathbf{A}(t) - \int_0^t K(t') \mathbf{A}(t-t') dt' + \mathbf{F}(t) \quad (2.74)$$

Siendo  $\Omega$  la matriz de frecuencias, que recoge las oscilaciones colectivas como los modos acústicos. El segundo término representa las disipaciones, y su carácter integral se debe a que los procesos irreversibles (colisiones inelásticas, intercambios térmicos, etc.) suceden en un tiempo finito, luego es necesario considerar una convolución para evaluar sus efectos.  $K(t')$  es la conocida como *función memoria*, y su nombre se debe a que las funciones de correlación decaen según sus valores en tiempos anteriores, cuya influencia está ponderada por la propia  $K(t')$ .  $\mathbf{F}(t)$  representa las fuerzas que causan fluctuaciones, y surgen de manera aleatoria en cuanto a que las generan las variables desconocidas de nuestro sistema. Para resolver la ecuación, es preciso tomar la correlación

$$C_{AB}(t, 0) = \langle \mathbf{A}(t) \mathbf{B}(0) \rangle \quad (2.75)$$

## 2.5 Hidrodinámica molecular

---

Tal que  $B(0)$  es por definición en el método de Mori ortogonal a las fuerzas, de modo que la correlación del tercer término se anulará. La importancia de  $B(0)$  es que separa los elementos de  $A(t)$  en ortogonales (causantes de las fuerzas e irrelevantes para el cálculo) y longitudinales (de interés). (2.74) quedará

$$\frac{\partial C_{AB}(t, 0)}{\partial t} = i\Omega C_{AB}(t, 0) - \int_0^t K(t') C_{AB}(t - t', 0) dt' \quad (2.76)$$

Una transformada de Laplace convierte la ecuación integrodiferencial en algebraica

$$\tilde{C}_{AB}(z, 0) = \frac{\tilde{C}_{AB}(0, 0)}{z - i\Omega + \tilde{K}(z)} \quad (2.77)$$

La función memoria obedece también a una expresión similar [19]

$$\frac{\partial K(t)}{\partial t} = i\Omega K(t) - \int_0^t K'(\tau) K(t - \tau) d\tau \quad (2.78)$$

Esto es, existe una *función memoria de segundo orden* para la correlación  $C_{AB}(t, 0)$ . Esto permite una expansión en serie con la que añadir sucesivas correcciones al modelo hidrodinámico según el grado de precisión buscado.

## CAPÍTULO 3



### Método *ab initio*

#### Sección 3.1

### Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es el método computacional más utilizado a la hora de conocer la estructura electrónica de la materia. Su origen se sitúa en una publicación por parte de Hohenberg y Kohn [20] en la que consideraban un gas de electrones con el estado fundamental no degenerado bajo la acción de un potencial externo. En el artículo demostraron que el funcional del potencial que minimiza la energía es único y dependiente únicamente de la densidad electrónica. Esta demostración quedó posteriormente generalizada en los teoremas de Hohenberg-Kohn, en los que se apoya el verdadero método de cálculo: las ecuaciones de Kohn-Sham.

#### Subsección 3.1.1

### Funcionales

Conocemos como *funcional* a la aplicación que opera dentro de un dominio de funciones (usualmente con la estructura de un espacio de Banach), asignando un valor escalar a funciones. Una función  $f$  de  $n$  variables  $x_i$  es diferenciable en  $\mathbf{x}$  si se verifica

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{h}) - f(\mathbf{x}) = df(\mathbf{h}) - \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{h}) \|\mathbf{h}\| \quad (3.1)$$

## 3.1 Teoría del Funcional de la Densidad

---

Con la función arbitraria  $\epsilon(\mathbf{x}, \mathbf{h}) \rightarrow 0$  cuando la norma  $\|\mathbf{h}\| \rightarrow 0$ . La expresión explícita del diferencial es

$$df(\mathbf{h}) = \sum_i^n \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} h_i \quad (3.2)$$

Que resulta ser una combinación lineal de las derivadas parciales de la función. Esto nos lleva a la definición formal de la derivada funcional. Un funcional  $\mathcal{F}$  es diferenciable en una función  $g$  si en el entorno de ésta se verifica

$$\mathcal{F}[g+h] - \mathcal{F}[g] = \delta\mathcal{F}[h] + \epsilon[g, h] \|\mathbf{h}\| \quad (3.3)$$

Donde  $\epsilon[g, h]$  es de nuevo un funcional arbitrario que tiende a cero cuando la norma (calculada según el espacio de funciones)  $\|\mathbf{h}\|$  tiende también a cero. Partiendo de esta expresión, el coeficiente incremental resulta

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\mathcal{F}[g+h\alpha] - \mathcal{F}[g]}{h\alpha} = \int_{\mathcal{A}} f(x)h(x)dx \quad (3.4)$$

Donde  $\mathcal{A}$  es el dominio del espacio de funciones, y

$$f(x) = \frac{\delta\mathcal{F}[g]}{\delta g(x)} \quad (3.5)$$

Es la derivada funcional, que desempeña un papel muy importante a la hora de calcular energías en sistemas basados en la DFT, pues éstos utilizan principios variacionales.

### Subsección 3.1.2

## Teoremas de Hohenberg-Kohn

Las ideas propuestas por Hohenberg y Kohn [21], en las que se basa la DFT, están plasmadas en dos teoremas. El primero demuestra que la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  determina completamente la función de onda de un gas de electrones bajo la influencia de un potencial externo. Esto permite asegurar a su vez que el conjunto de propiedades del sistema queda fijado por  $n(\mathbf{r})$ , y en particular la energía. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo será entonces

$$H[n]\Psi[n] = E[n]\Psi[n] \quad (3.6)$$

## 3.1 Teoría del Funcional de la Densidad

---

El segundo teorema establece que la densidad electrónica que minimiza la energía total es la correspondiente al estado fundamental,  $n_0(\mathbf{r})$ . Por definición, la energía del estado fundamental viene ahora expresada como [22]

$$E_0[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = F[n] + E_{ext}[n] \quad (3.7)$$

Donde  $v_{ext}(\mathbf{r})$  representa el potencial externo y  $F[n]$  es el funcional de la densidad de Hohenberg-Kohn. Este último representa el punto central de la DFT debido a que recoge la expresión general de la energía interna del sistema, si bien no se conoce su forma explícita.  $F[n]$  se expresa también como

$$F[n] = T[n] + U_{e-e}[n] \quad (3.8)$$

Donde  $T[n]$  es la energía cinética de los electrones.  $U_{e-e}[n]$  es la energía debida a las interacciones entre electrones, y sólo se conoce analíticamente el término de Hartree, correspondiente a la interacción coulombiana

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.9)$$

Los demás términos que componen  $U_{e-e}[n]$  son los debidos a interacciones cuánticas como la energía de canje (debida al principio de exclusión de Pauli) y correcciones relativistas, y pueden separarse del potencial de interacción para formar un nuevo término: el potencial de canje correlación  $E_{xc}[n]$ , que carece de expresión general.

### Subsección 3.1.3

## Ecuaciones de Kohn-Sham

Partiendo de los teoremas de Hohenberg-Kohn, es posible llegar a un nuevo conjunto de ecuaciones completamente equivalentes a la ecuación de Schrödinger. El método empieza por la división de la energía cinética en dos partes

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

Donde  $T_s[n]$  es la energía cinética del gas de electrones no interactuantes y  $T_c[n]$  la energía debida a interacciones cinéticas, que pasa a formar parte de la energía de canje-correlación.

