

**Propiedades estructurales y dinámicas
del Berilio, Calcio y Bario líquidos. Un
estudio de dinámica molecular *ab initio*
sin orbitales (OF-AIMD)**



Beatriz González del Río

Trabajo de Fin de Máster

Máster en Nanociencia y Nanotecnología
Molecular

Universidad de Valladolid

Agradecimientos

En primer lugar, querría agradecer a mi director, Luis Enrique González Tesedo, por su guía, apoyo y paciencia durante estos años y sólo puedo pedir que siga igual durante los próximos años de mi doctorado. Muchísimas gracias.

Agradecer también a mi compañera de departamento (y de 'Young Minds') Teruca, sin la cual este último año no hubiese sido tan increíble.

Todo esto no hubiese sido posible sin mis padres. Ellos han sido mis mentores, tutores y guías durante mi vida, tanto personal como profesional, y fueron ellos quienes, desde pequeña, me introdujeron al increíble mundo de la Física y las Matemáticas. Siempre os estaré agradecida.

No quiero olvidar al otro componente de la familia, mi hermano Miguel. Sin él mi vida sería mucho más tranquila, quizás demasiado. Muchas gracias hermanito por hacer mi día a día más 'entretenido'.

E grazie mille a te, Biagio, per essere sempre con me, appoggiandomi, anche nella distanza.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La simulación del estado líquido	1
1.2. Objetivos	4
2. Fundamentos teóricos	6
2.1. Mecánica Estadística	6
2.2. Funciones de Correlación	7
2.3. Magnitudes Fundamentales	9
2.3.1. Estática	10
2.3.2. Dinámica	11
2.4. El Modelo Hidrodinámico	15
2.4.1. Una partícula	15
2.4.2. Colectivos	16
2.4.3. Más allá de la Hidrodinámica	19
3. Método Computacional	23
3.1. Teoría del Funcional Densidad	23
3.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
3.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	24
3.2. Pseudopotenciales	25
3.3. Orbital-Free y Quantum Espresso	27
3.3.1. Funcional de la energía cinética con dependencia explícita de la densidad	28
3.3.2. Pseudopotenciales	29
3.4. Dinámica Molecular	31
3.4.1. Verlet, integración de las ecuaciones del movimiento	32
4. Be, Ca y Ba líquidos	33
4.1. Motivación	33
4.2. Resultados <i>l</i> -Be	34
4.2.1. Detalles de la simulación	34
4.2.2. Propiedades estructurales	35
4.2.3. Propiedades dinámicas	38

4.3. Resultados l -Ca y l -Ba	47
4.3.1. Detalles de la simulación	47
4.3.2. Propiedades estructurales	48
4.3.3. Propiedades dinámicas: dinámica de una partícula	51
4.3.4. Propiedades dinámicas: dinámica colectiva	52
5. Conclusiones	63
6. Líneas futuras	65
7. Apéndice A: Modelización de $N(q, t)$	66

Índice de figuras

1.1.	Relación entre la experimentación, la teoría y la simulación; cómo ésta última actúa de puente entre las dos primeras [38]	3
2.1.	Esquema de las diferentes regiones dinámicas a medida que disminuye la longitud de onda [60].	22
4.1.	(a)Diferencia entre las fuerzas KS-AIMD y OF-AIMD antes (rojo) y después (azul) de modificar el pseudopotencial local. (b) Comparación entre las funciones de distribución de pares calculada con KS-AIMD (rojo) y OF-AIMD (negro) (tras modificar el pseudopotencial local) de l-Be a T=1600 K.	35
4.2.	(a)Factor de estructura estático y (b) función de distribución de pares (desplazada hacia arriba en dos unidades y media) de l-Be a T=1600 K. Resultados OF-AIMD (línea continua) versus simulaciones CMD de Wax <i>et al</i> [53] (círculos). Las líneas coloreadas representan los RDFs parciales $G_i(r)$, $i = 1, 2, \dots, 14$	36
4.3.	Función de autocorrelación de velocidades normalizada, $Z(t)$, de l-Be a 1600 K. La gráfica interna representa su TF $Z(\omega)$	39
4.4.	Funciones de scattering intermedio normalizadas, $F(q, t)$, para varios valores de q (\AA^{-1}) para l-Be a T=1600 K	40
4.5.	Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, para varios valores de q , para l-Be a 1600 K	41
4.6.	(a) Relación de dispersión para l-Be a T=1600 K. (b) Dispersión positiva del l-Be a T=1600 K. Círculos vacíos: posiciones de los picos, ω_m , de las $S(q, \omega)$ calculadas. Cuadrados: posiciones de los picos, ω_l , de las corrientes longitudinales, $C_L(q, \omega)$, calculadas. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica experimental a ~ 1570 K, $v = 8500$ m s $^{-1}$. Líneas continuas: Ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades obtenidas de $S(q, \omega)$ y $C_L(q, \omega)$	41
4.7.	Funciones de correlación de las corrientes transversales (OF-AIMD), $C_T(q, t)$, junto con sus TF, $C_T(q, \omega)$, para diversos valores de q (en \AA^{-1}) para l-Be a T=1600 K.	43
4.8.	Valores de $a_i(q)\tau_i(q)/q^2$ para los términos lento (círculos) y rápido (triángulos) de $N(q, t)$	45

4.9. (a) Raíz cuadrada de las contribuciones lenta $\nu_s(q)$ (círculos) y rápida $\nu_f(q)$ (triángulos) al área total de $N(q, t)$. La línea discontinua se corresponde con una línea recta de pendiente $\sqrt{4\nu_s/3}$. (b) $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el término de decaimiento lento de $N(q, t)$ con el canal térmico, γ_{th} (círculos), o con el viscoelástico, $\gamma_v(q)$ (triángulos).	47
4.10. (a)Diferencia entre las fuerzas KS-AIMD y OF-AIMD antes (rojo) y después (azul) de modificar el pseudopotencial local. (b) Comparación entre las funciones de distribución de pares calculada con KS-AIMD (rojo) y OF-AIMD (negro) (tras modificar el pseudopotencial local) de l-Ca a T=1150 K.	48
4.11. (a)Diferencia entre las fuerzas KS-AIMD y OF-AIMD antes (rojo) y después (azul) de modificar el pseudopotencial local. (b) Comparación entre las funciones de distribución de pares calculada con KS-AIMD (rojo) y OF-AIMD (negro) (tras modificar el pseudopotencial local) de l-Ba a T=1053 K.	49
4.12. (a)Factor de estructura estático y (b) función de distribución de pares (desplazada hacia arriba en dos unidades) de l-Ca a T=1150 K. Resultados OF-AIMD (línea continua) versus datos experimentales de Waseda [44] (triángulos) y simulación MD de Alemany <i>et al</i> [68] (círculos). Las líneas coloreadas representan los RDFs parciales $G_i(r), i = 1, 2, \dots, 15$	50
4.13. (a)Factor de estructura estático y (b) función de distribución de pares (desplazada hacia arriba en una unidad y media) de l-Ba a T=1053 K. Resultados OF-AIMD (línea continua) versus datos experimentales de Waseda [44] (triángulos) y simulación MD de Alemany <i>et al</i> [68] (círculos). Las líneas coloreadas representan los RDFs parciales $G_i(r), i = 1, 2, \dots, 15$	51
4.14. Funciones de autocorrelación normalizadas para (a) l-Ca a 1150 K y (b) l-Ba a 1053 K. Las gráficas internas son sus TF respectivamente.	52
4.15. Funciones de scattering intermedio normalizadas, $F(q, t)$, a varios valores de q para l-Ca a T=1150 K.	53
4.16. Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, a varios valores de q para l-Ca a T=1150 K.	53
4.17. Relación de dispersión para l-Ca a T=1150 K. (b) Dispersión positiva del l-Ca a T=1150 K. Círculos vacíos: posiciones de los picos, ω_m , de las $S(q, \omega)$ calculadas. Cuadrados: posiciones de los picos, ω_l , de las corrientes longitudinales, $C_L(q, \omega)$, calculadas. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica obtenida a partir de medidas experimentales experimental a ~ 1123 K, $v = 2978 \text{ m s}^{-1}$. Líneas continuas: Ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades obtenidas de $S(q, \omega)$ y $C_L(q, \omega)$. Círculos llenos: Datos experimentales de scattering de rayos X inelástico.	54
4.18. Funciones de correlación de las corrientes transversales (OF-AIMD), $C_T(q, t)$, junto con sus TF, $C_T(q, \omega)$, para diversos valores de q (en Å^{-1}) para l-Ca a T=1150 K.	55
4.19. (a) Raíz cuadrada de la contribuciones lenta $\nu_s(q)$ (círculos) al área total de $N(q, t)$. La línea discontinua se corresponde con una línea recta de pendiente $\sqrt{4\nu_s/3}$. (b) $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el término de decaimiento lento de $N(q, t)$ con el canal térmico, γ_{th} (círculos), o con el viscoelástico, $\gamma_v(q)$ (triángulos).	57

4.20. Funciones de scattering intermedio normalizadas, $F(q, t)$, a varios valores de q para l -Ba a $T=1053$ K.	58
4.21. Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, a varios valores de q para l -Ba a $T=1053$ K.	58
4.22. (a) Relación de dispersión para l -Ba a $T=1053$ K. (b) Dispersión positiva del l -Ba a $T=1053$ K. Círculos vacíos: posiciones de los picos, ω_m , de las $S(q, \omega)$ calculadas. Cuadrados: posiciones de los picos, ω_l , de las corrientes longitudinales, $C_L(q, \omega)$, calculadas. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica obtenida a partir de medidas experimentales experimental a ~ 1003 K, $v = 1331$ m s $^{-1}$. Líneas continuas: Ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades obtenidas de $S(q, \omega)$ y $C_L(q, \omega)$. Círculos llenos: Datos experimentales de scattering de rayos X inelástico.	59
4.23. Funciones de correlación de las corrientes transversales (OF-AIMD), $C_T(q, t)$, junto con sus TF, $C_T(q, \omega)$, para diversos valores de q (en Å^{-1}) para l -Ba a $T=1053$ K.	60
4.24. Valores de $a_i(q)\tau_i(q)/q^2$ para los términos lento (círculos) y rápido (triángulos) de $N(q, t)$ para l -Ba a $T=1053$ K.	61
4.25. (a) Raíz cuadrada de la contribuciones lenta $\nu_s(q)$ (círculos) al área total de $N(q, t)$. La línea discontinua se corresponde con una línea recta de pendiente $\sqrt{4\nu_s/3}$. (b) $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el término de decaimiento lento de $N(q, t)$ con el canal térmico, γ_{th} (círculos), o con el viscoelástico, $\gamma_v(q)$ (triángulos).	61

Capítulo 1

Introducción

1.1. La simulación del estado líquido

El estado actual de la Física comprende actualmente tres grandes campos de investigación: el de lo *pequeño*, representado por la Física de Partículas y Altas Energías, el de lo *grande*, representado por la Cosmología, y el de lo *complejo*, representado, entre otros, por la Física No Lineal y la Nanofísica. La presente memoria se enmarca en este último campo. En ella, se trata de abordar el estudio de metales líquidos constituidos por un elevado número de iones y electrones mediante técnicas de simulación *ab initio* basadas en la teoría del funcional de la densidad [1, 2, 3].

Una de las principales dificultades existentes en el estudio de sistemas líquidos, en general, es la falta de modelos ideales comparables con el gas perfecto o el sólido armónico que puedan ser descritos de forma exacta. Sin embargo, existen una gran variedad de modelos utilizados para la descripción, más o menos precisa, del comportamiento de sistemas líquidos de diversa naturaleza. Un ejemplo son los *modelos reticulares*, en los que se aprovecha la similitud entre los líquidos y los sólidos, o los *modelos perturbativos*, en los cuales, con una filosofía similar a la utilizada en otras ramas de la Física, se describe un sistema líquido mediante perturbaciones de un sistema de referencia cuyas propiedades son conocidas.

Una alternativa para estudiar el comportamiento de sistemas líquidos es mediante técnicas de simulación en ordenador; en particular, Dinámica Molecular (MD). De hecho, los métodos de MD constituyen hoy día una herramienta extraordinariamente 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 incluso 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, sean éstas termodinámicas (presión, campos externos) o microscópicas (interacciones, composición). En

otras palabras, se puede simular el estado líquido de forma precisa, obteniendo resultados *exactos*, dentro del nivel de aproximaciones que se han empleado en la simulación.

El primer estudio que utilizó MD fue realizado por Alder y Wainwright en 1957 [4]. En él se estudiaron las posibles transiciones de fase sólido-líquido de un sistema de partículas que interactúan mediante un potencial de esferas duras. Posteriormente, en 1959, publicaron un trabajo donde detallaron el propósito, la metodología y las aplicaciones y limitaciones de la MD [5]. En 1964, en un trabajo que marcaría un hito en el desarrollo de esta técnica, Rahman [6] presentó una simulación de 864 átomos de argón a 94.4 K y a una densidad de 1.374 g cm^{-3} con un potencial de Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (1.1)$$

Con los resultados obtenidos se calcularon diferentes funciones de correlación microscópicas. Por este trabajo, en particular, y por toda su carrera en general, Rahman es considerado uno de los pioneros en la aplicación de métodos computacionales para el estudio de problemas físicos, y muchos de los códigos utilizados hoy en día son herederos de los que él desarrolló en esta época. Siguiendo la línea de este trabajo, Verlet realizó entre 1967 y 1968 simulaciones de sistemas Lennard-Jones (argón) calculando diversas propiedades termodinámicas [7] y estructurales [8], mejorando aspectos técnicos como el algoritmo de propagación de las coordenadas, que pasó a denominarse algoritmo de Verlet. Una revisión de los trabajos más relevantes realizados hasta mediados de los años 70 puede encontrarse en la referencia [31].

En la década de los 70, cuando la simulación computacional ya era ampliamente utilizada por la comunidad científica, se planteó la cuestión de si la simulación, como parte del proceder científico, formaba parte de la teoría o de la experimentación. Aunque pueda parecer a primera vista una cuestión nominalista, detrás de ella reposan aspectos conceptuales de interés. Lo simulado no es la realidad sino puro cálculo numérico utilizado para describir un sistema concreto. No obstante, el método tiene muchos puntos en común con lo experimental: tanto la simulación como los experimentos se preparan, se *lanzan*, se recogen los datos generados, y estos finalmente se analizan, mientras que el trabajo teórico discurre por otros caminos basados en el reduccionismo, la formulación matemática y la previsión de nuevos fenómenos.

¿Cómo se ha resuelto este dilema? Está más o menos aceptado que la simulación tiene entidad suficiente como para ser considerada una rama independiente, jugando un papel fundamental al tender un puente entre la teoría y el experimento, figura 2.4.3.

En los años 80 se produce un avance fundamental en los métodos de simulación al incluir explícitamente en el cálculo a los electrones como responsables de la interacción. Hasta entonces, la interacción se modelaba mediante potenciales semiempíricos cuyos parámetros se ajustaban a datos experimentales. Desde las primeras simulaciones de argón de Rahman y Verlet, en las que utilizaron un potencial de Lennard-Jones, se fueron introduciendo modelos cada vez más sofisticados para describir sistemas de diversa

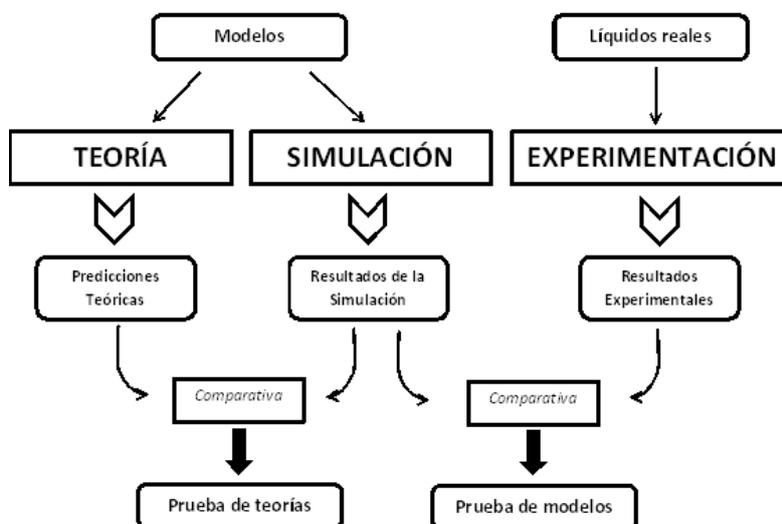


Figura 1.1: Relación entre la experimentación, la teoría y la simulación; cómo ésta última actúa de puente entre las dos primeras [38]

naturaleza. Por ejemplo, potenciales para describir las interacciones en el agua [9], las proteínas [10] o los metales líquidos [11]. Sin embargo, a pesar del éxito cosechado por esta familia de métodos, denominada Dinámica Molecular Clásica (CMD), ésta se enfrentaba a una serie de limitaciones importantes (ligadas, por ejemplo, al problema de la *transferabilidad* del potencial de interacción), no permitiendo en general una descripción precisa de los sistemas capaz de reproducir los resultados experimentales.

En el año 1985, Car y Parrinello publicaron un trabajo revolucionario [12] donde describieron un método que incluía a los electrones en la simulación, fundando la Dinámica Molecular *Ab Initio* (AIMD), o de "primeros principios". En este método las fuerzas se obtenían mediante cálculos de la estructura electrónica en cada etapa de la trayectoria generada en la simulación. Las interacciones se trataban, por tanto, a un nivel más fundamental que la CMD. Fenómenos complejos, como la distorsión y la polarización de la molécula de agua, así como los enlaces que se forman [13], emergían directamente de la simulación. Como contrapartida, los métodos *ab initio* son mucho más complejos y exigentes en términos computacionales.

Con el desarrollo de nuevos ordenadores y algoritmos de computación, los métodos AIMD se han ido incorporando progresivamente al campo de la investigación, constituyendo hoy día una herramienta sumamente valiosa para describir el comportamiento de sistemas físicos [14, 15].

1.2. Objetivos

Los líquidos metálicos 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 van desde la producción de recubrimientos industriales, como en el caso de los tubos de perforación para petróleo, hasta equipamiento médico (dispositivos de reconstrucción, bisturís) o material deportivo de alto rendimiento. Por otro lado, los líquidos metálicos, en particular los monoatómicos, han sido reconocidos desde hace mucho tiempo como el prototipo de los líquidos simples, en cuanto a que abarcan la mayoría de las propiedades físicas de los fluidos reales sin las complicaciones que pueden estar presentes en cada sistema en particular (Balucani and Zoppi, 1983). Además, los fluidos metálicos tales como sodio fundido, poseen una baja sección de absorción junto con una alta sección eficaz y son muy buenos disipadores del calor, motivo por el cual encuentran aplicación como refrigerantes en los reactores nucleares.

Durante las últimas décadas las propiedades dinámicas de los líquidos metálicos han sido objeto de numerosas investigaciones, tanto experimentales como teóricas [16]. Los líquidos metálicos alcalinos han sido en particular los más estudiados siendo el scattering inelástico de neutrones el más utilizado en la investigación de casi todos ellos. Las simulaciones de dinámica molecular (MD) con potenciales interiónicos realistas son también una herramienta muy útil para la investigación de los líquidos a un nivel microscópico, dado que aportan información detallada de las trayectorias atómicas lo cual complementa la información obtenida de los experimentos, dando también acceso a algunas propiedades dinámicas que son muy difíciles (en algunos casos imposibles) de obtener experimentalmente. Comparados con los alcalinos, sus vecinos en la tabla periódica, los alcalinotérreos, han recibido mucha menos atención. Desde el punto de vista experimental, solo unas pocas propiedades han sido determinadas hasta la fecha como la resistividad eléctrica [17], la termopotencia absoluta [18], la estructura estática [19], la velocidad del sonido [20], y su densidad [21]. Esto es debido a su alta reactividad química y a su absorción de gases [22] la cual aumenta con la temperatura. Estas dificultades han producido un bajo interés para propósitos industriales y un desinterés por el trabajo teórico en alcalinotérreos.

Sin embargo, los alcalinotérreos tienen una posición central. Por un lado, el Be y Mg pueden ser considerados como simples y de tipo electrón-libre, dado que sólo tienen electrones de conducción tipo s y poseen grandes similitudes con Li y Na respectivamente. Por otro lado, en el caso de Ca, Sr, y Ba la existencia de una banda d por encima del nivel de Fermi, que se acerca más a medida que uno desciende por la IIA columna [23], tiene una gran influencia en las propiedades electrónicas.

En el presente trabajo se han estudiado tanto las propiedades estáticas como dinámicas de los metales líquidos Be, Ca y Ba cerca de su punto de fusión, como continuación de una investigación en los alcalinotérreos iniciada con el estudio del Mg por parte del grupo de Propiedades Nanométricas de la Materia de la Universidad de Valladolid. Di-

cho estudio ha sido llevado a cabo por simulaciones Orbital-free *ab initio* Molecular Dynamics (OF-AIMD).

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Mecánica Estadística

Como en el caso de los sólidos y los gases, una de las herramientas fundamentales para abordar el estudio de sistemas líquidos es la Mecánica Estadística. Sin pretender ser exhaustivos, esbozaremos aquí algunos conceptos básicos de esta disciplina que se utilizan en esta memoria.

El escenario sobre el que se describe un sistema en equilibrio de N partículas (sin grados internos de libertad) se denomina *espacio de fases*, Γ , y está generado por sus $3N$ coordenadas \vec{r}_i y los $3N$ momentos \vec{p}_i ,

$$\Gamma \equiv \{\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)\}, \quad i = 1 \dots N \quad (2.1)$$

Cada punto en el espacio Γ , que denotaremos por $\xi = (\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$, representa un estado dinámico determinado, un *microestado*, cuya evolución describirá una curva en el espacio de fases $6N$ -dimensional, $\xi(t)$, generada por las ecuaciones del movimiento:

$$\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}, \quad \frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.2)$$

donde $H = H(\vec{r}_i, \vec{p}_i; t)$ es el hamiltoniano del sistema. En principio, la trayectoria podría calcularse resolviendo directamente las ecuaciones 2.2, pero en un sistema termodinámico la dimensión de Γ es del orden del número de Avogadro, por lo que esta tarea es imposible en la práctica. Se impone, pues, el tratamiento estadístico.

Desde el punto de vista macroscópico (termodinámico), el sistema estará descrito por un número reducido de variables de estado, como son la temperatura y la presión, definiendo lo que se denomina un *macroestado*. La conexión entre las dos perspectivas, microscópica y macroscópica, constituye uno de los objetivos fundamentales de la Mecánica Estadística.

Una *colectividad* se define como el conjunto de microestados compatibles con un mismo macroestado y, desde un punto de vista puramente formal se puede visualizar

como la nube de puntos en Γ que comparten un macroestado común. La colectividad representativa depende de las condiciones termodinámicas del sistema. Por ejemplo, la colectividad *microcanónica* es representativa de un sistema con energía constante y la canónica de uno con temperatura constante.

Se define en Γ una densidad de probabilidad sobre los microestados que componen una colectividad, $f(\Gamma) = f(\vec{r}_i, \vec{p}_i; t)$, de forma que, $f(\xi)d\Gamma$ es la probabilidad de que el sistema, a tiempo t , esté en el microestado ξ dentro del volumen $d\Gamma$, que representa:

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i d\vec{p}_i \quad (2.3)$$

La densidad de probabilidad $f(\Gamma)$ debe estar normalizada, es decir, su integral a todo el espacio de fases debe ser igual a la unidad. Las variables dinámicas $A(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ pueden promediarse a toda la colectividad para obtener los valores macroscópicos:

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} d\Gamma f(\vec{r}_i, \vec{p}_i) A(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad (2.4)$$

Se puede plantear otra forma de realizar el promedio de $A(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$, y es siguiendo su evolución dinámica $A = A(t)$ por el espacio de las fases. En un tiempo lo suficientemente largo, el sistema habrá recorrido el espacio Γ , con las prescripciones impuestas por el campo de fuerzas, y su valor medio vendrá dado por:

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\vec{r}_i, \vec{p}_i; t) \quad (2.5)$$

Es razonable suponer que el sistema, en su trayectoria por el espacio de fases, pasa con más frecuencia por los microestados de probabilidad más alta, mientras que aquellos con probabilidad nula no serán visitados. Para tiempos grandes, la trayectoria de $A(t)$ cubrirá la colectividad entera, por lo que se puede establecer que los promedios sobre la colectividad y la historia dinámica coinciden:

$$\langle A \rangle = \bar{A} \quad (2.6)$$

Esta afirmación, introducida por Boltzmann a mediados del siglo XIX, se conoce por el nombre de *hipótesis ergódica*, y su aplicación es determinante para el desarrollo de la MD.

2.2. Funciones de Correlación

En un sistema termodinámico en equilibrio, la medida de una variable dinámica $A(t)$ será un valor estrictamente constante¹. Sin embargo, si se va reduciendo la escala la

¹El límite termodinámico viene definido por las condiciones $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$, con N/V , la densidad numérica, constante.

estadística sobre la que se realiza el cálculo se reduce también, y $A(t)$ empieza a fluctuar en torno a este valor medio. Estas fluctuaciones espontáneas microscópicas que alejan al sistema de su estado de equilibrio constituyen el objeto central en la descripción de las propiedades dinámicas del sistema [24, 25].

Un aspecto crucial sobre las fluctuaciones en el sistema se establece a través del *teorema de fluctuación-disipación*, que indica que las leyes y los mecanismos que describen el comportamiento de las fluctuaciones son los mismos que los que se manifiestan en la respuesta del sistema a una perturbación externa. La conexión entre los distintos aspectos es enormemente significativa: por un lado, se establece la posibilidad de analizar el comportamiento de un sistema en un estado de no-equilibrio a partir de información extraída del equilibrio; por otro, se conecta directamente con el experimento, cuya metodología consiste en analizar la reacción de un sistema a perturbaciones en condiciones controladas.

