



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

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

Autor:

Carlos Rodríguez Andrés

Tutores:

David J González Fernández

Luis Enrique González Tesedo

Índice general

Capítulos	Página
Introducción	1
1. Fundamento Teórico	3
1.1. Fundamentos cuánticos	3
1.2. Funcionales	4
1.3. Mecánica estadística	5
1.4. Funciones de correlación	7
1.5. Magnitudes	8
1.5.1. Propiedades Estáticas	10
1.5.2. Propiedades Dinámicas	11
1.6. Hidrodinámica	13
1.6.1. Descripción individual	14
1.6.2. Descripción colectiva	15
2. Método Computacional	18
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad	18
2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	19
2.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	20
2.1.3. Energía de Intercambio-Correlación	22
2.2. Pseudopotenciales	23
2.3. Dinámica molecular	25
2.3.1. Algoritmo de Verlet	27
3. Cobre líquido	29
3.1. Características de la simulación	29
3.2. Propiedades estáticas	29
3.3. Propiedades dinámicas	31
3.3.1. Magnitudes individuales	31
3.3.2. Magnitudes colectivas	32
4. Conclusiones	38
Bibliografía	38

Introducción

El estudio del estado líquido de la materia tiene una rica y larga historia, tanto desde el punto de vista teórico como del experimental. Desde las primeras observaciones del movimiento browniano a los recientes experimentos de scattering de neutrones, los experimentadores han trabajado para mejorar el entendimiento de la estructura y de la dinámica de partículas que caracteriza a los líquidos. Al mismo tiempo, teóricos han tratado de construir modelos simples que expliquen el comportamiento de los líquidos.

El uso de técnicas de simulación computacional para estudiar las propiedades de metales líquidos está bastante extendido en la actualidad. El trabajo pionero de Pasquin y Rahman [22] ha sido seguido por un gran número de autores realizando simulaciones de gran cantidad de metales alcalinos y de transición [21], [11], [25], etc. En particular, en este trabajo se estudia el cobre líquido a $1423K$.

En el primer capítulo, se exponen nociones básicas de mecánica cuántica así como de funcionales, necesarias para la comprensión de la DFT, teoría presentada en el siguiente capítulo. Además se introducen ciertas nociones sobre mecánica estadística y funciones de correlación que permiten calcular las magnitudes necesarias para analizar el sistema en estudio.

En los líquidos, los átomos/iones en su movimiento definen posiciones de equilibrio de tiempo largo de manera similar a lo que ocurre en las redes cristalinas. La estructura electrónica se calcula para sucesivas configuraciones instantáneas de los núcleos, de manera que la densidad electrónica de valencia resultante puede ser usada para computar las fuerzas entre núcleos que determinan el subsecuente movimiento nuclear. Este procedimiento paso a paso, alternando cálculos cuánticos de la estructura electrónica y la resolución de las ecuaciones clásicas del movimiento de los núcleos para fuerzas calculadas en cada paso, se lleva a cabo mediante una combinación de la teoría del funcional de la densidad para el cálculo electrónico y de un algoritmo clásico de dinámica molecular para el movimiento nuclear. Este esquema es el seguido en los cálculos de este trabajo y se expone con más detalle en el capítulo 2.

Además la dinámica molecular permite computar funciones de correlación dependientes del tiempo que están íntimamente relacionadas con diversos fenómenos de relajación y secciones eficaces dependientes de la frecuencia que caracterizan el scattering inelástico de la radiación. También están directamente relacionadas con coeficientes lineales de transporte como la viscosidad o la velocidad adiabática del sonido. En el tercer capítulo, se obtienen estas propiedades para el cobre líquido en las condiciones concretas en estudio a partir de los datos obtenidos mediante la simulación AIMD (“Ab Initio Molecular Dynamics”).

Finalmente, en el cuarto capítulo, se comparan los resultados de la simulación con la información experimental disponible y se concluye si los resultados obtenidos son adecuados y suficientes.

Agradecer a mis tutores, David J. González Fernández y Luis Enrique González Tesedo, por su dirección y tiempo en la elaboración de este trabajo

Capítulo 1

Fundamento Teórico

1.1. Fundamentos cuánticos

En esta sección se introducen algunas ideas clave de la mecánica cuántica que fundamentan la teoría del funcional de la densidad. La ecuación fundamental de la mecánica cuántica es la ecuación de Schrödinger que, en su forma no relativista e independiente del tiempo, es

$$E\Psi = H\Psi,$$

siendo H el hamiltoniano y Ψ el conjunto de soluciones o autofunciones que permiten definir los estados estacionarios del sistema.

En la aplicación de la mecánica cuántica a átomos, es clave observar que los núcleos atómicos son mucho más masivos que los electrones, ya que cada protón o neutrón tiene más de 1800 veces la masa del electrón.

Esto permite tratar a los electrones como si respondiesen mucho más rápido a cambios en su entorno de lo que los núcleos son capaces. Precisamente en esto se sustenta la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se desacoplan los problemas iónicos y electrónicos, simplificándose sustancialmente las ecuaciones con ello.

En primer lugar, se resuelven las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones para posiciones fijas de los núcleos atómicos. Si se consideran N_i núcleos en las posiciones $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i}$, la energía del estado fundamental se puede expresar como función de dichas posiciones $E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})$. Una vez determinada la configuración de menor energía en dicha situación, se calcula el movimiento iónico mediante dinámica molecular; dichos cálculos son explicados en la sección §2.3.

En la situación que nos ocupa con múltiples electrones, N_e , interaccionando con múltiples núcleos, la aproximación de Born-Oppenheimer nos permite descomponer el Hamiltoniano en suma de uno nuclear y uno electrónico. Por tanto, considerando la función de onda electrónica, ψ , la ecuación de Schrödinger es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N_e} \nabla_j^2 + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_e} V_k(\vec{r}_j) + \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k < j} U(\vec{r}_j, \vec{r}_k) + V_{ext} \right] \psi = E\psi, \quad (1.1)$$

donde m es la masa del electrón y los sumandos entre corchetes son, en orden, la energía cinética de cada electrón, la interacción entre cada electrón y el conjunto

de núcleos atómicos, la energía de interacción entre electrones y los posibles efectos externos que puedan afectar a la nube electrónica.

Aunque resolver la ecuación de Schrödinger pueda parecer el problema básico de la mecánica cuántica, cabe destacar que la función de onda no es directamente observable. La magnitud medible es la probabilidad de que los electrones estén en un conjunto específico de coordenadas $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}$, siendo esta probabilidad

$$\psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}).$$

En realidad la información de interés es la probabilidad de que un conjunto de N_e electrones estén en dichas posiciones en cualquier orden de numeración. Una magnitud fuertemente ligada a esta probabilidad es la densidad electrónica, definida como

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) | \rho(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \rangle, \quad (1.2)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad numérica u operador de la densidad del número de electrones

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (1.3)$$

La gran cantidad de información contenida en la densidad electrónica, siendo esta una función de sólo 3 coordenadas, es también observable desde la función de onda solución de la ecuación de Schrödinger completa, que es función de $3 N_e$ coordenadas.

1.2. Funcionales

El método computacional utilizado para resolver la ecuación de Schrödinger en este TFG se basa en la teoría del funcional de la densidad, donde es necesario minimizar funcionales. A continuación, se introducen una serie de definiciones y resultados relacionado con la diferenciación funcional [8].

Definición. Sea V un cierto conjunto. Un funcional F es una aplicación de V al cuerpo de los números reales, \mathbb{R} o al cuerpo de los números complejos, \mathbb{C} .

Definición. Si V es un espacio vectorial, se dice que F es un funcional lineal si para cada par de elementos de V $f, g \in V$, se verifica

$$F[\lambda f + \mu g] = \lambda F[f] + \mu F[g]; \forall \lambda, \mu \in \mathbb{K}.$$

Vamos a considerar únicamente funcionales en los que V es un subconjunto de un espacio de funciones, X , que supondremos con estructura de espacio de Banach de dimensión infinita sobre los números reales.

Definición. Un espacio de Banach es un espacio normado que es completo para la métrica de la norma

El dominio de F , $\mathcal{D}(F)$, es un cierto subconjunto de X en el que $F[f]$ está definido. Sea \mathcal{M} un subespacio de X .

Definición. Se dice que un funcional es diferenciable en la función $f \in \mathcal{D}(F)$ si existe un funcional lineal, que denotaremos por $\delta F_f : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{K}$, tal que en un cierto entorno de f en $\mathcal{D}(F)$ (asociado a un entorno de $0 \in \mathcal{M}$) se tenga:

$$F[f + h] - F[f] = \delta F_f[h] + \varepsilon(f, h)\|h\|,$$

donde $\varepsilon(f, h)$ es tal que tiende a cero cuando $\|h\| \rightarrow 0$. El funcional F se dice que es diferenciable en $\mathcal{D}(F)$ si lo es en todos los elementos de $\mathcal{D}(F)$.

El funcional lineal δF_f se denomina variación primera del funcional F en la función f . La variación primera de un funcional desempeña un papel muy importante a la hora de calcular energías en sistemas basados en la DFT, pues éstos utilizan principios variacionales.

Teorema. Si el funcional F es diferenciable en la función f , la variación primera δF_f es única.

Definición. Se dice que el funcional tiene un mínimo relativo en la función $f \in \mathcal{D}(F)$ si, para cualquier función $g \in \mathcal{D}(F)$ que esté en un cierto entorno de f , se verifica $F[g] > F[f]$.

Teorema. Sea F un funcional diferenciable. Si el funcional F tiene un mínimo (o un máximo) relativo en la función f , entonces la variación primera δF_f del funcional F en la función f se anula, $\delta F_f[h] = 0$.

1.3. Mecánica estadística

Dado que el sistema a estudiar es un líquido con un número alto de partículas, el número de grados de libertad es elevado. Aunque el movimiento de los sistemas con gran cantidad de grados de libertad obedece a las mismas leyes mecánicas que el movimiento de un sistema constituido por un pequeño número de partículas, el hecho de que el número de grados de libertad sea grande conduce a leyes cualitativamente nuevas, leyes estadísticas.

Si el número de átomos/iones es N , el estado del sistema está totalmente determinado por un punto en el $6N$ -dimensional espacio de fases, Γ_N . Las coordenadas de un punto de Γ_N vienen dadas por las coordenadas generalizadas $(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$ y los momentos generalizados $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$. Estas coordenadas son funciones del tiempo y su dependencia temporal sigue las ecuaciones de Hamilton,

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (1.4)$$

donde H es el hamiltoniano del sistema. El conjunto de coordenadas $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ que definen el microestado del sistema al evolucionar con el tiempo describen una trayectoria del sistema en el espacio de fases.

Debido a que un macroestado dado del sistema, en general, se corresponde con una gran cantidad de microestados, importantes características de la evolución en el espacio de fases están mejor representadas en términos de una densidad de probabilidad en el espacio de fases, $\rho(\{q_i, p_i; t\}) \equiv \rho(\vec{q}, \vec{p}; t)$. El conjunto de las posibles

configuraciones de un macroestado junto con su densidad de probabilidad se denomina conjunto o colectividad.

Esta función de densidad es tal que, en cualquier instante t , la cantidad de puntos representativos entorno al punto (\vec{q}, \vec{p}) en el “elemento de volumen” $d\vec{q}d\vec{p}$ está determinada por el producto $\rho(\vec{q}, \vec{p}; t)d\vec{q}d\vec{p}$. Además la densidad de probabilidad se define de manera que esté normalizada,

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

La evolución temporal de la densidad de probabilidad en un punto fijo del espacio de fase está gobernada por el teorema de Liouville [23]

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right\} = 0, \quad (1.5)$$

que es un análogo $6N$ -dimensional de la ecuación de continuidad de un fluido incompresible, es decir, el volumen en el espacio de fases ocupado por un conjunto de puntos es constante. En otras palabras, La densidad ρ ha de permanecer constante en la proximidad inmediata de cualquier punto representativo cuando el punto se mueva en el espacio de las fases.