### 3.1 Teoría del Funcional de la Densidad

---

Esta división es ventajosa en cuanto a que los orbitales individuales  $\psi_i(\mathbf{r})$  de un sistema de partículas no interactuantes verifican

$$T_s[n] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Esto es, la energía cinética total es la suma de las energías cinéticas individuales. El funcional de la energía  $E[n]$  ha de minimizarse imponiendo la condición del número total de electrones  $N$ , para lo cual se utiliza el multiplicador de Lagrange  $\mu$ . Se minimiza la ecuación  $E[n] - \mu N$ , y el cálculo variacional indica entonces la expresión

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0 \quad (3.12)$$

Con la condición de ligadura

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

Y la variación de la energía

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.14)$$

En otra publicación [23], Kohn y Sham propusieron considerar los últimos tres términos a la derecha de (3.14) como el potencial exterior global o de Kohn-Sham, quedando éste finalmente como

$$\frac{\delta V_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

El resultado de este cambio es que el sistema viene descrito ahora por ecuaciones de Schrödinger para partículas que no interactúan entre sí. Esto es, la función de onda de cada partícula verifica la ecuación

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

## 3.1 Teoría del Funcional de la Densidad

---

Las funciones de onda individuales permiten a su vez definir la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.17)$$

El método de cálculo empleado por Kohn y Sham pasa por obtener un modelo autoconsistente. Es decir, partiendo de una densidad electrónica inicial  $n(\mathbf{r})$ , se minimiza la energía para calcular  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , que sirve a su vez para resolver (3.16). Con las funciones de onda individuales, se calcula (3.17). La nueva densidad se usa para repetir el proceso, hasta que la diferencia entre dos densidades electrónicas consecutivas entra en el margen de tolerancia, con lo que se considera que el cálculo converge.

### Subsección 3.1.4

#### Aproximación de la densidad local

En el trabajo original [23], Kohn y Sham señalaron la posibilidad de que el sólido se aproxime localmente a un gas de electrones. Esto hace que pueda considerarse la energía de canje-correlación solamente en un volumen infinitesimal, que es una simple integral

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

Donde  $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  es la contribución a la energía de canje-correlación del mencionado gas de electrones homogéneo cuya densidad es idéntica a la densidad local del sistema  $n$  para un punto  $\mathbf{r}$ . Esto es la *aproximación de la densidad local* (LDA) y se basa en que los efectos de las interacciones de canje-correlación se anulan mas allá de distancias muy cortas; puede mejorarse considerando también el entorno inmediato del volumen infinitesimal, lo que lleva a la *aproximación del gradiente generalizado* (GGA), en la que se tiene en cuenta la primera derivada de la densidad:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

## 3.2 Pseudopotenciales

### Sección 3.2

## Pseudopotenciales

Los electrones de los átomos interactúan entre sí y con los núcleos. Sin embargo, los electrones de las capas externas participan en las interacciones químicas mientras que los de las capas internas se encuentran fuertemente ligados a los núcleos, permaneciendo inactivos. Tener en cuenta el total de electrones para el cálculo hace impracticable la simulación debido a la complejidad del sistema de interacciones, especialmente sabiendo que el *core* (núcleo y capas electrónicas cerradas) no produce efectos de interés. Otra cuestión que surge es que los orbitales de valencia deben ser ortogonales a los orbitales de las capas llenas y los orbitales con idéntico número cuántico  $l$  pero distinto  $n$ , lo cual genera estados con numerosas oscilaciones. Estas inestabilidades complican el cálculo, con el consiguiente aumento de tiempo en la simulación.

Para solventar estos problemas, se recurre al uso de pseudopotenciales: estas funciones representan el potencial efectivo generado por el core. Este potencial es suave, repulsivo en la región del core y carece de singularidad en el origen. A efectos prácticos, solo se consideran los electrones de valencia. El pseudopotencial es un concepto clave en la DFT porque constituye junto al término de canje-correlación la principal variable del sistema. Un pseudopotencial efectivo ha de cumplir cuatro reglas:

- Dentro de la región del core, con un radio de corte  $r_c$  toda pseudofunción obtenida del pseudopotencial debe ser suave y sin oscilaciones.
- Una función radial de momento angular orbital  $l$  calculada mediante el pseudopotencial  $R_l^{PP}(r)$  debe ser idéntica a la real *all electron*  $R_l^{AE}(r)$  más allá del radio de corte:

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r), \quad r > r_c \quad (3.20)$$

- La carga dentro de la región del core debe ser también idéntica para ambas funciones:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.21)$$

- Los autovalores también deben coincidir:

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon^{AE} \quad (3.22)$$

### 3.3 Dinámica molecular

---

Respecto a la condición (3.21), ésta nos define los pseudopotenciales de *norma conservada*. Sin embargo, el tamaño del core es muy pequeño en elementos como los metales de transición 3d. Siendo  $r_c$  pequeño, el número de onda máximo será grande y es necesario el uso de grandes bases de ondas planas (con el consiguiente costo computacional) a la hora de expandir la pseudofunción de onda. Para simplificar los cálculos, es usual ignorar (3.21) y usar un pseudopotencial *ultrasoft* [24], muy conveniente para reducir el número de ondas planas al aumentar el tamaño del core e incrementar la suavidad del pseudopotencial (esta falta de conservación en la norma se solventa mediante la introducción de funciones de carga auxiliares, más sencillas de tratar numéricamente). Es común utilizar un pseudopotencial ultrasoft con un radio menor que el del core (dentro del cual la norma sí es conservada), y más allá de este radio definir otro radio mayor que desempeña el papel de  $r_c$ . Las demás condiciones nos llevan a diferenciar entre potenciales *locales* y *no locales*, dependiendo estos últimos del momento angular orbital  $l$ .

En la teoría del pseudopotencial, la densidad de carga en el core es constante. La energía del estado fundamental se obtiene sustituyendo la densidad electrónica por una pseudodensidad de los electrones de valencia  $n_v$ , y el potencial exterior se cambia por el pseudopotencial (que recoge entre otros las interacciones entre electrones del core y de valencia). Esto permite separar la contribución de la densidad electrónica en el core  $n_c$  a la energía total, con lo que suele ignorarse por ser constante. Esta separación viene justificada para la energía de Hartree, que por ser coulombiana posee linealidad. Sin embargo, la energía de canje-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 aplican las denominadas correcciones no lineales de core.

Para el Cromo líquido, se ha usado en el cálculo de las energías de canje-correlación un funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof [25]: dentro de la GGA, se usa este funcional que no posee parámetros y relaja las condiciones del sistema, de modo que sólo se cumplen aquellas que llevan a contribuciones energéticas significativas. El funcional PBE consigue modelizar correctamente la respuesta lineal del gas de electrones y genera pseudopotenciales más suaves.

#### Sección 3.3

### Dinámica molecular

El método de la dinámica molecular (DM) consiste en tratar los átomos/iones del sistema como entidades que obedecen a las leyes de la mecánica clásica, contando tanto sus propiedades intrínsecas como las interacciones. En general, este método tiene por objetivo final encontrar la evolución temporal de

### 3.3 Dinámica molecular

---

cada átomo/ion a través de la ecuación de la dinámica

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

Con  $i = 1, 2, \dots, N$  y  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Para poder emplear esta formulación, es necesario que el sistema se encuentre dentro del límite clásico, en el que la distancia interatómica sea mayor que la *longitud de onda térmica*, que demarca la longitud de onda de los átomos a través de su masa y temperatura [26]:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (3.24)$$

Si esta condición se verifica, el solapamiento entre funciones de onda es nulo. Esto permite asegurar la ausencia de interacciones de carácter cuántico y que el tratamiento clásico será efectivo. Las simulaciones por DM se caracterizan por una primera fase en el conjunto canónico en la que el sistema termaliza y encuentra una temperatura de equilibrio, además de que las velocidades alcanzan una distribución de Maxwell-Boltzmann. Una vez lograda la termalización, el sistema adquiere una energía constante (salvo ligeras fluctuaciones numéricas) que corresponde a trabajar en el conjunto microcanónico.