Las fluctuaciones de cierta variable espacio-temporales $A(\vec{r}, t)$ se tratan a través de las *funciones de correlación*. Estas magnitudes se definen como el promedio estadístico del producto de la variable dinámica correspondiente en dos puntos espacio-temporales distintos:

$$C_A(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) \equiv \langle A(\vec{r}_1, t_1)A(\vec{r}_2, t_2) \rangle \quad (2.7)$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa el promedio estadístico. Realmente, C_A es una función de *autocorrelación*; una función de correlación podrá conectar, en general, dos variables dinámicas diferentes. Éstas son algunas de sus propiedades principales:

- Si el sistema está en equilibrio, el comportamiento de C_A no dependerá de la elección del origen temporal, por lo que:

$$C_A(t_1, t_2) = C_A(t_1 + \tau, t_2 + \tau) \quad (2.8)$$

Con la elección $\tau = -t_2$ la dependencia temporal se simplifica:

$$C_A(t_1 - t_2) = \langle A(t_1 - t_2)A(0) \rangle \quad (2.9)$$

Equivalentemente, si el sistema es homogéneo e isótropo, C_A solo dependerá de la distancia entre puntos, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$:

$$C_A(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = \langle A(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)A(0) \rangle \quad (2.10)$$

- Aplicando la desigualdad de Schwartz, se ve que la función de correlación temporal está acotada superiormente por su valor inicial:

$$\begin{aligned} C_A &= \langle A(t)A(0) \rangle \leq \sqrt{\langle A(t)A(t) \rangle \langle A(0)A(0) \rangle} = \\ &= \langle A(0)A(0) \rangle = C_A(0) \end{aligned} \quad (2.11)$$

La normalización de $C_A(t)$ se realiza naturalmente a través de su valor inicial.

- Para tiempos grandes, $A(t)$ estará completamente descorrelacionada de su valor inicial $A(0)$:

$$C_A \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \langle A(0) \rangle^2 \quad (2.12)$$

- Para estudiar las fluctuaciones temporales, es más apropiado que la variable que interviene en la correlación sea la propia fluctuación con respecto al valor medio:

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle \quad (2.13)$$

Así, la función de correlación decae, de forma más conveniente, a cero.

- Volviendo a transformar $\delta A \rightarrow A$ según la definición del punto anterior, se puede definir el espectro de la función de correlación temporal, $C_A(\omega)$, a través de la transformada de Fourier:

$$C_A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} C_A(t) \quad (2.14)$$

Muchas técnicas experimentales, como la dispersión de neutrones (NS), la dispersión inelástica de neutrones (INS) o la de Rayos-X (XR), consisten precisamente en lecturas espectroscópicas, es decir, mediciones de espectros como $C_A(\omega)$.

- También es útil plantear la transformación entre el espacio de posiciones y el de momentos:

$$C_A(q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} C_A(r) \quad (2.15)$$

Trabajando en el espacio de las r se analizan las correlaciones espaciales de forma directa (distancias, ángulos); en cambio, el espacio de las q es más apropiado para el estudio de fenómenos colectivos.

2.3. Magnitudes Fundamentales

Las variables dinámicas principales en el estudio del movimiento térmico son la densidad numérica, definida como:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t)) \quad (2.16)$$

donde $\delta(\vec{r})$ representa la delta de Dirac y $\vec{R}_i(t)$ es la posición de la i -ésima partícula, y la densidad de corriente:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t)) \quad (2.17)$$

donde \vec{v}_i es la velocidad de la partícula i -ésima. La densidad iónica promedio se denotará por ρ . Las magnitudes relevantes se dividen en estáticas y dinámicas, distinguiendo

en este último caso entre las referentes a una sola partícula, denominadas *self* o propias, y las colectivas. A continuación se presentan algunas de las magnitudes básicas utilizadas en este trabajo (una descripción detallada puede encontrarse en el manual de Hansen y McDonald [26])

2.3.1. Estática

La interacción entre las partículas de un sistema líquido produce correlaciones entre sus posiciones, de forma que su distribución en el espacio ni es perfectamente homogénea ni puramente caótica, sino que responde a las particularidades de dicha interacción. La **función de distribución radial**, $g(\vec{r})$, es una función que tiene en cuenta las correlaciones espaciales que existen en un sistema real en virtud del potencial de interacción. Concretamente, $\rho g(\vec{r})$ es la densidad de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de una partícula situada en el origen. En una simulación, se calcula determinando, desde la posición de cada uno de los átomos, las distancias a las que se encuentran sus vecinos, y repitiendo esta operación para todas las partículas, haciendo un histograma de los resultados, de forma que la integración de $\rho g(\vec{r})$ en una esfera de radio arbitrario dará el número de vecinos promedio que un átomo tiene dentro de esa esfera. La $g(\vec{r})$ puede interpretarse como una función que modula localmente la densidad numérica. En sistemas isótropos, la dependencia radial se simplifica: $g(\vec{r}) = g(r)$.

La función de distribución radial de un sistema líquido presenta una serie de características distintivas. La $g(r)$ es nula para distancias menores que el diámetro atómico debido a la fortísima repulsión que sienten las partículas a estas distancias. Presenta un pico pronunciado correspondiente a la distancia entre vecinos más próximos. Este pico y los siguientes, que se van atenuando conforme aumenta r como consecuencia de la pérdida de correlación, se pueden considerar como reminiscencias del estado sólido al fundirse el sistema.

Formalmente, la función de distribución radial se define a partir del siguiente promedio:

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle \quad (2.18)$$

donde N es el número de átomos y $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$. Para sistemas que interactúan mediante un potencial par, magnitudes termodinámicas como la temperatura o la presión se pueden obtener a partir del potencial y la función de distribución radial [26]. Además, existen técnicas experimentales para determinar el factor de estructura estático, directamente relacionado con la función de distribución radial.

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

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}) \rho(-\vec{q}) \rangle \quad (2.19)$$

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

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \quad (2.20)$$

La $S(q)$ puede determinarse a partir de experimentos de difracción de neutrones o de rayos-X. Está conectado a la $g(r)$ a través de la transformada de Fourier:

$$\begin{aligned} S(\vec{q}) &= \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q})\rho(-\vec{q}) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_l)} \right\rangle = \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \sum_{j \neq l} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{jl}) \right\rangle = 1 + \rho \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} g(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

En sistemas isótropos, $S(\vec{q}) = S(q)$, y la integral anterior quedaría:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 g(r) \frac{\sin qr}{qr} \quad (2.22)$$

El rasgo más dominante del factor de estructura $S(q)$ es la existencia de un pico a un valor q que es aproximadamente $2\pi/\Delta r$, donde Δr es el espaciado entre picos consecutivos de la $g(r)$. En el límite $q \rightarrow 0$, $S(q)$ describe las escalas espaciales grandes, por lo que se puede relacionar con información termodinámica, en concreto, con el coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T :

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = \rho k_B T \kappa_T \quad (2.23)$$

Existen otras magnitudes con las que investigar características o fenómenos determinados dentro de la estructura estática del sistema, por ejemplo, la función de distribución a tres o más cuerpos, la distribución de ángulos entre enlaces, $g_3(\theta)$, o la función de distribución electrón-ión, $g_{ei}(r)$.

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 la velocidad**, $Z(t)$, definida como:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \quad (2.24)$$

donde $\vec{v}_i(t)$ es la velocidad del i -ésimo átomo. Describe cómo evoluciona la proyección de la velocidad atómica sobre su velocidad inicial, promediada a todos los átomos y sobre diferentes orígenes temporales. Es una de las funciones de correlación más sencillas

de calcular en una simulación, proporcionando información relevante sobre el estado termodinámico del sistema. Sin embargo, no es accesible experimentalmente.

La $Z(t)$ parte de su valor máximo en $t = 0$, cuyo valor se obtiene aplicando 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 colisiones, tras un tiempo típico del orden de ps en sistemas como los estudiados en este trabajo. La forma del decaimiento de la función está relacionado cualitativamente con la densidad del sistema. Así, en un sistema de densidad baja la $Z(t)$ decaerá lentamente ya que las partículas colisionarán con poca frecuencia. En cambio, cuando la densidad es alta se observa que la función de autocorrelación de la velocidad llega a adquirir valores negativos, decayendo en oscilaciones amortiguadas. Este fenómeno se denomina *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 esta caja.

La relación de $Z(t)$ con el fenómeno de la difusión se establece a partir de la ley de Fick, a partir de la cual Einstein dedujo la expresión:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (2.25)$$

siendo D el coeficiente de autodifusión. La conexión entre $\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$, el desplazamiento cuadrático medio, y la $Z(t)$ es:

$$\begin{aligned} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \vec{v}(t_2) \cdot \vec{v}(t_1) \rangle = \\ &= 3 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 Z(t_2 - t_1) = 6 \int_0^t dt_1 \int_0^{t-t_1} dt_2 Z(t_2 - t_1) = \\ &= 6 \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} dt_1 Z(\tau) = 6 \int_0^t d\tau (t - \tau) Z(\tau) \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde se han utilizado las propiedades de reversibilidad temporal y de equilibrio. Se establece así que:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt \quad (2.27)$$

Esta ecuación es un caso particular de las relaciones de Green-Kubo [27, 28], que definen un coeficiente de transporte macroscópico como la integral temporal de una función de correlación microscópica, y han jugado, desde su derivación en los años 50, un papel esencial en el estudio de sistemas en estados de no-equilibrio.

La transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la velocidad se denomina **espectro de frecuencias**, $Z(\omega)$. Típicamente mostrará para bajas frecuencias el dominio de modos difusivos, y además proporciona información sobre frecuencias características del sistema, tales como modos típicos de vibración o acoples de la velocidad atómica con las corrientes de partículas.

Colectivas

La dinámica colectiva se estudia a través de las fluctuaciones de densidad del sistema, definiendo para ello la **función de scattering intermedio**, $F(\vec{q}, t)$:

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}, t) \rho(-\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_l(0))} \right\rangle \quad (2.28)$$

Esta función describe la dependencia temporal de las fluctuaciones de densidad a las diferentes escalas espaciales. De la misma manera que las magnitudes estáticas, si el sistema es homogéneo e isótropo la dependencia vectorial en \vec{q} se reduce solo al módulo, $F(q, t)$. El factor de estructura estático se obtiene de forma obvia como $F(q, 0) = S(q)$.

Haciendo la transformada de Fourier de la $F(q, t)$ se derivan dos funciones que permiten estudiar el comportamiento colectivo desde diferentes puntos de vista. Pasando del espacio- q al espacio real, se obtiene la **función de correlación de Van Hove**, $G(r, t)$:

$$G(r, t) = \int d\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} F(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{R}_l(0) - \vec{R}_j(t)) \right\rangle \quad (2.29)$$

que es proporcional a la probabilidad de encontrar a una partícula en (\vec{r}, t) condicionado a que a $t = 0$ una partícula esté en el origen. Suele separarse en dos partes atendiendo a si en la definición anterior se refiere a la misma partícula o a dos distintas. La primera correspondería a la componente $j = l$, denominada *propia*, $G_s(r, t)$, y la otra, para las que $j \neq l$, se refiere propiamente a la colectiva, $G_d(r, t)$ (los subíndices vienen del inglés *self* y *distinct*). Esta separación también existe en la $F(q, t)$: $F_s(q, t)$ describirá la evolución de las correlaciones donde interviene una sola partícula, mientras que en la $F_d(q, t)$ hará lo propio con las correlaciones entre partículas distintas.

Pasando la $F(q, t)$ al espacio de frecuencias se obtiene el **factor de estructura dinámico**, $S(q, \omega)$:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt F(q, t) e^{i\omega t} \quad (2.30)$$

Como el factor de estructura estático, se puede medir directamente en el laboratorio mediante experiencias de dispersión de neutrones o rayos-X, siendo proporcional a la sección eficaz diferencial,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \left(\frac{q_2}{q_1} N S(q, \omega) \right) \quad (2.31)$$

donde q_1 y q_2 son los vectores de onda antes y después de la dispersión, respectivamente, y b es la longitud de scattering de la partícula que componga el sistema. Al igual que la $F(q, t)$ y $G(r, t)$, el factor de estructura dinámico también admite una separación en parte propia y colectiva, que se identifican directamente con la parte incoherente y coherente de la sección eficaz.

Uno de los fenómenos más interesantes a estudiar en la dinámica del estado líquido es la existencia de modos de propagación en el sistema, es decir, fluctuaciones colectivas que se desplazan de forma análoga al fonón en un cuerpo sólido. Un máximo en la $S(q, \omega)$ para una $\omega \neq 0$ es una prueba de la existencia de este tipo de modos de propagación en el líquido. Sin embargo, estos picos suelen ser difíciles de distinguir en las medidas experimentales, y su determinación mediante simulaciones es también muy problemática. De hecho, no existe todavía una teoría que describa satisfactoriamente el comportamiento de estos modos fuera del régimen hidrodinámico, no siendo *a priori* posible conocer si un sistema particular soportará estos modos o no, ni, en caso de soportarlos, en qué rango de frecuencias.

Otra variable dinámica importante es la función de correlación de la corriente de partículas, $\vec{J}(\vec{r}, t)$, ya definida anteriormente en 2.17, así como su transformada de Fourier:

$$\vec{J}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \vec{v}_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} \quad (2.32)$$

típicamente separada en una componente longitudinal, $\vec{J}_L(\vec{q}, t)$, y perpendicular, $\vec{J}_T(\vec{q}, t)$, al vector de onda \vec{q} . Se definen dos **funciones de correlación de la corriente longitudinal y transversal**:

$$C_L(q, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_L(-q, 0) \vec{J}_L(q, t) \rangle \quad (2.33)$$

$$C_T(q, t) = \frac{1}{2N} \langle \vec{J}_T(-q, 0) \vec{J}_T(q, t) \rangle \quad (2.34)$$

Se definen también sus respectivos espectros en el dominio de frecuencias, $C_L(q, \omega)$ y $C_T(q, \omega)$. Dado que el espectro de la función de correlación de la corriente longitudinal está directamente relacionado con el factor de estructura dinámico a través de la relación

$$q^2 C_L(q, \omega) = \omega^2 S(q, \omega) \quad (2.35)$$

se deduce que ambas funciones de correlación contienen esencialmente la misma información; no obstante, suele ser interesante mantener a ambas en el análisis.

Por otra parte, $C_T(q, \omega)$ describe el comportamiento de los modos transversales en el sistema. Es bien sabido que los líquidos, desde el punto de vista macroscópico, se diferencian de los sólidos por no soportar esfuerzos de cizalladura, que traducido a la escala atómica significa que las fluctuaciones transversales de corriente se disiparán siempre vía procesos difusivos. Este escenario no se mantiene cuando se consideran deformaciones en las longitudes de onda y frecuencias comparables a las escalas microscópica, para las que el sistema sí puede sostener modos transversales. Su existencia se refleja mediante picos en $C_T(q, \omega)$. Otro aspecto importante de estos modos es que no son detectables experimentalmente, y solo contamos para su descripción con los cálculos directos proporcionados por la simulación y los modelos teóricos.

A partir de $C_T(q, \omega)$ se puede calcular η , la viscosidad tangencial del líquido. En el límite hidrodinámico, $q \rightarrow 0$, la función de correlación se comporta como:

$$C_T(q \rightarrow 0, t) = \frac{1}{\beta m} e^{-\frac{q^2 \eta}{m \rho} |t|} \quad (2.36)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Dentro del formalismo de Mori-Zwanzig, que se introducirá en la sección 2.4.3, se puede definir una viscosidad generalizada proporcional a $M_T(k, t)$, la función memoria de $C_T(q, t)$:

$$M_T(k, t) = \frac{q^2}{\rho} \eta(k, t) \quad (2.37)$$

tal que la transformada de Laplace de $C_T(q, t)$, $\tilde{C}_T(q, z)$, sea:

$$\tilde{C}_T(q, z) = \frac{1}{\beta m} [z + \frac{q^2}{m \rho} \tilde{\eta}(k, z)]^{-1} \quad (2.38)$$

El área bajo la función de correlación de la corriente transversal normalizada será $\beta m \tilde{C}_T(q, z = 0)$; de este resultado se puede obtener el valor de $\tilde{\eta}(q, z = 0)$, cuyo límite hidrodinámico da el valor de η , la viscosidad tangencial del líquido, que podrá ser contrastado con las medidas experimentales.

2.4. El Modelo Hidrodinámico

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 contra sus vecinos de manera que la densidad macroscópica, $\rho_s(\vec{r}, t)$, tendrá un comportamiento puramente difusivo, obedeciendo una ecuación de continuidad:

$$\dot{\rho}_s(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.39)$$

así como la ecuación de Fick de la difusión:

$$\vec{J}_s(\vec{r}, t) + D \nabla \rho_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.40)$$

siendo $J_s(\vec{r}, t)$ la correspondiente corriente y D el coeficiente de autodifusión de la partícula. Combinando ambas:

$$\dot{\rho}_s(\vec{r}, t) - D \nabla^2 \rho_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.41)$$

Esta ecuación se resuelve sencillamente en el espacio recíproco:

$$\dot{\rho}_s(\vec{q}, t) + D q^2 \rho_s(\vec{q}, t) = 0 \Rightarrow \rho_s(\vec{q}, t) = \rho_s(\vec{q}, 0) e^{-D q^2 t} \quad (2.42)$$

Si multiplicamos por $\rho_s(-\vec{q}, 0)$ y promediamos obtenemos la función de scattering intermedio propia para el régimen hidrodinámico:

$$\begin{aligned} F_s(\vec{q}, t) &= \frac{1}{N} \langle \rho_s(\vec{q}, t) \rho_s(-\vec{q}, 0) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \langle \rho_s(\vec{q}, 0) \rho_s(-\vec{q}, 0) \rangle e^{-Dq^2 t} = e^{-Dq^2 t} \end{aligned} \quad (2.43)$$

De aquí se obtienen la función de correlación de Van Hove, $G_s(r, t)$, y el factor de estructura dinámico, $S_s(q, \omega)$:

$$G_s(r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left\{\frac{-r^2}{4Dt}\right\} \quad (2.44)$$

$$S_s(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2} \quad (2.45)$$

Lo que se obtiene en este régimen son, resumiendo, comportamientos gaussianos en q y en r para $F_s(q, t)$ y $G_s(r, t)$, con una dependencia temporal difusiva. La $S_s(q, \omega)$ vendrá representada por una función lorentziana centrada en $\omega = 0$ con anchura media a altura media Dq^2 .

2.4.2. Colectivos

La visión hidrodinámica del estado líquido es la de un medio continuo que sufre constantes fluctuaciones de densidad que lo alejan de forma local y transitoria de su estado de equilibrio, y en la que los modos de relajación por los cuales estas fluctuaciones se disuelven se pueden analizar planteando las ecuaciones que gobiernan el sistema a esta escala (longitudes típicas mucho mayores que la distancia intermolecular, tiempos típicos mucho mayores que el recorrido libre medio), y calculando a partir de ellas las funciones de correlación correspondientes. En concreto, para un fluido monatómico no-relativista la dinámica colectiva se estudia planteando las leyes de conservación de materia, momento y energía:

$$\dot{\rho}(\vec{r}, t) + \frac{1}{m} \nabla \cdot \vec{p}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.46)$$

$$\dot{\vec{p}}(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.47)$$

$$\dot{Q}(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}^e(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.48)$$

donde \vec{p} es 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 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 ζ .

No seremos explícitos en el proceso de resolución de las ecuaciones, limitándonos a describir el problema desde un punto de vista general. Estas ecuaciones se linealizan bajo el supuesto de que el sistema está siempre cerca del equilibrio y las fluctuaciones son

despreciables más allá del segundo orden, y se utilizan dos variables independientes para describir la ecuación de estado, siendo una opción típica ρ y T . Se llega a un sistema de ecuaciones diferenciales en (\vec{r}, t) para las cinco variables fluctuantes, $\{\delta\rho, j^x, j^y, j^z, \delta T\}$, que pasa a ser uno algebraico en (\vec{q}, z) a través de transformadas de Fourier-Laplace. Es importante la separación de \vec{J} en la componente longitudinal y transversal a \vec{q} , que convencionalmente se suele hacer coincidir con el eje z , de forma que j^z representará la componente longitudinal y j^α , con $\alpha = \{x, y\}$, las transversales.

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

$$\mathbf{A}(\vec{q}, z) = \{\rho(\vec{q}, z), T(\vec{q}, z), j^z(\vec{q}, z), j^x(\vec{q}, z), j^y(\vec{q}, z)\} \quad (2.49)$$

$$\mathbf{A}(\vec{q}) = \{\rho(\vec{q}), T(\vec{q}), j^z(\vec{q}), j^x(\vec{q}), j^y(\vec{q})\} \quad (2.50)$$

Tras los cálculos arriba señalados, la *matriz hidrodinámica*, $\mathbf{M}(\vec{q})$, tendrá la siguiente forma:

$$\mathbf{M}(\vec{q}) = \left(\begin{array}{ccc|cc} z & 0 & iq & 0 & 0 \\ 0 & z + aq^2 & \frac{iqT}{n^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n & 0 & 0 \\ \frac{iq}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_P & \frac{iq}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_n & z + bq^2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & z + \nu q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & z + \nu q^2 \end{array} \right) \quad (2.51)$$

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

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_v}, \quad b = \frac{4\eta/3 + \zeta}{m\rho}, \quad \nu = \frac{\eta}{m\rho} \quad (2.52)$$

Las líneas de puntos en la matriz hidrodinámica marcan el desacople entre los modos transversales y los longitudinales. La relación de dispersión de cada uno de los modos colectivos, $\mathbf{A}(\vec{q}, z) = \mathbf{M}^{-1}(q) \cdot \mathbf{A}(q)$, vendrán dados por las soluciones de la ecuación $\det[\mathbf{M}(q, z)] = 0$. Los modos transversales tienen una raíz doble degenerada:

$$z = -\nu q^2 \quad (2.53)$$

La parte longitudinal es una ecuación cúbica en q , que se puede reducir a orden q^2 apoyados por la escala en la que se aplica la hidrodinámica, $q \rightarrow 0$. Se obtienen tres modos longitudinales:

$$z = -D_T q^2 \quad (2.54)$$

$$z = -\Gamma q^2 \pm i c_s q \quad (2.55)$$

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

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad , \quad \Gamma = \frac{1}{2} \frac{a(\gamma - 1)}{\gamma + b} \quad (2.56)$$

Intervienen además c_s , la velocidad adiabática del sonido, c_p , el calor específico a presión constante, y $\gamma = c_p/c_v$, la relación entre calores específicos. La solución real corresponde a un modo difusivo térmico cuyo origen son las fluctuaciones de entropía a presión constante y que decae con el tiempo con una vida media determinada por D_T sin propagarse, mientras que la solución compleja describe dos modos acústicos que surgen de las fluctuaciones de presión a entropía constante. Estos sí se propagan a velocidad c_s , y su vida media viene determinada por el coeficiente de atenuación Γ .

Modos longitudinales

Los modos longitudinales están asociados a las fluctuaciones en densidad, temperatura y la componente longitudinal del momento con respecto a \vec{q} . Se llega a que la densidad se puede expresar como:

$$\rho(q, t) = \rho(q, 0) \left[\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) e^{-D_T q^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma q^2 t} [\cos(c_s q t) + C \sin(c_s q t)] \right] \quad (2.57)$$

con $C = [3\Gamma - \eta/(\rho m)]/(c_s \gamma)$. A partir de aquí se calcula el factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, que contiene toda la información sobre la dinámica de las fluctuaciones de la densidad. Además, como ya hemos comentado anteriormente, puede ser medido experimentalmente mediante experimentos de dispersión, siendo las longitudes de onda correspondientes a la radiación de la luz visible las más adecuadas para la escala hidrodinámica. El factor de estructura dinámico, en el límite hidrodinámico, se puede aproximar como:

$$S(q, \omega) = \frac{S(q)}{2\pi} \left[\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{2D_T q^2}{\omega^2 + (D_T q^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\Gamma q^2}{(\omega + c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{\Gamma q^2}{(\omega - c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right) \right] \quad (2.58)$$

Sus principales características son el pico central, o línea de Rayleigh, que representa el modo difusivo producto 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 que son funciones 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:

$$\frac{\partial}{\partial t} j^x(q, t) + \nu q^2 j^x(q, t) = 0 \quad (2.59)$$

Multiplicando por la $j^x(-q, 0)$ y tomando el promedio, se llega a:

$$\dot{C}_t(q, t) + \nu q^2 C_t(q, t) = 0 \quad (2.60)$$

En el límite hidrodinámico, la solución toma la forma exponencial típica de procesos difusivos:

$$C_t(q, t) = \frac{e^{-\nu q^2 t}}{m\beta} \quad (2.61)$$

Su espectro correspondiente será una función lorentziana:

$$C_t(q, \omega) = \frac{1}{m\beta\pi} \frac{\nu q^2}{\omega^2 + (\nu q^2)^2} \quad (2.62)$$

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

2.4.3. Más allá de la Hidrodinámica

Los resultados obtenidos a través de la teoría hidrodinámica fallan cuando estos se llevan a escalas microscópicas: la hipótesis principal del medio continuo deja de ser válida, y todos los fenómenos que se producen y decaen en tiempos comparables al recorrido libre medio de las partículas son demasiado rápidos para ser considerados, como los procesos de relajación estructural o las ondas de calor. La hidrodinámica se restringe a los procesos colectivos más lentos, es decir, aquéllos que persisten a distancias macroscópicas.

Sin embargo, la pérdida de validez de la teoría hidrodinámica no se produce de forma abrupta al entrar en el régimen cinético, sino que más bien se va degradando progresivamente, fallando de forma sutil e impredecible, siendo muy notable que siga funcionando razonablemente bien para (q, ω) lejos de la zona hidrodinámica. Por esta razón, históricamente se consideró más apropiado no desecharla, sino conservar sus cimientos y generalizarla permitiendo que los coeficientes de transporte y las magnitudes termodinámicas entren en las ecuaciones como funciones espacio-temporales. Las teorías que aceptan esta extensión se engloban dentro de lo que se denomina *hidrodinámica generalizada*.