Denotando por $\{C, D\}$ al corchete de Poisson e introduciendo el operador de Liouville $\mathcal{L} \cdot := i\{H, \cdot\}$, la ecuación de Liouville (1.5) puede expresarse como

$$\frac{\partial\rho(\vec{q}, \vec{p}; t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\rho(\vec{q}, \vec{p}; t), \quad (1.6)$$

cuya solución es

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}; t) = \rho(\vec{q}, \vec{p}; 0)\exp(-i\mathcal{L}t).$$

Estos resultados y definiciones permiten estudiar la evolución del sistema y de cualquiera magnitud dependiente de las coordenadas y momentos generalizados. En particular, es de especial importancia el valor medio de dichas magnitudes

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \int \rho(\vec{q}, \vec{p}; t)A(\vec{q}, \vec{p})d\vec{q}d\vec{p} \\ &= \int \rho(\vec{q}, \vec{p}; 0)\exp(-i\mathcal{L}t)A(\vec{q}, \vec{p})d\vec{q}d\vec{p}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Este resultado es aplicable siempre que la magnitud macroscópica tenga un equivalente microscópico.

Para el estudio de una magnitud, en dinámica molecular, es habitual usar el promedio temporal

$$\bar{A}_T(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{T} \int_0^T A(\vec{q}, \vec{p}; t) dt.$$

Asumiendo que dado un macroestado el sistema puede encontrarse en cualquiera de los microestados correspondientes con igual probabilidad, se obtiene la relación entre los dos promedios considerados:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \bar{A}_T(\vec{q}, \vec{p}) = \bar{A}.$$

Esta suposición se denomina hipótesis ergódica y se basa en que el sistema cambia entre microestados con el tiempo, de manera que tomando un periodo de tiempo suficientemente largo se obtiene el comportamiento “promedio” a lo largo de dichos microestados.

Esto permite considerar que el comportamiento promedio de una gran cantidad de sistemas caracterizados por el mismo estado macroscópico que el original, distribuidos en los distintos posibles microestados posibles en un instante determinado de tiempo, sea idéntico al promedio temporal del sistema original.

Realmente, en dinámica molecular, los promedios de la colectividad se toman como promedios temporales que se estiman durante el intervalo finito $T = N_t \Delta t$, donde N_t es el número total de interacciones. El periodo T ha de ser mucho mayor que el tiempo de relajación para poder aproximar a infinito y el promedio se computa como

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} A(k\Delta t).$$

Por tanto, estas medias a lo largo de la trayectoria del espacio de fase se corresponden con el conjunto microcanónico cuando el sistema es ergódico.

1.4. Funciones de correlación

Dadas dos variables dinámicas reales o complejas, A y B , su función de correlación se define como

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

donde el superíndice $*$ denota al complejo conjugado y $\langle \cdot \rangle$ puede denotar tanto al promedio temporal como al promedio del conjunto, que son equivalentes para sistemas ergódicos. Más concretamente,

$$C_{AB}(t', t'') = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\vec{q}, \vec{p}; t' + t) B^*(\vec{q}, \vec{p}; t'' + t) dt, \quad (1.8)$$

o bien, como el promedio del conjunto,

$$C_{AB}(t', t'') = \int \rho(\vec{q}, \vec{p}; 0) \exp(-i \mathcal{L}(t' - t'')) A(\vec{q}, \vec{p}; 0) B^*(\vec{q}, \vec{p}; 0) d\vec{q} d\vec{p} \quad (1.9)$$

donde se ha tenido en cuenta que la evolución temporal de una variable dinámica A' está determinada por $A'(\vec{q}, \vec{p}; t) = \exp(i \mathcal{L}t) A(\vec{q}, \vec{p}; 0)$.

La función de densidad de probabilidad es independiente del tiempo en el equilibrio, por lo que en tal supuesto se tiene que el promedio colectivo (1.7) y la función de correlación (1.9) son invariantes bajo traslación temporal. Esto implica que [13] la dependencia temporal con t'' desaparece, de manera que es posible fijar arbitrariamente $t'' = 0$. Por tanto, denotando $B = B(0)$ se obtiene

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

Particularizando para situaciones estáticas se toma el límite

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

Por otra parte, para tiempos grandes, y particularmente en el límite $t \rightarrow \infty$, las variables dinámicas son incorrelacionadas

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

Habitualmente, es conveniente centrar las variables dinámicas con el fin de excluir sus valores promedio, de manera que se considere únicamente la correlación de sus partes fluctuantes

$$C_{AB}(t) = \langle (A(t) - \langle A \rangle)(B^*(t) - \langle B^* \rangle) \rangle. \quad (1.10)$$

Con esta definición, se tiene que $C_{AB} \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow \infty$.

En el contexto de la simulación ab initio, son especialmente relevantes las funciones de autocorrelación $C_{AA}(t)$, ya que describen la manera promedio en la que decaen las fluctuaciones espontáneas (térmicas) de la variable A . Esta importancia recae sobre el hecho de que algunos coeficientes de transporte lineal en hidrodinámica se relacionan con integrales temporales de ciertas funciones de autocorrelación.

De esta manera, las funciones de correlación temporales constituyen una manera cuantitativa de describir la dinámica microscópica de los líquidos.

Por otra parte, para el análisis de las correlaciones en magnitudes de carácter colectivo es necesario considerar correlaciones espaciales

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

en las que, de manera análoga al caso de las correlaciones temporales en el equilibrio, cuando el sistema es homogéneo se tiene invariancia respecto a la posición de una de las magnitudes $C_{AB}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = C_{AB}(\vec{r}, 0, t, t')$ para las correlaciones espaciales.

Si el coeficiente de correlación se define como en (1.10), es posible y de gran interés considerar su transformada de Fourier en el dominio de la frecuencia

$$C_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(t, 0) \exp(-i\omega t) dt$$

y en el espacio de momentos

$$C_{AB}(\vec{k}, t) = \int C_{AB}(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}).$$

Además, se puede demostrar [13] que tanto el coeficiente de autocorrelación de una variable dinámica como la transformada de Fourier de dicho coeficiente son reales y mayores o iguales que 0.

Con estas definiciones y resultados se está en condiciones de definir diversas magnitudes de vital importancia en el estudio del sistema en estudio, el cobre líquido.

1.5. Magnitudes

En dinámica molecular, no es más complejo medir propiedades dependientes del tiempo fuera del equilibrio, que medir propiedades termodinámicas y estructurales

en el equilibrio. Esto se debe a que están disponibles las trayectorias completas.

Nos centraremos en propiedades definidas en términos de funciones de correlación dependientes del tiempo, como lo son el factor de estructura y los coeficientes de transporte.

En la descripción detallada de la evolución temporal de las correlaciones espaciales en líquidos, la variable dinámica más relevante es la densidad numérica

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)), \quad (1.11)$$

cuya integral en todo el volumen es igual a N , el número total de partículas en el sistema.

El promedio estadístico de la densidad numérica es la densidad local,

$$n(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}) \rangle, \quad (1.12)$$

que nos dice cuántas partículas se encuentran en promedio por unidad de volumen en torno a la posición \vec{r} en el fluido. En el caso de un fluido homogéneo se reduce a una constante igual a la densidad macroscópica $\hat{\rho} = N/V$.

De manera más general, se define una variable dinámica microscópica como

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

siendo a_i el equivalente microscópico de la variable dinámica $A(\vec{r}, t)$ en la partícula i -ésima.

A la hora de medir propiedades toma relevancia la transformada de Fourier de las variables dinámicas,

$$A_{\vec{k}}(t) = \int A(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N a_i(t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)). \quad (1.13)$$

Una variable dinámica microscópica se dice que se conserva si satisface la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial A(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}^A(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.14)$$

donde \vec{J}^A es la corriente asociada a la variable A .

La densidad numérica es la variable dinámica correspondiente al caso particular $a_i = 1$ para todo i y cumple la ecuación de continuidad (1.14), siendo su corriente asociada

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)), \quad (1.15)$$

donde $\vec{v}_i(t)$ es la velocidad de la partícula i -ésima.

1.5.1. Propiedades Estáticas

La estructura de un fluido monoatómico está caracterizada por un conjunto de funciones de distribución para las posiciones atómicas, la más simple de ellas es la función de distribución radial,

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle. \quad (1.16)$$

Con esta definición, la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia comprendida entre r y $r + dr$ de otra partícula, es igual a $4\pi r^2 \rho g(\vec{r}) dr$. Gran parte de la importancia de la función de distribución radial se debe a que permite calcular el factor de estructura estático $S(k)$ de manera sencilla.

El factor de estructura estático se define en el espacio de momentos como

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \rho_{\vec{k}} \rho_{-\vec{k}} \right\rangle, \quad (1.17)$$

donde se ha utilizado la notación introducida previamente para la transformada de Fourier. Sin embargo, ahora k es un parámetro y no una variable continua ya que los vectores de onda están fijados por las condiciones de contorno periódicas. Cómo se demuestra en [12], esta definición en el caso homogéneo es equivalente a

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int (g(\vec{r}) - 1) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.18)$$

El factor de estructura estático puede ser interpretado como la variación de la densidad ante una perturbación. Por tanto, al ser evaluado en el espacio de momentos mide la variación producida por una onda incidente de vector \vec{k} . Si la magnitud de \vec{k} es igual a $\frac{2\pi}{d}$, siendo d la distancia promedio entre partículas vecinas (dada según la función de distribución radial), el factor de estructura presentará un pico claramente definido en \vec{k} .

Además, $S(\vec{k})$ da acceso directo a propiedades termodinámicas macroscópicas, más específicamente al coeficiente de compresibilidad isotérmico κ_T , ya que, como se demuestra en [3],

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \rho k_B T \kappa_T,$$

siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Esto puede interpretarse como que las distancias de r serán suficientemente grandes como para usar un tratamiento macroscópico. Los valores muy pequeños de κ_T son comunes en metales cerca del punto de fusión.

Por otro lado, si k tiende a infinito se tiene que $S(\vec{k})$ tiende a 1, debido a que en este límite las distancias son mucho menores que la separación entre partículas. Esto puede ser interpretado como que la estructura no está definida, de manera que no hay variaciones en la densidad. Esto se corresponde con el caso de un gas ideal o un líquido cercano a la fase gaseosa.

La importancia de $S(\vec{k})$ también se debe a que es proporcional a la intensidad de la difracción de neutrones o rayos X [4, 29]. Esto permite obtener $S(\vec{k})$ experimentalmente.

1.5.2. Propiedades Dinámicas

Las propiedades dinámicas o dependientes del tiempo se pueden clasificar según se refieran al comportamiento individual o colectivo de las partículas en estudio.

Magnitudes individuales

La magnitud dinámica básica en el estudio individual de las partículas constituyentes del sistema, es la función de autocorrelación de velocidades. Esta magnitud se define como

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

es decir, $Z(t)$ es una medida de la proyección de la velocidad de una partícula sobre su valor inicial, promediando en las condiciones iniciales. Su valor en el instante inicial $t = 0$ está determinado por el teorema de equipartición y es

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle v_i(0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}. \quad (1.19)$$

Para tiempo suficientemente largos, las velocidades dejan de estar correlacionadas con las velocidades iniciales así que $Z(t)$ es igual a 0 cuando el tiempo tiende a infinito. El tiempo necesario para observar este comportamiento debe ser grande en comparación con los tiempos de relajación microscópicos, de manera que $Z(t)$ decaea más lentamente en sistemas de baja densidad como consecuencia de que los choques entre partículas son menos frecuentes.

La importancia de la función de autocorrelación de velocidades es su relación con el coeficiente de autodifusión, el cual se puede obtener experimentalmente. El coeficiente de difusión D de un sistema continuo está definido por la ley de Fick's, que relaciona el flujo de masa con el gradiente de la densidad numérica

$$\rho \vec{v} = -D \nabla \rho, \quad (1.20)$$

de manera que la evolución temporal de ρ está descrita por la ecuación

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho.$$

Para t largo, en comparación con los intervalos temporales de colisión, el coeficiente de difusión viene dado por la bien conocida expresión de Einstein [19]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2 \rangle, \quad (1.21)$$

expresión totalmente análoga a la relación

$$D = \int_{t=0}^{\infty} Z(t) dt, \quad (1.22)$$

como se demuestra en [13].