#### Subsección 3.3.1

### El algoritmo de Verlet

Finalmente, las ecuaciones del movimiento se resuelven usando el *algoritmo de Verlet*. Este método iterativo se basa en las diferencias de posición para pasos de tiempo  $\delta t$  en un desarrollo de Taylor

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t^2}{2} + \frac{\dot{\mathbf{a}}(t)\delta t^3}{6} + \dots \quad (3.25)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t^2}{2} - \frac{\dot{\mathbf{a}}(t)\delta t^3}{6} + \dots \quad (3.26)$$

Nótese la diferencia en el signo de los términos temporales impares para el lado derecho de las expresiones. La suma de las dos expresiones, ignorando términos de orden  $\delta t^3$  o superior da el avance en posiciones

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 \quad (3.27)$$

### 3.3 Dinámica molecular

---

Mientras que la velocidad se calcula con la resta

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.28)$$

Este método para calcular velocidades es, sin embargo, deficiente en cuanto a que la precisión para la velocidad es menor que para las posiciones. Esta dificultad técnica puede solventarse mediante el algoritmo de velocidades de Verlet [27]. Éste utiliza las fórmulas

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t^2}{2} \quad (3.29)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{(\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t))\delta t}{2} \quad (3.30)$$

La aceleración se computa directamente a partir de la energía potencial

$$\mathbf{a}(t) = \frac{-1}{m} \nabla U(\mathbf{r}(t)) \quad (3.31)$$

Donde  $m$  es la masa atómica/iónica. En el sistema de Cromo líquido bajo estudio, la energía potencial incluye la repulsión coulombiana entre los cores y la energía del estado fundamental electrónico (de acuerdo con la aproximación Born-Oppenheimer). Para cálculos de DM, este método computacional parte primero de las posiciones fijas de las partículas para resolver las debidas ecuaciones de Schrödinger y obtener la energía del estado electrónico fundamental; a continuación, se calculan las fuerzas sobre los átomos para así conocer sus velocidades y obtener las nuevas posiciones tras un paso de tiempo, con lo que se cierra la iteración y comienza una nueva.

## CAPÍTULO 4



### Cromo líquido

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio del metal Cromo en fase líquida utilizando primeros principios dentro de la DFT para unas condiciones termodinámicas próximas al punto triple. Los resultados estructurales pueden compararse principalmente con los datos obtenidos mediante difracción de rayos X por Tamaki y Waseda entre 1975 y 1980 [28, 29]. También existen resultados para otras magnitudes, si bien la información experimental y teórica respecto al Cromo líquido es muy limitada.

#### Sección 4.1

### Características de la simulación

Para la simulación, se empleó un estado termodinámico caracterizado por la temperatura  $T = 2173 K$  y una densidad numérica  $n = 0.0713 \text{ \AA}^{-3}$  para un conjunto de 100 átomos de cromo. Si se tiene en cuenta que un átomo de cromo pesa aproximadamente<sup>1</sup>  $8.633 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ , se puede ver a través de (3.24) que  $\Lambda = 5.174 \text{ pm}$ , luego la aproximación clásica será válida para este modelo dado que la longitud interatómica es del orden del Ångström. El software empleado fue el código Quantum-ESPRESSO, que utiliza la Teoría del Funcional de la Densidad. La energía de canje-correlación se describe a través de la aproximación del gradiente generalizado y correcciones no lineales para el core. Como es habitual en metales de transición, la interacción electrón-ion requirió el uso de un pseudopotencial ultrasoft y un funcional tipo PBE, enmarcado en la GGA. Su configuración electrónica es  $[Ne] 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ , lo cual supone que la simulación considera 14 electrones de valencia por átomo, que definen la

<sup>1</sup>Para este cálculo se consideró la masa molar del Cromo, dividido entre el número de Avogadro.

## 4.2 Propiedades estáticas

---

densidad electrónica.

Usar 100 átomos supone finalmente considerar un sistema de 1400 electrones dentro de una caja cúbica de 11.193 Å de lado sobre la que se establece las condiciones cíclicas (esenciales a la hora de calcular los vectores de onda). Respecto a la base de ondas planas usada para describir las funciones de onda, se usó una energía máxima de 25 *Ryd* para el truncamiento. Con un tiempo de paso 4.5 *ps*, se obtuvieron 26486 configuraciones de las posiciones, lo cual resulta un tiempo total de 119.187 *ns*; cada iteración sigue la estructura del algoritmo de Verlet:

1. Un conjunto de coordenadas iniciales para los iones generan un potencial externo para la densidad electrónica.
2. Usando la DFT, la simulación calcula la densidad electrónica a través de las ecuaciones de Schrödinger.
3. A través del teorema de Hellmann-Feynman (que permite usar la electrostática clásica), se calculan las fuerzas [30] en el estado electrónico fundamental.
4. Como se cumplen las condiciones respecto a la longitud de onda de térmica, las ecuaciones del movimiento son las clásicas. Se suman las contribuciones iónica y electrónica en la fuerza total y se toma ésta para resolver las ecuaciones del movimiento, que determinan la siguiente configuración.

### Sección 4.2

## Propiedades estáticas

La figura [4.1] muestra la la función de distribución radial  $g(r)$  comparada con los datos experimentales de Waseda y Tamaki. Respecto al número de primeros vecinos, y de acuerdo a los fundamentos teóricos, tenemos una gráfica con una dependencia exclusivamente en el módulo del radiovector. Esto facilita el cálculo: basta integrar la función en todas las direcciones hasta el primer mínimo,  $r_m = 3.48$  Å

$$\int_0^{r_m} 4\pi r^2 g(r) dr = 12.4 \quad (4.1)$$

El átomo central verá un promedio de 12.4 vecinos. Esto coincide con la estructura local icosaédrica, habitual en metales de transición líquidos en condiciones próximas al punto triple.

## 4.2 Propiedades estáticas

---

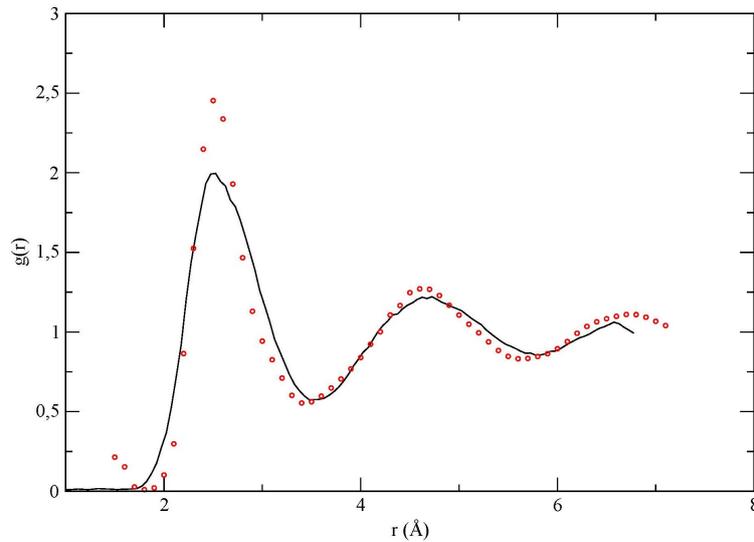


Fig. 4.1: Función de distribución radial  $g(r)$  para el l-Cr a  $T = 2173$  K. En línea continua: resultados para la simulación ab initio. En círculos rojos: resultados experimentales de Waseda-Tamaki con  $T = 1900$  K [29].