Por ejemplo, ya en simulaciones tempranas de MD (esferas duras [29] y Lennard-Jones [30]) se mostró que la función de autocorrelación de la corriente transversal $C_T(q, t)$ no presentaba para el régimen cinético el comportamiento difusivo que, como comentamos en la sección anterior, surge de las ecuaciones hidrodinámicas, sino un decrecimiento oscilante. Además, el espectro $C_T(q, \omega)$ muestra picos para frecuencias no nulas, prediciendo la existencia de modos de propagación transversal. La respuesta del fluido a una perturbación depende de la frecuencia y cuando ésta es alta su comportamiento será elástico, más parecido al de un sólido. Así pues, en el denominado *modelo viscolástico* [31] se adaptan las ecuaciones para que el tensor de esfuerzos recoja también este comportamiento.

Esta generalización se basa, pues, en hacer la respuesta del sistema sensible en la escala temporal y espacial a las perturbaciones que sufre. Esta dependencia se introduce a través de *ansatzs* fenomenológicos como el esbozado arriba, sujetos a las condiciones límite de (q, ω) y a reglas de suma conocidas, pero tiene un problema de raíz: carece de sustento teórico con el que explicar la nueva física que aparece a estas escalas.

Uno de los formalismos más exitosos para cubrir este vacío fue el de operadores de proyección desarrollado por R. Zwanzig y H. Mori [32], que partiendo de los principios mecánico-estadísticos básicos y con el espíritu de la ecuación de Langevin, que describe el movimiento browniano, plantea una ecuación de movimiento para las variables dinámicas y, por tanto, para las funciones de correlación:

$$\dot{A}(t) = - \int_0^t d\tau K(\tau) A(t - \tau) + F(t) \quad (2.63)$$

donde $F(t)$ es la fuerza aleatoria que origina las fluctuaciones y $K(t)$ la **función memoria** del sistema, que describe la respuesta del sistema a estas fluctuaciones. Un papel fundamental en el desarrollo de este formalismo lo juega un operador proyector que separa, para una segunda variable dinámica $B(t)$, los grados de libertad paralelos y perpendiculares a $A(t)$ ²; la componente ortogonal a $A(t)$ se asocia con las variables del sistema sobre las que no se tiene control, de donde surge, por mecanismos distintos, tanto la fuerza aleatoria $F(t)$ como la función memoria $K(t)$. Para la función de correlación la ecuación dinámica será:

$$\dot{C}(t) = - \int_0^t d\tau K(\tau) C(t - \tau) \quad (2.64)$$

cuya solución en el espacio de Laplace es:

$$\tilde{C}(z) = \frac{C(0)}{z + \tilde{K}(z)} \quad (2.65)$$

De nuevo, este desarrollo no llega para resolver el problema. A pesar de ser fundamental en la formalización tampoco se puede decir que lo simplifique, pues ahora la atención se centra en la función memoria, cuya definición rigurosa lo convierte en un objeto difícil de tratar. Estudiando la estructura matemática del problema, Mori demostró [33] que la función memoria $K(t)$ obedece a su vez una ecuación de Langevin con una función memoria propia, que llamaremos $K_1(t)$, por lo que:

$$\dot{K}(t) = - \int_0^t d\tau K_1(t - \tau) \implies \tilde{K}(z) = \frac{K(0)}{z + \tilde{K}_1(z)} \quad (2.66)$$

$K_1(t)$ es la *función memoria de segundo orden* de $C(t)$. Este proceso puede iterarse *ad infinitum*, generando las sucesivas funciones memoria de orden superior, $K_2(t)$, $K_3(t)$,

²Bajo este formalismo, las variables dinámicas del sistema se consideran vectores de un espacio de Hilbert sobre el que se define un producto escalar, el promedio termodinámico de la función de correlación: $(A, B) \equiv \langle A^* B \rangle$

... La función de correlación puede expresarse pues en forma de fracción continua:

$$\tilde{C}(z) = \frac{C(0)}{z + \frac{K(0)}{z + \frac{K_1(0)}{z + \dots}}} \quad (2.67)$$

Los valores $K_i(0)$ pueden obtenerse como los momentos sucesivos de la función de correlación correspondiente, que en el caso de la densidad pueden calcularse hasta el orden cuarto a partir de información básica como la temperatura o la estructura estática. Esta representación en cascada se utiliza a modo de desarrollo en serie para estudiar los modelos teóricos propuestos para la propia función memoria.

Otro modelo teórico utilizado para extender la hidrodinámica es la teoría de los **Modos Colectivos Generalizados** (GCM, por sus siglas en inglés), en la que se añaden a la formulación presentada en la sección 2.4.2 variables no hidrodinámicas, aquellas cuya vida media es demasiado corta como para sobrevivir a tiempos macroscópicos pero que son relevantes en los procesos a escalas moleculares, y que no son necesariamente variables conservadas. Así, a densidad, corriente y energía se pueden añadir, dependiendo de las particularidades del sistema y del objeto del estudio, más variables como fluctuaciones en el tensor de esfuerzos, en el flujo calorífico, y derivadas temporales de las anteriores, que dan cuenta del comportamiento a tiempos cortos. Por ejemplo, Bryk y Mryglod [34] utilizan el siguiente conjunto de variables dinámicas para estudiar las fluctuaciones colectivas del l -Cs:

$$A^{(9)}(q, t) = \{n(q, t), j_L(q, t), e(q, t), \dot{j}_L(q, t), \dot{e}(q, t), \ddot{j}_L(q, t), \ddot{e}(q, t), \ddot{j}_L(q, t), \ddot{e}(q, t)\} \quad (2.68)$$

mientras que Schepper *et al.* [35] incluyen a las variables hidrodinámicas la componente longitudinal del tensor de esfuerzos σ_L y la parte longitudinal del flujo calorífico q_L para estudiar líquidos de Lennard-Jones:

$$A^{(5)}(q, t) = \{n(q, t), j_L(q, t), e(q, t), \sigma_L^{\alpha\beta}(q, t), q_L(q, t)\} \quad (2.69)$$

A partir de este vector de N_m magnitudes dinámicas se construyen las $N_m \times N_m$ diferentes funciones de correlación, y se plantea el problema correspondiente de autovalores para la matriz hidrodinámica generalizada que, una vez resuelta, muestra el espectro de los modos colectivos del sistema, tanto hidrodinámicos como no-hidrodinámicos. Las funciones de correlación se expresan entonces como una suma de N_m exponenciales:

$$C_{ij}(q, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} G_{ij}^{\alpha}(q) e^{z_{\alpha}(q)t} \quad (2.70)$$

Tanto i como j recorren las diferentes variables que componen $A^{(N_m)}(q, t)$ y α los diferentes modos; $G^{\alpha}(q)$ es el factor de peso de cada uno de ellos, construido a partir

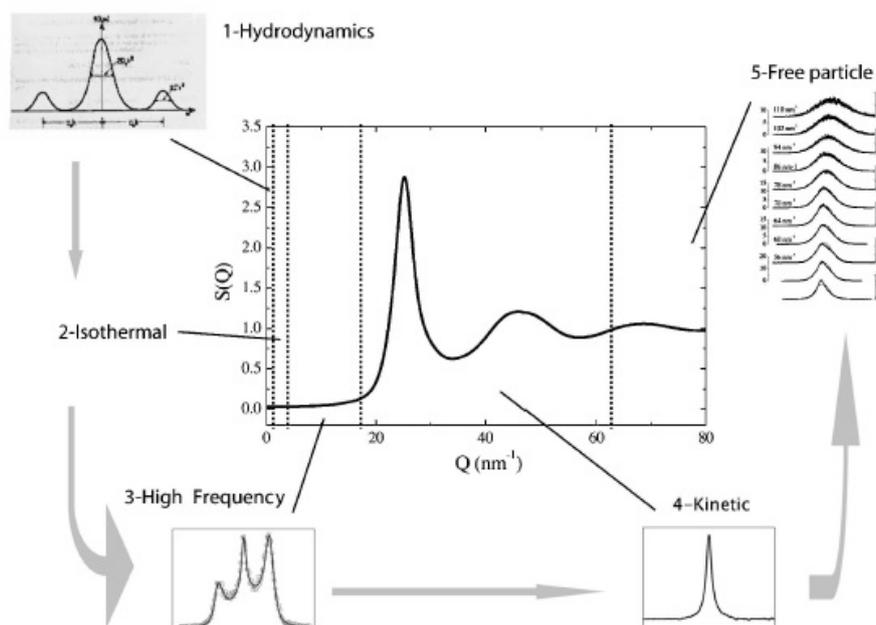


Figura 2.1: Esquema de las diferentes regiones dinámicas a medida que disminuye la longitud de onda [60].

del correspondiente vector propio y $z^\alpha(q)$ es el autovalor del modo α . Suele trabajarse también con la versión en el espacio de Laplace de esta ecuación:

$$\tilde{C}_{ij}(q, z) = \sum_{\alpha=1}^{N_m} \frac{\tilde{G}_{ij}^\alpha}{z + z^\alpha(q)} \quad (2.71)$$

Como ya vimos al exponer la aproximación hidrodinámica, los valores propios determinarán el carácter del modo: los valores reales describen procesos de relajación, mientras que las parejas de soluciones complejas representan excitaciones que se propagan en el espacio. Por otra parte, los autovalores de los modos que vienen de la escala hidrodinámica tienden a cero cuando $q \rightarrow 0$ y sus amplitudes se mantienen finitas $\neq 0$ en ese régimen, mientras que los no hidrodinámicos se comportan de forma opuesta, es decir, los autovalores tienden a un valor finito $\neq 0$ y las amplitudes tienden a cero para $q \rightarrow 0$, no contribuyendo a la dinámica para longitudes de onda largas. Estos modos, denominados en la literatura modos cinéticos, son los responsables de fenómenos colectivos nuevos, para los que no se tiene todavía una teoría satisfactoria que explique su origen y naturaleza (figura 2.4.3).

Capítulo 3

Método Computacional

3.1. Teoría del Funcional Densidad

3.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La Teoría del Funcional Densidad (DFT) es uno de los formalismos más utilizados en el campo de la simulación de la materia. La estrategia de la DFT 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. La DFT se apoya en los teoremas de Hohenberg-Kohn [1]. El primero de ellos asegura que existen mapas biunívocos entre los conjuntos de posibles potenciales externos al sistema \mathcal{V} , funciones de onda Ψ y densidades electrónicas del estado fundamental \mathcal{N} , lo que implica que toda la información contenida en Ψ está también en n . Todos los observables del sistema pueden representarse como funcionales de la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$,

$$O[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \mathcal{O} | \Psi[n_0] \rangle \quad (3.1)$$

lo que constituye el primer teorema de Hohenberg-Kohn. El observable más relevante es la energía del estado fundamental E_0 , que se obtiene a partir del hamiltoniano del sistema $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, donde \hat{T} corresponde a la parte cinética, \hat{U} al potencial coulombiano electrón-electrón (que son operadores *universales*, ya que no dependen del sistema particular sino sólo del número de electrones) y \hat{V} , que representa la interacción con un potencial externo, en nuestro caso el creado por los núcleos. Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer, las coordenadas iónicas y las electrónicas se desligan debido a la gran diferencia de masas y por tanto de velocidades promedio entre las dos especies. Al lado de los electrones, los iones se comportan como cuerpos inertes que crean un potencial estático. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn prueba que la energía del estado fundamental cumple el principio variacional,

$$E[n_0] \leq E[n'] \quad (3.2)$$

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,

$$E_0[n] = F[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ion}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

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

$$F[n] = T[n] + E_H[n] + E_{xc}^0[n] \quad (3.4)$$

Sólo E_H tiene una expresión sencilla:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.5)$$

El término E_{xc}^0 contiene el resto de interacciones de origen cuántico entre electrones, que típicamente se separa en la parte de intercambio $E_x[n]$ debida al principio de Pauli, y la de correlación $E_c[n]$, que incluye el resto de interacciones y para la que no se conoce una expresión general.

3.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Kohn y Sham [2] desarrollaron en 1965 un método inspirado en el modelo de orbitales mediante el cual fueron capaces de resolver la ecuación de Schrödinger para los N electrones. En él, se separa el funcional energía cinética en dos partes:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (3.6)$$

$T_s[n]$ corresponde a la energía cinética que tendría el sistema si la densidad fuese $n(\vec{r})$ y los electrones no interaccionasen, y la otra, $T_c[n]$, contiene los efectos de esa interacción. El primer término se puede calcular de forma exacta introduciendo los orbitales monoparticulares correspondientes al sistema no interactuante, mientras que $T_c[n]$, cuya expresión exacta es desconocida, contiene efectos de correlación electrónica y se incluye en el funcional de intercambio-correlación $E_{xc}[n] = E_{xc}^0 + T_c$. Al desligar del funcional energía cinética la parte de correlación, 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:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ion}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

donde v_H es el potencial de Hartree:

$$v_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.8)$$

y v_{xc} es el potencial de intercambio-correlación, que viene definido como la derivada funcional:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.9)$$

y que contiene los efectos de intercambio y correlación en la energía potencial (E_{xc}^0) y de correlación en la energía cinética (T_c).

Bajo este potencial se resuelven N ecuaciones de Schrödinger para ψ_i :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

donde las ψ_i forman un conjunto ortonormal que conduce a la densidad electrónica:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.11)$$

y a la energía cinética T_s , dada por la suma de los correspondientes a cada una de las partículas no interactuantes. Las ecuaciones 3.7, 3.10 y 3.11 son las ecuaciones de Kohn-Sham. Debido a la cadena de dependencias de las variables implicadas, éstas se resuelven en un proceso autoconsistente: se parte de una propuesta inicial¹ de densidad electrónica n con la que se calcula v_{eff} , que se utiliza para resolver las ecuaciones de Schrödinger correspondientes obteniendo los autoestados ψ_i , a partir de los cuales se obtiene una densidad refinada, cerrándose el ciclo. Este proceso se mantendrá hasta que la variación entre los resultados de dos iteraciones consecutivas sea menor que cierto valor de tolerancia, momento en el que se considera que la convergencia ha sido alcanzada.

Las limitaciones que impone la teoría de Hartree-Fock a la hora de realizar cálculos precisos pone de manifiesto que hay que realizar aproximaciones. Una de las más empleadas consiste en utilizar la expresión del gas homogéneo de electrones². A esta aproximación se le denomina aproximación de densidad local (LDA),

$$E_{xc}[n] \simeq \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \quad (3.12)$$

donde $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas uniforme de electrones con la misma densidad electrónica $n(\vec{r})$. A pesar de su sencillez, da excelentes resultados siempre que no se aplique a sistemas fuertemente correlacionados.

3.2. Pseudopotenciales

En la estructura electrónica de un átomo existen dos entidades fundamentales: los electrones de *core*, fuertemente ligados al núcleo, y los de valencia, que ocupan los niveles energéticos más externos. Las interacciones entre átomos son en la mayor parte

¹Típicamente una superposición de las densidades atómicas individuales.

²Para este sistema, el funcional de intercambio tiene forma analítica, mientras que el de correlación se calcula numéricamente, hoy en día mediante Monte Carlo.

de las situaciones (y prácticamente siempre tratando con materia ordinaria) debidas a cambios en la configuración de los electrones de valencia, los químicamente activos; por el contrario, los electrones de *core*, al necesitar energías fuera de la escala típica en este tipo de sistemas, permanecerán prácticamente inertes. Además, en términos de cálculo estos últimos representan una carga importante ya que suelen sobrepasar en número a los de valencia.

Por otra parte, el potencial que sienten los electrones cerca del núcleo será en general muy complicado, además de singular en su centro. Los orbitales de valencia estarán obligados a anularse varias veces en esta región debido a la condición de ortogonalidad con los orbitales de *core*, oscilando rápidamente en torno al cero. A la hora de realizar los cálculos en un ordenador, esta oscilación obligaría a efectuar una fina discretización del espacio si se quiere lograr una descripción adecuada de los orbitales, ralentizando el cálculo. Sin embargo, dado que los electrones de valencia apenas penetran esta región, este cálculo es realmente innecesario para describir la mayor parte de los procesos físicos de interés.

Estos dos problemas que acabamos de señalar se resuelven con la introducción del *pseudopotencial*, un potencial efectivo que aúna la contribución del núcleo y los electrones internos fuera de la región de *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 de *core* no se consideran de forma explícita sino a través de sus efectos en el pseudopotencial. Fuera de la región del *core* se requiere que tanto el pseudopotencial como la pseudofunción de onda coincidan respectivamente con el potencial y la función de onda real. Por último, el buen comportamiento de la función de onda permite la expansión en ondas planas.

La construcción del pseudopotencial no es única, ni mucho menos sencilla [36]. La mayoría de pseudopotenciales se construyen siguiendo estas cuatro condiciones [37]:

1. Dentro de región de *core*, limitada por un radio de corte r_c , las pseudofunciones de onda generadas a partir del pseudopotencial no deben presentar nodos, sino que se atenúan suavemente, evitando así las fluctuaciones que estos generan en la función de onda.
2. 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 :

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_c \quad (3.13)$$

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

$$\int_0^{r_c} dr |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_c} dr |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 \quad (3.14)$$

4. Los autovalores de valencia deben ser también iguales:

$$\epsilon_l^{AE} = \epsilon_l^{PP} \quad (3.15)$$

Los pseudopotenciales que cumplen la condición 3.14 se denominan de *norma conservada*. Las condiciones 3.13 y 3.15 normalmente requieren pseudopotenciales diferentes para cada valor de l , que se denominan pseudopotenciales no locales.

3.3. Orbital-Free y Quantum Espresso

A pesar de que la utilización de la DFT convierte la resolución de la estructura de la materia a nivel cuántico en una meta alcanzable, llegar a ella todavía requiere un poderoso y exigente despliegue de cálculo. El desarrollo de métodos computacionales de simulación eficientes constituye uno de los pilares fundamentales de este campo de la Física.

La mayoría de los métodos AIMD se basan en la representación con orbitales del DFT de Kohn-Sham (métodos KS-AIMD), que necesitan cálculos computacionales muy potentes, lo cual impone serias restricciones en el tamaño de los sistemas y los tiempos de simulación. Sin embargo, algunas de estas restricciones pueden ser eliminadas a partir del método de dinámica molecular *ab initio* sin orbitales (OF-AIMD), en el cual, al deshacernos de los orbitales de la formulación KS, da lugar a un método de simulación donde el número de variables que describen el estado electrónico es altamente reducido, permitiendo el estudio de sistemas mayores y durante tiempos más largos.

Como ya vimos en 3.1.1 y 3.1.2, la energía potencial total de un sistema de N iones encerrados en un volumen V , interaccionando con $N_e = NZ$ electrones de valencia a través de un potencial local electrón-ión $v_{ion}(r)$, se escribe, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, como la suma de la energía de Coulomb de interacción entre los iones, y la energía del estado fundamental del sistema electrónico sujeto al potencial externo creado por los iones, $V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{R}\}) = \sum_{i=1}^N v_{ion}(|\vec{r} - \vec{R}_i|)$,

$$E(\{\vec{R}_l\}) = \sum_{i<j} \frac{Z^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + E_g[\rho_g(\vec{r}), V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{R}_l\})] \quad (3.16)$$

donde $\rho_g(\vec{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental y \vec{R}_l son las posiciones iónicas.

Por otra parte, con la DFT se puede obtener la densidad electrónica del estado fundamental minimizando el funcional de energía $E_g[\rho]$, y el valor mínimo del funcional coincide con la energía del estado fundamental del sistema electrónico. El funcional de energía se puede escribir como:

$$E_g[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.17)$$

donde los términos representan, respectivamente, la energía cinética electrónica $T_s[\rho]$ de un sistema no interactuante de densidad $\rho(\vec{r})$, la energía de interacción con el potencial externo debido a los iones,

$$E_{ext}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

la energía electrostática clásica (término de Hartree)

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{s} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \quad (3.19)$$

y la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$, en la cual usaremos la aproximación de densidad local.

3.3.1. Funcional de la energía cinética con dependencia explícita de la densidad

El funcional de energía cinética T_s es un ingrediente principal en el funcional de energía. Normalmente se considera [39] que el término de von Weizsäcker

$$T_W[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{8} \int d\vec{r} |\nabla \rho(\vec{r})|^2 / \rho(\vec{r}) \quad (3.20)$$

es esencial para una buena descripción de la energía cinética. Es aplicable en casos en los que la densidad varía de forma rápida, y es exacto en el caso de sistemas de uno o dos electrones que corresponde a situaciones con un único orbital ocupado. Normalmente se añaden otros términos al funcional para reproducir de forma correcta algunos límites conocidos. En el caso del límite de densidad uniforme, la energía cinética viene dada de forma exacta por el funcional de Thomas-Fermi,

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) k_F(\vec{r})^2 \quad (3.21)$$

donde $k_F(\vec{r}) = (3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3}$ es el vector de onda local de Fermi.

El programa de nuestras simulaciones utiliza una simplificación del enfoque de la densidad promedio [40], con una aproximación para T_s como funcional explícito de la densidad,

$$T_s = T_W[\rho] + T_\beta[\rho] \quad (3.22)$$

$$T_\beta[\rho] = \frac{3}{10} \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3-2\beta} \tilde{k}(\vec{r})^2 \quad (3.23)$$

$$\tilde{k}(\vec{r}) = (2k_F^0)^3 \int d\vec{s} k(\vec{s}) w_\beta(2k_F^0 |\vec{r} - \vec{s}|) \quad (3.24)$$

$$k(\vec{r}) = (3\pi^2)^{1/3} \rho(\vec{r})^\beta \quad (3.25)$$

donde k_F^0 es el vector de Fermi correspondiente a la densidad electrónica media ρ_0 , y $w_\beta(x)$ es una función peso, determinada al imponer la recuperación de la teoría de respuesta lineal (LRT)³ y límites de densidad uniforme.

3.3.2. Pseudopotenciales

Las simulaciones *ab initio* que utilizan la teoría Kohn-Sham en su totalidad (KS-AIMD) utilizan pseudopotenciales no locales obtenidos al ajustar algunas propiedades del átomo libre [41]. En la teoría sin orbitales, donde la densidad electrónica es la variable, estos potenciales no locales, que actúan de forma distinta dependiendo del momento angular de los orbitales, no pueden ser utilizados. En su lugar, se desarrollan potenciales locales que introducen una descripción detallada de la estructura electrónica en la situación física de interés.

Al construir un pseudopotencial para ser utilizado en un metal líquido, parece más apropiado el usar un estado de referencia que refleje el entorno de un átomo en el metal, bastante diferente al caso del espacio libre.

Un programa en la construcción de los pseudopotenciales utilizados en esta simulación se ha realizado utilizando el método del pseudoátomo neutro [42] en el cual el estado de referencia es un átomo en el centro de una cavidad esférica dentro de un 'mar' positivo que compensa la carga negativa de un gas uniforme de electrones. La densidad del gas se toma como la densidad media de los electrones de valencia del sistema de estudio. El radio de la cavidad es tal que la carga total positiva eliminada del hueco es igual a la valencia del átomo.

En primer lugar se realiza un cálculo con un funcional de densidad Kohn-Sham para obtener la densidad electrónica de valencia desplazada $\delta n(r)$, es decir, el cambio en la densidad electrónica inducido por el átomo en la cavidad. Tras la pseudización de $\delta n(r)$ al eliminar las oscilaciones debido a las ortogonalidades en el core, se construye un pseudopotencial local efectivo el cual, al ser introducido en el gas electrónico uniforme junto con la cavidad reproduce, dentro de la teoría sin orbitales, la densidad electrónica de valencia desplazada obtenida con anterioridad.

En resumen, la densidad de carga, dentro del formalismo de los pseudopotenciales, se divide en la contribución de valencia y de *core* asumiéndose esta última como una constante independiente de la densidad de valencia en el proceso de minimización. Además, la contribución del *core* a la energía y al potencial efectivo no se tiene en cuenta normalmente, y la energía total viene dada por las expresiones 3.17, 3.18 y 3.19 con la

³En amplias regiones del plano densidad-temperatura, los metales simples habitualmente han sido tratados como un fluido monocomponente efectivo de iones que interactúan a través de potenciales de pares interiónicos efectivos dependientes de la densidad, derivados de pseudopotenciales iónicos aplicando la teoría de perturbaciones de segundo orden, o en otras palabras, usando la teoría de respuesta lineal.

densidad electrónica total reemplazada por la pseudo densidad de valencia y V_{ext} reemplazado por el pseudopotencial. Por tanto, toda interacción entre los electrones de 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 en realidad una aproximación basada en asumir que $f[n_c + n_v] \simeq f[n_c] + f[n_v]$. Esta propiedad de linealidad se cumple en el potencial de Hartree, pero puede fallar especialmente en el término de intercambio y correlación. Si las densidades de carga de *core* y de valencia están bastante separadas en el espacio, este hecho no introduce errores importantes. Sin embargo, en algunos casos como el del berilio, en el cual los orbitales de valencia están cercanos a los orbitales de *core*, aparece un solapamiento entre las dos densidades de carga y la linealización de la energía de intercambio y correlación disminuirá la transferibilidad del pseudopotencial e introducirá errores sistemáticos en la energía total calculada. Por ello, existe una variación a la creación de pseudopotenciales 'clásicos' y es aquella en la que este solapamiento de ambas densidades se tiene en cuenta sobretodo en la zona en que ambas contribuciones son del mismo orden. Los potenciales creados con esta corrección se llaman pseudopotenciales con correcciones de core.

Tras la construcción del pseudopotencial (con o sin correcciones de core), se realiza en un segundo paso un proceso de ajuste del pseudopotencial por medio del estudio de las fuerzas que actúan sobre cada ión en un sistema de tamaño reducido, en un estado termodinámico representativo del sistema que se desea estudiar, en nuestro caso un líquido. Este sistema es estudiado previamente con el programa *Quantum Espresso* (QE) [43] el cual utiliza la teoría Kohn-Sham, que proporciona resultados más exactos que el OF, pero con limitaciones en el tamaño y tiempo de estudio del sistema. Para poder aprovechar las ventajas de cada método (KS-AIMD y OF-AIMD), comenzamos con QE creando un pseudopotencial no local, en general de tipo *ultrasoft*⁴, con el cual realizamos un estudio del sistema con 120 partículas durante 300 pasos de tiempo. A cada paso de MD se guardan las configuraciones atómicas y las fuerzas resultantes sobre cada átomo. Tras esto, con el programa sin orbitales y el pseudopotencial local, obtenemos las fuerzas sobre los iones para distintas configuraciones obtenidas en el estudio con QE. La comparación de las fuerzas OF con las obtenidas en QE es en general bastante satisfactoria, indicando que la combinación del funcional de energía cinética utilizado y el pseudopotencial construido reproduce de manera satisfactoria la dinámica del sistema obtenida mediante cálculos más precisos. Sin embargo, la comparación de fuerzas OF vs QE puede mejorarse introduciendo ligeras modificaciones en el pseudopotencial en las zonas de vectores de onda pequeños y en la zona $2k_F$. Conseguimos así, un pseudopotencial local más exacto para utilizar en la teoría sin orbitales para un estudio de un sistema más grande y durante tiempos más largos que lo posible con la teoría KS.