La ecuación (1.22) es un ejemplo de fórmula de Green-Kubo, una clase importante de ecuaciones en las que una propiedad dinámica macroscópica se expresa como la integral temporal de una función de correlación temporal microscópica.

Magnitudes colectivas

Las correlaciones dependientes de tiempo y espacio se describen por medio de la función de correlación de van Hove [16],

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \int \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \rho(\vec{r}', 0) d\vec{r}' \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle. \end{aligned}$$

La interpretación física de $G(\vec{r}, t)d\vec{r}$ es el número de partículas j en una región $d\vec{r}$ alrededor del punto \vec{r} a tiempo t , suponiendo que a tiempo $t = 0$ había una partícula i en el origen.

La función de Van Hove se puede separar de manera natural en dos términos, uno que incluye el caso en el que la partícula a tiempo t en \vec{r} es la misma que la partícula a tiempo $t = 0$ en el origen, y otro correspondiente al caso en el que se trata de partículas distintas. Más concretamente,

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t),$$

donde

$$\begin{aligned} G_s(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle, \\ G_d(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t) + \vec{r}_i(0)) \right\rangle. \end{aligned}$$

Para realizar la distinción entre el caso en el que la partícula j es la misma que la i , ha de estar justificado el uso del límite clásico (distribución de Maxwell-Boltzmann), de manera que las partículas pueden tratarse como distinguibles.

En particular, en el instante de tiempo inicial se tiene que

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}), \quad G_d(\vec{r}, 0) = \rho g(\vec{r}).$$

Al evolucionar el tiempo, la delta, que constituye G_s en el instante inicial, se ensancha y los picos iniciales mostrados por G_d se desvanecen.

Realizando la transformada de Fourier de la función de correlación de van Hove, se define la función de dispersión intermedia en el espacio de momentos,

$$F(\vec{k}, t) = \int G(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}(t) \rho_{-\vec{k}}(0) \rangle. \quad (1.23)$$

La función de dispersión intermedia también puede separarse en una parte de autoiteracción y de interacción entre partículas distintas a partir de G_s y G_d . La relación con el factor de estructura estático (1.17) es evidente, $F(\vec{k}, 0) = S(\vec{k})$. Además, a partir de esta magnitud se define el factor de estructura dinámico como su transformada de Fourier temporal inversa

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{k}, t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (1.24)$$

e integrando a todas las frecuencias se tiene que

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{k}, \omega) = S(\vec{k}).$$

Al igual que el factor de estructura estático, el factor de estructura dinámico puede medirse directamente en la difracción de rayos X o neutrones y genera un patrón con picos que representan las frecuencias en las que la red propaga las perturbaciones. En dinámica de fluidos, los modos de propagación son fenómenos de interés y su comportamiento es análogo al de los fonones en los sólidos. Sin embargo, predecir su existencia y su frecuencia no es posible por no existir una teoría que los describa correctamente fuera del régimen hidrodinámico.

La densidad numérica aporta información sobre la distribución de las partículas, pero para examinar las variaciones locales del movimiento de las partículas es necesario acudir a la corriente asociada a la densidad numérica (1.15), cuya transformada de Fourier es

$$\vec{J}_k(t) = \sum_{j=1}^N v_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)).$$

Dado que $\vec{J}_k(t)$ es un vector, su correspondiente función de correlación es un tensor. Para fluidos isotrópicos, consideraciones de simetría llevan a que únicamente dos de sus nueve componentes son independientes. Las denotaremos como dirección longitudinal (\parallel) a aquella paralela a \vec{k} y transversal (\perp) a la perpendicular. Más concretamente,

$$C^{\parallel}(t) = \frac{k^2}{N} \langle J_{\vec{k}}^{\parallel}(t) J_{-\vec{k}}^{\parallel} \rangle, \quad C^{\perp}(t) = \frac{k^2}{N} \langle J_{\vec{k}}^{\perp}(t) J_{-\vec{k}}^{\perp} \rangle.$$

El espectro de la función de autocorrelación de la densidad de corriente longitudinal, $C_{\vec{k}}^{\parallel}$, se relaciona con el factor de estructura mediante la ecuación

$$C^{\parallel}(\vec{k}, \omega) = \omega^2 S(\vec{k}, \omega), \quad (1.25)$$

de manera que el factor de estructura puede calcularse según la conveniencia en el cálculo como (1.24) o con la expresión recién obtenida.

Dado que los líquidos no presentan resistencia de cizalladura, la corriente transversal no se transmite a escala macroscópica porque se disipa rápidamente en fenómenos de difusión. Este es el motivo principal de la separación en componentes transversales y longitudinales.

Como ya se ha comentado previamente, los modos de propagación en la dinámica de fluidos no son predecibles y conocer su frecuencia no es posible en general. Sin embargo, a escalas microscópicas se pueden inducir ecuaciones para la difusión a partir del estudio de sistemas macroscópicos en el límite hidrodinámico.

1.6. Hidrodinámica

Comparando la longitud de onda con el recorrido libre medio l_c y el tiempo con el tiempo promedio entre colisiones τ_c , el plano de longitud de onda-frecuencia puede

dividirse en tres regiones.

La zona en la que $kl_c \ll 1$, $\omega\tau_c \ll 1$ se corresponde con el régimen hidrodinámico, donde el comportamiento del fluido se describe por ecuaciones fenomenológicas macroscópicas de mecánica de fluidos. En el rango intermedio ($kl_c \sim 1$, $\omega\tau_c \sim 1$) se debe tener en cuenta la estructura molecular del fluido, siendo necesario realizar un tratamiento basado en las ecuaciones microscópicas del movimiento. El régimen de partícula libre se presenta en el límite $kl_c \gg 1$, $\omega\tau_c \gg 1$, donde las distancias y tiempos son tan cortos que cada partícula se mueve esencialmente de manera independiente del resto.

En nuestro caso, la importancia de la división en regiones del espacio de longitudes de onda-frecuencia se debe a que, tanto en el régimen hidrodinámico como de partícula libre, las funciones de correlación que se derivan de las ecuaciones de la hidrodinámica son idénticas a las funciones de correlación asociadas a variables microscópicas. Por ejemplo, para la función de autocorrelación de la densidad en el régimen hidrodinámico se tiene que

$$\langle \rho_{\vec{k}}(t) \rho_{-\vec{k}}(0) \rangle = \langle n_{\vec{k}}(t) n_{-\vec{k}}(0) \rangle \quad kl_c \ll 1, t/\tau_c \gg 1.$$

1.6.1. Descripción individual

En primer lugar, consideramos el problema de la difusión de una partícula en un fluido de partículas idénticas en el cual la concentración de partículas es suficientemente baja como para ignorar las interacciones entre partículas.

Este problema es equivalente al del movimiento de una única partícula descrito por la función de autocorrelación de Van Hove $G_s(\vec{r}, t)$ en la sección §1.5.2. Más concretamente, denotando por

$$\rho^{(s)}(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

a la densidad macroscópica de la partícula i -ésima y por $\vec{J}^{(s)}$ a la corriente propia de la partícula se cumple un análogo a la ecuación de continuidad (1.14)

$$\frac{\partial \rho^{(s)}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{J}^{(s)}(\vec{r}, t)$$

y a la ley de Fick (1.20), de manera que se obtiene la ecuación de difusión

$$\frac{\partial \rho^{(s)}(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho^{(s)}(\vec{r}, t).$$

Pasando al espacio de momentos la ecuación de difusión obtenida, se tiene que

$$\frac{\partial \rho_{\vec{k}}^{(s)}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -Dk^2 \rho_{\vec{k}}^{(s)}(\vec{r}, t),$$

ecuación cuya solución es

$$\rho_{\vec{k}}^{(s)}(t) = \rho_{\vec{k}}^{(s)}(0) \exp(-Dk^2 t).$$

de manera que

$$\frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}^{(s)}(t) \rho_{-\vec{k}}^{(s)}(0) \rangle = \exp(-Dk^2 t),$$

es decir, en el régimen hidrodinámico función propia de dispersión intermedio es

$$F^{(s)}(\vec{k}, t) = \exp(-Dk^2t).$$

Por tanto, de la relación (1.23) se obtiene que, en el régimen hidrodinámico, la función de autocorrelación de Van Hove es

$$G^{(s)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right),$$

y el factor de estructura dinámico propio,

$$S^{(s)}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2}.$$

Con estas expresiones ya se está en disposición de comparar la teoría con los valores experimentales obtenidos para $S_s(\vec{k}, \omega)$ mediante dispersión incoherente de neutrones o mediante dispersión de Rayleigh de la luz en experimentos de disoluciones.

1.6.2. Descripción colectiva

En el régimen hidrodinámico las propiedades locales del fluido varían lentamente a escala microscópica. El conjunto de variables hidrodinámicas incluye a la densidad local de masa (1.12), la energía y el momento que como ya ocurría con sus equivalentes microscópicos satisfacen una ecuación de continuidad de la forma (1.14).

En resumen, la dinámica de un fluido no relativista está gobernado por tres leyes básicas de conservación

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot [(\rho(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t))] = 0, \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)] + \nabla \sigma(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.27)$$

$$n(\vec{r}, t) \frac{du}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}^u(\vec{r}, t), \quad (1.28)$$

donde n es la densidad de masa local (1.12), σ es el tensor de esfuerzos, u es la densidad de energía interna y \vec{J}^u es la corriente de energía.

Los coeficientes del tensor de esfuerzos pueden expresarse en función de la viscosidad de corte o cizalladura, η , y de la viscosidad de volumen, ζ ,

$$\sigma_{ij} = \left(\eta + \frac{1}{2} \zeta \delta_{ij} \right) \left(\frac{v_i(\vec{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j(\vec{r}, t)}{\partial r_i} \right)$$

La corriente macroscópica de energía se define como

$$\vec{J}^e(\vec{r}, t) = (e + P)u(\vec{r}, t) - \lambda \nabla T(\vec{r}, t)$$

siendo $e = U/V$ la densidad de energía en el equilibrio, P la presión hidrostática, λ la conductividad térmica y $T(\vec{r}, t)$ la temperatura local.

Asumiendo que el sistema se encuentra cercano al equilibrio en todo momento, las tres ecuaciones de conservación pueden ser linealizadas despreciando a partir de segundo orden las posibles fluctuaciones.

En el proceso de linealización, se consideran las distintas componentes de la densidad de corriente local $\vec{J}(\vec{r}, t) = n(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)$ y se transforman las ecuaciones de conservación al espacio de momentos, tomando como componente longitudinal de \vec{J} la dirección \vec{k} . Con este procedimiento se obtiene [14] un sistema que expresado en forma matricial es

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik & 0 & 0 \\ 0 & -iz + ak^2 & \frac{Tk}{\rho^2 C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n & 0 & 0 \\ \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T & \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n & -iz + bk^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -iz + \nu k^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -iz + \nu k^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{n}_{\vec{k}}(z) \\ \widetilde{T}_{\vec{k}}(z) \\ \widetilde{J}_{\vec{k}}^z(z) \\ \widetilde{J}_{\vec{k}}^x(z) \\ \widetilde{J}_{\vec{k}}^y(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{\vec{k}}(0) \\ T_{\vec{k}}(0) \\ J_{\vec{k}}^z(0) \\ J_{\vec{k}}^x(0) \\ J_{\vec{k}}^y(0) \end{pmatrix}$$

donde se ha aplicado, además de la transformada de Fourier en espacio, la transformada de Laplace ($\widetilde{}$) respecto al tiempo, por ejemplo,

$$\widetilde{n}_{\vec{k}}(z) = \int_0^\infty dt \exp(izt) \int n(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r}.$$

En la matriz se ha utilizado la siguiente notación

$$a = \frac{\lambda}{n C_V}, \quad \nu = \frac{\eta}{n m}, \quad b = \frac{\frac{4}{3}\eta + \zeta}{n m},$$

siendo b la viscosidad cinemática longitudinal y ν la viscosidad cinemática de corte o cizalladura. Además, C_V denota a la capacidad calorífica por partícula a volumen constante.

