



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Estudio de las propiedades estructurales y dinámicas del metal circonio en su fase líquida

Autor/a:

Ana Tartilán Buey

Tutor/es/as:

David José González Fernández

Luis Enrique González Tesedo

Año 2022

Índice general

1. Introducción	1
2. Método <i>ab initio</i>	3
2.1. El problema multielectrónico	3
2.2. Teoría del funcional de densidad	4
2.2.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn	4
2.2.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham	5
2.2.3. La energía de intercambio y correlación	6
2.2.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	7
2.3. Pseudopotenciales	8
2.4. Dinámica molecular	9
2.4.1. El algoritmo de Verlet	10
3. Mecánica estadística	13
3.1. Conceptos básicos	13
3.2. Funciones de correlación	14
3.3. Propiedades fundamentales	15
3.3.1. Propiedades estructurales	16
3.3.2. Propiedades dinámicas	17
3.4. Hidrodinámica	20
3.4.1. Descripción para una única partícula	20
3.4.2. Descripción colectiva	21
3.4.3. Un paso más: la hidrodinámica generalizada	22
4. El Circonio líquido	23
4.1. Resultados de la simulación	23
4.1.1. Características de la simulación	23
4.1.2. Propiedades estáticas	24
4.1.3. Propiedades dinámicas	26
5. Conclusiones	33

Capítulo 1

Introducción

La nanociencia y la física de sistemas complejos constituyen uno de los campos de investigación de mayor importancia en la física actual. El estudio de los materiales en su escala nanométrica abre la puerta a un conocimiento más profundo de la estructura de la materia, así como a un sinfín de aplicaciones industriales.

La estructura de los sólidos y el comportamiento de los gases han sido objeto de investigación durante varios siglos. Sin embargo, dejando a un lado el caso del mercurio, el estudio de los metales líquidos y sus aplicaciones no empezó a tener relevancia hasta hace unos 200 años. Una de las causas de que el estudio de sistemas líquidos sea más tardío y lento es la inexistencia de un modelo ideal que los describa. La aparición de las técnicas de dinámica molecular en 1957 [1] en simulaciones con ordenadores aceleró la investigación de metales alcalinos y de transición en estado líquido. En 1985 la publicación del trabajo de M. Car y R. Parrinello [2] en el que se combinaban la dinámica molecular y la teoría del funcional de la densidad supuso el punto de partida de las simulaciones de primeros principios o *ab initio*, basadas en la resolución de la ecuación de Schrödinger en cada iteración para el cálculo de las fuerzas.

En este trabajo se estudiarán las propiedades del circonio líquido a 2150 K mediante simulaciones *ab initio*. El interés de este estudio reside en la posibilidad de comparar los datos para determinadas magnitudes obtenidas a partir de las configuraciones de la simulación con los datos experimentales disponibles, así como en el cálculo de ciertas propiedades cuya medida experimental es poco precisa o imposible de realizar. La medida en que las predicciones hechas por la simulación coincidan con los datos experimentales dará una idea de lo apropiados que son el método computacional empleado y las condiciones impuestas. Si la comparación entre el experimento y la simulación es buena, esta se podrá emplear para calcular magnitudes de sistemas físicos similares para los que no existan medidas empíricas.

El circonio es un metal de transición con multitud de aplicaciones tecnológicas e industriales. Por ejemplo, se utiliza para la síntesis de aleaciones de vítreas con diversos fines, entre los que se encuentran posibles aplicaciones biomédicas [3]. Debido a su baja sección transversal de captura de neutrones térmicos, el circonio es ampliamente utilizado como revestimiento de combustible nuclear y de otros componentes de los reactores nucleares [4]. Otra de sus aplicaciones es su uso para prótesis ortopédicas [5] e implantes dentales [6], gracias a su buena resistencia a la corrosión.

En este texto se detallan diversos aspectos teóricos necesarios para comprender el funcionamiento de las simulaciones empleadas y los resultados obtenidos de las mismas para el circonio

a 2150 K. En el Capítulo 2 se ofrece una breve descripción del problema multielectrónico y del modelo teórico basado en primeros principios utilizado para su resolución, conocido como la teoría del funcional de la densidad. El Capítulo 3 está dedicado a introducir algunos conceptos y definiciones relacionados con la Mecánica Estadística y con las magnitudes de interés del sistema objeto de estudio. Los resultados obtenidos de las simulación *ab initio*, divididos en propiedades estáticas y dinámicas, se detallan en el Capítulo 4. Finalmente, en el Capítulo 5 se resumen las conclusiones del trabajo realizado, incluyendo la comparación entre datos teóricos y experimentales.