La estructura nanométrica puede conocerse con mayor precisión a través del análisis de vecinos comunes (CNA). Esta técnica se basa en ordenar las estructuras con cuatro índices: el primero se refiere al par de átomos de referencia e indica si son primeros (1) o segundos vecinos (2), el segundo cuenta el número de primeros vecinos en común entre los dos átomos; el tercero enumera los enlaces entre los vecinos compartidos, y el cuarto sirve para distinguir formas de diferente topología. Este procedimiento permite distinguir estructuras como HCP (hexagonal compacta) o ICOS (icosaédrica). Para el Cromo se escogió cuatro configuraciones distintas a fin de analizar las nanoestructuras. El método se basa en bajar la temperatura de la configuración a cerca de  $0$  K para filtrar vibraciones térmicas y obtener la estructura intrínseca, tras lo cual se aplica el CNA para obtener los datos. La tabla [4.2] muestra las estructuras con su proporción en las que se encuentra el Cromo para la simulación realizada.

La estructura 1551 correspondiente al ordenamiento ICOS perfecto es la mayoritaria, mientras que existe una proporción destacable de las estructuras 1541 y 1431 (ICOS distorsionado). En total, las formas icosaédricas suponen un 72% de los pares. También hay una contribución notable de la estructura 1661 y un ligero vestigio de 1441. Ambas son propias de las BCC, que es la red que adopta el cromo cuando se encuentra en fase sólida. Por último hay valores residuales de las estructuras hexagonales 1422 y 1421, que no poseen valores significativos.

## 4.2 Propiedades estáticas

---

Par	l-Cr	ICOS	HCP	FCC	BCC
1661	0.145	0	0	0	0.57
1551	0.412	1	0	0	0
1541	0.176	0	0	0	0
1441	0.085	0	0	0	0.43
1431	0.132	0	0	0	0
1422	0.032	0	0.5	0	0
1421	0.018	0	0.5	1	0

Fig. 4.2: Resultados para el análisis de primeros vecinos en l-Cr, comparados con los resultados para otras estructuras.

El hecho de que la estructura local ICOS predomine es característico de metales en fase líquida cercanos a la temperatura de fusión, que incluso produce estados metaestables en los que el sistema se mantiene líquido por debajo de dicha temperatura. Este fenómeno sucede porque, para líquidos subenfriados, el orden icosaédrico es mejor en términos energéticos para distancias del orden de agregados [31]. Sin embargo, no existen sólidos con estructura ICOS porque ésta no llena completamente el espacio, así que los átomos se reordenan para generar una estructura BCC, ya presente en la fase líquida.

En la figura [4.3] puede observarse el factor de estructura estático  $S(k)$  calculado por el método Ab Initio y su comparación con los valores experimentales. Los datos por simulación Ab Initio muestran un pico principal en  $k_p \simeq 2.92 \text{ \AA}^{-1}$  y una altura  $\simeq 2.55$ . Respecto a los valores experimentales [29], son muy similares con  $k_p = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  y altura  $\simeq 2.45$ . Este máximo resulta de gran importancia porque indica la frecuencia en la que se repite el patrón exhibido por  $g(r)$ , algo que se puede asociar a un parámetro de red sobre el que se superponen las demás frecuencias mostradas por el factor de estructura estático. Más allá del primer pico, el factor de estructura calculado mediante simulaciones ofrece dos máximos en el segundo pico. Este fenómeno se ha constatado ya en otros metales de transición como el titanio [17], y se debe a la estructura local icosaédrica. En el Cromo, los datos de Waseda constatan un único pico en  $k \simeq 5.5 \text{ \AA}^{-1}$  y altura  $\simeq 1.22$  mientras que los de la simulación apuntan a un pico con  $k \simeq 5.25 \text{ \AA}^{-1}$  de altura  $\simeq 1.11$  y un segundo extremo o *shoulder* en  $k \simeq 5.68 \text{ \AA}^{-1}$  de altura  $\simeq 1.09$ .

## 4.2 Propiedades estáticas

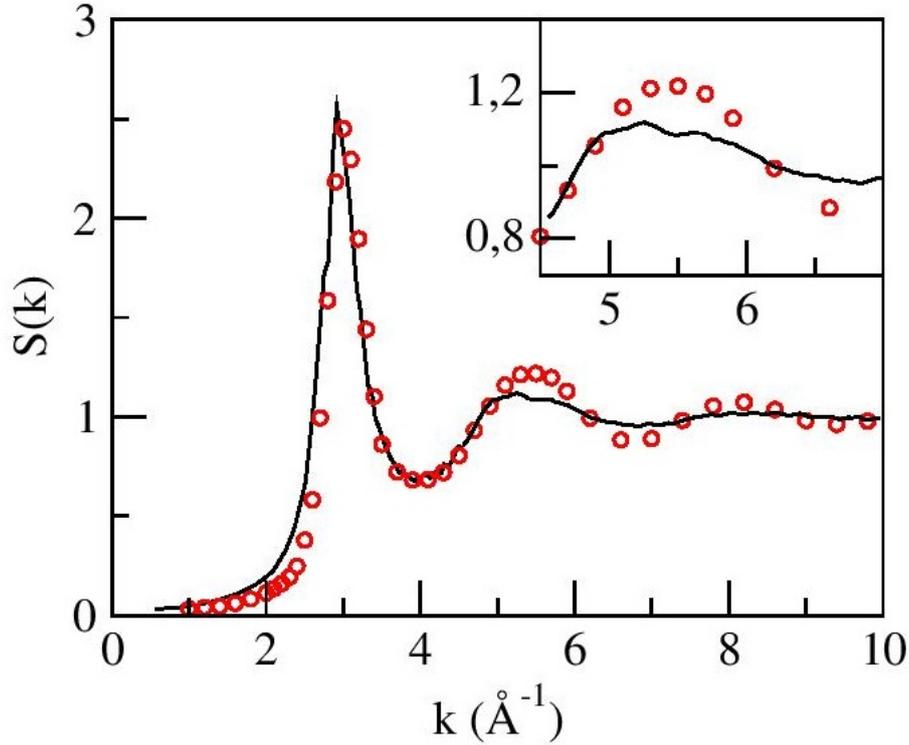


Fig. 4.3: Factor de estructura estático  $S(k)$  para l-Cr a  $T = 2173 K$ . En línea continua: resultados para la simulación ab initio. En círculos rojos: resultados experimentales de Waseda-Tamaki [29] para la temperatura  $T = 1900 K$ . También se muestra en detalle el segundo pico.

Finalmente, tomando los seis valores más bajos de  $k$  para  $S(k)$  se realizó un ajuste cuadrático  $S(k) = a + bk^2$  para conocer el valor del factor de estructura en  $k \rightarrow 0$ , obteniéndose la ordenada en el origen  $a = 0.017 \pm 0.002$ . Con esta regresión y por lo visto en (2.30), el coeficiente de compresibilidad isotérmica resulta

$$\kappa_T = \frac{a}{nK_B T} = (7.9 \pm 0.9) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1} \quad (4.2)$$

Respecto a valores teóricos, existe un resultado  $\kappa_T = (7.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  considerando un cálculo semiempírico [32]. Igualmente, Waseda [29] ofrece una estimación en  $S(k)$  para vectores de onda pequeños, que ofrecen un valor  $\kappa_T = 8.2 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ . Por último existe otro valor experimental  $\kappa_T = 0.01 \text{ GPa}^{-1}$  obtenido mediante los valores del volumen molar y el coeficiente de compresibilidad isoentrópica [33].