La estructura diagonal en bloques de la matriz hidrodinámica muestra que las fluctuaciones de la corriente transversal ($J_{\vec{k}}^x$ y $J_{\vec{k}}^y$) están completamente desacopladas de las fluctuaciones del resto de variables. Resolviendo el subsistema transversal se tiene que los modos transversales son

$$z = -\nu k^2.$$

De esto se deduce que la componente transversal de la corriente satisface la ecuación diferencial de primer orden

$$\frac{\partial}{\partial t} J_{\vec{k}}^\alpha(t) = -\nu k^2 J_{\vec{k}}^\alpha(t), \quad \alpha = x, y.$$

A partir de esta ecuación, es inmediato que la función de autocorrelación de la corriente transversal satisface una ecuación totalmente análoga, con condición inicial dada por su propia definición, $C(\vec{k}, 0) = k^2 \frac{k_B T}{m}$. Trivialmente, se tiene que

$$C^\perp(\vec{k}, t) = k^2 \frac{k_B T}{m} \exp(-\nu k^2 t), \quad (1.29)$$

es decir, los modos transversales son puramente difusivos en concordancia con la propiedad de los líquidos de no conducir ondas transversales.

Por otra parte, en la resolución del subsistema longitudinal se calculan únicamente las frecuencias de propagación de orden menor o igual que k^2 , dado que el régimen hidrodinámico es únicamente válido para longitudes de onda largas. Con esta consideración, la solución aproximada es

$$\begin{aligned} z_0 &= -iD_T k^2, \\ z_{\pm} &= \pm c_s k - i\Gamma k^2, \end{aligned}$$

donde c_s es la velocidad adiabática del sonido, D_T el coeficiente de difusión térmica y Γ el coeficiente de atenuación del sonido.

$$D_T = \frac{\lambda}{n C_P}, \quad \Gamma = a \frac{C_P - C_V}{2C_P} + \frac{b}{2}$$

La matriz hidrodinámica muestra que los modos longitudinales colectivos son aquellos asociados con fluctuaciones en la densidad, en la temperatura o en la proyección de la corriente de partícula en la dirección de \vec{k} . Las soluciones del subsistema longitudinal son los tres modos de propagación z_0 , z_+ y z_- , los cuales permiten obtener el factor de estructura dinámico normalizado. En el límite hidrodinámico

$$\begin{aligned} 2\pi \frac{S(k, \omega)}{S(k)} &= \frac{C_P - C_V}{C_P} \frac{2D_T k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2} \\ &+ \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\Gamma k^2}{(\omega - c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{\Gamma k^2}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right). \end{aligned}$$

Entre estos modos es de especial importancia la línea Rayleigh en $\omega = 0$ que se corresponde con z_0 y representa la difusión térmica a presión constante.

Los otros dos modos se denominan líneas de Brillouin, $\omega = \pm c_s k$, y son modos acústicos propagantes por lo que permiten conocer la velocidad del sonido en el medio.

Capítulo 2

Método Computacional

El método computacional parte primero de las posiciones fijas de los átomos/iones para calcular el estado fundamental basándose en la DFT. Una vez determinado el estado fundamental, se calculan las fuerzas sobre los átomos, a partir de las cuales se pueden conocer sus velocidades y posiciones tras un paso de tiempo mediante dinámica molecular. De esta manera se cierra la iteración y se comienza una nueva.

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos tradicionales en el estudio de la estructura electrónica, por ejemplo la teoría de Hartree-Fock, se basan en una función de onda multielectrónica y permiten predecir el comportamiento de sistemas de pocos electrones a partir de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, sus ecuaciones son demasiado complejas y su resolución numérica para sistemas más grandes es demasiado costosa computacionalmente.

La teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) es una de los métodos computacionales más usados en el estudio de la estructura electrónica de la materia. Sus aplicaciones son muy variadas y van desde el diseño de catalizadores en la síntesis del amoníaco hasta el estudio de propiedades de materiales para modelar la formación planetaria, ejemplos que se pueden consultar en [26].

Una característica fundamental de esta teoría es que se trata de un método ab-Initio, un término en latín que significa "primeros principios". Este concepto se emplea para referirse a que el método de resolución de problemas se basa en ecuaciones fundamentales como, en este caso, la ecuación de Schrödinger.

La DFT trabaja con funcionales de la densidad electrónica(1.2) permitiendo acceder a sistemas más complejos al reducir las variables de las $3N$ de la función de onda a 3, en un sistema de N electrones. La mayor desventaja de este método es el desconocimiento del funcional exacto que permite conocer la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

Todo el campo de la teoría del funcional de la densidad se fundamenta en dos teoremas probados por Kohn y Hohenberg [15] y la derivación de un conjunto de ecuaciones por Kohn y Sham [18].

2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1965 Hohenberg y Kohn [15], realizan un estudio del estado fundamental de un gas de electrones interaccionantes sometidos a un potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$, probando los dos teoremas que llevan sus nombres y que han dado lugar a la teoría del funcional de densidad. Por simplicidad, en ambos suponen que el estado fundamental es no degenerado.

En la demostración del primer teorema, es necesario tener en cuenta que los hamiltonianos de dos sistemas electrónicos distintos sólo difieren en su término correspondiente al potencial externo, siendo el resto términos universales. Este hecho es inmediato de la ecuación de Schrödinger para sistemas electrónicos (1.1).

Denotando por $v_{ext}(\vec{r})$ al potencial externo que actúa sobre los electrones, se puede expresar la energía de la siguiente manera

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = T + U + V_{ext}, \quad (2.1)$$

donde T es la energía cinética de los electrones, U es la energía debida a las interacciones entre electrones y

$$V_{ext} = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r$$

es la energía de interacción con el potencial externo.

Teorema. *El estado fundamental de un sistema electrónico es un funcional único de la función de densidad, $n(\vec{r})$.*

Demostración. La prueba se realiza por reducción al absurdo.

Supongamos que existen dos Hamiltonianos, H y H' y por tanto dos potenciales externos, v_{ext} y v'_{ext} , distintos que llevan a la misma densidad electrónica del estado fundamental,

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \rho(r) | \Psi \rangle = \langle \Psi' | \rho(r) | \Psi' \rangle.$$

Denotamos por E y E' las energías asociadas a los estados fundamentales Ψ y Ψ' , respectivamente. Estos estados han de ser distintos puesto que satisfacen ecuaciones de Schrödinger distintas (salvo que $v_{ext} = v'_{ext} + cte$).

Como ya se ha comentado, los hamiltonianos de dos sistemas electrónicos distintos sólo difieren en su término correspondiente al potencial externo, más concretamente,

$$H - H' = \int (v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})) d^3r.$$

Con estas consideraciones, se obtiene la siguiente desigualdad

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + (H' - H) | \Psi \rangle = E + \langle \Psi | (v'_{ext} - v_{ext}) | \Psi \rangle,$$

mientras que, por simetría, se deduce

$$E < E' + \langle \Psi' | (v_{ext} - v'_{ext}) | \Psi' \rangle.$$

Sumando estas dos desigualdades teniendo en cuenta que hemos supuesto que ambos potenciales llevan a la misma densidad se llega al absurdo $E + E' < E + E'$.

Por tanto, dos potenciales externos distintos no pueden llevar a la misma densidad electrónica. \square

La forma en la que el teorema ha sido enunciado no ensalza las consecuencias del mismo, pero de él es inmediato que la densidad electrónica del estado fundamental determina todas las propiedades del estado fundamental, incluidas la energía y la función de onda.

Para enunciar el segundo teorema de Hohenberg-Kohn denotaremos por $E[n]$ a la energía total que como se acaba de demostrar es un funcional de la energía.

Teorema. *La densidad electrónica, $n(\vec{r})$, para la cual $E[n]$ es mínima coincide con la densidad electrónica del estado fundamental.*

Demostración. Para un potencial externo dado $v_{ext}(\vec{r})$, la ecuación de Schrödinger determina la función de onda y la función de densidad del estado fundamental, Ψ y $n(\vec{r})$, respectivamente.

Si se considera cualquier otra función de onda, Ψ' , su función de densidad, $n'(\vec{r})$, será distinta de $n(\vec{r})$ por el primer teorema de Hohenberg-Kohn y entonces se tiene

$$E[n] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E[n'].$$

\square

El segundo teorema es un principio variacional para la energía como funcional de la densidad electrónica, generalizado a partir del principio variacional para la energía a partir de las funciones de onda. Este principio variacional es usado en la práctica con formas aproximadas del funcional real ya que únicamente hemos demostrado su existencia y unicidad pero su forma exacta es desconocida.

2.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn no garantizan que encontrar el valor mínimo del funcional energía, $E[n]$, sea más sencillo que la tarea completa de resolver la ecuación de Schrödinger para la función de onda.

Esta dificultad fue resuelta por Kohn y Sham en [18], donde demuestran que el proceso de encontrar la densidad correcta puede ser escrito como un conjunto de ecuaciones autoconsistentes que involucran la ecuación de Schrödinger para un único electrón.

Si dado un sistema de electrones interaccionantes en un potencial externo, v_{ext} , con densidad $n(\vec{r})$ existiese un sistema de electrones no interaccionantes con la misma densidad, podríamos escribir el hamiltoniano, H , como suma de la energía cinética del sistema de electrones no interaccionantes, T_s y de un potencial externo ficticio, v_s , en el que se incluyesen el resto de efectos propios del sistema interaccionante,

$$H = T_s + V_s, \quad V_s = \int v_s(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r. \quad (2.2)$$

El estado fundamental del sistema de N partículas no interaccionantes, supuesto no degenerado, no es más que el determinante de Slater construido con las N soluciones, ϕ_i , de más baja energía de la ecuación de Schrödinger para una partícula,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_s(\vec{r}) \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i \in 1 \dots, N. \quad (2.3)$$

Por tanto, el sistema no interaccionante nos permitiría conocer la solución una vez la energía fuese expresada como suma de la energía cinética y otro conjunto de términos que conformasen V_s .

La justificación de la existencia de tal sistema no interaccionante, que comparte la densidad del estado fundamental con el sistema interaccionante, para cualquier potencial externo puede consultarse en [7].

Los teoremas de Hohenberg-Kohn permiten expresar la energía como funcional de la función de densidad,

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n],$$

donde

$$V_{ext} = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})dr \quad y \quad V_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|r - r'|} dr dr'. \quad (2.4)$$

El término V_H se conoce como energía de Hartree y describe la energía debida a la repulsión coulombiana, mientras que último sumando se denomina energía de intercambio-correlación y, teniendo en cuenta (2.1), es, por definición,

$$E_{xc} = T - T_s + U - V_H. \quad (2.5)$$

Los energía potencial externa y de Hartree son claramente funcionales de n , al igual que la energía (por los teoremas de Hohenberg-Kohn), por lo que justificando que T_s también lo es quedaría justificado que $E_{xc} = E_{xc}[n]$. Dado que los orbitales ϕ_i son funcionales de n y que T_s es una función de estos, T_s es un funcional de n .

La energía de intercambio E_{xc} no posee una expresión sencilla y usualmente se separa en las dos términos que le dan nombre, el término de intercambio, E_x , debido al principio de exclusión de Pauli, y el término de correlación, E_c .

En el término de correlación se incluyen el resto de interacciones, como parte de la contribución de la energía cinética que no se tiene en cuenta al hacer la aproximación de electrones no interactuantes y la corrección necesaria para subsanar que el potencial de Hartree incluye la autointeracción coulombiana de cada electrón.

La definición matemática de la derivada funcional es más sutil que la definición de la derivada de una función como se ha detallado en §1.2, para enfatizar que no es la definición usual de derivada se denota con δ en lugar de d .