Capítulo 2

Método *ab initio*

2.1. El problema multielectrónico

Se considera un sistema de M núcleos y N electrones. Su función de onda contiene toda la información relevante sobre dicho sistema y puede, en principio, obtenerse resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$H \Psi = E \Psi$$

donde H es el hamiltoniano del sistema, que viene dado (en unidades atómicas, con $\hbar = e = m_e = 1$) por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

donde \vec{r}_i denota las posiciones electrónicas, \vec{R}_A las posiciones iónicas, $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ y $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Las funciones de onda Ψ solución de la ecuación de Schrödinger dependen de $3N$ coordenadas espaciales de los electrones, $3M$ coordenadas espaciales de los núcleos y N coordenadas de espín de los electrones [7], lo que complica enormemente la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Para simplificar el problema, se introduce la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en considerar a los núcleos como objetos inmóviles incapaces de seguir el movimiento rápido de los electrones. Por su parte, los electrones responden de forma casi instantánea a los cambios de posición de los núcleos. Esta aproximación se basa en la enorme diferencia de masa que existe entre los núcleos y los electrones, $m_e \ll M$, y permite separar el problema electrónico y el nuclear, desacoplando sus variables. Así, el hamiltoniano anterior puede desglosarse en un hamiltoniano iónico $H_{iónico}$ y en un hamiltoniano electrónico H_e . Este último describe el movimiento de los electrones en el potencial creado por los iones fijos

$$H_e = T + V_{ee} + V_{ext}$$

donde $T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2$ es la energía cinética de los electrones, $V_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ es la energía de interacción coulombiana entre pares de electrones y $V_{ext} = v_{ext}(\vec{r})$ es el potencial externo en el que se mueven los electrones, que en nuestro caso es el potencial creado por los núcleos de los átomos del sistema. Incluso con esta simplificación, el problema sigue siendo muy difícil de resolver.

Se ha de tener en cuenta que la función de onda no es un observable. Su interpretación física está asociada al cuadrado de la función de onda

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N$$

que representa la probabilidad de encontrar a los electrones $1, 2, \dots, N$ simultáneamente en el elemento de volumen $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N$. Una cantidad directamente relacionada con esta interpretación de la función de onda es la *densidad electrónica* $n(\vec{r})$, que se define como la integral de la densidad de probabilidad extendida a las coordenadas de todos los electrones excepto uno [7]:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.1)$$

2.2. Teoría del funcional de densidad

La resolución de la ecuación de Schrödinger se vuelve un problema inabordable para sistemas de muchos cuerpos. En la *teoría del funcional de la densidad* (a partir de ahora nos referiremos a ella como DFT, por sus siglas en inglés -*Density Functional Theory*-) se prescindir, en principio, de la función de onda, cuyo coste computacional en la resolución de la ecuación de Schrödinger es enorme, y se sustituye por la densidad electrónica $n(\vec{r})$ como objeto básico de la teoría. La función de onda de un sistema de N electrones, prescindiendo del espín, depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica es una función de tres coordenadas que, como se verá más adelante, contiene la misma información que la función de onda.

2.2.1. Los teoremas de Hohenberg-Kohn

La DFT se sustenta en los teoremas demostrados por Hohenberg-Kohn en 1964 [8], según los cuales la densidad electrónica contiene la misma información que la función de onda, lo que permite reducir considerablemente nuestro problema multielectrónico.

Teorema I. *Para un sistema de partículas interactuantes inmersas en un potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, este potencial externo está determinado de forma única, salvo una constante, por la densidad electrónica del estado fundamental del sistema, $n_0(\vec{r})$. En otras palabras, existe una correspondencia biunívoca entre la densidad electrónica del estado fundamental del sistema y el potencial externo que actúa sobre él.*

Teorema II. *El funcional de la energía del sistema $E[n]$ se minimiza solo cuando la densidad electrónica $n(\vec{r})$ coincide con la del estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.*

Dada la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$, es posible, en principio, calcular la correspondiente función de onda $\Psi(\vec{r})$. Esto se traduce en que Ψ_0 es un funcional de $n_0(\vec{r})$, $\Psi_0[n_0(\vec{r})]$. El hecho de que esta correspondencia sea posible radica en que la función de onda no solo reproduce la densidad electrónica $n_0(\vec{r})$, sino que también minimiza la energía [9]. Así, dada una densidad n_0 , se puede escribir esta exigencia como

$$E_{v,0} = \min_{\Psi \rightarrow n_0} \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle$$

Para una densidad electrónica dada $n_0(\vec{r})$, la función de onda del estado fundamental Ψ_0 es aquella que reproduce $n_0(\vec{r})$ y minimiza la energía.

Para una densidad arbitraria $n(\vec{r})$, se puede definir el siguiente funcional de $n(\vec{r})$ de la energía [9]:

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v(\vec{r}) := F[n] + V[n]$$

donde se ha definido

$$V[n] := \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r})$$

y el funcional válido para cualquier potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$

$$F[n] := \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$$

Si n es diferente de n_0 , la densidad n reproducirá una función de onda distinta de la del estado fundamental Ψ_0 y, por el principio variacional, se tendrá que $E_{v,0} = E[n_0] \leq E[n]$. La densidad n_0 minimiza el funcional $E_v[n]$, dando como resultado el valor de la energía $E_{v,0}$ del estado fundamental del sistema.