## 4.3 Propiedades dinámicas

### Sección 4.3

## Propiedades dinámicas

### Subsección 4.3.1

## Magnitudes individuales

La gráfica [4.4] muestra los resultados obtenidos para la función de correlación de velocidades (2.31) normalizada a la unidad:

$$Z(t) = \frac{1}{v_i^2(0)} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (4.3)$$

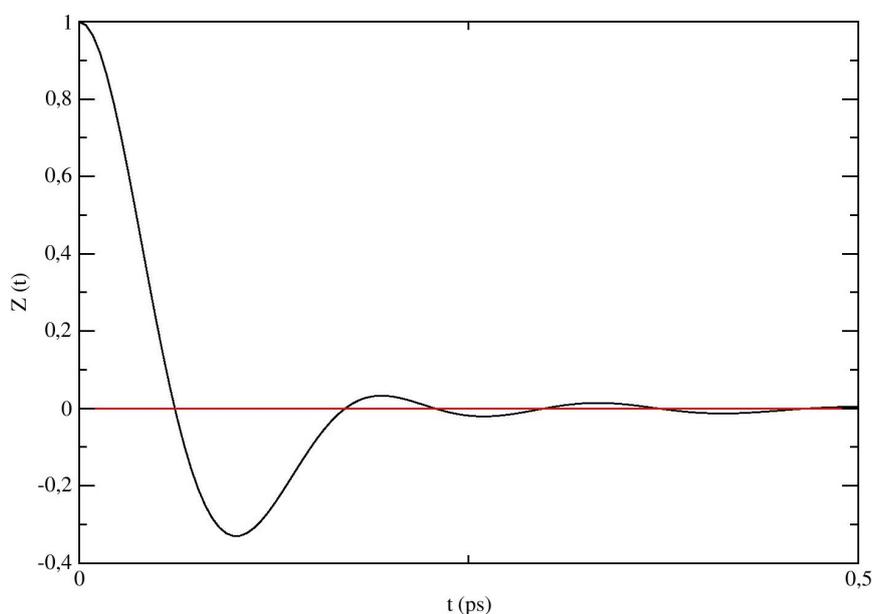


Fig. 4.4: Función de correlación de velocidades  $Z(t)$  para l-Cr en la simulación ab initio a  $T = 2173 K$ .

Recuérdese que ésta proyecta la velocidad de una partícula para un tiempo  $t$  sobre su velocidad inicial, de manera que a tiempos grandes la trayectoria es arbitraria y, al no guardar relación con el estado inicial, decae a cero. Respecto a la gráfica, cabe destacar la presencia de un primer mínimo muy pronunciado debido al *efecto caja*. Este efecto consiste en que el átomo se encuentra confinado entre sus primeros vecinos y su movimiento se ve reducido a choques

## 4.3 Propiedades dinámicas

---

contra ellos. A partir de los datos de la gráfica, se puede conocer el coeficiente de difusión  $D$  a través de dos caminos: integrando la autocorrelación de velocidades normalizada

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

El otro es analizar la pendiente en la función del desplazamiento cuadrático medio  $\delta r^2(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i|^2 \rangle$  para tiempos muy altos

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

Para l-Cr con una temperatura  $T = 2173 \text{ K}$ , el primer método muestra un resultado  $D = 0.514 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  y el segundo  $D = 0.520 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ . No hay datos experimentales disponibles respecto a esta magnitud que permitan realizar una comparativa, si bien ambos métodos ofrecen valores próximos, lo cual aporta fiabilidad al cálculo.

### Subsección 4.3.2

## Magnitudes colectivas

Se considera la función de dispersión intermedia como

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=0}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \sum_{j=0}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(0)} \right\rangle \quad (4.6)$$

Esta magnitud solamente puede medirse experimentalmente a través de su transformada en el espacio de momentos (el factor de estructura dinámico), para lo cual se emplean técnicas de dispersión inelástica de neutrones (INS) o de rayos X (IXS). La figura [4.5] representa  $F(\mathbf{k}, t)$  en función de los vectores de onda y el tiempo. En la gráfica puede observarse una serie de oscilaciones para vectores en  $k < k_m$  que se amortiguan a lo largo del tiempo de simulación, donde  $k_m$  es el vector para el cual  $F(\mathbf{k}, t)$  presenta el máximo principal.  $k_m$  sirve a su vez de referencia para la red recíproca y establece la primera pseudo-zona de Brillouin.

El decaimiento lento para  $k_m$  se debe a las fuertes correlaciones espaciales entre primeros vecinos para los átomos de un líquido, fenómeno conocido como *estrechamiento de De Gennes* [34]. Los comportamientos ondulatorios se deben a que el líquido no tiene tiempo para fluir cuando recibe esfuerzos de alta frecuencia, ante lo cual actúa elásticamente como un sólido. Este comportamiento se entiende a través de las funciones memoria.

## 4.3 Propiedades dinámicas

---

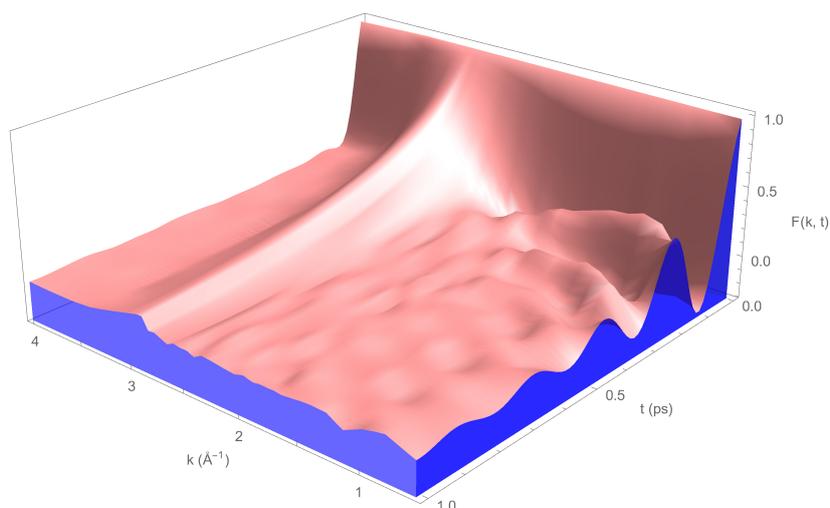


Fig. 4.5: Función de dispersión intermedia  $F(\mathbf{k}, t)$  según tiempos y vectores de onda para l-Cr en la simulación ab initio a  $T = 2173 K$ .