⁴Los pseudopotenciales ultrasoft 'relajan' la restricción de conservación de la norma para poder reducir el tamaño de la base de ondas planas aún más. Es decir, que al expandir el orbital en ondas planas éstas se puedan truncar en una energía mucho menor y con ello, reducir el tiempo y dificultad de cálculo [81].

3.4. Dinámica Molecular

La MD consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de las partículas que componen el sistema a lo largo del tiempo a partir de las fuerzas sobre los iones, resultado de los cálculos del apartado anterior. La mayoría de los algoritmos de MD, utilizan métodos de diferencias finitas [38]: conocida la información dinámica sobre el sistema a tiempo t , se calcularán estas magnitudes a tiempo $t + \delta t$. La iteración de este proceso en un número suficiente de pasos genera las trayectorias y da toda la información necesaria para calcular las magnitudes relevantes del sistema. El método de generación de las nuevas coordenadas es intrínsecamente inexacto pues trunca la expansión de $\vec{r}(t)$ en potencias de δt ; así pues, la elección adecuada de δt , aunque el detalle depende del algoritmo utilizado, debe ser significativamente menor que una medida temporal típica del sistema y suficientemente pequeño como para que los errores de truncamiento no sean importantes.

En la gran mayoría de sistemas atómicos, la dinámica de los iones se puede describir de forma satisfactoria a través de las ecuaciones de Newton, y la mayor parte de los algoritmos de MD trabajan sobre esta hipótesis. La manera de cuantificar en qué grado esta aproximación es adecuada se realiza comparando la longitud de onda térmica de de Broglie asociada:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}} \quad (3.26)$$

con la longitud interatómica típica, $\sim 3\text{\AA}$. Esta aproximación es segura en la gran mayoría de las situaciones, y 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 en el conjunto isocinético (N, V, E_c) con el objetivo de termalizar el sistema a la temperatura deseada, y el resto de la simulación, en el microcanónico (NVE); las ecuaciones de movimiento a resolver son diferentes en cada caso. En el NVE hay que tratar simplemente con las ecuaciones de Newton

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{F}}{m} \quad (3.27)$$

La termalización inicial del sistema se realiza bajo el conjunto isocinético. Inicialmente se calcula la energía cinética correspondiente a la temperatura a la que se desea estudiar el sistema y se reparte entre todas las partículas siguiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann. Tras cada paso de tiempo, las energías cinéticas obtenidas al resolver las ecuaciones de Newton se reescalan para obtener la energía cinética deseada (de aquí, isocinético) de forma que tras un cierto número de pasos de tiempo, entre 1000~2000, la energía total acaba oscilando entorno 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, y se comienza con la dinámica molecular en el conjunto microcanónico (N,V,E).

3.4.1. Verlet, integración de las ecuaciones del 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 original consiste en sumar las dos expansiones:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \vec{a}(t)\delta t^2/2 \\ \vec{r}(t - \delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \vec{a}(t)\delta t^2/2\end{aligned}\tag{3.28}$$

de manera que la posición en el paso futuro pueda calcularse como función de la posición en el paso presente y pasado y la aceleración (es decir, la fuerza) a tiempo t , salvo errores de orden $\mathcal{O}(\delta t^4)$. En una simulación MD las velocidades son necesarias para el cálculo de la energía cinética. Restando las ecuaciones 3.28 obtenemos a orden $\mathcal{O}(\delta^2)$:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}\tag{3.29}$$

Las mayores debilidades del método original vienen precisamente de las velocidades: además de la poca precisión (δt^2) puede comprobarse que a tiempo t solo es accesible el cálculo de $\vec{v}(t - \delta t)$, lo que a nivel de almacenaje y tratamiento de los datos hacen que el algoritmo no sea óptimo. Las dos mejoras más conocidas del Verlet, el *leap frog* y el de la velocidad, están orientadas precisamente en esta dirección.

Capítulo 4

Be, Ca y Ba líquidos

4.1. Motivación

En este capítulo presentamos los resultados de la simulación OF-AIMD realizada para describir las propiedades estáticas y dinámicas del berilio, calcio y bario líquidos (*l*-Be, *l*-Ca y *l*-Ba) en un estado termodinámico cercano al punto de fusión correspondiente. El berilio, aunque considerado un metal 'simple' con 'solo' cuatro electrones, continúa siendo un reto tanto para su estudio teórico como experimental, aún cuando bastantes trabajos han sido publicados hasta la fecha. Es un elemento importante en la industria de la energía nuclear, en la aeronáutica, y también se ha considerado como un posible material ablativo para las cápsulas de combustible en el confinamiento inercial en los experimentos de fusión.

En el caso del Ca y Ba, junto con el Sr, la existencia de una banda *d* vacía por encima del nivel de Fermi, que se acerca cada vez más a medida que se desciende por la IIA columna [67], tiene una gran influencia sobretodo en las propiedades electrónicas.

El factor de estructura estático de *l*-Be, *l*-Ca y *l*-Ba, fue medido por primera vez mediante difracción de rayos-X (XD) por Waseda [44]. Posteriormente, Boivineau *et al* [66] midieron algunas propiedades termofísicas del berilio como la entalpia o la velocidad del sonido en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 2900 K, mediante un experimento de expansión isobárica. Más recientemente, el factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, de calcio y bario líquidos fue estudiado por Sani *et al* [72] mediante scattering inelástico de neutrones y rayos-X.

La mayor parte de los estudios semiempíricos llevados a cabo en alcalinotérreos líquidos han estudiado sus propiedades termodinámicas, estáticas e incluso de dinámica de una sola partícula, pero ninguno ha realizado un estudio completo de las propiedades dinámicas colectivas hasta la fecha. El procedimiento seguido es el de caracterizar el sistema líquido por un potencial interiónico efectivo construido mediante la teoría de respuesta lineal, como es el caso de Wax *et al* [53] a partir del pseudopotencial de Fiolhais [82], o derivado del modelo NPA (Neutral PseudoAtom) como González *et al* [42] y Alemany *et al* [68]. González *et al* realizaron simulaciones teóricas mientras que en

el caso de Wax *et al* y Alemany *et al* realizaron simulaciones de dinámica molecular clásica, CMD. Hasta la fecha no se conoce ningún estudio KS-AIMD ni OF-AIMD de berilio, calcio y bario líquidos.

Recientes experimentos llevados a cabo por Tahara *et al* [79] mediante difracción de rayos X (XD) y scattering de neutrones (NS) en magnesio líquido, *l*-Mg, han mostrado cierta discrepancia con los resultados experimentales de XD de Waseda. En particular, aparece una asimetría en el segundo pico del factor de estructura estático, $S(q)$, relacionada con la presencia de un ordenamiento icosaédrico a corto alcance. El grupo de Propiedades Nanométricas de la Materia de la UVa, realizó un estudio de dinámica molecular sin orbitales que describió perfectamente estos resultados experimentales y nuevas propiedades del *l*-Mg que no habian sido medidas anteriormente.

El presente trabajo pretende realizar un estudio extenso de las propiedades estructurales y dinámicas sobre el resto de alcalinotérreos, similar al llevado a cabo para el *l*-Mg, lo cual no ha sido realizado hasta la fecha, que sepamos. Además, se pretende determinar si el ordenamiento icosaédrico en el *l*-Mg es un caso particular o se presenta en todos ellos, dando lugar a una propiedad, la capacidad de ser subenfriados.

4.2. Resultados *l*-Be

4.2.1. Detalles de la simulación

Para el estudio del *l*-Be que presentamos en este capítulo se comenzó creando un pseudopotencial no local con *Quantum Espresso* y se realizó una simulación KS-AIMD con 120 iones a $T=1600$ K durante 300 pasos de tiempo de 0.002 ps y con una densidad iónica $\rho = 0.097809 \text{ \AA}^{-3}$. De las configuraciones obtenidas se eligieron las fuerzas calculadas bajo la teoría Kohn-Sham de dos de ellas para realizar el ajuste de fuerzas. Para ello, se construyó un pseudopotencial iónico local inicial con correcciones de core, $v_{ps}(r)$, a partir de primeros principios ajustando, dentro del mismo funcional $T_s[\rho]$, a la densidad electrónica desplazada creada por un ión sumergido en un medio metálico a través de cálculos KS-DFT y se calcularon las fuerzas sobre cada ión para cada configuración, esta vez bajo la teoría sin orbitales.

Se fue modificando el pseudopotencial local mediante minimización de las diferencias entre las fuerzas calculadas con una teoría u otra para la misma configuración para que representase lo mejor posible los resultados obtenidos con el pseudopotencial no local. Las modificaciones realizadas sobre el pseudopotencial local inicial fueron,

$$\begin{aligned} \text{Variaciones a } qs \text{ pequeñas} & \quad v_{ps}^{nuevo}(q) = v_{ps}^{ant}(q) + \alpha_1 e^{-\beta_1 q^2} \\ \text{Variaciones a } qs \text{ en la zona de } 2k_F & \quad v_{ps}^{nuevo}(q) = v_{ps}^{ant}(q) + \alpha_2 e^{-\beta_2 (q-2k_F)^2} \end{aligned} \quad (4.1)$$

En la figura 4.1(a) se muestran las diferencias entre las fuerzas calculadas con KS-AIMD y el pseudopotencial local antes y después de ser ajustado. Se puede observar una clara disminución de las diferencias entre fuerzas al ajustar el pseudopotencial.

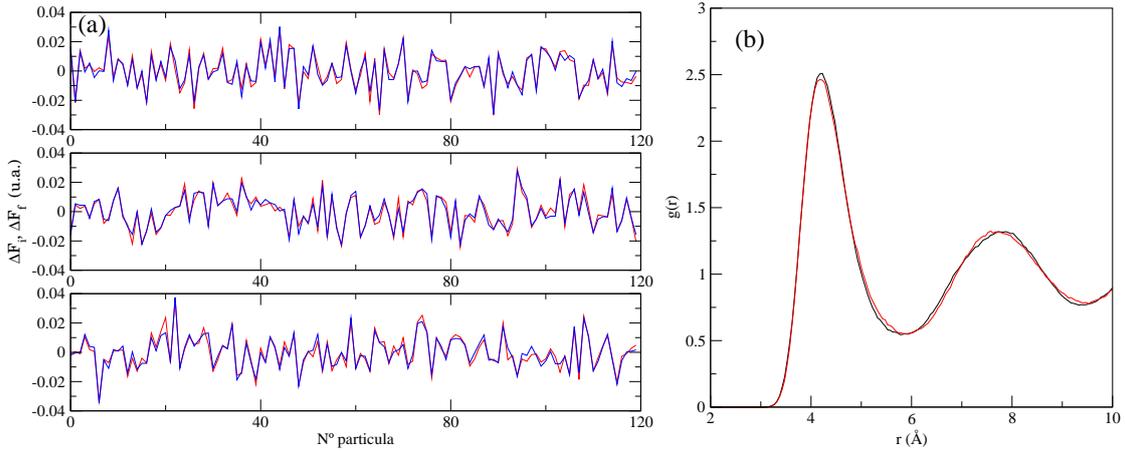


Figura 4.1: (a) Diferencia entre las fuerzas KS-AIMD y OF-AIMD antes (rojo) y después (azul) de modificar el pseudopotencial local. (b) Comparación entre las funciones de distribución de pares calculada con KS-AIMD (rojo) y OF-AIMD (negro) (tras modificar el pseudopotencial local) de l-Be a $T=1600$ K.

Para asegurar que la mejora del pseudopotencial no es solo a una configuración sino que mejora todas ellas, se realizó una simulación idéntica a la realizada con *Quantum Espresso*: 120 iones a 1600 K durante 300 pasos de tiempo de 0.002 ps con una densidad iónica de $\rho = 0.097809 \text{ \AA}^{-3}$, partiendo de la misma configuración inicial y con las mismas velocidades. Tras ello, se compararon algunas propiedades obtenidas con ambas simulaciones. En la figura 4.1(b) está representada la función de distribución de pares, $g(r)$, para ambos casos.

Para la simulación final de producción se han considerado 2000 iones en una celda cúbica con condiciones de frontera periódicas y con un tamaño apropiado para la densidad iónica $\rho_i = 0.097809 \text{ \AA}^{-3}$ [66]. Dadas las posiciones iónicas a un tiempo t , el funcional de energía electrónica es minimizado respecto a $\rho(\vec{r})$ representado por un *orbital efectivo*, $\psi(\vec{r})$, definido como $\rho(\vec{r}) = \psi(\vec{r})^2$. El orbital se expande en ondas planas que son truncadas a una energía de *cutoff*, $E_{cut} = 30$ Ryd. La minimización de la energía respecto a los coeficientes de Fourier de la expansión, es realizada cada paso iónico usando un método de enfriamiento (quenching) que resulta en la energía y densidad electrónica del estado fundamental. Las fuerzas sobre los iones son obtenidas a través del estado fundamental electrónico por medio del teorema de Hellman-Feynman, y las posiciones iónicas y velocidades son actualizadas resolviendo las ecuaciones de Newton mediante el algoritmo de Verlet 'leapfrog' con un paso de tiempo de 2.0×10^{-3} ps.

4.2.2. Propiedades estructurales

El factor de estructura estático, $S(q)$, se muestra en la figura 4.2(a). Los resultados OF-AIMD muestran una asimetría en el segundo pico de $S(q)$ la cual ha sido antes observada experimental y teóricamente en magnesio líquido [47] además de en varios

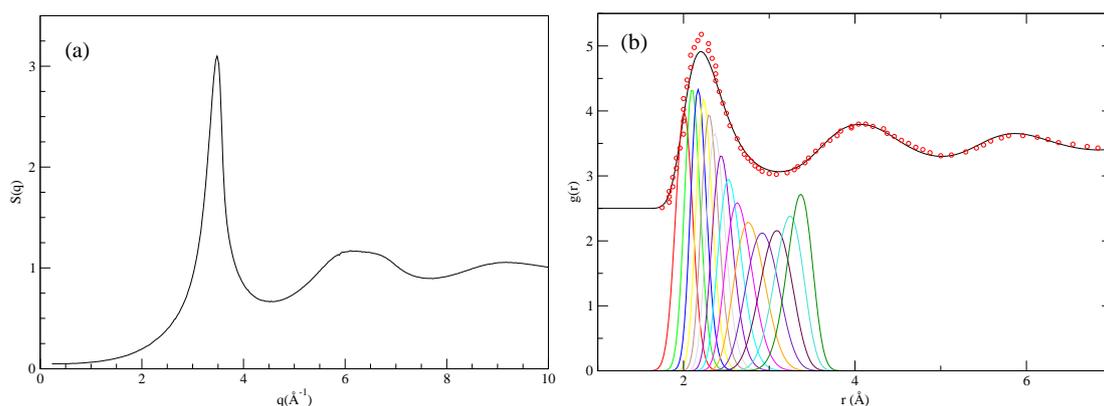


Figura 4.2: (a) Factor de estructura estático y (b) función de distribución de pares (desplazada hacia arriba en dos unidades y media) de l-Be a $T=1600$ K. Resultados OF-AIMD (línea continua) versus simulaciones CMD de Wax *et al* [53] (círculos). Las líneas coloreadas representan los RDFs parciales $G_i(r)$, $i = 1, 2, \dots, 14$.

metales líquidos de transición y ha sido relacionado con un importante ordenamiento local icosaédrico. Una primera indicación de este tipo de ordenamiento a corto alcance viene dado por las posiciones del máximo del segundo pico de $S(q)$, q_2 , y el 'shoulder', q'_2 , en comparación con el pico principal. Los valores obtenidos para l-Be son $q_2/q_p = 1.75$ y $q'_2/q_p = 1.93$, similares a los encontrados para l-Mg (1.79 y 1.97 respectivamente) y para Ni líquido (1.74 y 1.95 respectivamente), no lejanos de los correspondientes a un entorno icosaédrico ideal en un espacio curvo [48] de 1.71 y 2.04.

La extrapolación de $S(q)$ a $q \rightarrow 0$ permite una estimación aproximada de la compresibilidad isoterma, κ_T , con la relación $S(0) = \rho k_B T \kappa_T$. Un ajuste de mínimos cuadrados de $S(q) = s_0 + s_2 q^2$ al $S(q)$ calculado hasta valores de q de 0.85 \AA^{-1} da lugar a $S(0) = 0.048 \pm 0.001$ con lo que $\kappa_{T,OF-AIMD} = 2.204 \pm 0.015 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ para $T=1600$ K. No existen datos experimentales para comparar.

Un estudio más detallado del orden local se realiza a través de un análisis de vecinos comunes en el sistema [49]. Cada par de vecinos se caracteriza por cuatro índices, el primero indicando si las partículas del par son primeros (1) o segundos (2) vecinos (es decir, si se encuentran dentro de la primera capa o la segunda). El segundo índice indica cuantas partículas son primeros vecinos comunes de ambas partículas del par, y el tercer índice cuenta el número de enlaces de primeros vecinos entre los vecinos compartidos. El cuarto índice diferencia entre distintas topologías (si son factibles) que corresponden a los mismo tres primeros índices.

La abundancia relativa de cada tipo de pares puede distinguir entre distintas estructuras locales como bcc, fcc, hcp o icosaédrica. Por ejemplo, la abundancia en pares de 1551 (correspondiente a un bipirámide pentagonal local) apunta a una cantidad importante de simetría de orden cinco ideal, como aparece en el caso de un icosaedro centrado perfecto. Sin embargo, un icosaedro distorsionado viene representado por los pares 1541 y 1431, además de los pares 1321. La suma de todos estos tipos de pares es una medida

Pares	l-Be	hcp	fcc	bcc
1551	0.17	0.00	0.00	0.00
1541	0.14	0.00	0.00	0.00
1431	0.28	0.00	0.00	0.00
1321	0.09	0.00	0.00	0.00
1421	0.05	0.50	1.00	0.00
1422	0.08	0.50	0.00	0.00
1301	0.01	0.00	0.00	0.00
1311	0.12	0.00	0.00	0.00
1331	0.00	0.00	0.00	0.00
1441	0.01	0.00	0.00	0.57
1661	0.01	0.00	0.00	0.43

Tabla 4.1: Análisis de vecinos comunes en las configuraciones MD de l-Be a 1600 K en comparación con otras estructuras locales.

de ordenamiento a corto alcance icosaédrico (local y/o distorsionado). Por otro lado, un entorno fcc local viene caracterizado por un alto número de pares 1421, mientras que un entorno hcp da lugar a altos valores de pares 1421 y 1422. La estructura local bcc es caracterizada por los pares 1441 y 1661.

La tabla 4.1 muestra los resultados del análisis de vecinos comunes aplicado a cinco configuraciones generadas en la simulación OF-AIMD. Estas configuraciones han sido llevadas en primer lugar a una temperatura de 0.01 K para poder eliminar el ruido térmico buscando la estructura inherente tal y como se hizo en los cálculos realizados por Jakse *et al* [50] para metales de transición.

La simetría de orden cinco domina en el l-Be, pues la suma de las estructuras icosaédricas ideales y distorsionadas es de un 67.18% de los pares. La escasa presencia de estructuras hcp (fase en la cual cristaliza el Be) junto con la alta presencia icosaédrica es una clara señal de la capacidad del Be para ser subenfriado, lo cual no ha sido estudiado experimentalmente hasta la fecha, que sepamos. Este comportamiento es muy parecido al encontrado en los líquidos metálicos de transición [50, 51] donde la presencia icosaédrica en Ni líquido es del 80% y en el Zr líquido del 60%.

La figura 4.2(b) muestra la función de distribución de pares $g(r)$ calculado para el l-Be a T=1600 K. La posición del pico principal se identifica con la distancia más probable entre vecinos más cercanos, que en este caso ronda los 2.207 Å, muy cercano al valor obtenido por Wax *et al* mediante simulaciones CMD [53] ≈ 2.214 Å. El número de vecinos más cercanos se obtiene integrando la función de distribución radial (RDF), $4\pi r^2 \rho_i g(r)$, hasta una distancia r_m , identificada como la posición del primer mínimo en RDF o en $g(r)$ [45, 46]. Ambos casos suelen dar resultados similares, y en el presente estudio $g(r)$ tiene su mínimo en ≈ 3.11 Å mientras que el de la RDF se encuentra en

$\approx 3.00 \text{ \AA}$, lo cual da lugar a números de coordinación de ≈ 11.61 y 10.98 átomos/iones respectivamente.

Hemos estudiado también la distribución de vecinos más cercanos, descrita por las RDFs parciales, $G_i(r)$ ($i = 1, 2, \dots$). $G_i(r)$ está relacionado con la probabilidad de encontrar el vecino i de una partícula a distancia r , de forma que $G(r) = \sum_i G_i(r)$. La frontera entre dos esferas de coordinación se encuentra en el $G_i(r)$ tal que la altura de su pico es mínima y su anchura a altura media es máxima. La figura 4.2(b) muestra las $G_i(r)$ calculadas, encontrando que los dos criterios anteriores coinciden con $G_{11}(r)$ por lo que $N_c \sim 11$.

4.2.3. Propiedades dinámicas

Una partícula

El comportamiento dinámico de una partícula en sistemas líquidos se analiza normalmente a través de la función de autocorrelación de velocidades (VACF) de un ión en el fluido, $Z(t)$, definida como

$$Z(t) = \langle \vec{v}_1(t) \vec{v}_1(0) \rangle / \langle v_1^2 \rangle \quad (4.2)$$

lo cual corresponde a la VACF normalizada. La figura 4.3 muestra la $Z(t)$ y su forma característica para sistemas de alta densidad, que se puede explicar a través del 'efecto caja' como vimos en 2.3.2, en el cual una partícula se encuentra encerrada en una caja formada por sus vecinos más próximos. La $Z(t)$ muestra un comportamiento oscilatorio con un mínimo a ≈ 0.04 ps seguido de oscilaciones que decaen muy rápido.

La transformada de Fourier (TF) de $Z(t)$ da lugar al espectro $Z(\omega)$ también mostrado en la figura 4.3. Presenta un ancho máximo que refleja los movimientos oscilatorios de los átomos/iones en la caja de sus vecinos.

Una estimación de la frecuencia a la cual está vibrando un átomo/ion dentro de la caja se puede obtener a través de la expansión temporal $Z(t) = 1 - \omega_E^2 t^2 / 2 \dots$, donde ω_E es la conocida 'frecuencia de Einstein' del sistema. Un ajuste de nuestro $Z(t)$ proporciona un $\omega_E \sim 76.8 \text{ ps}^{-1}$.

El coeficiente de autodifusión, D , se puede obtener a partir de la integral de $Z(t)$ o de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio $\delta R^2(t) \equiv \langle |\vec{R}_1(t) - \vec{R}_1(0)|^2 \rangle$ de un ión dado en el fluido, como sigue:

$$D = \frac{1}{\beta m} \int_0^\infty Z(t) dt; \quad D = \lim_{t \rightarrow \infty} \delta R^2(t) / 6t \quad (4.3)$$

Ambas rutas para calcular D llevan a casi el mismo resultado, $D_{\text{OF-AIMD}} = 1.099 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$; desafortunadamente, no existen valores experimentales con los que comparar. Sí existe al menos un estudio CMD llevado a cabo por Wax *et al* [53] donde $D_{\text{CMD}} = 1.041 \text{ \AA}^2 / \text{ps}$ a $T = 1599 \text{ K}$.

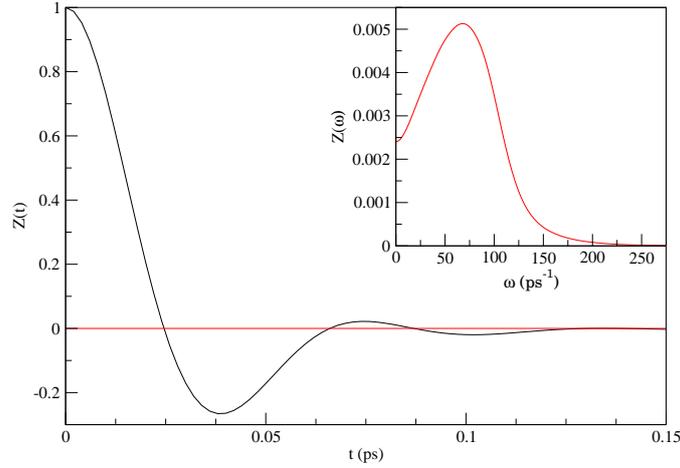


Figura 4.3: Función de autocorrelación de velocidades normalizada, $Z(t)$, de l-Be a 1600 K. La gráfica interna representa su TF $Z(\omega)$.