El funcional de la energía $E[n]$ ha de minimizarse cumpliendo que el número total de electrones sea N , para lo cual se utiliza el multiplicador de Lagrange μ y se impone la condición

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu N = 0$$

junto con la condición de ligadura

$$N = \int n(\vec{r})d(\vec{r})$$

y la variación de la energía

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}.$$

Realizando las derivadas se obtiene

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

donde

$$v_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{y} \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.6)$$

Con esto, queda cumplido el objetivo de expresar la energía como suma de la energía cinética T_s y otro conjunto de términos, que de acuerdo con (2.2), conforman V_s . De esto es inmediato que

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Con este desarrollo, se está en condiciones de aplicar la ecuación de Schrödinger del sistema electrónico no interaccionante auxiliar, (2.3), cuyas soluciones nos permiten calcular la función de densidad del sistema original como

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|. \quad (2.8)$$

Precisamente, las ecuaciones (2.3), (2.7) y (2.8) son las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham. Para poder implementarlas es necesario comenzar con una densidad dada $n(\vec{r})$ que permite calcular v_s mediante (2.7). En este paso v_{ext} y v_H son claramente conocidos, sin embargo, la dependencia de E_{xc} y, por tanto, de v_{xc} con $n(\vec{r})$ es desconocida por lo que será necesario usar aproximaciones. Las características de estas aproximaciones se estudian en la siguiente subsección §2.1.3.

Una vez conocido $v_s(\vec{r})$, se aplica (2.3), cuyas soluciones son conocidas, y se calcula la nueva densidad (2.8). Este proceso se itera hasta alcanzar la convergencia de $n(\vec{r})$.

2.1.3. Energía de Intercambio-Correlación

En la implementación de las ecuaciones de Kohn-Sham la mayor dificultad resulta ser el cálculo de la energía de intercambio-correlación. La forma exacta del funcional de intercambio-correlación, cuya existencia está garantizada por el primer teorema de Hohenberg-Kohn, es simplemente desconocida.

Existen varias aproximaciones para realizar dicho cálculo entre las que se encuentra la aproximación de la densidad local (LDA), en la que se fija como potencial de intercambio-correlación, ϵ_{xc} , en cada posición, el potencial para el caso del gas de electrones homogéneo para la densidad electrónica observada en dicha posición. Esta

aproximación está justificada porque las interacciones de intercambio-correlación son de corto alcance y el cálculo exacto es

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon(\vec{r})d\vec{r}.$$

La clase de funcionales más conocida tras la LDA, es la aproximación del gradiente generalizado(GGA) en la que se usa información sobre la densidad electrónica local y su gradiente local. Debido a la multitud de maneras en que la información del gradiente puede ser introducida en la GGA, hay un gran número de funcionales distintos en la aproximación del gradiente conjugado. La forma general de esta aproximación es

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}.$$

Obviamente, se pueden construir funcionales más sofisticados cuanto más información física se use para construirlos. Una jerarquía de funcionales según la información incluida se puede consultar en la sección §10.2 de [26].

En los cálculos realizados en este TFG se ha usado la aproximación LDA en la formulación de Perdew and Zunger [24].

2.2. Pseudopotenciales

A pesar de la simplificación que suponen las ecuaciones de Kohn-Sham y las aproximaciones del funcional de intercambio-correlación, el coste computacional necesario para calcular propiedades de sistemas complejos y de cierto tamaño es enorme. Para reducir el coste computacional se desarrollaron los pseudopotenciales.

Conceptualmente, un pseudopotencial reemplaza la densidad electrónica de un conjunto de electrones del core por una densidad suavizada de manera que se cumplan ciertas propiedades físicas y matemáticas del core real. Las propiedades del core son fijadas en esta aproximación y durante el resto de cálculos (FCA, *frozen core approximation*).

El razonamiento físico que subyace en la aproximación acometida mediante los pseudopotenciales es simple, las funciones de onda de los electrones del core permanecen prácticamente inalteradas al situarse en distintos ambientes químicos. Por tanto, la principal contribución de las funciones de onda del core a los enlaces químicos se reduce a forzar la ortogonalidad de las funciones de onda de valencia con los estados del core. Dicha ortogonalidad entre los orbitales de valencia y los orbitales con idéntico número cuántico l pero distinto n , genera numerosas oscilaciones en los estados, lo que complica el cálculo.

Por tanto, la aproximación de los pseudopotenciales permite la eliminación de problemas analíticos y numéricos, asociados con singularidades en los potenciales de interacción entre núcleo y electrones, a la vez que se tienen en cuenta todas las interacciones electrostáticas y cuanto-mecánicas de los electrones de valencia con el core. Los electrones de valencia son descritos por suaves pseudo-orbitales que poseen el mismo rol que los orbitales verdaderos.

Los pseudoestados de los electrones de valencia, junto con la eliminación de los estados del core, simplifica drásticamente la resolución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham y permite el uso de ondas planas como base en los cálculos de la estructura electrónica. Además, conllevan una ventaja adicional ya que muchos efectos relativistas que están íntimamente relacionados con los electrones del core pueden ser incorporados al pseudopotencial sin aumentar la complejidad del sistema.

Los pseudopotenciales, tal y como han sido definidos, no son únicos. Esto dota al método de libertad para elegir aquellas formas que simplifiquen los cálculos y la interpretación de la estructura electrónica resultante. Los métodos para generar pseudopotenciales en la teoría del funcional de la densidad están bien establecidos y los errores asociados a los pseudopotenciales son en gran medida controlados y pequeños frente a los errores debidos a la aproximación del funcional de intercambio-correlación.

Los pseudopotenciales se construyen de manera que posean ciertas propiedades deseables, como la transferabilidad, la aditividad o que las propios pseudopotenciales y las pseudofunciones sean tan suaves como sea posible. Esto es necesario para mantener la base de ondas planas tan pequeña como sea posible.

Un pseudopotencial se calcula para el átomo aislado y se usa en el estudio de sistemas con más átomos, del mismo tipo o distintos. En general, se supone que este mismo pseudopotencial sigue siendo válido aunque diferentes métodos de cálculo del pseudopotencial pueden dar resultados ligeramente distintos. Esta propiedad de los pseudopotenciales de ser satisfactoriamente extrapolables de un átomo aislado a sistemas de más átomos se conoce como transferabilidad.

Un pseudopotencial, en general, debe cumplir cuatro requisitos básicos:

- ▶ Dentro del core toda pseudofunción obtenida del pseudopotencial debe ser suave y sin oscilaciones. La región del core se delimita con un radio de corte r_c .
- ▶ Una función radial de momento angular orbital l calculada mediante el pseudopotencial $R_l^{PP}(r)$ debe ser idéntica a la real $R_l^{AE}(r)$ más allá del radio de corte, $|r| > r_c$. El superíndice AE utilizado en el caso real denota que se consideran todos los electrones (*all electron*).
- ▶ La carga dentro de la región del core debe ser la misma en ambos casos:

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.9)$$

- ▶ Los autovalores de ambas funciones deben ser iguales,

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE}.$$

Los pseudopotenciales que cumplen la condición (2.9) se dice que son de norma conservada.

En el caso particular de los metales de transición, como lo es el Cobre, el tamaño del core es muy pequeño. Como r_c es pequeño, el número de onda máximo será

grande y es necesario el uso de grandes bases de ondas planas a la hora de expandir la pseudofunción de onda aumentando considerablemente el coste computacional.

Con el fin de evitar este aumento suele prescindirse de la condición de norma conservada y se usa un pseudopotencial ultrasoft (USPP). Este tipo de pseudopotencial permite reducir el número de ondas planas al aumentar el tamaño del core e incrementar la suavidad del pseudopotencial. La no conservación de la carga se resuelve introduciendo funciones auxiliares de carga, más sencillas de tratar numéricamente.

Habitualmente el USPP posee un radio en el que la norma es conservada y otro radio mayor que desempeña el papel de r_c . El resto de condiciones clasifican los pseudopotenciales en locales y no locales, dependiendo estos últimos del momento angular orbital l .

Para aplicar los pseudopotenciales a la teoría del funcional de la densidad, se separa la densidad electrónica del core n_c cuya contribución a la energía total suele ignorarse, por ser constante, y se sustituye la densidad electrónica por una pseudodensidad de los electrones de valencia n_v , además de cambiar el potencial exterior por el pseudopotencial.

Esta separación no supone un problema en la energía de Hartree ya que posee linealidad, sin embargo, la energía de intercambio-correlación exige que las densidades n_v y n_c estén separadas en el espacio para que la aproximación sea válida. En caso contrario se aplican las denominadas correcciones no lineales de core.

Una desventaja de usar USPPs es que la construcción del pseudopotencial para cada átomo requiere que se especifiquen ciertos parámetros empíricos.

2.3. Dinámica molecular

En esta sección se exploran los métodos de la dinámica molecular (DM), un conjunto de herramientas computacionales usadas para seguir las trayectorias de los átomos. Los átomos/iones del sistema se pueden tratar como entidades que obedecen las leyes de la mecánica clásica. Dado que el problema clásico de N cuerpos carece de solución analítica, la única vía posible es la numérica.

Los sistemas desordenados, entre ellos los líquidos, son el estado de la materia más frecuentemente estudiado por los métodos de dinámica molecular. Esto se debe a razones históricas, dado que los sólidos cristalinos y los gases tienen fundamentos bien desarrollados pero los líquidos no poseen una teoría general. Teóricamente, en los sólidos se comienza asumiendo que los constituyentes atómicos sufren pequeñas oscilaciones sobre las posiciones fijas de la red; para los gases se asume que los átomos son independientes y se introducen las interacciones como perturbaciones débiles. En el caso de los líquidos, las interacciones son tan importantes como en los sólidos pero no existe una estructura ordenada subyacente con la que comenzar.

Para conocer la configuración de los átomos en cualquier instante, es necesario especificar $3N$ posiciones, $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, y $3N$ velocidades, $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$. Para conocer

dicha configuración las leyes de Newton del movimiento son de gran utilidad

$$M_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{F}_i, \quad (2.10)$$

donde M_i es la masa del átomo i -ésimo y la fuerza se relaciona con la derivada de la energía potencial, V , mediante

$$\vec{F}_i = \nabla_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Para hacer uso de esta formulación, es necesario que la distancia interatómica sea mayor que la longitud de onda térmica

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (2.11)$$

condición necesaria para evitar el solapamiento entre funciones de onda y la aparición de fenómenos de carácter cuántico.

La aproximación clásica es válida en la mayoría de los casos, fallando solo para átomos muy ligeros o para líquidos a muy bajas temperaturas.

En muchas aplicaciones de la MD se pretende comparar los resultados con datos experimentales. Para ello en una primera fase se debe trabajar en el conjunto canónico donde el sistema termaliza, ya que habitualmente los átomos del material en estudio pueden intercambiar calor con el entorno. Al realizar la termalización, las velocidades de dichos átomos siguen la distribución de Maxwell–Boltzmann.

Durante la primera fase, en cada paso de tiempo las energías cinética y potencial cambian por lo que las velocidades se reescalan. Tras un tiempo los átomos alcanzan las posiciones de equilibrio y la energía potencial se equilibra. En ese intervalo de tiempo la energía total varía de forma cuasimonótona (creciente o decreciente) y tras un alto número de pasos de tiempo el sistema alcanza el equilibrio.

Una vez el sistema se ha termalizado, la temperatura no sufrirá más que algunas pequeñas oscilaciones, esto junto a que las ecuaciones del movimiento conservan la energía total permite pasar a trabajar en el conjunto microcanónico.

Para determinar las posiciones y velocidades en cada paso de tiempo ha de resolverse (2.10). Para ello, se utiliza un método estándar de resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias como lo son los métodos en diferencias finitas.

El objetivo es conocer las posiciones, velocidades y otra información dinámica a tiempo $t + \Delta t$ siendo conocidas a tiempo t . La elección del paso de tiempo Δt dependerá de la precisión del método pero siempre debe ser significativamente más pequeño que el tiempo típico que tarda el átomo en trasladarse su propio tamaño.

A la hora de elegir un método de integración algorítmico como lo son los métodos en diferencias finitas, se han de tener en cuenta las características tanto del método como del problema al que se va a aplicar. A continuación, se comentan que cualidades del método son más críticas en nuestro caso.