La figura [4.6] representa el factor de estructura dinámico no normalizado, el cual se obtiene realizando la transformada al espacio de frecuencias de la función de dispersión intermedia (4.6)

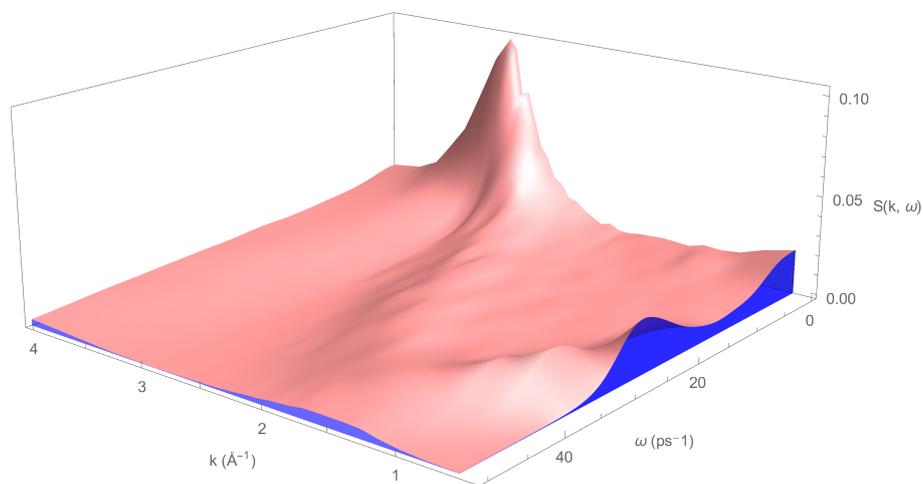


Fig. 4.6: Factor de estructura dinámico  $S(\mathbf{k}, \omega)$  en función de tiempos y vectores de onda para la simulación ab initio de l-Cr a  $T = 2173 K$ .

### 4.3 Propiedades dinámicas

En la gráfica puede apreciarse un pico bien definido para  $k \simeq k_m$  que es el debido al estrechamiento de De Gennes. Existen otros dos picos visibles para vectores  $k < k_m$  (también hay un tercero para frecuencias negativas). El de bajas frecuencias se atenúa a medida que aumenta el vector de onda, lo cual indica su carácter difusivo. Sin embargo, el centrado en  $\omega \simeq 25 \text{ ps}^{-1}$  para  $k \simeq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  tiene carácter dispersivo porque se desplaza a lo largo de la gráfica para distintos  $k$  sin perder su intensidad, hasta que se une al pico principal formando un lateral o *shoulder*. Esto indica la existencia de fluctuaciones colectivas para ciertas frecuencias  $\omega_S$ , que componen la *relación de dispersión* en el líquido, la cual vincula frecuencias y longitudes de onda. Dichas frecuencias están representadas en la gráfica [4.7] y son máximos para el factor de estructura dinámico en cada vector de onda. Por (2.58) se sabe que  $S(\mathbf{k}, \omega)$  será proporcional a la corriente longitudinal  $C^{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$ . Esto indica que las frecuencias máximas son los modos longitudinales en el líquido. La figura [4.7] muestra los resultados obtenidos para frecuencias según el factor de estructura, donde se incluye además los resultados para la corriente longitudinal a fin de ofrecer una comparativa entre ambas magnitudes.

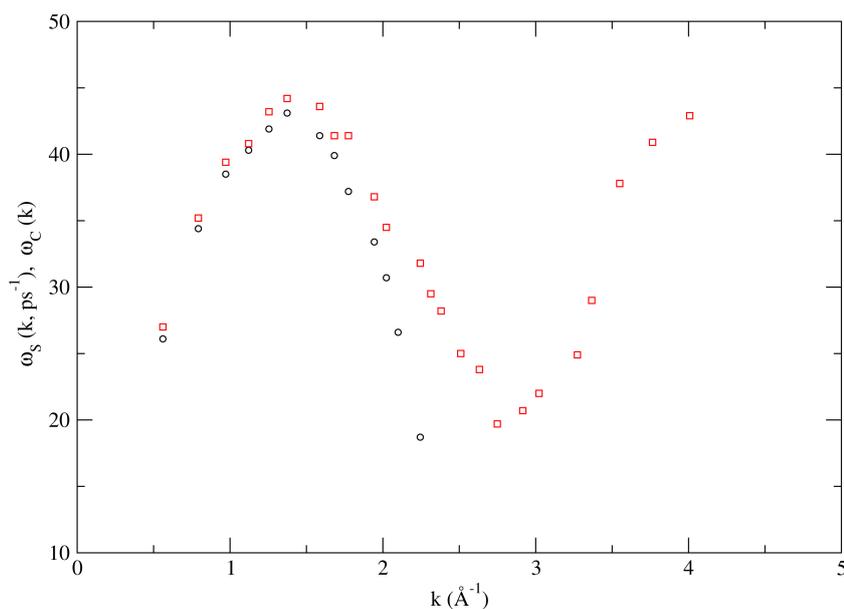


Fig. 4.7: Relación de dispersión longitudinal para la simulación ab initio de l-Cr a  $T = 2173 \text{ K}$ . En círculos negros: frecuencias  $\omega_S$  según los picos de  $S(\mathbf{k}, \omega)$ . En círculos rojos: valores de  $\omega_C$  en los máximos de la correlación de corriente longitudinal  $C^{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$ .

### 4.3 Propiedades dinámicas

---

Teniendo en cuenta que la velocidad de grupo en un paquete de ondas verifica

$$c = \frac{d\omega}{dk} \quad (4.7)$$

Pueden usarse los datos con  $k \rightarrow 0$  (en particular, tomando los valores correspondientes a  $k \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ ) y realizando un ajuste lineal combinado con el punto origen de coordenadas, es posible llevar a cabo una estimación de la velocidad del sonido hidrodinámica. La simulación ab initio arroja un valor de  $c_s \simeq 4200 \pm 200 \text{ m s}^{-1}$  conseguido a través del cálculo de la velocidad para  $S(\mathbf{k}, \omega)$  y  $C^{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$  por separado y realizando una media. Esta magnitud puede compararse con otros datos disponibles que emplean métodos semiclásicos [33], de donde se obtiene  $c_s = 4116 \text{ m s}^{-1}$  o también  $c_s = 4032 \text{ m s}^{-1}$  del cálculo teórico [35] que muestra la media de dos métodos distintos para una temperatura  $T = 2180 \text{ K}$ . Respecto a resultados experimentales, existe también un valor  $c_s = 4298 \text{ m s}^{-1}$  [36] conseguido mediante la transmisión de ondas en una barra de Cromo en la temperatura de fusión  $T = 2130 \text{ K}$  (*técnica de la zona flotante*), si bien los propios autores advierten de las limitaciones del resultado.

La figura [4.8] muestra los resultados obtenidos para la función de correlación de corriente transversal  $C^{\perp}(\mathbf{k}, t)$ , definida por (2.52), y que ofrece información sobre los modos de oscilaciones en la dirección de la perturbación. En la imagen puede apreciarse el comportamiento oscilatorio de la correlación, así como su decaimiento que es más acusado para vectores de onda grandes. Un análisis en frecuencias permite obtener información más detallada: la figura [4.9] muestra la transformada al espacio de frecuencias  $C^{\perp}(\mathbf{k}, \omega)$ . Esta gráfica muestra el modo transversal, de naturaleza disipativa, que se desplaza en frecuencias para distintos valores de  $k$  atenuándose. La correlación presenta su valor máximo para  $k = 0.56 \text{ \AA}^{-1}$  (el vector de onda mínimo para la simulación, según las condiciones de contorno cíclicas) y a partir de  $k \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  se ensancha ampliamente. Destaca también que para dicho valor se produce una partición del modo en dos picos, un fenómeno de reciente estudio visto en otros metales de transición. En la figura [4.10] está representada la relación de dispersión transversal con los máximos en frecuencias  $\omega_T$ . Nótese los mencionados puntos para  $k \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 4.3 Propiedades dinámicas