Dinámica colectiva

Como ya vimos en 2.3.2, la función de scattering intermedio, $F(q, t)$, contiene la información concerniente a la dinámica colectiva de las fluctuaciones de densidad en el espacio temporal. Se define como,

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \left(\sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t+t_0)} \right) \left(\sum_{l=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_l(t_0)} \right) \right\rangle \quad (4.4)$$

donde N es el número total de partículas y $\vec{R}_j(t)$ es la posición del ión j en el instante t . La TF de $F(q, t)$ en el dominio de frecuencias conduce al factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, el cual tiene importancia experimental pues está directamente relacionado con la intensidad dispersada en los experimentos de INS e IXS. Otra magnitud importante asociada con las fluctuaciones de densidad es la corriente debido al movimiento conjunto de las partículas,

$$\vec{J}(q, t) = \sum_{j=1}^N \vec{v}_j(t) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)] \quad (4.5)$$

que se puede separar en una componente longitudinal, $\vec{J}_L(q, t)$, paralela a \vec{q} , y una componente trasversal, $\vec{J}_T(q, t)$, perpendicular a \vec{q} . Por tanto, las funciones de correlación longitudinal, $C_L(q, t)$, y trasversal, $C_T(q, t)$ son de la forma,

$$C_L(q, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_L(q, t) \cdot \vec{J}_L^*(q, 0) \rangle \quad (4.6)$$

$$C_T(q, t) = \frac{1}{2N} \langle \vec{J}_T(q, t) \cdot \vec{J}_T^*(q, 0) \rangle \quad (4.7)$$

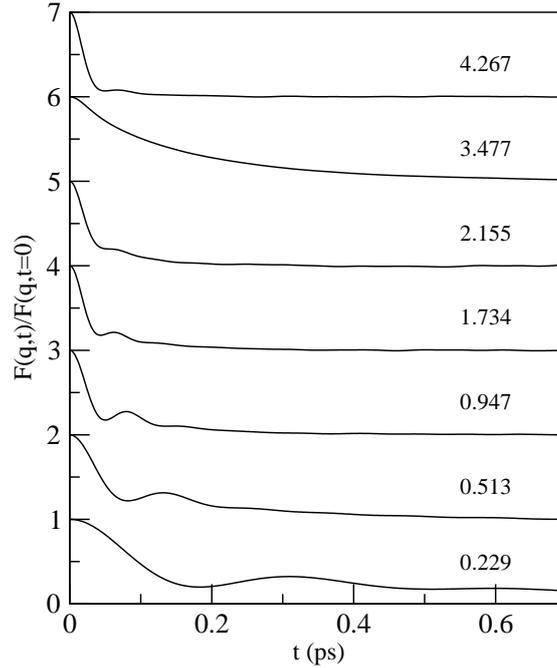
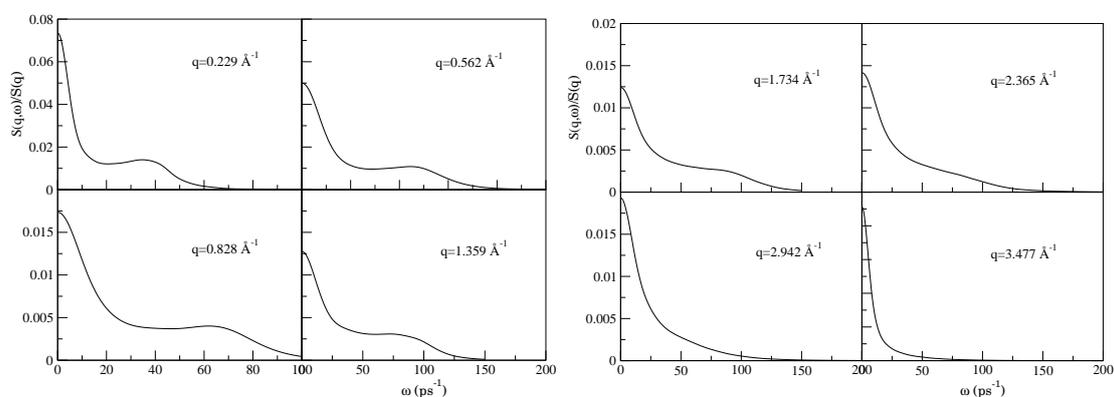
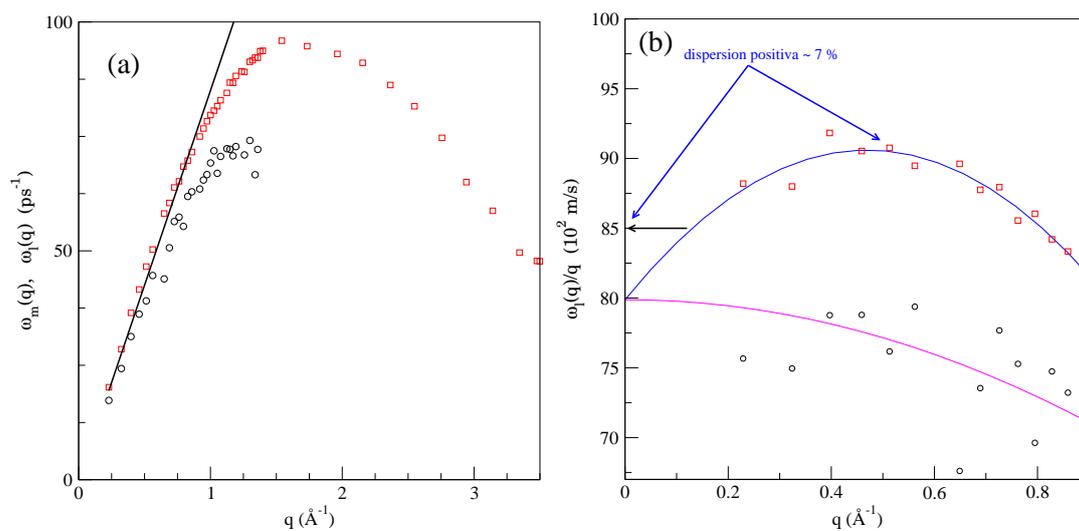


Figura 4.4: Funciones de scattering intermedio normalizadas, $F(q,t)$, para varios valores de q (\AA^{-1}) para l-Be a $T=1600$ K

Las transformadas de Fourier correspondientes dan lugar a los espectros asociados, $C_L(q,\omega)$ y $C_T(q,\omega)$ respectivamente, con $C_L(q,\omega) = \omega^2 S(q,\omega)$. La figura 4.4 muestra las $F(q,t)$ calculadas para varios valores de q . Se observa que $F(q,t)$ tiene un comportamiento oscilatorio hasta $q \approx (3/5)q_p$, con la amplitud de las oscilaciones mayor para qs más pequeños. Este es el comportamiento típico encontrado tanto en las simulaciones por ordenador [54, 55, 56, 57] como en los modelos teóricos [58], para otros metales líquidos simples cerca de su punto triple. El lento decaimiento del $F(q,t)$ para $q \approx 3.477 \text{ \AA}^{-1}$ es debido al 'estrechamiento de Gennes' inducido por las fuertes correlaciones espaciales que aparecen a valores de q cercanos a q_p .

El factor de estructura dinámico, $S(q,\omega)$ ha sido calculado a través de la transformada de Fourier de $F(q,t)$ y la figura 4.5 muestra distintos $S(q,\omega)$ para un rango de vectores de onda representativos. Hasta $q \sim (2/5)q_p$, el $S(q,\omega)$ muestra picos laterales bien definidos indicadores de excitaciones colectivas de densidad. De la posición de estos picos laterales, $\omega_m(q)$, se obtiene la relación de dispersión de las fluctuaciones de densidad, mostrada en la figura 4.6(a) junto con $\omega_l(q)$, la relación de dispersión obtenida a partir de los máximos en la función de correlación de la corriente longitudinal, $C_l(q,\omega) = \omega^2 S(q,\omega)$.

En la región hidrodinámica, la pendiente de la curva en la relación de dispersión da la velocidad adiabática del sonido. Utilizando los primeros 6 puntos de $\omega_m(q)$, hemos realizado un ajuste lineal obteniendo una estimación para la velocidad adiabática del sonido de $c_s = 7730 \pm 300 \text{ ms}^{-1}$ a $T = 1600$ K. El único valor experimental es de


 Figura 4.5: Factor de estructura dinámica, $S(q, \omega)$, para varios valores de q , para l -Be a 1600 K

 Figura 4.6: (a) Relación de dispersión para l -Be a $T=1600$ K. (b) Dispersión positiva del l -Be a $T=1600$ K. Círculos vacíos: posiciones de los picos, ω_m , de las $S(q, \omega)$ calculadas. Cuadrados: posiciones de los picos, ω_l , de las corrientes longitudinales, $C_L(q, \omega)$, calculadas. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica experimental a ~ 1570 K, $v = 8500$ m s $^{-1}$. Líneas continuas: Ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades obtenidas de $S(q, \omega)$ y $C_L(q, \omega)$.

$c_s = 8500(\pm 500) \text{ ms}^{-1}$ realizado por Boivineu *et al.* [66] a $T \sim 1570 \text{ K}$. En la figura 4.6(b) aparece representada la velocidad de fase $c(q) = \omega(q)/q$ correspondiente a las corrientes longitudinales y al factor de estructura dinámico. Ambas velocidades en el límite $q \rightarrow 0$ deben tender al valor hidrodinámico c_s . El aumento de $c_l(q)$ respecto a c_s se denomina dispersión positiva, y es clara en los resultados, con un máximo en $q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ de 7%. Debido a esta dispersión positiva y al mayor ruido presente en los valores de la frecuencia obtenidos a partir de los máximos de $S(q, \omega)$, ω_m , se procedió al cálculo de la velocidad adiabática del sonido siguiendo otro procedimiento. En un rango de q en el cual la dispersión positiva es evidente realizamos un ajuste cuadrático de $\omega_l(q)$, obteniendo una velocidad adiabática del sonido como el valor en $q = 0$. Asimismo, en el mismo rango de q ajustamos los valores de $\omega_m(q)$ imponiendo en $q = 0$ la velocidad adiabática obtenida anteriormente. Si este ajuste es factible podemos asegurar la consistencia entre los resultados obtenidos a través de $C_L(q, \omega)$ y de $S(q, \omega)$. Para el *l*-Be se obtuvo un valor de la velocidad de $c_s = 7988 \pm 200 \text{ ms}^{-1}$. Este procedimiento supone, a nuestro juicio, una forma mucho más correcta de proceder al cálculo de la velocidad adiabática del sonido, donde se tiene en cuenta el problema de la dispersión positiva y se aprovecha el hecho de que los resultados a partir de la C_L tienen mucha menos variación que los obtenidos por $S(q, \omega)$, lo cual disminuye la incertidumbre en el valor. Por ello, para el *l*-Ca y *l*-Ba se procederá de esta forma en el cálculo de sus respectivas velocidades del sonido.

A partir de los momentos segundos y cuartos de la auto-función de scattering intermedia se puede evaluar la frecuencia de Einstein a la cual vibran las partículas dentro de la 'caja' creada por sus vecinos. En este caso, obtenemos un valor de $\omega_E \sim 76.7 \text{ ps}^{-1}$ muy próximo al obtenido por el ajuste de la función de autocorrelación de velocidades.

La función de correlación de la corriente transversal, $C_T(q, t)$, no está asociada con ninguna magnitud que se pueda medir experimentalmente y solo puede ser estudiada mediante simulaciones computacionales. Aporta información sobre la posible existencia de modos de oscilación transversales a su dirección de propagación o 'shear modes' y su perfil evoluciona a partir de una Gaussiana, en q y t , en el límite de partícula libre ($q \rightarrow \infty$), a una Gaussiana en q y una exponencial en t en el límite hidrodinámico ($q \rightarrow 0$), es decir

$$C_T(q \rightarrow 0, t) = \frac{1}{\beta m} e^{-q^2 \eta |t| / m \rho} \quad (4.8)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad de cizalla, $\beta = (k_B T)^{-1}$ es el inverso de la temperatura por la constante de Boltzmann y m es la masa atómica. Mientras que a ambos límites la $C_T(q, t)$ correspondiente toma valores positivos para todos los tiempos, a valores intermedios de q puede ser que muestre un comportamiento más complejo, incluyendo oscilaciones dentro de un rango de q limitado [54, 16, 26].

En la figura 4.7(a) se muestran los resultados OF-AIMD para varios valores de q . Ya para el valor más pequeño de q permitido por la simulación ($q = 0.229 \text{ \AA}^{-1} \sim 0.07 q_p$) el correspondiente $C_T(q, t)$ toma valores negativos, lo cual según [51] significa que ya se

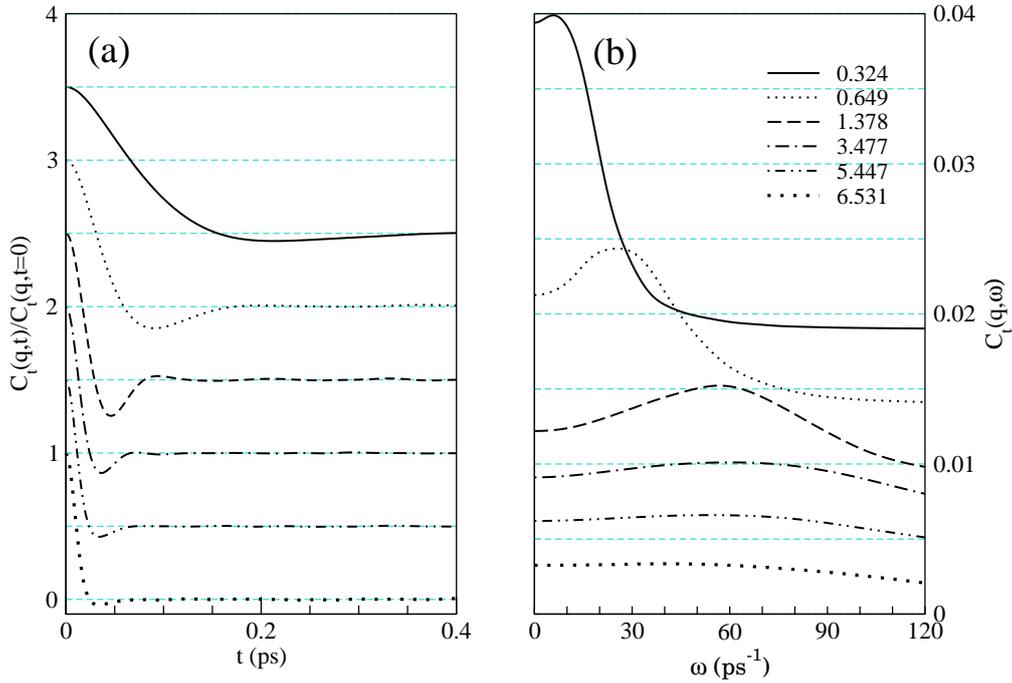


Figura 4.7: Funciones de correlación de las corrientes transversales (OF-AIMD), $C_T(q, t)$, junto con sus TF, $C_T(q, \omega)$, para diversos valores de q (en \AA^{-1}) para l-Be a $T=1600$ K.

encuentra más allá del límite hidrodinámico. El espectro asociado, $C_T(q, \omega)$, representado en la figura 4.7(b) muestra, para un rango de q intermedio, un pico inelástico a frecuencias distintas de cero. Este pico, que refleja la propagación de ondas de cizalla en el líquido, aparece para el valor $q = 0.324 \text{ \AA}^{-1} \approx 0.09q_p$ y continúa hasta valores de $q \approx 2.0q_p$. La frecuencia asociada al pico aumenta con q , toma un valor máximo en $q \approx q_p$, y luego disminuye al aumentar q mientras que el $C_T(q, t)$ correspondiente evoluciona hacia un perfil gaussiano. Un comportamiento similar ha sido ya estudiado en metales alcalinos donde el pico inelástico aparece para $q \geq 0.07q_p$ [16].

A partir de la posición del máximo en $C_T(q, \omega)$, se obtiene una relación de dispersión para los modos transversales, $\omega_t(q)$. Ya se mencionó que el valor de q a partir del cual aparecen ondas de cizalla (q_t) no se obtiene exactamente con la simulación. Asumiendo entonces una dispersión lineal en las proximidades de q_t , $\omega_t \propto c_t(q - q_t)$ donde c_t es la velocidad del sonido transversal, se obtiene (utilizando los valores de q más pequeños de la simulación) las siguientes estimaciones: $q_t \sim 0.253 \text{ \AA}^{-1} \sim 0.073q_p$ y $c_t \sim 6850 \text{ ms}^{-1}$, más pequeño que la velocidad del sonido longitudinal.

A partir de la $C_T(q, t)$ calculada, podemos obtener el coeficiente de la viscosidad de cizalla, η , de la siguiente forma [54, 63, 64]. La representación de la función memoria de $C_T(q, t)$,

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

donde la tilde representa la transformada de Laplace, introduce un coeficiente generalizado de viscosidad de cizalla, $\tilde{\eta}(q, z)$. El área bajo la $C_T(q, t)$ normalizada da $\beta m \tilde{C}_T(q, z = 0)$ del cual se obtienen los valores de $\tilde{\eta}(q, z = 0)$ que al ser extrapolados a $q = 0$ resulta el coeficiente de la viscosidad de cizalla, η . De las presentes simulaciones OF-AIMD se obtiene un valor de $\eta = 2.450 \pm 0.15$ GPa ps. No existen valores experimentales con los que comparar.

Dentro del contexto del movimiento Browniano de una partícula macroscópica de diámetro d en un líquido con una viscosidad de cizalla η , su coeficiente de autodifusión D está relacionado con η a través de la relación de Einstein-Stokes (ES), $\eta D = k_B T / (2\pi d)$. Aunque funcione de forma aproximada al ser aplicado a átomos/iones, esta relación ha sido usada a veces para obtener un valor estimado de η dando a d el valor de la posición del pico principal de $g(r)$. En nuestros cálculos, tenemos que $d = 2.21$ Å, que junto con $D_{\text{OF-AIMD}} = 1.099$ Å²ps⁻¹ da lugar a $\eta = 1,45$ GPa ps, bastante menor que el calculado directamente.

Para obtener mayor información hemos ajustado las segundas funciones memoria de $F(q, t)$ a una expresión analítica, basada en la aproximación hidrodinámica generalizada, la cual interpola entre el modelo hidrodinámico ($q \rightarrow 0$) y el viscolástico (exacto para $q \sim q_p$) [59]. La jerarquía de las funciones memorias se introduce de manera fácil con el uso de las Transformadas de Laplace, $\tilde{f}(z) = \int_0^\infty f(t) \exp(-zt) dt$, de forma que la primera, $M(q, t)$, y la segunda, $N(q, t)$, funciones memoria de $F(q, t)$ se definen,

$$\tilde{F}(q, z) = \frac{F_0}{z + \tilde{M}(q, z)}, \quad \tilde{M}(q, z) = \frac{M_0}{z + \tilde{N}(q, z)} \quad (4.10)$$

Los valores iniciales de $F(q, t)$ y $M(q, t)$ son $F_0 = F(q, t = 0) = S(q)$ y $M_0 = M(q, t = 0) = -F''(q, t = 0) / F(q, t = 0)$, donde la prima indica la derivada temporal.

Dentro de este formalismo el modelo hidrodinámico corresponde a una $N(q, t)$ dada por la suma de un decaimiento instantáneo (tipo Dirac- δ) debido a la viscosidad longitudinal y uno exponencial debido a la difusividad térmica. Este modelo fue generalizado sustituyendo el decaimiento instantáneo viscoso por un decaimiento exponencial viscolástico, aunque se descubrió más tarde que dos canales de decaimiento con diferentes velocidades de decaimiento denominadas estructural (decaimiento lento) y microscópica (decaimiento rápido) aportan una mejor descripción de los datos experimentales y de simulación [16].

Por tanto, un modelo más general de $N(q, t)$ viene dado como la suma de tres funciones exponenciales relacionadas con la relajación térmica, microscópica y estructural. Este modelo ha sido usado en el análisis de medidas experimentales IXS del factor de estructura dinámico de varios líquidos metálicos [60]. En esos estudios los parámetros

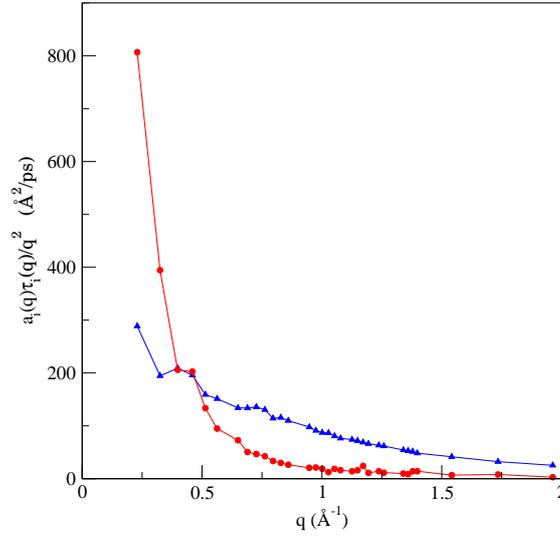


Figura 4.8: Valores de $a_i(q)\tau_i(q)/q^2$ para los términos lento (círculos) y rápido (triángulos) de $N(q, t)$.

relacionados con la relajación térmica fueron tomadas de propiedades termofísicas experimentales.

Teniendo en cuenta el hecho de que la transformada de Laplace de una función exponencial $a \exp(-bt)$ es $a/(z+b)$ y la estructura de la jerarquía de las funciones memoria es fácil darse cuenta que si $N(q, t)$ está formada por una suma de n exponenciales, entonces $M(q, t)$ será una suma de $n+1$ exponenciales y $F(q, t)$ una suma de $n+2$ exponenciales, que pueden ser reales o pares conjugados, con productos de funciones exponenciales junto con senos y cosenos.

De los resultados de la simulación OF-AIMD para $F(q, t)$ hemos encontrado que la segunda función memoria correspondiente se describe bien usando solo dos funciones exponenciales,

$$N(q, t) = a_s(q) \exp[-t/\tau_s(q)] + a_f(q) \exp[-t/\tau_f(q)] \quad (4.11)$$

es decir, un término con decaimiento lento y uno con decaimiento rápido. De esta forma, $M(q, t)$ viene dada por la suma de una exponencial real y un par complejo conjugado y $F(q, t)$ por la suma de dos exponenciales reales y un par complejo conjugado.

De los ajustes al modelo hemos evaluado la dependencia en q de las amplitudes y los tiempos de relajación involucrados. En la figura 4.8 hemos representado las magnitudes $a_s(q)\tau_s(q)/q^2$ y $a_f(q)\tau_f(q)/q^2$ correspondientes a las contribuciones de cada tipo de decaimiento a la viscosidad longitudinal cinemática generalizada, y podemos observar un gran incremento en la contribución lenta para qs pequeños. Este comportamiento es similar al encontrado en Fe líquido analizado por Hosokawa *et al* a partir de sus experimentos [61] y en simulaciones de Mg líquido realizadas por Sengül *et al* [47], en contraposición al comportamiento encontrado en varios líquidos metálicos alcalinos. Este

hecho apoya la idea de que este aumento a pequeños q pueda estar relacionado con el orden icosaédrico a corto alcance presente en ambos líquidos Fe y Mg.

Sin embargo, aún no hemos identificado el origen físico de los dos canales de relajación para poder determinar si los resultados se corresponden con un modelo hidrodinámico generalizado con un canal rápido viscolástico y uno lento térmico, o en cambio con un modelo viscolástico generalizado, donde el término rápido es el térmico. Para realizar este estudio se han usado dos magnitudes: (i) el comportamiento de los términos térmico ($\nu_{th}(q)$) y viscolástico ($\nu_v(q)$) de $\tilde{N}(q, z=0)$ para qs pequeños y (ii) el comportamiento de $\gamma(q)$ para valores de q más pequeños que la mitad de la posición del pico principal en $S(q)$, donde $\gamma(q)$ es la generalización a q distinto de zero de la relación entre calores específicos a presión y volumen constante. En el Apéndice A viene mostrado que para qs pequeños $\nu_{th}(q) \rightarrow \nu_{th}(0) \neq 0$, mientras que $\nu_v(q) \rightarrow \nu_l q^2$. Por tanto, analizando el comportamiento a qs pequeños de los términos rápido, $\nu_f(q) = a_f(q)\tau_f(q)$ y lento, $\nu_s = a_s(q)\tau_s(q)$ (Eq.7.2), debería ser posible discernir el origen físico de cada término.

Sin embargo, este análisis no es concluyente ya que en nuestros cálculos OF-AIMD, el mínimo vector de onda permitido por la caja de simulación q_{min} no es suficientemente pequeño como para permitir una clara distinción entre un tipo de comportamiento y otro para $q \rightarrow 0$. De todas formas, es importante tener en cuenta que la viscosidad volúmica siempre es positiva por lo que $\nu_l > 4\nu_s/3$ y por ello, para q pequeños el término viscolástico debe ser mayor que $(4\nu_s/3)q^2$. En la figura 4.9(a) hemos representado las raíces cuadradas de $\nu_f(q)$ y $\nu_s(q)$ y la línea $q\sqrt{4\nu_s/3}$ con el valor obtenido de la simulación (no hay valores experimentales, que sepamos) de $\nu_s = 167.04 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ obtenido a través de la viscosidad de cizalla y la densidad. La componente térmica debe tender hacia una constante para qs pequeños mientras que la viscolástica debe tender linealmente hacia cero con una pendiente mayor que aquella de la recta. La gráfica, aunque no es concluyente debido a las razones antes mencionadas, sugiere que el término lento se comportará como el térmico.

Para determinar si esta suposición es correcta, se estudia la $\gamma(q)$ para valores de q por debajo de $q_p/2$. Varios metales [62] muestran un descenso desde el valor de γ_0 a $q = 0$ hacia valores cercanos a 1 en las proximidades de $q_p/2$ y un aumento con un valor máximo en q_p . En el Apéndice A vienen las expresiones de $\gamma(q)$ obtenidas al identificar el proceso lento con uno térmico, γ_{th} , y con uno viscolástico, $\gamma_v(q)$. Los resultados de $\gamma_{th}(q)$ y $\gamma_v(q)$ se muestran en la figura 4.9(b), donde $\gamma_v(q)$ aumenta con q . Se puede observar que el comportamiento de $\gamma_{th}(q)$ es consistente con la tendencia decreciente en el rango de q de interés además de tender al valor experimental de $\gamma_0 = 1.54$ para $q \rightarrow 0$; esto vuelve a sugerir que el término térmico sea identificado con el canal de relajación lento.

Una vez que el origen físico de las componente rápidas y lentas de $N(q, t)$ han sido identificadas, extraemos que la anchura de la línea quasilástica y, consecuentemente, el lento ritmo de decaimiento de $F(q, t)$ para q pequeñas, están determinados por el término térmico exclusivamente, de acuerdo con las ideas de la hidrodinámica generalizada.