La velocidad de integración en cada paso no es crucial, es mucho más importante que se puedan usar longitudes de paso de tiempo largas de manera que el periodo simulado pueda ser cubierto en un número modesto de pasos, manteniendo el tiempo de computación controlado. Claramente, cuanto mayor sea Δt , de manera menos precisa seguirá la solución la trayectoria clásica correcta.

Obviamente, ningún algoritmo proporciona una solución esencialmente exacta durante un tiempo largo, afortunadamente esto no es necesario ya que en dinámica molecular es únicamente necesario mantener una solución precisa para tiempos comparables con los de correlación de manera que sea posible calcular con suficiente precisión las funciones de correlación.

Por otra parte cuando usamos el método para generar estados que sean muestras del conjunto microcanónico no es necesario conocer las trayectorias exactas pero se debe hacer énfasis en la conservación de la energía. La clave consiste en que la trayectoria de la partícula debe permanecer en la hipersuperficie de energía constante adecuada del espacio de fases, de otra manera no se generarían los promedios del conjunto correctos.

Por todas estas razones, la mayor parte de los programas de dinámica molecular usan una variante del algoritmo de Verlet conocido como algoritmo de velocidades de Verlet [1]. En la siguiente subsección se describe dicho algoritmo.

2.3.1. Algoritmo de Verlet

A continuación se expone el algoritmo utilizado para resolver las ecuaciones del movimiento. Este método iterativo debe su nombre a su utilización por parte de Loup Verlet en [27, 28]. El algoritmo se obtiene a partir de los siguientes desarrollos de Taylor:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} + \frac{1}{6} \frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots, \\ \vec{r}(t - \Delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} - \frac{1}{6} \frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots\end{aligned}$$

Sumando ambas expresiones y despejando la posición a tiempo $t + \Delta t$ se tiene que

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4), \quad (\Delta t \rightarrow 0).$$

Por otro lado restando los desarrollos de Taylor y despejando la velocidad se obtiene

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2), \quad (\Delta t \rightarrow 0).$$

Este método para calcular las velocidades tiene únicamente orden 2 frente al orden 4 de las posiciones lo que constituye el mayor problema de este método.

Sin embargo, la forma más habitual y útil de escribir el algoritmo de Verlet es en la denominada forma de velocidades de Verlet[1]. Este algoritmo requiere más operaciones y almacenamiento que el algoritmo original, sin embargo, permite incorporar un control para reescalar la temperatura con mayor facilidad. Además permite cambiar

el paso de tiempo trivialmente. Este algoritmo se define por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \vec{a}(t) \quad (2.12)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \Delta t \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2} \quad (2.13)$$

Esta formulación del algoritmo de Verlet mantiene el orden 2 en las velocidades y reduce a orden 3 el cálculo de las posiciones.

La aceleración se computa directamente a partir de la energía potencial

$$\vec{a}_i = \frac{1}{M_i} \nabla_{\vec{R}_i} V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N).$$

Capítulo 3

Cobre líquido

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la simulación AIMD para las propiedades estáticas y dinámicas del metal Cobre Líquido a $T = 1423K$. Se ha tomado este estado termodinámico en particular por su cercanía al punto de fusión (a presión ambiente) y por ser el estado para el que existe un mayor número de datos experimentales.

3.1. Características de la simulación

La simulación se ha realizado con el software QuantumEspresso [10] que se basa en la teoría del funcional de la densidad. La energía de intercambio-correlación se obtiene mediante la aproximación LDA en la formulación de Perdew and Zunger [24] y para la interacción electrón-core se ha utilizado un pseudopotencial ultrasoft.

En la simulación, se estudia un estado termodinámico caracterizado por una temperatura $T = 1423K$ y una densidad numérica $\rho = 0.0755\text{\AA}^{-3}$ para un sistema constituido por 150 átomos de cobre. Dado que la masa atómica del cobre es aproximadamente $63.546 u$, la longitud de onda de De Broglie (2.11) para la temperatura seleccionada es igual a $\lambda = 0.05805\text{\AA}$. Esto justifica la validez del límite clásico ya que la distancia interatómica es del orden del Ångström.

El paso de tiempo iónico Δt implementado es de 0.0050 picosegundos, calculándose 25347 configuraciones para la posición y velocidad de cada partícula. El tiempo de simulación total fue de 126.735ps aplicando en cada iteración el algoritmo de Verlet.

La configuración electrónica del Cu es $[Ar]3d^{10}4s^1$. En nuestro cálculo, el pseudopotencial considera como electrones de valencia los 11 electrones $3d^{10}4s^1$, incluyéndose los electrones d por su cercanía al electrón $4s$.

3.2. Propiedades estáticas

La distribución radial (1.16) obtenida mediante AIMD se representa en la figura 3.1 junto con los datos experimentales obtenidos por Waseda [30]. La distribución radial presenta una sucesión de máximos y mínimos cuyas amplitudes decrecen rápidamente al aumentar r , lo que muestra la existencia de cierto orden de corto alcance

en torno al átomo referencia. En dicha figura, se observa un buen acuerdo de los resultados de la simulación con los datos experimentales, coincidiendo las posiciones de los máximos y mínimos.

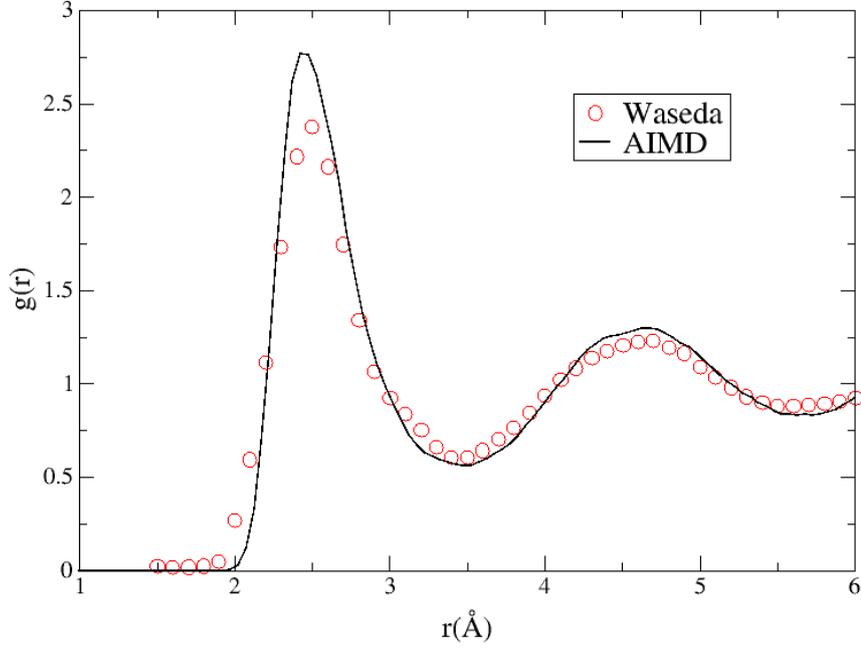


Figura 3.1: Función de distribución radial $g(r)$ para el Cu a $T = 1423K$.

Tal y como se enunció en §1.5.1, la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia comprendida entre r y $r + dr$ de otra partícula, es igual a $4\pi r^2 \rho g(\vec{r}) dr$. Por tanto, la distribución radial permite obtener el promedio de primeros vecinos, denominado número de coordinación, CN , simplemente integrando dicha probabilidad entre el origen y la posición del primer mínimo de $g(r)$, r_m ,

$$CN = \int_0^{r_m} 4\pi r^2 g(r) dr = 11.80.$$

Es decir, en promedio un átomo tiene 11.8 primeros vecinos. Este resultado es consistente con la estructura local icosaédrica típica en los metales de transición en estado líquido a temperaturas cercanas al punto de fusión.

Además, la distribución radial se relaciona con el factor de estructura estático mediante (1.18). En la figura 3.2 se muestran los valores obtenidos para el factor de estructura estático mediante la simulación Ab initio junto con los resultados experimentales obtenidos por Waseda [30] y O. J. Eder *et al* [6]. Estos últimos a una temperatura de $1393K$ suficientemente próxima a la temperatura de la simulación como para que la comparación sea relevante.

Los datos de la simulación presentan un pico principal en $k_1 \approx 3.08\text{\AA}^{-1}$ con un valor de $S_1(k) \approx 2.77$, mientras que los picos principales de los datos experimentales obtenidos por Waseda y O.J. Eder que se encuentran en $k_1 = 3.0\text{\AA}^{-1}$ con alturas iguales a 2.587 y 2.816, respectivamente. Este primer máximo es de gran importancia ya que se corresponde con una frecuencia dominante en la $g(r)$, es decir, una

distancia que se repite y que se puede asociar a un parámetro de red de corto alcance.

Los picos sucesivos presentan de nuevo un buen acuerdo entre la simulación y los datos experimentales disponibles.

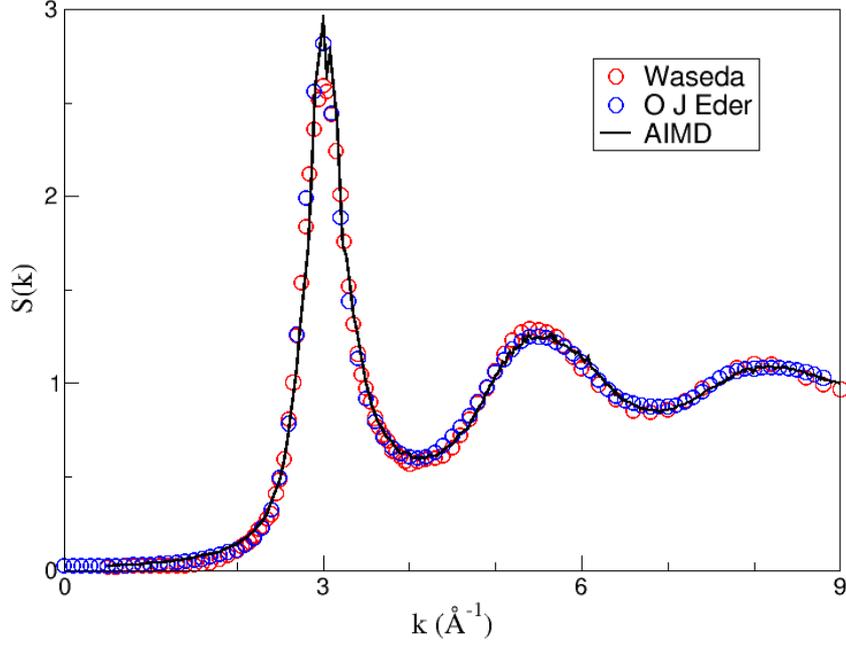


Figura 3.2: Factor de estructura estático para el Cu a $T = 1423K$.

El valor del factor de estructura estático en el límite $k \rightarrow 0$ permite calcular el coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T . Para obtener dicho valor, consideramos los valores de $S(k)$ para los cinco menores k calculados y ajustamos a una parábola de la forma $S(k) = ak^2 + b$ de manera que el valor de $S(0)$ es igual a la constante b . El valor obtenido por este método es igual $S(k) \xrightarrow{k \rightarrow 0} 0.0193 \pm 0.0008$

Dado que $S(0) = \kappa_T \rho T k_B$, se tiene un valor del coeficiente de compresibilidad isotérmica de $\kappa_T = 1.30 \pm 0.05 \cdot 10^{-11} m^2 N^{-1}$. Se conocen los resultados experimentales mostrados por S. Blairs en [5], que para el cobre líquido son de $\kappa_{T,exp} = 1.49 \cdot 10^{-11} m^2 N^{-1}$.