---

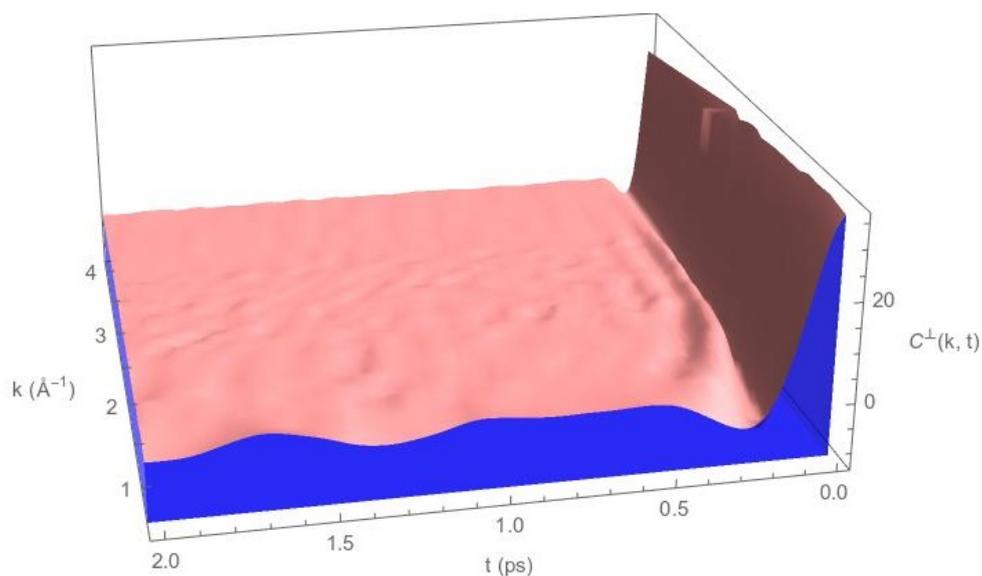


Fig. 4.8: Correlación de corriente transversal  $C^\perp(\mathbf{k}, t)$  para la simulación ab initio de l-Cr a  $T = 2173 \text{ K}$ .

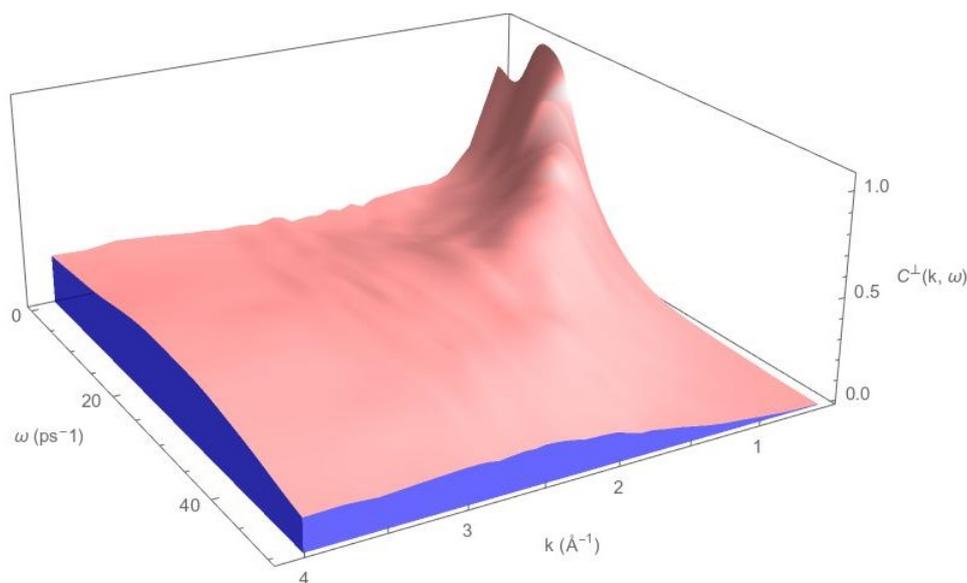


Fig. 4.9: Correlación de corriente transversal en el espacio de frecuencias  $C^\perp(\mathbf{k}, \omega)$  para la simulación ab initio de l-Cr a  $T = 2173 \text{ K}$ .

De manera similar al factor de estructura dinámico, los datos en la región de  $k$  en la que comienzan a propagarse ondas transversales pueden usarse de nuevo para calcular la velocidad de propagación del sonido en el medio. Sin embargo, la nueva función lineal cumplirá ahora con un límite inferior para

### 4.3 Propiedades dinámicas

vectores de onda:

$$\omega_T = c_t(k - k_l) \quad (4.8)$$

Siendo  $c_t$  la buscada velocidad del sonido, y  $k_l$  el parámetro que indica el vector de onda mínimo para que exista transmisión en la componente transversal para las perturbaciones. Con estas consideraciones se obtiene  $c_t \simeq 2100 \pm 300 \text{ ms}^{-1}$  y  $k_l = 0.05 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ .

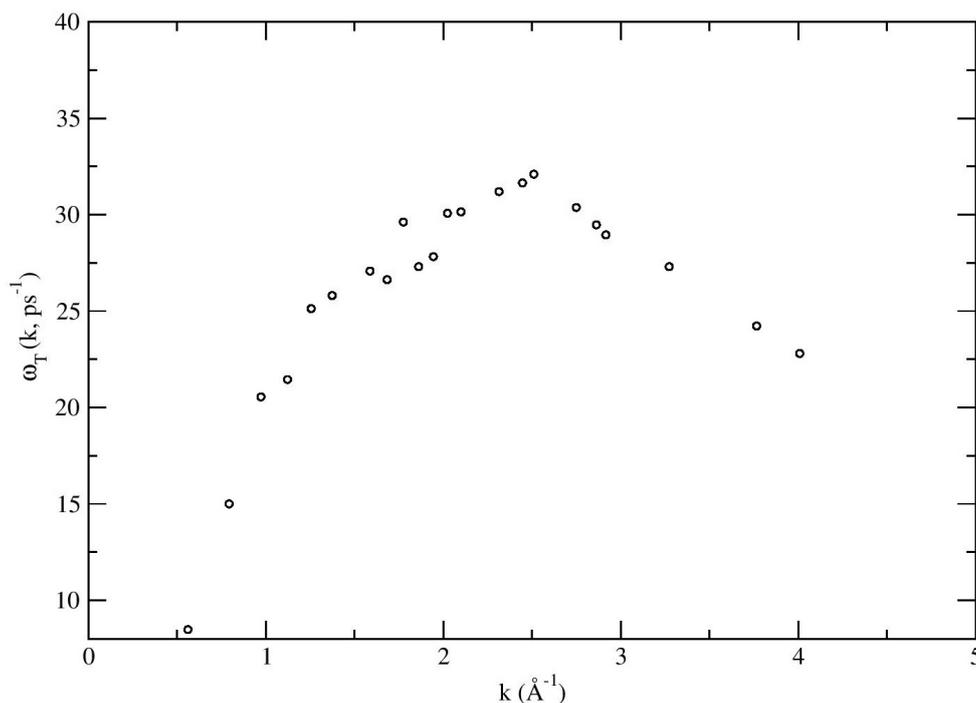


Fig. 4.10: Relación de dispersión transversal para la simulación ab initio de l-Cr a  $T = 2173 \text{ K}$ .