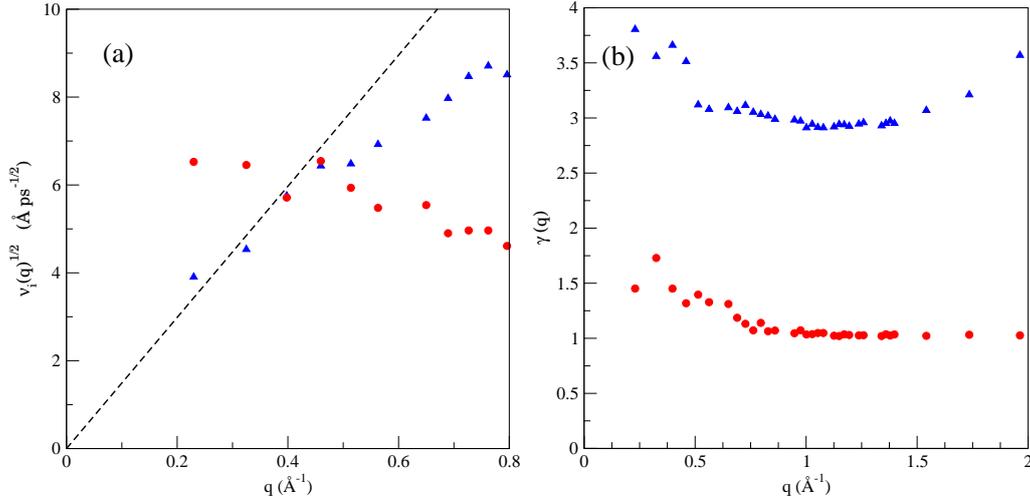


Figura 4.9: (a) Raíz cuadrada de las contribuciones lenta $\nu_s(q)$ (círculos) y rápida $\nu_f(q)$ (triángulos) al área total de $N(q, t)$. La línea discontinua se corresponde con una línea recta de pendiente $\sqrt{4\nu_s/3}$. (b) $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el término de decaimiento lento de $N(q, t)$ con el canal térmico, γ_{th} (círculos), o con el viscoelástico, $\gamma_v(q)$ (triángulos).

4.3. Resultados l -Ca y l -Ba

4.3.1. Detalles de la simulación

Para el l -Ca y el l -Ba se siguió el mismo procedimiento que para el caso del l -Be con los parámetros de entrada mostrados en la Tabla 4.2.

Sistema	T (K)	ρ (\AA^{-3})	E_{cut} (Ryd)	Timestep ($\cdot 10^{-3}$ ps)
l -Ca	1150	0.02058	18.0	3.0
l -Ba	1053	0.0146	18.0	3.0

Tabla 4.2: Parámetros de entrada utilizados en los cálculos *Quantum Espresso* y en OF-AIMD; temperatura T, densidad iónica ρ , energía de cutoff E_{cut} y timestep para el algoritmo de Verlet

El procedimiento de ajuste del pseudopotencial local fue exactamente igual salvo que en ambos casos se utilizó un pseudopotencial sin correcciones de core, ya que en calcio y bario, los electrones de valencia ya se encuentran lo suficientemente alejados del 'core'. En las figuras 4.10 y 4.11 se observa el ajuste de fuerzas y la comparación entre las funciones de correlación de pares para l -Ca y l -Ba respectivamente.

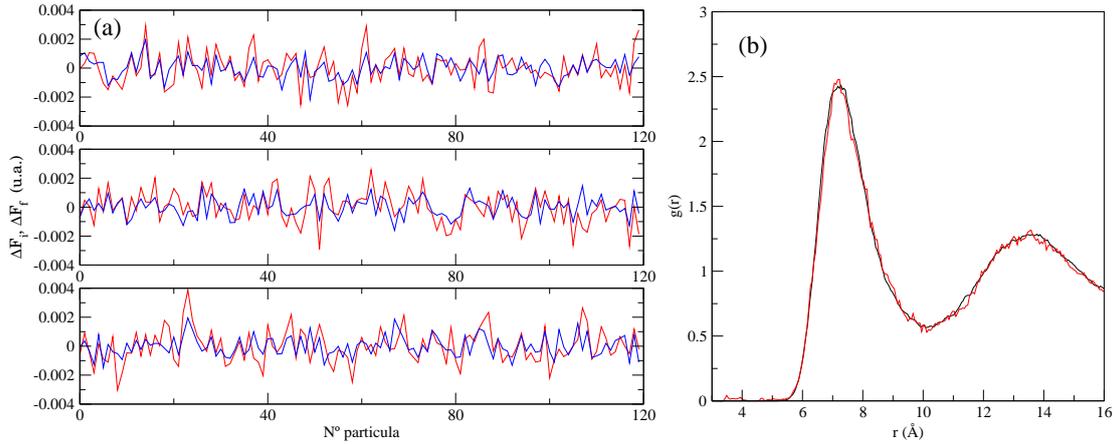


Figura 4.10: (a) Diferencia entre las fuerzas KS-AIMD y OF-AIMD antes (rojo) y después (azul) de modificar el pseudopotencial local. (b) Comparación entre las funciones de distribución de pares calculada con KS-AIMD (rojo) y OF-AIMD (negro) (tras modificar el pseudopotencial local) de *l*-Ca a $T=1150$ K.

4.3.2. Propiedades estructurales

Ca líquido

La simulación OF-AIMD permite evaluar directamente el factor de estructura estático, $S(q)$, y su complementario en el espacio real, la función de distribución de pares, $g(r)$. La figura 4.12(a) muestra la $S(q)$ calculada para *l*-Ca en el estado termodinámico caracterizado por la temperatura $T=1150$ K. El pico principal se encuentra a $q_p \approx 1.95 \text{ \AA}^{-1}$. Al compararlo con los valores XR experimentales de Waseda [44] muestra una gran concordancia. Sin embargo, en los resultados OF-AIMD aparece de nuevo una asimetría en la forma del segundo pico de $S(q)$ relacionada con un ordenamiento icosaédrico local. Una primera indicación de este tipo de ordenamiento son las posiciones del máximo del segundo pico de $S(q)$, q_2 , y su 'shoulder', q'_2 , en comparación con el primer pico. Para *l*-Ca obtenemos los valores $q_2/q_p \approx 1.85$ y $q'_2/q_p \approx 1.97$.

Un ajuste por mínimos cuadrados a $S(q) = s_0 + s_2 q^2$ del $S(q)$ calculado para valores de q pequeños resulta en un valor de la compresibilidad isoterma de $\kappa_{T, \text{OF-AIMD}} = 1.26 \pm 0.13$ ($\times 10^{-10} \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$) en comparación con el valor experimental [69] $\kappa_{T, \text{exp}} = 1.10 \times 10^{-10} \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$.

El análisis de vecinos comunes en *l*-Ca dió lugar a las estructuras y proporciones de la Tabla 4.3. La proporción de estructuras icosaédricas ideales o distorsionadas es de 72.5%. Por otro lado, la estructura de cristalización del calcio, fcc, tiene una presencia muy reducida, $\sim 3\%$. Todos estos resultados apuntan a una capacidad de subenfriamiento similar al caso de los alcalinotérreos *l*-Be y *l*-Mg [47] y de los metales de transición Ni, Zr and Ti [50, 51].

La función de distribución de pares, $g(r)$, aparece en la figura 4.12(b) junto con los valores experimentales de Waseda [44]. El pico principal se encuentra en $r_p = 3.78 \text{ \AA}$

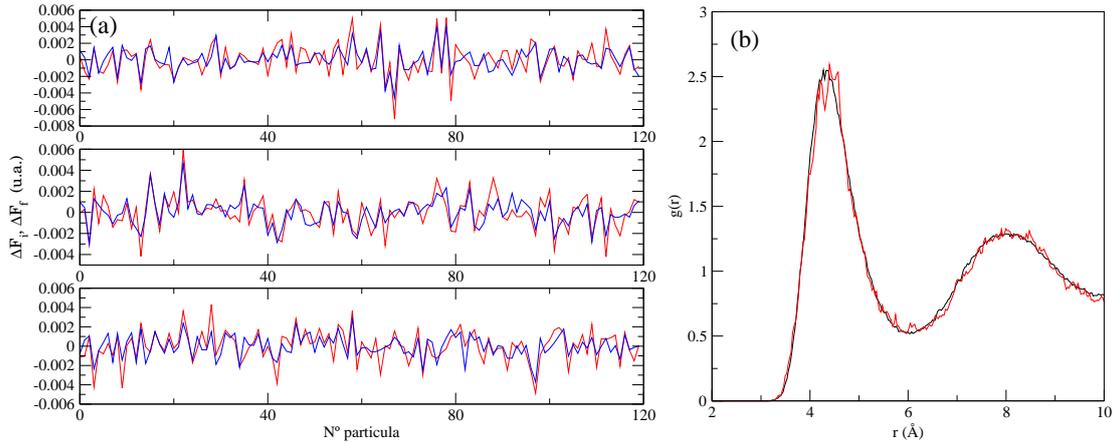


Figura 4.11: (a) Diferencia entre las fuerzas KS-AIMD y OF-AIMD antes (rojo) y después (azul) de modificar el pseudopotencial local. (b) Comparación entre las funciones de distribución de pares calculada con KS-AIMD (rojo) y OF-AIMD (negro) (tras modificar el pseudopotencial local) de *l*-Ba a $T=1053$ K.

de acuerdo con los datos experimentales. También existe un buen acuerdo para el resto de oscilaciones. La única discrepancia aparece en la altura del pico principal siendo más bajo en nuestros cálculos, al igual que en otros estudios MD [53]. El número medio de vecinos más cercanos se obtiene mediante la integración de la función de distribución radial (RDF), hasta la distancia de $r_m = 5.36$ Å correspondiente al primer mínimo de $g(r)$ o también el primer mínimo de RDF, $r_m = 5.2$ Å. En ambos casos los valores son muy parecidos, ≈ 12.7 y ≈ 12.14 . El final de la primera esfera de coordinación, a partir del estudio de las RDF's parciales, se encuentra en G_{13} por lo que concluimos que el número de coordinación $NC \approx 13$.

Ba líquido

La $S(q)$ calculada para *l*-Ba aparece en la figura 4.13 junto con los datos de XR. La posición del pico principal se encuentra en $q_p = 1.72$ Å⁻¹. Podemos observar la misma forma asimétrica en el segundo pico asociada con un ordenamiento icosaédrico a corto alcance. En nuestros cálculos se sobreestima la altura del primer pico con respecto a los datos experimentales, pero no tanto como en los cálculos de MD realizados por Alemany *et al* [68] lo cual fue atribuido a los potenciales utilizados.

La posición del segundo pico de $S(q)$ y su 'shoulder' con respecto a q_p en el *l*-Ba es de $q_2/q_p \approx 1.80$ y $q'_2/q_p \approx 1.98$. También se calculó la compresibilidad isoterma de *l*-Ba a $T=1053$ K y se obtuvo $\kappa_T = 1.98 \pm 0.18 \times 10^{-10} N^{-1} m^2$ en comparación con el valor experimental [69] $\kappa_{T,exp} = 1.744 \times 10^{-10} N^{-1} m^2$.

Un estudio de primeros vecinos reveló de nuevo una importante presencia ($\sim 68.73\%$) de estructuras icosaédricas a corto alcance con casi un 30% de ellas de carácter ideal. Sin embargo, en este caso podemos observar que la estructura de cristalización del bario,

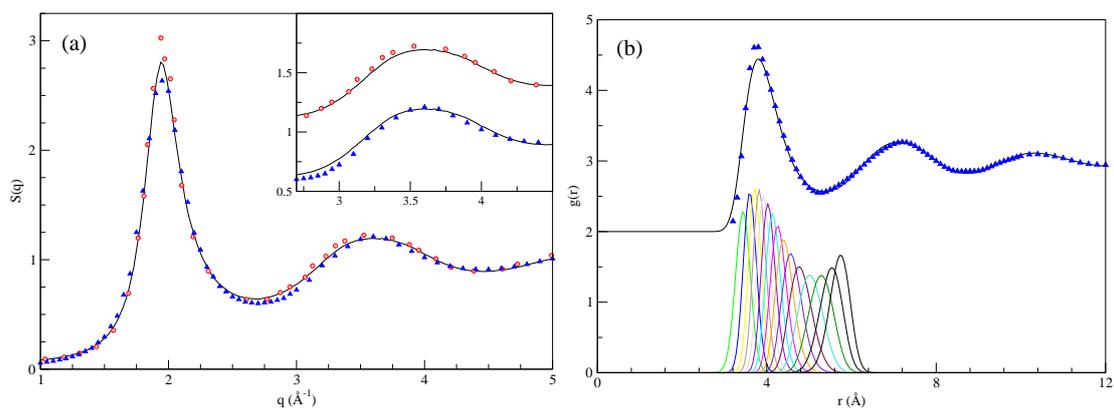


Figura 4.12: (a) Factor de estructura estático y (b) función de distribución de pares (desplazada hacia arriba en dos unidades) de l-Ca a $T=1150$ K. Resultados OF-AIMD (línea continua) versus datos experimentales de Waseda [44] (triángulos) y simulación MD de Alemany *et al* [68] (círculos). Las líneas coloreadas representan los RDFs parciales $G_i(r)$, $i = 1, 2, \dots, 15$.

la bcc, se ha mantenido más durante el proceso de fusión (casi un 20%) que en los casos anteriores donde la estructura inicial era más compacta (fcc en Ca y hcp en Be) y solo existía una presencia del 10%.

Pairs	l-Ca	l-Ba	hcp	fcc	bcc
1551	0.30	0.31	0.00	0.00	0.00
1541	0.21	0.19	0.00	0.00	0.00
1431	0.19	0.17	0.00	0.00	0.00
1321	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
1421	0.03	0.02	0.50	1.00	0.00
1422	0.06	0.04	0.50	0.00	0.00
1301	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1311	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
1331	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1441	0.06	0.08	0.00	0.00	0.57
1661	0.08	0.11	0.00	0.00	0.43

Tabla 4.3: Análisis de vecinos comunes en las configuraciones MD de l-Ca y l-Ba a 1150 K y 1053 K en comparación con otras estructuras locales.

La función de correlación de pares, $g(r)$, para l-Ba aparece en la figura 4.13(b) donde se puede observar un buen acuerdo con los datos XR experimentales [44]. El pico principal se encuentra a $r_p = 4.32$ Å. Integrando la RDF hasta el primer mínimo de $g(r)$ y su propio mínimo obtenemos unos números de coordinación, $CN \approx 13.03$ y $CN \approx 12.31$ respectivamente. El final de la primera esfera de coordinación, a partir del estudio de las RDF's parciales, se encuentra en G_{13} , por lo que concluimos que el número

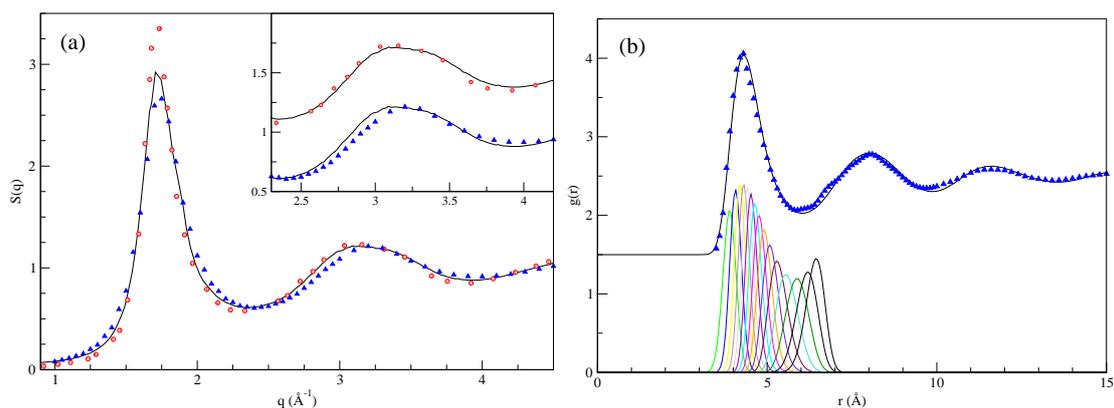


Figura 4.13: (a) Factor de estructura estático y (b) función de distribución de pares (desplazada hacia arriba en una unidad y media) de l-Ba a $T=1053$ K. Resultados OF-AIMD (línea continua) versus datos experimentales de Waseda [44] (triángulos) y simulación MD de Alemany *et al* [68] (círculos). Las líneas coloreadas representan los RDFs parciales $G_i(r)$, $i = 1, 2, \dots, 15$.

de coordinación $NC \approx 13$.

4.3.3. Propiedades dinámicas: dinámica de una partícula

Ca líquido

La función de autocorrelación de velocidades calculada para l-Ca se muestra en la figura 4.14(a). Se observa la característica principal de $Z(t)$ para sistemas de alta densidad, un primer mínimo de una profundidad ~ 0.3 entorno a 0.15 ps seguido de oscilaciones que decaen rápidamente, conocido como 'efecto caja'.

La transformada de Fourier de $Z(t)$, también representada en la figura 4.14(a) presenta un ancho máximo que refleja los movimientos oscilatorios de los iones en la caja creada por sus vecinos. La frecuencia de vibración de dichos iones obtenida a través de la expansión en el tiempo $Z(t) = 1 - \omega_E^2 t^2 / 2 \dots$, da lugar a $\omega_E \sim 19.1$ ps $^{-1}$ mientras que en las simulaciones CMD Alemany *et al* [68] obtuvieron 20.03 ps $^{-1}$.

El coeficiente de autodifusión calculado de acuerdo a 4.3 es de $D = 0.73$ Å 2 /ps. Los resultados de Alemany *et al* a la temperatura de 1123 K son menores, $D = 0.61$ Å 2 /ps, el valor obtenido por Wax *et al* [53] a 1127 K es bastante más elevado, ~ 1.01 Å 2 /ps y el más parecido es el obtenido mediante la teoría VMHNC (Variational Modified Hypernetted Chain) unido a la teoría de acoplamiento de modos [70, 71] a 1123 K de $D = 0.702$ Å 2 /ps. No existen valores experimentales hasta la fecha.

Ba líquido

La figura 4.14(b) muestra la $Z(t)$ para l-Ba. Se observa de nuevo el mínimo característico pero $Z(t)$ se hace negativo a tiempos mayores, ya que la retrodispersión asociada al 'efecto caja' en l-Ba se reduce debido a la combinación de dos factores: una densidad

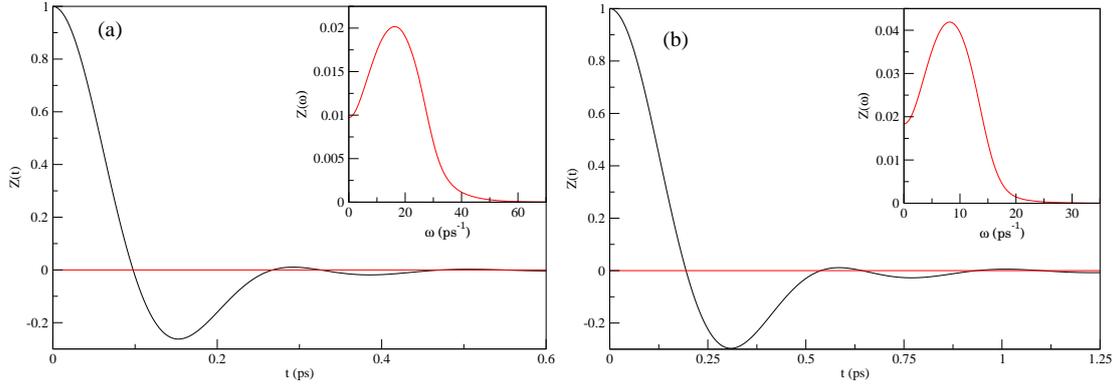


Figura 4.14: Funciones de autocorrelación normalizadas para (a) l -Ca a 1150 K y (b) l -Ba a 1053 K. Las gráficas internas son sus TF respectivamente.

iónica menor y una masa atómica mayor. La frecuencia de vibración de los iones en la caja creada por sus vecinos es $\omega_E \sim 9.41 \text{ ps}^{-1}$ muy parecido al obtenido por Alemany *et al* [68] de 9.87 ps^{-1} .

El coeficiente de autodifusión calculado es $D = 0.34 \text{ \AA}^2/\text{ps}$. Los resultados de Alemany *et al* a la temperatura de 1003 K vuelven a ser menores, $D = 0.23 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, mientras que el valor obtenido por Wax *et al* [53] a 1006 K es muy parecido, $\sim 0.33 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, como el obtenido mediante la teoría VMHNC (Variational Modified Hypernetted Chain) unido a la teoría de acoplamiento de modos [70, 71] a 1003 K $D = 0.33 \text{ \AA}^2/\text{ps}$. Para el caso del bario tampoco existen valores experimentales con los que comparar.

4.3.4. Propiedades dinámicas: dinámica colectiva

Ca líquido

La figura 4.15 muestra los $F(q, t)/F(q, t = 0)$ calculados para una serie de valores de q para l -Ca a 1150 K. La $F(q, t)$ presenta un comportamiento oscilatorio a valores pequeños de q con las oscilaciones debilitándose a medida que q aumenta hasta que desaparecen a $q \approx 1.56 \text{ \AA}^{-1} \approx 0.8q_p$. Este comportamiento es muy similar al encontrado para metales líquidos simples cerca de su punto de fusión [54, 16]. Sin embargo, a qs muy pequeños $q \leq 0.1q_p$ la $F(q, t)$ muestra una amortiguación de las oscilaciones relativamente pequeña, de forma que $F(q, t)$ llega a tomar valores ligeramente negativos. El lento decaimiento de $F(q, t)$ a $q \approx 1.947 \text{ \AA}^{-1}$ es debido al 'estrechamiento de Gennes' debido a las fuertes correlaciones espaciales que aparecen a valores de q cercanos a q_p .

De las $F(q, t)$ calculadas, realizamos su TF para obtener el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$. Los resultados obtenidos aparecen también en la figura 4.16 para diversos valores de q . Hasta valores $q \approx 0.74q_p$, $S(q, \omega)$ presenta picos laterales definidos indicadores de excitaciones colectivas de densidad. De sus posiciones, ω_m , se extrae la relación de dispersión de dichas fluctuaciones.

A partir de los momentos segundos y cuartos de la auto-función de scattering inter-

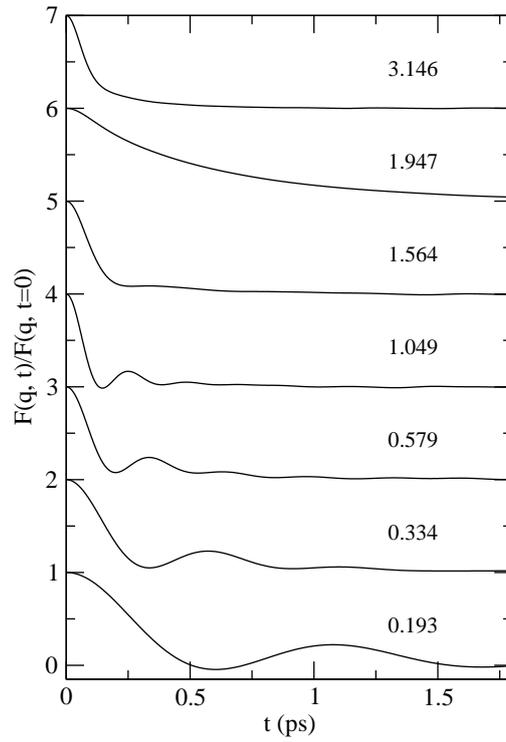


Figura 4.15: Funciones de scattering intermedio normalizadas, $F(q, t)$, a varios valores de q para l -Ca a $T=1150$ K.

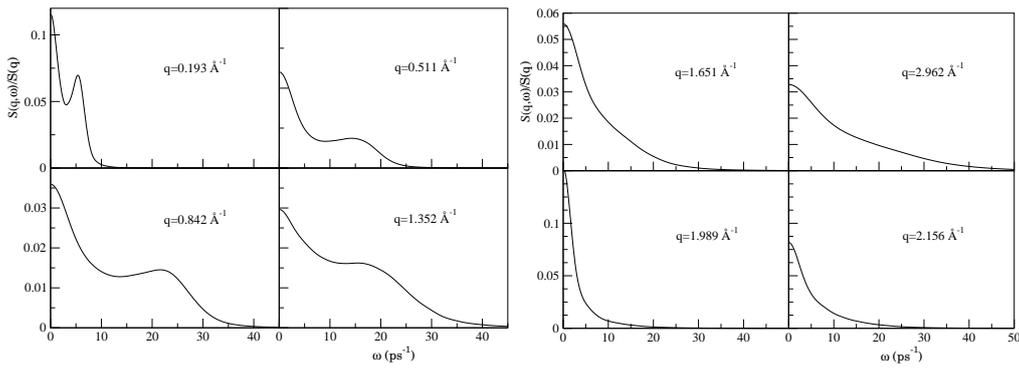


Figura 4.16: Factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, a varios valores de q para l -Ca a $T=1150$ K.