3.3. Propiedades dinámicas

3.3.1. Magnitudes individuales

La figura 3.3 muestra la autocorrelación de velocidades normalizada frente al tiempo, es decir, muestra la siguiente magnitud

$$Z_N(t) = \frac{Z(t)}{Z(0)} = \frac{3k_B T}{m} \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle.$$

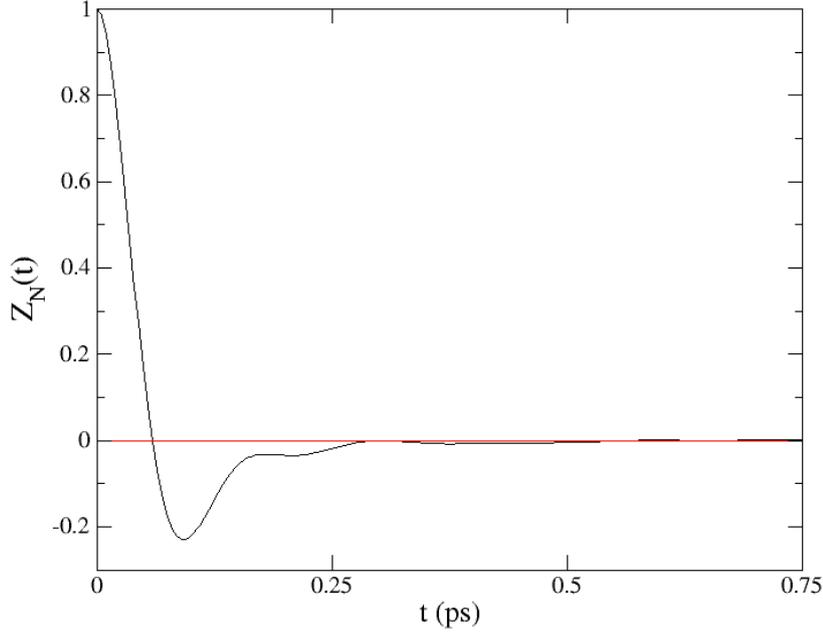


Figura 3.3: Función de correlación de velocidades para el Cu a $T = 1423K$.

En dicha figura se observa el comportamiento típico de la función $Z(t)$ con un primer mínimo pronunciado seguido de oscilaciones de amplitud decreciente ya que la velocidad de cada partícula deja de estar correlacionada con su velocidad inicial. Es primer mínimo se corresponde con el denominado efecto caja por el que una partícula dada rebota contra la caja que forman sus vecinos más próximos.

Dadas las relaciones (1.19) y (1.22), a partir de los valores obtenidos para la función de correlación de velocidades normalizada calculamos el coeficiente de difusión mediante

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^{\infty} Z(t) dt,$$

obteniéndose un valor igual $0.275 \pm 0.002 \text{Å}^2/\text{ps}$.

Además, el coeficiente de difusión también cumple la ecuación (1.21). Esta relación permite obtener dicho coeficiente representando el desplazamiento cuadrático medio frente al tiempo y realizando una regresión lineal para los valores de t grande. Con este método se obtiene un valor del coeficiente de difusión igual a $0.274 \pm 0.008 \text{Å}^2/\text{ps}$.

Ambos valores del coeficiente de difusión para los resultados de la simulación ab initio son muy cercanos entre sí y relativamente próximos al valor experimental de 0.37 ± 0.01 obtenido por A. Meyer [20].

3.3.2. Magnitudes colectivas

La primera magnitud calculada en el estudio del comportamiento colectivo del sistema es la función de dispersión intermedia, que ha sido calculado mediante la

siguiente fórmula

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j(t)) \sum_{l=1}^N \exp(i\vec{k}\vec{r}_l(0)) \right\rangle,$$

equivalente a (1.23). Los resultados obtenidos se normalizan por el valor inicial, que es igual al factor de estructura estático $S(k)$, y se muestran en la figura 3.4. En dicha figura, se observa un comportamiento oscilatorio con el tiempo para los vectores k menores que k_m , siendo k_m el punto donde $F(k, t = 0) = S(k)$ alcanza el máximo principal. El rango de valores $k \in [0, k_m]$ se conoce como pseudo primera zona de Brillouin.

Respecto al comportamiento de $F(k, t)$ en $k \approx k_m$, se observa un decaimiento lento. El hecho de que $k_m \approx k_1$, donde se recuerda que k_1 es el vector para el cual el factor de estructura estático alcanza su máximo, explica el lento decaimiento como consecuencia de las fuertes correlaciones entre primeros vecinos. Este fenómeno se denomina estrechamiento de de Gennes.

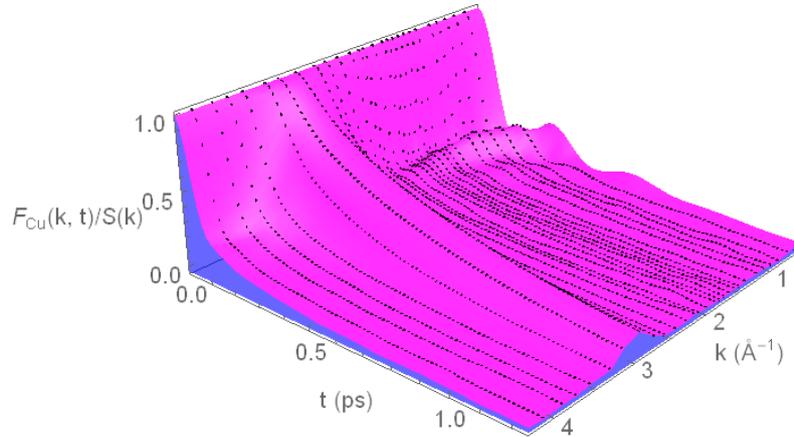


Figura 3.4: Función de dispersión intermedia normalizada para el Cu a $T = 1423K$

Como se ha comentado en §1.5.2, la importancia de esta magnitud recae en su Transformada de Fourier temporal, el factor de estructura dinámico $S(\vec{k}, \omega)$ debido a que esta magnitud se puede medir experimentalmente mediante dispersión inelástica de neutrones o de rayos X. La figura 3.5 muestra esta magnitud, normalizada por el factor de estructura estático $S(k)$ en función de k y ω . En ella, además de un pico bien definido para $k \approx k_m$ asociados al estrechamiento de de Gennes, aparecen dos picos para k pequeños. De ellos el pico central ($\omega = 0$) tiene carácter difusivo mientras que el lateral, que se muestra ampliado en la figura 3.6, tiene carácter dispersivo.

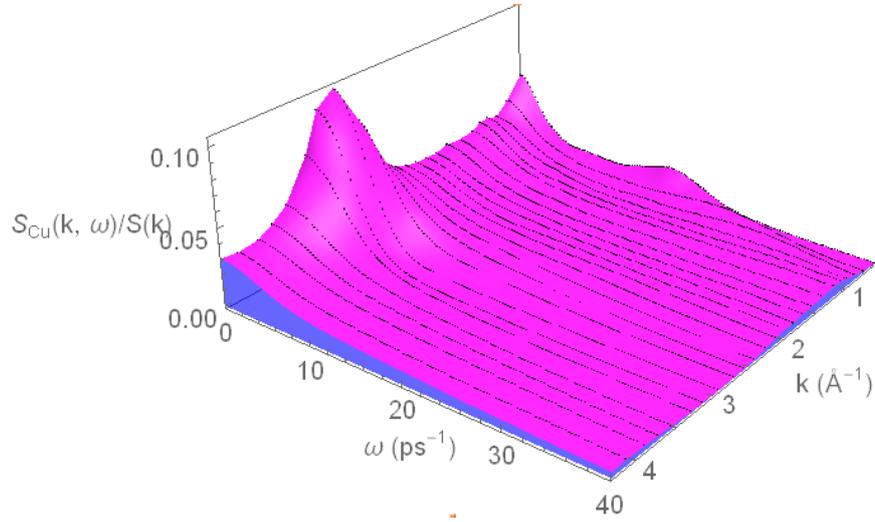


Figura 3.5: Factor de estructura dinámico normalizado para el Cu a $T = 1423K$

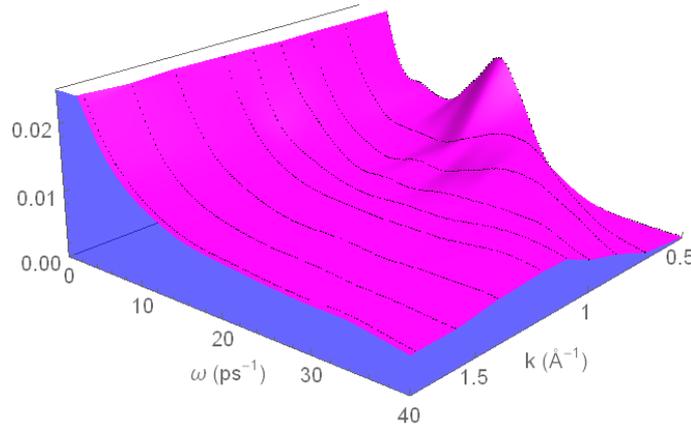


Figura 3.6: Ampliación de la zona donde el factor de estructura dinámico normalizado presenta los picos inelásticos

A partir de las frecuencias asociadas a los picos inelásticos, $\omega_m(k)$, se ha obtenido la relación de dispersión de las fluctuaciones de la densidad y se muestra en la figura 3.7 junto con la relación de dispersión obtenida para el máximo de la función de correlación de la corriente longitudinal, $\omega_l(k)$. La relación entre el factor de estructura dinámico y la función de correlación de la corriente longitudinal es (1.25), por lo que sus relaciones de dispersión son muy similares, especialmente a pequeños valores de k como efectivamente se observa en dicha figura.

Además, la pendiente de $\omega_m(k)$ cuando $k \rightarrow 0$ es la velocidad del sonido adiabática, c_s , lo que permite obtener un valor para esta magnitud a partir de los resultados AIMD. Para ello, se realiza una regresión lineal con los valores de $\omega_m(k)$ con $k < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ junto con el origen, obteniéndose un valor de la velocidad del sonido igual a $c_s = 3500 \pm 400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor está en buen acuerdo con el valor experimental

[5] $c_{s,exp} = 3481 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

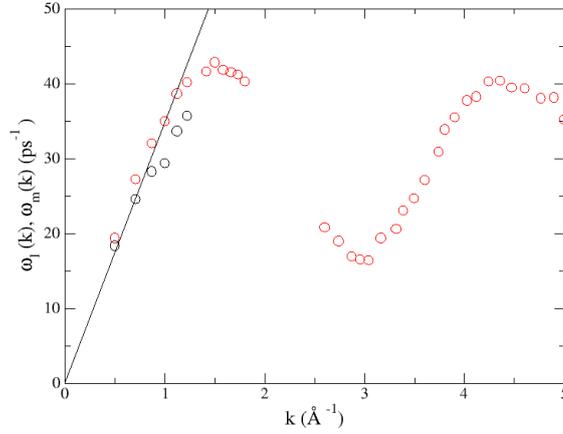


Figura 3.7: Relación de dispersión longitudinal para el Cu líquido a $T = 1423K$. Círculos negros: resultado AIMD de las posiciones del pico lateral de $S(q, \omega)$. Círculos rojos: resultado AIMD de las posiciones de los máximos de la corriente longitudinal $C^{\parallel}(k, \omega)$. Línea continua: dispersión lineal con la velocidad del sonido hidrodinámica, $c_{s,exp}$.

Otra magnitud dinámica de interés es la función de correlación de la corriente transversal $C^{\perp}(k, t)$, cuya transformada de Fourier temporal, $C^{\perp}(k, \omega)$, nos proporciona información sobre la posible existencia de modos de oscilación transversales a la dirección de propagación, denominados shear modes.

La figura 3.8 muestra $C^{\perp}(k, t)$, quedando claramente manifiesta la naturaleza oscilatoria de la correlación y el aumento de la velocidad de su decaimiento para k grande.