Del mismo modo puede obtenerse información de la viscosidad del líquido: considerando (2.72), esta expresión puede escribirse en su transformada de Laplace

$$\tilde{C}^\perp(k, z) = \frac{K_B T}{m} \left[ z + \frac{k^2 \nu}{\rho m} \tilde{\eta}(k, z) \right]^{-1} \quad (4.9)$$

### 4.3 Propiedades dinámicas

---

Para evaluar la viscosidad tangencial  $\tilde{\eta}(k, z)$ , es necesario integrar las expresiones de  $C^\perp(k, t)$  normalizadas para cada  $k$  usando

$$\int \frac{C^\perp(k, t)}{C^\perp(k, 0)} dt = \frac{m}{K_B T} \tilde{C}^\perp(k, 0) \quad (4.10)$$

Aplicada esta igualdad a (4.9)

$$\tilde{\eta}(k, 0) = \frac{\rho K_B T}{k^2 \tilde{C}^\perp(k, 0)} \quad (4.11)$$

Interesa especialmente la viscosidad para vectores de onda bajos, pues es entonces cuando la magnitud se reduce a su valor macroscópico. El ajuste para la simulación ab initio ofrece el valor  $\tilde{\eta}(0, 0) \simeq 3.04 \pm 0.06 \text{ GPa ps}^{-1}$  para la viscosidad tangencial.

## CAPÍTULO 5



### Conclusiones

Esta investigación resulta un trabajo pionero en el estudio de las propiedades del metal Cromo en fase líquida en cuanto a la ausencia tanto de trabajos previos al nivel del método ab initio como de medidas experimentales. Es importante remarcar la carencia de datos respecto a la mayor parte de las magnitudes evaluadas, y que los resultados obtenidos por los experimentalistas Waseda y Tamaki utilizan técnicas menos precisas de las que se dispone en la actualidad.

La distribución radial  $g(r)$  y el factor de estructura estático  $S(\mathbf{k})$  mostraron valores muy similares a los de Waseda. Cabe destacar los dos extremos del segundo pico para  $S(\mathbf{k})$ : el análisis de vecinos comunes arroja un resultado coherente con lo visto en otros metales [3, 4] y justifica estos dos máximos como consecuencia de la estructura nanométrica ICOS. El coeficiente de compresibilidad también exhibe valores en línea con otros resultados, si bien resultan ligeramente bajos [29, 33].

La autocorrelación de velocidades  $Z(t)$  sirvió para calcular el coeficiente de autodifusión del Cromo, lo cual supone una predicción teórica en cuanto a que no se han realizado medidas experimentales de su valor. Las gráficas obtenidas en el cálculo de  $S(\mathbf{k}, \omega)$  exhiben los picos predichos por la teoría respecto a los modos longitudinales. Estos comportamientos colectivos, expresados a través de la relación de dispersión longitudinal, también aparecen en la función  $C^{\parallel}(\mathbf{k}, \omega)$ . Con los datos obtenidos, se calculó una velocidad adiabática sónica  $c_s$  de valor similar al que se observa en otros metales líquidos de transición, si bien hay que tomar esta estimación con cautela porque un cálculo más exacto precisa de más puntos y vectores de onda más pequeños para ofrecer mayor precisión.

---

La función de correlación de corrientes transversal  $C^\perp(\mathbf{k}, t)$  también exhibe un resultado en acuerdo con los fundamentos teóricos de la dinámica de fluidos: los modos transversales tienen un carácter oscilatorio de rápido decaimiento, especialmente para vectores de onda crecientes. El análisis en  $C^\perp(\mathbf{k}, \omega)$  para máximos de frecuencia también apunta al desdoble de la relación de dispersión, como se ha sugerido recientemente para otros metales líquidos. Los valores para la velocidad de propagación de ondas transversales y la viscosidad tangencial muestran valores próximos a los ofrecidos por otros metales de transición líquidos en simulaciones de primeros principios, aunque no hay evidencia experimental que permita avalar su validez.



## Bibliografía

- [1] V. Sivan, S.-Y. Tang, A.P. O'Mullane, P. Petersen, N. Estiaghi, K. Kalantar-zadeh y A. Mitchell, 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 144-152 doi:10-1002/adfm.20100837.
- [2] L. Yi, J. Liu, 2017 *International Materials Reviews*, **62** 7.
- [3] B.G. del Rio, L.E. González y D.J. González, 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 034501.
- [4] B.G. del Rio, O. Rodriguez, L.E. González y D.J. González, 2017 *Computational Materials Science* **139** 243-251.
- [5] I.M. Gelfand, S.V. Fomin, 1963 *Calculus of Variations*, 1-14, Prentice Hall.
- [6] C. Kittel, 1958 *Elementary Statistical Physics*, 9-12, John Wiley & Sons.
- [7] M. Baus, C.F. Tejero, 2008 *Equilibrium Statistical Physics, chapter 3*, Springer.
- [8] A. Einstein, 1905 *Ann. Phys. Lpz.* **17** 1085.
- [9] J.P. Hansen, I.R. McDonald, 2005 *Theory of Simple Liquids, chapter 7*, Academic Press.
- [10] J.P. Hansen, I.R. McDonald, 2005 *Theory of Simple Liquids, chapter 8*, Academic Press.
- [11] J.L. Barrat, J.P. Hansen, 2003 *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids, chapter 3*, Cambridge University Press.
- [12] R. Zwanzig, 2001 *Nonequilibrium Statistical Mechanics, chapter 1*, Oxford University Press.
- [13] L. van Hove, 1954 *Phys. Rev.* **95** 249.

- 
- [14] N.H. March, 1990 *Liquid Metals: Concepts and Theory*, chapter 8, Cambridge University Press.
- [15] J.P. Boon, S. Yip, 1980 *Molecular Hydrodynamics*, chapter 2, Dover Publications.
- [16] J.P. Boon, S. Yip, 1980 *Molecular Hydrodynamics*, chapter 5, Dover Publications.
- [17] O. Rodríguez Ballesteros, 2017 *Titanio líquido*, Repositorio Documental de la Universidad de Valladolid.
- [18] R.D. Mountain, 1976 *Advances in Molecular Relaxation Processes* **9** 225-291.
- [19] H. Mori, 1965 *Progress of Theoretical Physics* **34** 3 399-416.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, 1964 *Phys. Rev.* **136** B864.
- [21] J.T. Devreese, F. Brosens, 1983 *Electron Correlations in Solids, Molecules and Atoms*, 159-162, NATO advanced study institutes series: Physics.
- [22] H. Eschrig, 1996 *The Fundamentals of Density Functional Theory*, chapter 4, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133.
- [24] D. Vanderbilt, 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865.
- [26] J. Brey Abalo, J. de la Rubia Pacheco, J. de la Rubia Sánchez, 2001 *Física Estadística*, capítulo 7, UNED.
- [27] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson, 1982 *J. Chem. Phys.* **76**, 637.
- [28] S. Tamaki, Y. Waseda, 1975 *Philos. Mag.* **32**, 273.
- [29] Y. Waseda, 1980 *The structure of non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill.
- [30] R.P. Feynman, 1939 *Phys. Rev.* **56**, 340.
- [31] D.M. Herlach, P. Galenko, D.H. Moritz, 2007 *Metastable Solids from Undercooled Melts*, chapter 3, Elsevier.
- [32] G.M. Bhuiyan, M.R. Molla, A.Z. Ziauddin, L.E. Gonzalez, D.J. Gonzalez, 2017 *EPJ Web of Conferences* **151**, 03001.
- [33] M. Yizhak, 2017 *J. Chem. Thermodynamics* **109**, 11-15.
- [34] P.G. de Gennes, 1959 *Physica* **23**, 825-839.

- 
- [35] T. Iida, R.I.L. Guthrie, 2009 *Metall. Mater. Trans. B* **40B**, 959.
- [36] J. Casas, N.M. Kéita, S.G. Steinemann, 1984 *Phys. Chem. Liq.* **14**, 155-158.