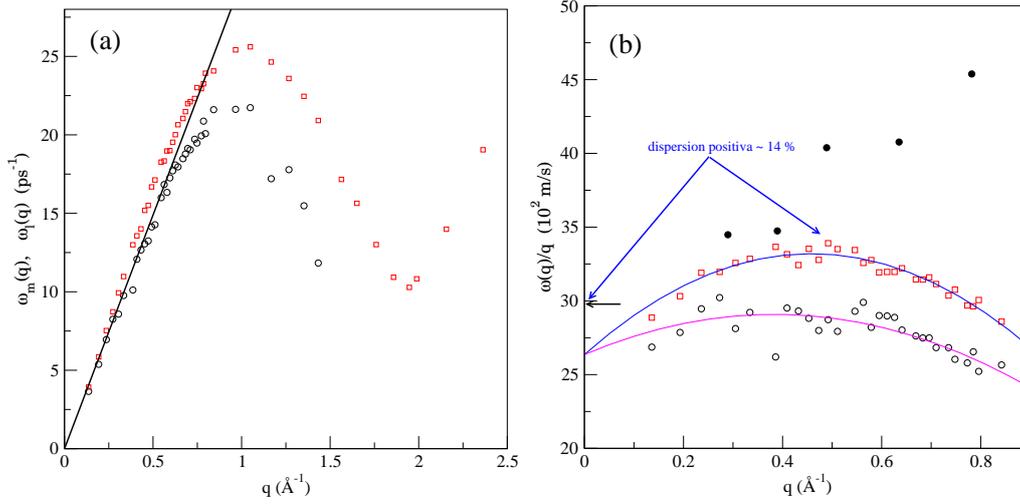


Figura 4.17: Relación de dispersión para l -Ca a $T=1150$ K. (b) Dispersión positiva del l -Ca a $T=1150$ K. Círculos vacíos: posiciones de los picos, ω_m , de las $S(q, \omega)$ calculadas. Cuadrados: posiciones de los picos, ω_l , de las corrientes longitudinales, $C_L(q, \omega)$, calculadas. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica obtenida a partir de medidas experimentales experimental a ~ 1123 K, $v = 2978$ m s $^{-1}$. Líneas continuas: Ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades obtenidas de $S(q, \omega)$ y $C_L(q, \omega)$. Círculos llenos: Datos experimentales de scattering de rayos X inelástico.

media se puede evaluar la frecuencia de Einstein a la cual vibran las partículas dentro de la 'caja' creada por sus vecinos. En este caso, obtenemos un valor de $\omega_E \sim 19.3$ ps $^{-1}$ muy próximo al obtenido por el ajuste de la función de autocorrelación de velocidades.

La TF de la función de correlación de la corriente longitudinal, $C_L(q, \omega)$, muestra picos laterales para todos los vectores de onda, y de la posición de estos picos laterales, $\omega_L(q)$, se puede obtener de nuevo la relación de dispersión de las fluctuaciones, dibujada en la figura 4.17(a) junto con la relación obtenida a partir de las $S(q, \omega)$. En la región hidrodinámica (qs pequeños) la pendiente de la curva de la relación de dispersión se corresponde con la velocidad adiabática del sonido. Sin embargo, como se explicó anteriormente en el caso del l -Be, se calculó la velocidad adiabática del sonido a partir de las dispersiones de la velocidad obtenidas a partir de $C_L(q, \omega)$ y $S(q, \omega)$ (figura 4.17(b)) obteniendo $c_s = 2636 \pm (200)$ ms $^{-1}$ a $T=1150$ K, menor que el valor calculado a partir de medidas experimentales de $c_s = 2978$ ms $^{-1}$ a $T=1123$ K. En la figura 4.17(b) se observa una *dispersión positiva*, es decir un aumento de $\omega(q)$ respecto a los valores predichos por la velocidad adiabática hidrodinámica del sonido, con un máximo en $q \approx 0.49$ Å $^{-1}$ de 14%. Los datos experimentales obtenidos por Sani *et al* [72] muestran una dispersión positiva similar a nuestros cálculos en la zona alrededor de 0.4 Å $^{-1}$, pero que crece continuamente a partir de $q \sim 0.5$ Å $^{-1}$, lo cual no concuerda ni con nuestros cálculos, ni con la teoría en general, mostrando la gran dificultad del estudio experimental de estos sistemas.

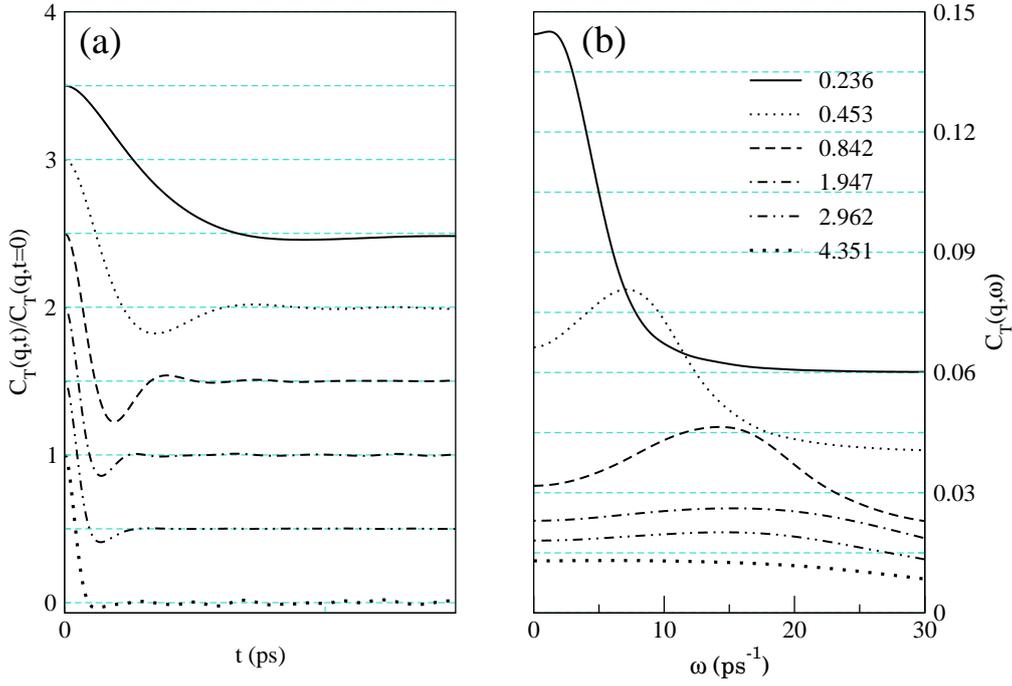


Figura 4.18: Funciones de correlación de las corrientes transversales (OF-AIMD), $C_T(q, t)$, junto con sus TF, $C_T(q, \omega)$, para diversos valores de q (en \AA^{-1}) para l-Ca a $T=1150$ K.

La figura 4.18(a) muestra los resultados para la $C_T(q, t)$ normalizada a diversos valores de q . Se observa que en el valor de q más pequeño permitido por la simulación ($q = 0.136 \text{ \AA}^{-1}$), la $C_T(q, t)$ toma valores negativos, lo cual significa que nos encontramos fuera del régimen hidrodinámico. La TF correspondiente, $C_T(q, \omega)$, dibujada en la figura 4.18(b) muestra, en un rango intermedio de q , un pico inelástico a frecuencias distintas de cero. Este pico refleja la propagación de ondas de cizalla en el líquido, y aparece entre $q \approx 0.236 \text{ \AA}^{-1} \approx 0.122q_p$ hasta $q \approx 4.351 \text{ \AA}^{-1} \approx 2.24q_p$. Las frecuencias de estos picos van aumentando con q , siendo su valor máximo en $q \approx q_p$, y luego disminuye con q mientras $C_T(q, \omega)$ evoluciona hacia una gaussiana.

A partir de la posición de los picos en $C_T(q, \omega)$ se obtiene una relación de dispersión transversal, $\omega_T(q)$. Para poder determinar el valor de q a partir del cual aparecen las ondas de cizalla, se asume un comportamiento lineal a valores de q pequeños donde $\omega_T \propto c_t(q - q_t)$ donde q_t es el valor de q a partir del cual aparecen las ondas de cizalla y c_t es la velocidad del sonido transversal. Tomando los cuatro primeros valores de q obtenemos $q_t \approx 0.193 \text{ \AA}^{-1}$ y $c_t = 3170 \pm 100$, similar a la velocidad longitudinal.

A partir de las $C_T(q, t)$ hemos evaluado la viscosidad de cizalla obteniendo $\eta = 1.15$ GPa ps próximo al valor obtenido a partir de medidas experimentales de $\eta = 1.20$ GPa ps [78] y al obtenido por las simulaciones llevadas a cabo por Alemany *et al* [68] de $\eta = 1.20$ GPa ps.

Otra forma de calcular la viscosidad de cizalla es a través de la relación de Einstein-

Stokes, dentro del contexto del movimiento Browniano, $\eta D = k_B T / (2\pi d)$. En este caso, d se corresponde con el pico principal de $g(r)$, $d = 3.80 \text{ \AA}$, y D es el coeficiente de autodifusión. De esta forma, obtenemos $\eta = 0.913 \text{ GPa ps}$, más cercano al obtenido a través de OF-AIMD que en el caso del l -Be.

Para el estudio de las funciones memoria hemos ajustado las segundas funciones memoria o $N(q, t)$ a un modelo con una exponencial y una gaussiana, dado que el modelo utilizado en el l -Be y l -Ba no ajusta bien al caso del l -Ca. De esta forma,

$$N(q, t) = a_f e^{-\frac{t^2}{2\tau_f^2}} + a_s e^{-\frac{t}{\tau_s}} \quad (4.12)$$

El proceso ha consistido en la identificación del canal lento, representado por la exponencial, con uno de los dos canales de relajación: térmico o viscolástico. Para ello se ha seguido un proceso idéntico al caso del l -Be en el cual se analizó el comportamiento del término lento, $\nu_s = a_s(q)\tau_s(q)$, y de $\gamma(q)$ para valores de q más pequeños que la mitad de la posición del pico principal en $S(q)$.

Para el estudio de ν_s , sabemos que para q s pequeños $\nu_{th}(q) \rightarrow \nu_{th}(0) \neq 0$ mientras que $\nu_v(q) \rightarrow \nu_l q^2$, con ν_l la viscosidad volúmica. En la figura 4.19(a) aparecen representadas la raíz cuadrada de $\nu_s(q)$ y la recta $q\sqrt{4\nu_s/3}$ dado que $\nu_l > 4\nu_s/3$, con ν_s calculado a través del valor experimental de la viscosidad de cizalla y la densidad, $\nu_s = 87.61 \text{ \AA}^2/\text{ps}$. Tal y como se estableció anteriormente, la componente viscolástica debería ir linealmente a cero con una pendiente mayor que la de la recta mientras que la térmica deberá tender hacia una constante. Sin embargo, este análisis en la gráfica no es concluyente ya que en nuestros cálculos OF-AIMD, al mínimo vector de onda permitido por la caja de simulación q_{min} no es lo suficientemente pequeño como para permitir discernir con total certeza si ν_s se comporta como el canal térmico o el viscolástico, pero sugiere que el térmico lento se comportará como el térmico.

Para determinar esta suposición, se estudia la $\gamma(q)$ para valores de q menores que $q_p/2$. Como ya se comentó en el estudio del l -Be 4.2.3, se espera un descenso desde el valor de γ_0 a $q = 0$ hacia valores cercanos a 1 en la proximidades de $q_p/2$, seguido de un aumento con un valor máximo en q_p . En la figura 4.19(b) aparecen las $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el proceso lento con uno térmico, $\gamma_{th}(q)$, y con uno viscolástico, $\gamma_v(q)$, a través de las expresiones del Apéndice A. Se observa que el comportamiento que mejor se adecúa con la tendencia decreciente en el rango de q de interés y con el valor $\gamma_0 = 1.33$ en $q = 0$ es el de $\gamma_{th}(q)$, por lo que se puede concluir identificando el térmico lento con el canal de relajación térmico y el término rápido con el canal viscolástico, lo que concuerda con el modelo hidrodinámico generalizado, tal y como ocurría con el l -Be.

Tras la identificación del origen físico de las componentes rápidas y lentas de $N(q, t)$, se extrae que la anchura de la línea quasielástica y, en consecuencia, el lento ritmo de decaimiento de $F(q, t)$ para q s pequeñas, están determinados por el término térmico exclusivamente, de acuerdo con las ideas de la hidrodinámica generalizada.

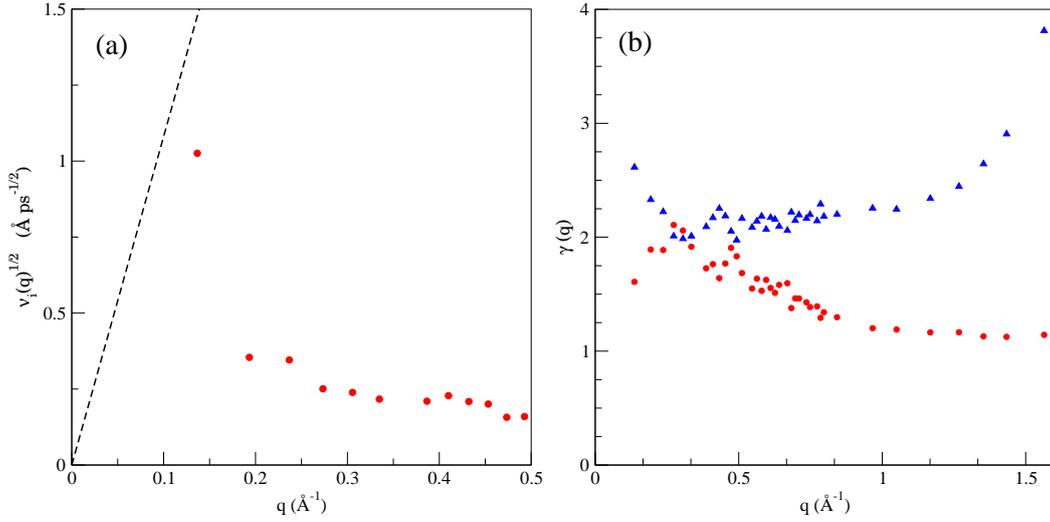


Figura 4.19: (a) Raíz cuadrada de las contribuciones lenta $\nu_s(q)$ (círculos) al área total de $N(q, t)$. La línea discontinua se corresponde con una línea recta de pendiente $\sqrt{4\nu_s/3}$. (b) $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el término de decaimiento lento de $N(q, t)$ con el canal térmico, γ_{th} (círculos), o con el viscoelástico, $\gamma_v(q)$ (triángulos).

Ba líquido

La figura 4.20 muestra los $F(q, t)/F(q, t = 0)$ para diversos valores de q para l -Ba a $T=1053$ K. De nuevo, para valores pequeños de q se observa un comportamiento oscilatorio que gradualmente disminuye al aumentar el valor de q hasta desaparecer a $q \approx 0.85q_p$. También se observa el 'estrechamiento de Gennes' a $q \approx 1.736\text{Å}^{-1}$ debido a las fuertes correlaciones espaciales que aparecen a valores de q cercanos a q_p .

En la figura 4.21 se muestran los factores de estructura dinámicos, $S(q, \omega)$, obtenidos de las TF de las $F(q, t)$ calculadas para distintos valores de q . Se observan picos laterales debidos a las excitaciones colectivas de densidad para un rango de valores pequeños de q , hasta $q \approx 0.85q_p$. De sus posiciones, ω_m , se extrae la relación de dispersión de dichas fluctuaciones.

La frecuencia de Einstein obtenida a partir de los momentos segundos y cuartos de la auto-función de scattering intermedia es $\omega_E \sim 9.53 \text{ ps}^{-1}$ próximo al valor obtenido por el ajuste de la función de autocorrelación de velocidades.

De la posición de los picos de $C_L(q, \omega)$ se obtiene la correspondiente relación de dispersión, $\omega_L(q)$, a $T=1053$ K en la figura 4.22(a) junto con la relación obtenida a partir de las ω_m . A partir de los ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades del sonido obtenidas a partir de $C_L(q, \omega)$ y $S(q, \omega)$, figura 4.22(b), se obtiene un valor de la velocidad adiabática del sonido $c_s = 1397 \pm (150) \text{ ms}^{-1}$ a $T=1053$ K ligeramente superior al valor calculado a partir de medidas experimentales de $c_s = 1331 \text{ ms}^{-1}$ a $T=1003$ K. En la figura 4.22(b) de nuevo se observa una *dispersión positiva* experimental con un máximo en $q \approx 0.40 \text{ Å}^{-1}$ de 100%. Este valor experimental es excesivamente alto

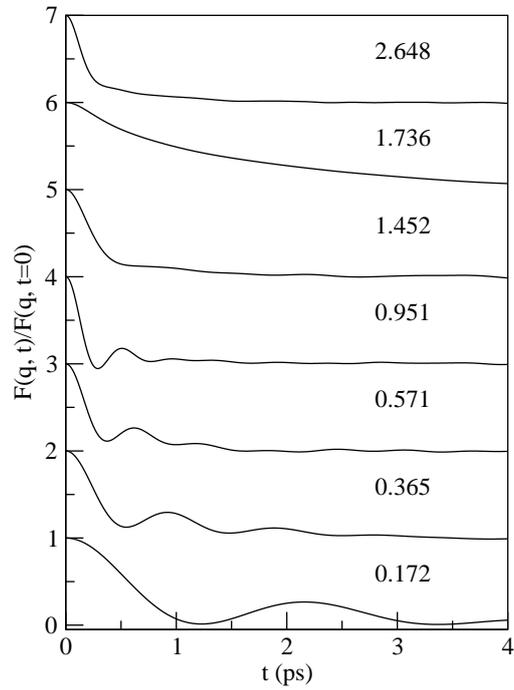


Figura 4.20: Funciones de scattering intermedio normalizadas, $F(q, t)$, a varios valores de q para l -Ba a $T=1053$ K.

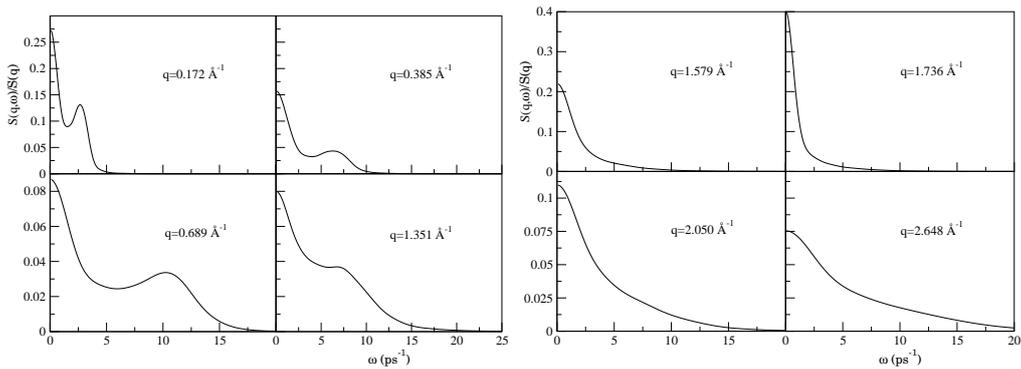


Figura 4.21: Factor de estructura dinámica, $S(q, \omega)$, a varios valores de q para l -Ba a $T=1053$ K.

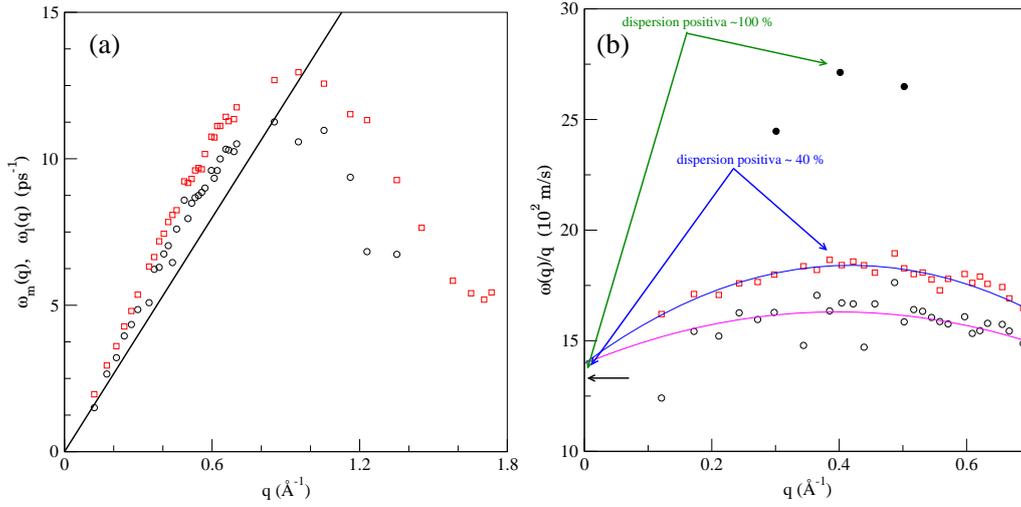


Figura 4.22: (a) Relación de dispersión para *l*-Ba a $T=1053$ K. (b) Dispersión positiva del *l*-Ba a $T=1053$ K. Círculos vacíos: posiciones de los picos, ω_m , de las $S(q, \omega)$ calculadas. Cuadrados: posiciones de los picos, ω_l , de las corrientes longitudinales, $C_L(q, \omega)$, calculadas. Línea discontinua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica obtenida a partir de medidas experimentales experimental a ~ 1003 K, $v = 1331$ m s $^{-1}$. Líneas continuas: Ajustes cuadráticos de la dispersión de las velocidades obtenidas de $S(q, \omega)$ y $C_L(q, \omega)$. Círculos llenos: Datos experimentales de scattering de rayos X inelástico.

en comparación con nuestros cálculos de un 40 %, lo cual sigue siendo bastante elevado si se compara con la dispersión en el *l*-Mg de solo un 8 % [47]. Este efecto de dispersión positiva ha sido hallado experimentalmente en muchos otros líquidos metálicos como los metales alcalinos [73, 74, 75], Al [73] y Hg [76] pero en ningún caso han llegado a valores del 100 %, de forma que los datos experimentales no nos parecen totalmente fiables.

La figura 4.23(a) muestra los resultados para la $C_T(q, t)$ normalizada a diversos valores de q . Se observa que ya al valor de q más pequeño permitido por la simulación ($q = 0.121$ Å $^{-1}$), la $C_T(q, t)$ toma valores negativos, lo cual significa que nos encontramos fuera del régimen hidrodinámico. La TF correspondiente, $C_T(q, \omega)$, dibujada en la figura 4.23(b) muestra, en un rango intermedio de q , un pico inelástico a frecuencias distintas de cero. Este pico refleja la propagación de ondas de cizalla en el líquido, y aparece entre $q \approx 0.172$ Å $^{-1} \approx 0.01q_p$ hasta $q \approx 4.020$ Å $^{-1} \approx 2.33q_p$. Las frecuencias de estos picos van aumentando con q , siendo su valor máximo en $q \approx q_p$, y luego disminuyen con q mientras $C_T(q, \omega)$ evoluciona hacia una gaussiana.

A partir de la posición de los picos en $C_T(q, \omega)$ se obtiene una relación de dispersión transversal, $\omega_T(q)$. Para poder determinar el valor de q a partir del cual aparecen las ondas de cizalla, se asume un comportamiento lineal a valores de q pequeños donde $\omega_T \propto c_t(q - q_t)$ donde q_t es el valor de q a partir del cual aparecen las ondas de cizalla y c_t es la velocidad del sonido transversal. Tomando los tres primeros valores de q obtenemos $q_t \approx 0.163$ Å $^{-1}$ y $c_t = 2496 \pm 227$, mucho mayor que la velocidad longitudinal.

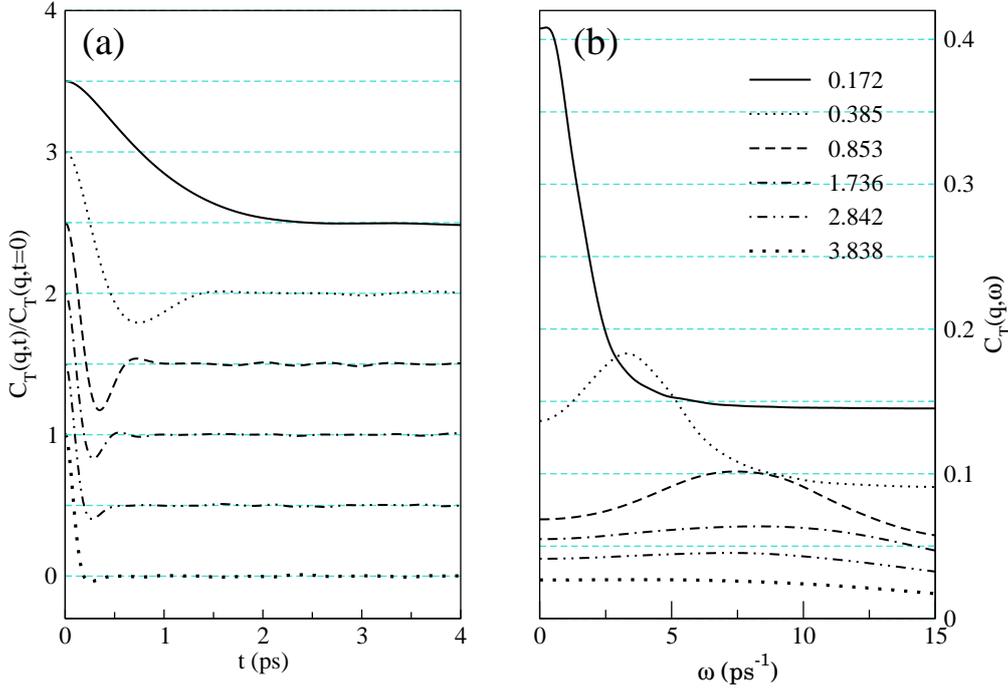


Figura 4.23: Funciones de correlación de las corrientes transversales (OF-AIMD), $C_T(q, t)$, junto con sus TF, $C_T(q, \omega)$, para diversos valores de q (en \AA^{-1}) para l-Ba a $T=1053$ K.

A partir de las $C_T(q, t)$ hemos evaluado la viscosidad de cizalla obteniendo $\eta = 1.67$ GPa ps próximo al valor obtenido a partir de medidas experimentales de $\eta = 1.74$ GPa ps [78] y bastante menor que el obtenido por las simulaciones llevadas a cabo por Alemany *et al* de $\eta = 2.4$ GPa ps.

A través de la relación de Einstein-Stokes, $\eta D = k_B T / (2\pi d)$, con $d = 4.32$ \AA , y $D = 0.34$ $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$ obtenemos $\eta = 1.58$ GPa ps, más cercano al obtenido a través de OF-AIMD que en el caso de l-Ca y sobretodo de l-Be.