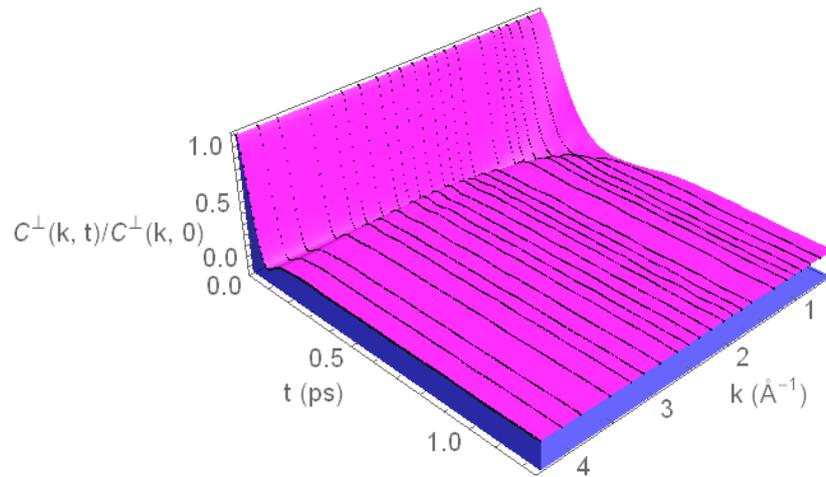


Figura 3.8: Función de correlación de corrientes transversales, $C^{\perp}(k, t)$, para varios valores de k , para el Cu líquido a $T = 1423K$.

La figura 3.9 muestra la transformada de Fourier de $C^\perp(k, t)$ que, de manera similar al factor de estructura dinámico, permite obtener la relación de dispersión transversal a partir de los máximos de $C^\perp(k, \omega)$ en función de la frecuencia y del vector de onda. La $C^\perp(k, \omega)$ presenta un pico para $k = 0.500\text{\AA}$ (vector de onda mínimo para la simulación) y según aumenta k los picos se ensanchan.

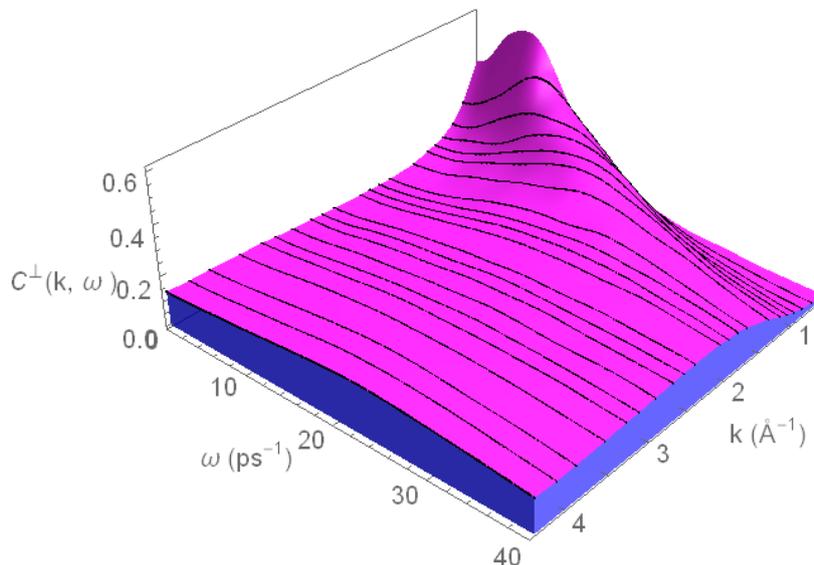


Figura 3.9: Función de correlación de corrientes transversales en el espacio de frecuencias, $C^\perp(k, \omega)$, para varios valores de k , para el Cu líquido a $T = 1423K$

La relación de dispersión transversal, mostrada en la figura 3.10, permite calcular una velocidad transversal del sonido (asociada a las ondas shear) en el medio. Sin embargo, la nueva función será cuasilineal ya que presenta un límite inferior para los vectores de onda. Más concretamente,

$$\omega_T = c_T(k - k_{min}),$$

siendo c_T la velocidad transversal del sonido y k_{min} el vector de onda mínimo para que haya transmisión de la componente transversal. Los valores obtenidos a partir de la regresión lineal son de $c_T = 1900 \pm 300$ y $k_{min} = 0.19 \pm 0.12\text{\AA}$.

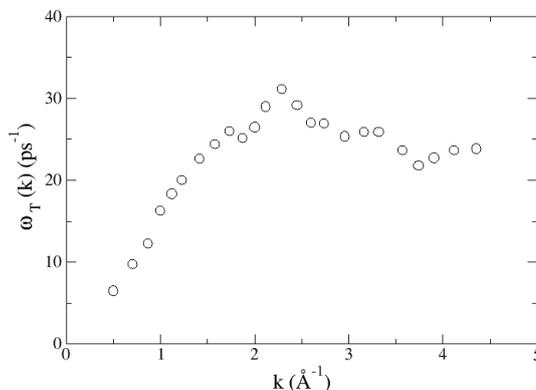


Figura 3.10: Relación de dispersión transversal para el Cu líquido a $T = 1423K$. Círculos negros: resultado AIMD de las posiciones de los máximos de la corriente transversal $C^\perp(k, \omega)$

A partir de $C^\perp(k, t)$ mediante la relación (1.29) se puede obtener información de la viscosidad de cizalladura del líquido, ya que mediante la transformada de Laplace se tiene

$$\widetilde{C}^\perp(k, z) = \frac{k_B T}{m} \left[z + \frac{k^2}{\rho m} \widetilde{\eta}(k, z) \right],$$

siendo $\widetilde{\eta}(k; z)$ un coeficiente generalizado de la viscosidad de cizalladura. Además, $\widetilde{C}^\perp(k, z = 0)$ se relaciona con la función de autocorrelación de la corriente transversal normalizada mediante

$$\int \frac{C^\perp(k, t)}{C^\perp(k, 0)} dt = \frac{m}{k_B T} \widetilde{C}^\perp(k, 0),$$

de manera que a partir de las corrientes transversales es posible calcular $\widetilde{\eta}(k, z = 0)$ según

$$\widetilde{\eta}(k, 0) = \frac{\rho k_B T}{k^2 \widetilde{C}^\perp(k, 0)}, \quad (3.1)$$

donde ρ se denota la densidad numérica y m , la masa atómica.

A partir de $\widetilde{\eta}(k, 0)$ tomando el límite $k \rightarrow 0$ se obtiene la viscosidad de cizalladura η , así que es de especial interés obtener $\widetilde{\eta}(0, 0)$. Para ello, se calcula $\widetilde{\eta}(q, 0)$ mediante (3.1) para los vectores con $k \leq 1.75 \text{ \AA}$, y se realiza un ajuste a una parábola. Con este procedimiento se ha obtenido un valor de la viscosidad de cizalladura igual a $\eta_{AIMD} = 4.70 \pm 0.20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Se conocen dos resultados experimentales con los que comparar este valor: Iida y Guthrie [17] presentan un resultado experimental de $\eta_{exp} = 4.38 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ a $T = 1357 \text{ K}$ y M. J. Assael *et al* aportan un resultado experimental $\eta_{exp} = 3.74 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ a $T = 1400 \text{ K}$ y de $\eta_{exp} = 3.46 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ a $T = 1450 \text{ K}$.

Capítulo 4

Conclusiones

Se ha realizado una simulación AIMD para el cálculo de varias propiedades estáticas y dinámicas del metal cobre en un estado termodinámico cercano a su punto de fusión.

Los resultados obtenidos para la estructura estática muestran un buen acuerdo con la información experimental disponible como evidencian la función de distribución radial, $g(r)$, y el factor de estructura estático, $S(k)$. En particular, la diferencia en la intensidad del pico principal de $S(k)$ entre el resultado de la simulación y los datos experimentales obtenidos por Waseda no es de gran relevancia debido a que los cálculos de la $g(r)$ experimental presenta también errores en las amplitudes de las oscilaciones. Además, el buen acuerdo con los más recientes resultados experimentales de O.J. Eder *et al* confirma la fiabilidad de los resultados de la simulación, al igual que el hecho de que el coeficiente de compresibilidad exhibe un valor acorde con los resultados experimentales.

El cálculo AIMD del factor de estructura dinámico, $S(k, \omega)$, presenta picos laterales, lo que indica la presencia de excitaciones colectivas de densidad. Las relaciones de dispersión y la velocidad de propagación obtenidas de los resultados de la simulación están en acuerdo con los datos experimentales disponibles.

Las funciones de correlación de la corriente transversal AIMD, $C^\perp(k, t)$, exhibe claras oscilaciones para vectores de onda pequeños y su espectro asociado, $C^\perp(k, t)$ presenta picos en un rango de k , lo que refleja la presencia de shear waves en el cobre líquido.

Se han calculado varios coeficientes de transporte como el coeficiente de autodifusión, la velocidad adiabática del sonido y la viscosidad de corte o cizalladura. Los valores calculados con el método AIMD están de nuevo en buen acuerdo con sus correspondientes datos experimentales.

Bibliografía

- [1] M. P. Allen & D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids, chapter 3*, Oxford Univeristy Press, 2017.
- [2] M. J. Assael *et al*, *Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin*, J. Phys. Chem. Ref. Data **39**, 033105 (2010).;
- [3] J. L. Barrat & J. P. Hansen, *Basic Concepts of Simple and Complex Liquids, section 3.4*, Cambridge University Press, 2003.
- [4] J. L. Barrat & J. P. Hansen, *Basic Concepts of Simple and Complex Liquids, section 3.8*, Cambridge University Press, 2003.
- [5] S. Blairs, *Review of data for velocity of sound in pure liquid metals and metalloids*, Int. Mater. Rev. **52**, 321 (2007).
- [6] O. J. Eder, B. Kunsch, M. Suda and E. Erdpresser & H. Stiller. *The structure factor of liquid copper at 1393K and 1833K*, Phys. F: Met. Phys. **10**, 183 (1980).
- [7] E. Engel & R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course, chapter 3*, Springer, 2011.
- [8] I. M. Gelfand & S. V. Fomin, *Calculus of Variations*, Prentice Hall, New York, 1963.
- [9] P. G. Gennes, *Liquid dynamics and inelastic scattering of neutrons*, Physica, **25**, 825 (1959).
- [10] P. Giannozzi *et al*, *QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials*, J. Phys. Condens. Matter. **21(39)** (2009).
- [11] J. M. González-Miranda, *A molecular dynamics study of liquid potassium at 340K*, Journal of Physics F: Metal Physics 1, **16**, 1-10 (1986).
- [12] J. P. Hansen & I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids, chapter 4*, Academic Press, Third Edition, 2006
- [13] J. P. Hansen & I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids, chapter 7*, Academic Press, Third Edition, 2006
- [14] J. P. Hansen & I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids, chapter 8*, Academic Press, Third Edition, 2006
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys.Rev.B, **136**, 864 (1964).

- [16] L. van Hove, *Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles*, Phys. Rev., **95**, 249(1954).
- [17] T. Iida & R. I. L. Guthrie, *The Thermophysical Properties of Metallic Liquids Volume 1: Fundamentals*, Oxford University Press, 2015.
- [18] W. Kohn & L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [19] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York, 1976.
- [20] A. Meyer, *Self-diffusion in liquid copper as seen by quasielastic neutron scattering*, Phys. Rev. B Vol. **81**, 012102 (2010).
- [21] M. R. Molla, A. Ziauddin Ahmed, H. Sarker, G.M. Bhuiyan, M.R. Amin, L.E. González & D.J. González, *Static and dynamic properties of liquid Zn, Cd and Hg divalent metals: An orbital free ab initio molecular dynamics study*, Journal of Non-Crystalline Solids, **406**, 45-53 (2014).
- [22] A. Paskin & A. Rahman, *Effects of a long-range oscillatory potential on the radial distribution function and the constant of self-diffusion in liquid Na*, Phys. Rev. Lett. **16**, 300 (1966).
- [23] R. K. Pathria & P. D. Beale, *Statistical Mechanics, Chapter 2*, Elsevier, Third Edition, 2011.
- [24] J. P. Perdew & A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
- [25] B. G. del Rio, O. Rodriguez, L. E. González & D. J. González, *First principles determination of static, dynamic and electronic properties of liquid Ti near melting*, Computational Materials Science **139**, 243-251 (2017).
- [26] D. S. Sholl & J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley, 2009.
- [27] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [28] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions*, Phys. Rev. **165**, 201 (1968).
- [29] Y. Waseda, *Anomalous X-ray Scattering for materials Characterization*, Springer, 2002.
- [30] Y. Waseda & S. Tamaki, *The structures of 3d-transition metals in the liquid state*, Philosophical Magazine, **32**, 273-281 (1975).