En el caso del l-Ba, la modelización de la segunda función memoria, $N(q, t)$, de $F(q, t)$ se realizó con el mismo modelo utilizado para l-Be de dos exponenciales,

$$N(q, t) = a_s(q) \exp[-t/\tau_s(q)] + a_f(q) \exp[-t/\tau_f(q)] \quad (4.13)$$

identificando una con un decaimiento lento y la otra con un decaimiento rápido. Para determinar el origen físico de cada tipo de decaimiento, se evaluó la dependencia en q de las amplitudes y los tiempos de relajación involucrados. En la figura 4.24 aparecen representadas las magnitudes de los términos $a_s(q)\tau_s(q)/q^2$ y $a_f(q)\tau_f(q)/q^2$, y se observa un gran incremento en la contribución lenta para qs pequeños. Este comportamiento, ya encontrado en l-Be y l-Ca, es similar al de Fe líquido estudiado experimentalmente por Hosokawa *et al* [61] y en simulaciones de Mg líquido por González *et al* [47], en contraste con el encontrado en líquidos metálicos alcalinos.

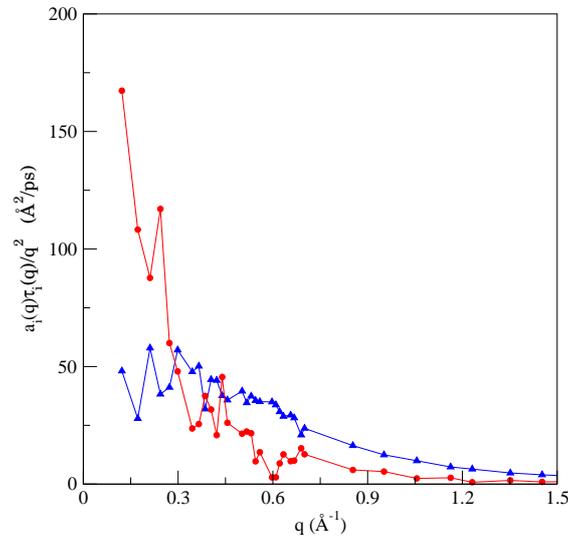


Figura 4.24: Valores de $a_i(q)\tau_i(q)/q^2$ para los términos lento (círculos) y rápido (triángulos) de $N(q, t)$ para l -Ba a $T=1053$ K.

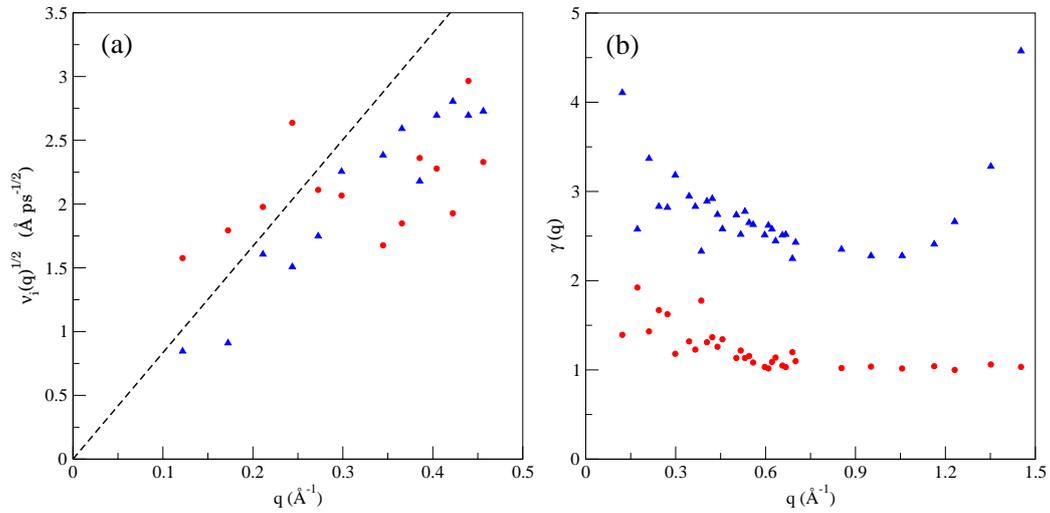


Figura 4.25: (a) Raíz cuadrada de la contribuciones lenta $\nu_s(q)$ (círculos) al área total de $N(q, t)$. La línea discontinua se corresponde con una línea recta de pendiente $\sqrt{4\nu_s/3}$. (b) $\gamma(q)$ obtenidas de identificar el término de decaimiento lento de $N(q, t)$ con el canal térmico, γ_{th} (círculos), o con el viscoelástico, $\gamma_v(q)$ (triángulos).

Un primer estudio de los distintos decaimientos se realizó a través de las raíces cuadradas de $\nu_s = a_s \tau_s$ y $\nu_f = a_f \tau_f$ que, junto con la recta $q\sqrt{4\nu_s/3}$, aparecen en la figura 4.25(a). El valor de $\nu_s = 52.26 \text{ \AA}^2/ps$ se calculó a partir del valor experimental de la viscosidad de cizalla y la densidad másica. Por el Apéndice A y los estudios anteriores de *l*-Be y *l*-Ca sabemos que para qs pequeños $\nu_{th}(q) \rightarrow \nu_{th}(0)$, mientras que $\nu_v(q) \rightarrow \nu_l q^2$ por lo que la componente térmica debe tender hacia una constante para qs pequeños mientras que la viscolástica tenderá linealmente a cero con una pendiente mayor que la recta. En este caso, con los datos de la gráfica no podemos discernir entre el canal térmico y viscolástico pues no disponemos de valores para q lo suficientemente pequeños debido a las limitaciones de la caja en nuestros cálculos OF-AIMD. Por tanto, es totalmente necesario el estudio de $\gamma(q)$ para valores de q por debajo de $q_p/2$. En la figura 4.25(b) aparecen las dos $\gamma(q)$ obtenidas al identificar el decaimiento lento con el canal térmico $\gamma_{th}(q)$ y con el canal viscolástico $\gamma_v(q)$. El comportamiento de $\gamma_{th}(q)$ es consistente con la tendencia decreciente en el rango de q de interés además de ser mucho más consistente con el valor experimental de $\gamma_0 = 1.02$ para $q \rightarrow 0$. Por tanto, se puede inferir que el decaimiento lento se corresponde con el canal térmico y el decaimiento rápido con el canal viscolástico, comportamiento de acuerdo con el modelo hidrodinámico generalizado.

Con el origen físico de las distintas componentes de $N(q, t)$ identificado, se extrae que la anchura de la línea cuasielástica y, en consecuencia, el lento ritmo de decaimiento de $F(q, t)$ para qs pequeñas, están determinados por el canal térmico exclusivamente.

Capítulo 5

Conclusiones

Utilizando el método OF-AIMD, un código computacional *ab initio* basado en la Teoría del Funcional de la Densidad que opera en el espacio recíproco con pseudopotenciales locales de primeros principios con y sin correcciones de core, se han analizado en este trabajo los siguientes sistemas: Be líquido, Ca líquido y Ba líquido. Las conclusiones principales de la investigación realizada son las siguientes:

- Mediante correcciones efectuadas a través del ajuste de fuerzas se ha conseguido desarrollar un método de obtención de pseudopotenciales locales más exactos.
- Los resultados del factor de estructura $S(q)$ y la función de distribución radial $g(r)$ están en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles. La asimetría en el segundo pico de $S(q)$ en todos los sistemas confirma que las estructuras del l -Be, l -Ca y l -Ba poseen una presencia mayoritaria de formas icosaédricas al igual que el sistema l -Mg, ya estudiado por Sengül *et al* [47]. Junto con el hecho de que la presencia de las estructuras de cristalización es muy pequeña (en el especial para las más compactas, fcc y hcp) sugiere una habilidad para los alcalinotérreos de subenfriamiento lo cual podría estimular nuevos estudios experimentales. Este tipo de ordenamiento a corto alcance está acompañado por un importante aumento en la contribución de los modos de relajación lentos a la viscosidad longitudinal cinemática generalizada dependiente de q en el rango de qs pequeños, de acuerdo con Mg líquido [47] y Fe líquido [61], por lo que ambos fenómenos podrían estar relacionados.
- Las funciones de scattering intermedio, $F(q, t)$, poseen a valores pequeños de q una componente débil difusiva sobre la que se superimponen oscilaciones amortiguadas asociadas a la propagación del sonido en el sistema. Para l -Ca el amortiguamiento es el menor de los tres estudiados, dando lugar a valores ligeramente negativos de $F(q, t)$ para el menor q estudiado. El factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, muestra excitaciones colectivas de densidad durante un rango de q/q_p similar al encontrado en líquidos metálicos simples cerca del punto de fusión. La relación de dispersión junto con el valor de la velocidad adiabática del sonido concuerdan

bastante bien con los datos experimentales existentes, incluso en el caso del Berilio, que es bastante especial.

- Las funciones de correlación de las corrientes transversales, $C_T(q, t)$, presentan oscilaciones entorno a cero, y su TF correspondiente, $C_T(q, \omega)$, posee picos inelásticos en un amplio rango de vectores de onda, indicadores de la presencia de ondas de cizalla en el líquido. Los coeficientes de transporte calculados, autodifusión y viscosidad de cizalla, presentan un buen acuerdo con los resultados experimentales y de simulación hasta la fecha.
- La relación de Einstein-Stokes para el cálculo de la viscosidad de cizalla se aplica mejor a medida que descendemos en la columna de los alcalinotérreos (Tabla 5.1), es decir, a medida que aumenta el diámetro del ión, pues la relación se aplica a partículas macroscópicas.

Sistema	$\tilde{C}_t(q, z)$	E-S
<i>l</i> -Be	2.45	1.45
<i>l</i> -Ca	1.15	0.91
<i>l</i> -Ba	1.67	1.58

Tabla 5.1: Valores de la viscosidad de cizalla a partir del ajuste de las $\tilde{C}_t(q, z)$ y de la relación de Einstein-Stokes.

- La buena descripción en general obtenida para las propiedades estáticas y dinámicas de *l*-Be, *l*-Ca y *l*-Ba sugiere que el método OF-AIMD, junto con la modificación previa del pseudopotencial local a través de un ajuste de fuerzas con pseudopotenciales no locales, proporciona un grado de precisión aceptable para calcular la densidad electrónica, y en consecuencia las fuerzas que determinan las propiedades estáticas y dinámicas de estos sistemas, y podría ser utilizado para la descripción de estados subenfriados y cómo el ordenamiento a corto alcance y las propiedades dinámicas evolucionan bajo este estado subenfriado.

Capítulo 6

Líneas futuras

Tras este estudio de los alcalinotérreos y el proceso de optimización de pseudopotenciales locales *ab initio* para sistemas *bulk* se pretenden seguir las siguientes líneas de investigación durante el siguiente periodo de doctorado:

- Construcción de pseudopotenciales locales *ab initio* optimizados para el estudio de superficies y de sistemas a alta presión. En este caso conviene indicar que ya se ha conseguido la construcción del pseudopotencial local optimizado para una superficie de Sn líquido y se están obteniendo resultados muy prometedores. También se buscarán mejoras en los funcionales de energía cinética, en este caso en colaboración con la investigadora Emily Carter de la Universidad de Princeton. Por otro lado, se estudiará una paralelización del código de cálculo OF-AIMD, desarrollado en el grupo, para conseguir aumentar significativamente el tamaño de las muestras simuladas y/o el tiempo de simulación.
- Estudiar diversas propiedades estructurales, dinámicas y electrónicas de algunos metales y aleaciones líquidas de interés fundamental y/o tecnológico como son los metales nobles y metales de transición. También se estudiará la influencia de ciertas impurezas no metálicas sobre dichas propiedades.
- Estudiar algunas interfases entre sólidos y líquidos metálicos, y la influencia del tipo de sólido (aislante, por ejemplo zafiro, semiconductor, por ejemplo Si, metal, por ejemplo Ag) y de su estructura sobre las propiedades del metal líquido en contacto con él (los tres ejemplos corresponden a amalgamas dentales en un caso y a dos de los estudios experimentales existente en los otros).

Para el desarrollo de estos objetivos contaremos con la colaboración de otros grupos de investigación nacionales (Santiago de Compostela) y extranjeros (Canadá, USA, Bangladesh)

Capítulo 7

Apéndice A: Modelización de $N(q, t)$

Se empieza introduciendo la jerarquía de las funciones memoria de $F(q, t)$ que se obtiene a través de la transformada de Laplace, $\tilde{f}(z) = \int_0^\infty f(t)\exp[-zt]dt$. De esta forma, las funciones memorias de primer orden, $M(q, t)$, y segundo orden, $N(q, t)$, de $F(q, t)$ se definen como,

$$\tilde{F}(q, z) = \frac{F_0(q)}{z + \tilde{M}(q, z)}, \quad \tilde{M}(q, z) = \frac{M_0(q)}{z + \tilde{N}(q, z)}, \quad (7.1)$$

donde $F_0(q)$ y $M_0(q)$ son los valores iniciales ($t = 0$) de $F(q, t)$ y $M(q, t)$, respectivamente, y toman los valores $F_0(q) = S(q)$ y $M_0(q) = -\dot{F}(q, 0)/F_0(q) = k_B T q^2 / (mS(q))$, donde los puntos indican la derivada temporal, con k_B la constante de Boltzmann y m la masa atómica. Es más, dado que $F(q, t)$ es una función real par, su derivada segunda se relaciona con el momento segundo de la frecuencia de $S(q, \omega)$, por lo que $M_0(q) = \langle \omega^2(q) \rangle / S(q) = \int_{-\infty}^\infty \omega^2 S(q, \omega) / S(q) d\omega$.

La segunda función memoria $N(q, t)$ da cuenta de todos los procesos de relajación en la dinámica colectiva y, consecuentemente, juega un papel central en la formulación de los modelos teóricos de $F(q, t)$. Dentro de la teoría de los modos de acoplamiento [16, 58, 80, 52], $N(q, t)$ se descompone en dos términos, uno con un decaimiento rápido asociado con las interacciones entre una partícula y sus vecinos más cercanos y un término de decaimiento lento que describe el movimiento cooperativo de un gran número de partículas. Este comportamiento puede caracterizarse en términos de un modelo matemático simple con las ventajas de las propiedades analíticas de las funciones exponenciales y representa $N(q, t)$ como una suma de dos funciones con decaimiento exponencial (uno lento y otro rápido),

$$\begin{aligned} N(q, t) &= A_s(q)e^{-t/\tau_s(q)} + A_f(q)e^{-t/\tau_f(q)}, \\ \tilde{N}(q, z) &= \frac{A_s(q)}{z + \tau_s(q)^{-1}} + \frac{A_f(q)}{z + \tau_f(q)^{-1}} \end{aligned} \quad (7.2)$$

En este modelo, una de las exponenciales se relaciona con un canal de decaimiento térmico, con amplitud $(\gamma(q) - 1)M_0(q)$ y tiempo de relajación $(\gamma(q)D_T(q))^{-1}$, mientras que a la otra exponencial se le asigna un canal de decaimiento viscolástico, con amplitud $\omega_L^2(q) - \gamma(q)M_0(q)$ y tiempo de relajación $\tau_v(q)$. Los valores de las amplitudes son tales que $N(q, t = 0)$ recupera su valor correcto en términos de las derivadas segundas y cuartas de $F(q, t)$ a $t = 0$ o alternativamente en términos de los momentos segundo y cuarto de la frecuencia de $S(q, \omega)$, donde, en particular, $\omega_L^2(q) = \langle \omega^4(q) \rangle / \langle \omega^2(q) \rangle$. Las otras magnitudes dependientes de q , $\gamma(q)$ y $D_T(q)$, son generalizaciones de los parámetros termofísicos $\gamma_0 = C_p/C_v$ (relación entre los calores específicos a presión constante y a volumen constante) y la difusividad térmica D_T . En un sistema metálico, la magnitud total de la difusividad térmica D_T posee ambas contribuciones electrónicas e iónicas, dominando las primeras por dos órdenes de magnitud.

Es interesante estudiar el comportamiento a qs pequeños de las áreas bajo cada una de las componentes de $N(q, t)$ en la ecuación 7.2, dadas por los productos de las correspondientes amplitudes y tiempos de relajación. De esta forma la contribución térmica y viscolástica son,

$$\begin{aligned}\nu_{th}(q) &= \frac{(\gamma(q) - 1)M_0(q)}{\gamma(q)D_T(q)} \\ \nu_v(q) &= \frac{\omega_L^2(q) - \gamma(q)M_0(q)}{\tau_v(q)^{-1}}\end{aligned}\tag{7.3}$$

Para recuperar el comportamiento lineal hidrodinámico a qs pequeños, debemos tener $\gamma(q) \rightarrow \gamma_0$ y $D_T(q) \rightarrow D_T q^2$, mientras que $\nu_v(q)$ debe tender a $\nu_l q^2$, donde ν_l es la viscosidad longitudinal cinemática relacionada con las viscosidades cinemáticas de cizalla (ν_s) y volúmica (ν_b) mediante $\nu_l = 4\nu_s/3 + \nu_b$. Teniendo en cuenta que para vectores de onda pequeños $M_0(q) \rightarrow c_t^2 q^2$, con $c_t = k_B T / (mS(0))$ la velocidad del sonido isotérmica, $\omega_L^2(q) \rightarrow c_L^2 q^2$, con c_L la velocidad del sonido a frecuencia infinita, y $\tau_v(q) \rightarrow \tau_v(0)$, terminamos con un comportamiento distinto para qs pequeñas para los términos viscolástico y térmico, de forma que, $\nu_{th}(q) \rightarrow \nu_{th}(0)$ distinto de cero salvo que $\gamma_0 = 1$, y $\nu_v(q) \rightarrow \nu_l q^2$, donde el valor $\tau_v(0)$ debe ser tal que $(c_L^2 - \gamma_0 c_t^2)\tau_v(0) = \nu_l$.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [3] R.G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989)
- [4] B.J. Alder y T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)
- [5] B.J. Alder y T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959)
- [6] A. Rahman, Phys. Rev. **136**, A405 (1964)
- [7] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967)
- [8] L. Verlet, Phys. Rev. **165**, 201 (1968)
- [9] F.H. Stillinger y A. Rahman, J. Chem. Phys. **60**, 1545 (1974)
- [10] M. Levitt y A. Warshel, Nature **253**, 694 (1975)
- [11] M.S. Daw y M.I. Baskes, Phys. Rev. Lett. **50**, 1285 (1983); Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984)
- [12] R. Car y M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985)
- [13] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello y R. Carr, J. Chem. Phys. **99**, 9080 (1993)
- [14] M.J. Gillan, Contemp. Phys. **38**, 115 (1997)
- [15] D. Marx y J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics* (Cambridge University Press, 2009)
- [16] U. Balucani and M.Zoppi, *Dynamics of the Liquid State* (Clarendon, Oxford, 1994)
- [17] J.B. van Zytveld, J.E. Enderby, and E.W. Collings, J. Phys. F: Met. Phys. **2** 73 (1972)
- [18] J.B. van Zytveld, J.E. Enderby, and E.W. Collings, J. Phys. F: Met. Phys. **3** 1819 (1973)

- [19] Y. Waseda, K. Yokoyama, and K. Suzuki, *Philos. Mag.* **30** 1195 (1974)
- [20] S.P. McAlister, E.D. Crozier, and J.F. Cochran, *Can. J. Phys.* **52** 1847 (1974)
- [21] S. Hiemstra, D. Prins, G. Gabrielse, and J.B. van Zytveld, *Phys. Chem. Liq.* **6** 271 (1977)
- [22] J.G. Cook and M.J. Laubitz, *Can. J. Phys.* **54** 928 (1976)
- [23] W. Jank and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **42** 6926 (1990)
- [24] J. P. Boon y S. Yip, *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, Dover, 1980)
- [25] U. Balucani, M. Howard Lee y V. Togneti, *Phys. Rep.* **373**, 409 (2003)
- [26] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986)
- [27] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jnp.* **12**, 570 (1957)
- [28] M.S. Green, *J. Chem. Phys.* **22**, 398 (1954)
- [29] W.E. Alley, B. J. Alder y S. Yip, *Phys. Rev. A* **A**, 3174 (1983)
- [30] D. Levesque, L. Verlet y J. Kürkijarvi, *Phys. Rev. A* **7**, 1690 (1973)
- [31] J.R.D. Copley y S.W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 461 (1975)
- [32] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **33**, 1338 (1960); *Phys. Rev.* **124**, 983 (1961); H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965)
- [33] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.* **34**, 399 (1965)
- [34] T. Bryk y I. Mryglod, *J. Phys. Stud.* **8**, 35 (2004)
- [35] I.M. de Schepper, E.G.D. Cohen y C. Bruin, *Phys. Rev. A* **38**, 271 (1988)
- [36] Ver, por ejemplo, W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.* **9**, 115 (1989); M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias y J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992)
- [37] N. Troullier y J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [38] M.P. Allen y D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University, Oxford, 1990)
- [39] E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems* (Kluwer, London, 1990)
- [40] P.García-González, J.E. Alvarillos, and E. Chacón, *Phys. Rev. A* **54**, 1897 (1996); *Phys. Rev. B* **53**, 9509 (1996); **57**, 4857 (1998)

- [41] Por ejemplo, N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [42] L.E. González, A. Meyer, M.P. Iñiguez, D.J. González, and M. Silbert, *Phys. Rev. E* **47**, 4120 (1993)
- [43] Paolo Giannozzi et al, *J. Phys. Condens. Matter* **21** 395502 (2009)
- [44] Y. Waseda *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980)
- [45] N.E. Cusack *The Physics of Structurally Disordered Matter* (Hilger, Bristol, 1987)
- [46] R.L. McGreevy, A. Baranyai and I. Ruff, *Phys. Chem. Liq.* **16**, 47
- [47] S. Sengül, D.J. González and L.E. González, *J.Phys: Condens. Matter* **21** 115106 (2009)
- [48] S. Sanchdev and D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **53** 1947 (1984)
- [49] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen, *J. Phys. C:Solid State Phys.* **91** 4950 (1987)
- [50] N. Jakse and A. Pasturel, *Phys. Rev. Lett.* **91** 195501 (2003); N. Jakse and A. Pasturel, *J. Chem. Phys.* **120** 6124 (2004); N. Jakse, O. Le Bacq and A. Pasturel, *Non-Cryst. Solids* **353** 3684 (2007)
- [51] T.H. Kim and K.F. Kelton, *J. Chem. Phys.* **126** 054513, (2007)
- [52] M. Canales and J.A. Padró, *Phys. Rev. E* **60** 551 (1999); L.E. González, D.J. González and M. Canales, *Z. Phys. B* **100** 601 (1996)
- [53] J.F. Wax, R. Albaki and J.L. Bretonnet, *Phys. Rev. B* **62** 14818 (2000)
- [54] D.J. González, L.E. González, J.M. López and M.J. Stott, *J. Chem. Phys.* **115** 2373 (2001); D.J. González, L.E. González, J.M. López and M.J. Stott, *Phys. Rev. B* **65** 184201 (2002)
- [55] A. Torcini, U. Balucani, P.H.K. de Jong and P. Verkerk, *Phys. Rev. E* **51** 3126 (1995)
- [56] F. Shimojo, K. Hoshino and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Japan* **63** 141 (1994)
- [57] S. Kambayashi and G. Kahl, *Phys. Rev. A* **46** 3255 (1992)
- [58] J. Casas, D.J. González and L.E. González, *Phys. Rev. B* **60** 10094 (1999)
- [59] U. Bafle, E. Guarini and F. Barocchi, *Phys. Rev. E* **73** 061203 (2006)
- [60] T. Scopigno, G. Ruocco and F. Sette, *Rev. Mod. Phys.* **77** 881 (2005)
- [61] S. Hosokawa, M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa and A.Q.R. Baron, *Phys. Rev. B* **77** 174203 (2008)

- [62] M. Canales, L.E. González and J.A. Padró, Phys. Rev. E **50** 3656 (1994); T. Bryk and I. Mryglod, Phys. Rev. E **63** 051202 (2001)
- [63] B.J. Palmer, Phys. Rev. E **49** 359 (1994)
- [64] U. Balucani, J.P. Brodholt, P. Jedlovsky and R. Vallauri, Phys. Rev. E **62** 2971 (2000)
- [65] J.K. Baria and A.R. Janib, Brazilian Journal of Physics, *40*, 2 (2010)
- [66] M. Boivineau, L. Arlès, J. M. Vermeulen and Th. Thévenin, International Journal of Thermophysics **14** 3 (1993)
- [67] W. Jank and J. Hafner, Phys. Rev. B **42** 6926 (1990)
- [68] M.M.G. Alemany, J. Casas, C. Rey, L.E. González and L.J. Gallego, Phys. Rev. E **56** 6818 (1997)
- [69] S. Blairs, Int. Mat. Rev. **52** 6 (2007)
- [70] Y. Rosenfeld, J. Stat. Phys. **42** 347 (1986)
- [71] L.E. González, D.J. González and M. Silbert, Phys. Rev. A **45**, 3803 (1992)
- [72] Lorenzo Sani, Livia Eleonora Bove, Tullio Scopigno, Caterina Petrillo and Francesco Sacchetti, XIV LIquid and Amorphous Metals conference, Rome (2010)
- [73] T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco and F. Sette, Phys. Rev. E **63** 011210 (2000)
- [74] H. Sinn and E. Burkel, J. Phys.: Condens. Matter **8** 9369 (1996) H. Sinn, F. Sette, U. Bergmann, Ch. Halcoussis, M. Krisch, R. Verbeni and E. Burkel, Phys. Rev. Lett. **78** 1715 (1997)
- [75] C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, H. Sinn and E. Burkel, J. Non-Cryst. Solids **250-252** 96 (1999)
- [76] S. Hosokawa, H. Sinn, F. Hensel, A. Alatas, E.E. Alp and C. Pilgrim, J. Non-Cryst. Solids **312-314** 163 (2002)
- [77] T. Iida, R. Guthrie, M. Isac and N. Tripathi, Metall. Mater. Trans. B **37B** (2006)
- [78] M. Shimoji and T. Itami, *Atomic Transport in Liquid Metals* (Trans Tech, Switzerland, 1986)
- [79] S. Tahara, H. Fujii, Y. Yokota, Y. Kawakita, S. Kohara and S. Takeda, Physica B, **385/386** 219 (2006)
- [80] L. Sjogren and A. Sjolander, J. Phys. C **12**, 4369 (1979); L. Sjogren, Phys. Rev. A **22**, 2866 (1980)

- [81] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990)
- [82] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armter, J.M. McLaren and M. Brajczewska, Phys. Rev. B **51** 14001 (1995)