2.2.2. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Una segunda formulación de la DFT consiste en el planteamiento de las ecuaciones de Kohn-Sham. El método planteado por Kohn-Sham en 1965 [10] para la resolución del problema, además de trabajar con la densidad electrónica, vuelve a poner en juego unas ciertas funciones de onda, los orbitales de una única partícula o mono-electrónicos [9].

Si se considera un sistema ideal de electrones no interactuantes, el potencial V_{ee} será idénticamente nulo, y solo quedará la parte del funcional $F[n]$ correspondiente a la energía cinética de los electrones, que se denota como $T_S[n]$. La contribución restante a $F[n]$ asociada a un sistema de real interactuante se denotará como $T_C[n]$. Así,

$$F[n] = T_S[n] + T_C[n]$$

De una manera análoga, se puede separar el funcional asociado al potencial de interacción interelectrónica en la denominada energía de Hartree $U_H[n]$, que tiene en cuenta la repulsión coulombiana de la distribución de carga $n(\vec{r})$, y la parte restante $E_{nlc}[n]$, que recoge la corrección a la autointeracción de un electrón consigo mismo y los efectos de intercambio y correlación no incluidos en el potencial de Hartree. El funcional de la energía total puede escribirse como:

$$E_v[n] = T_S[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]$$

donde $E_{xc}[n] = T_C[n] + E_{nlc}[n]$ es la energía de intercambio y correlación. Se trata de un término desconocido, para cuyo tratamiento será necesario utilizar aproximaciones.

Aplicando el principio variacional, se puede escribir [9]

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_v[n]}{\delta n} = 0 &\Rightarrow \frac{\delta T_S[n]}{\delta n} + \frac{\delta V[n]}{\delta n} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\delta T_S[n]}{\delta n} + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde $\frac{\delta}{\delta n}$ denota la derivada funcional.

Si se considera un sistema de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial externo $v_S(\vec{r})$, la ecuación anterior queda reducida a

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n} + v_S(\vec{r}) = 0$$

ya que en ausencia de interacción no existe el término de Hartree ni el de intercambio y correlación. Teniendo esto en cuenta, puede reescribirse la ecuación (2.2) como sigue

$$v_S(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$

Se puede ver cómo la densidad $n_S(\vec{r})$ que minimiza el funcional de la energía para un sistema de electrones independientes en un potencial $v_S(\vec{r})$ coincide con la densidad que minimiza la energía del sistema de electrones interactuantes si se elige el potencial externo v_S como $v_S(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$. El método propuesto por Kohn-Sham emplea un tratamiento de un solo cuerpo (partículas independientes) a un sistema de muchos cuerpos.

La ecuación de Schrödinger para el sistema no interactuante (sistema de un solo cuerpo) viene dada por

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

donde las funciones de onda ϕ_i son los orbitales de una única partícula mencionados anteriormente. Si $v_S(\vec{r})$ fuera conocido, de la resolución de la ecuación de Schrodinger podrían obtenerse los orbitales ϕ_i , que reproducirían la densidad electrónica

$$n_S(\vec{r}) \equiv n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.4)$$

Este sumatorio se hace sobre los orbitales ocupados; los no ocupados no contribuyen. Las ecuaciones (2.3) y (2.4) son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham.

En la implementación práctica del método de Kohn-Sham se propone una densidad electrónica $n(\vec{r})$. A partir de esta densidad, se construye el potencial $v_S(\vec{r})$ del sistema ficticio no interactuante. Se tiene que $v_{ext}(\vec{r})$ es el potencial generado por el esqueleto fijo de núcleos y que la energía de Hartree viene dada por

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

La energía de intercambio y correlación E_{exc} también depende de la densidad electrónica a través de diferentes aproximaciones. Una vez hallado $v_S(\vec{r})$, se resuelve la ecuación (2.3) para obtener las funciones de onda $\phi_i(\vec{r})$ para los N autovalores más bajos en energía. Finalmente, se calcula una nueva densidad electrónica con la ecuación (2.4), que funcionará como densidad electrónica inicial para comenzar el proceso de nuevo. El ciclo autoconsistente se repetirá hasta que se alcanza la convergencia de $n(\vec{r})$, es decir, hasta que la densidad apenas cambia en una iteración.

2.2.3. La energía de intercambio y correlación

Los efectos de la interacción entre los electrones también se recogen en el funcional de intercambio y correlación. En el modelo de Hartree-Fock la función de onda del estado fundamental se aproxima al producto de orbitales de una única partícula. En concreto, por ser los electrones

fermiones, su función de onda debe ser antisimétrica y dicho producto debe antisimetrizarse, dando lugar a un determinante de Slater. De la aplicación del principio variacional para minimizar la energía en ese estado se obtienen la energía de Hartree y la energía de intercambio, que surge de la antisimetrización de la función de onda. La energía de correlación da cuenta de los efectos de la interacción coulombiana no incluidos en el término de Hartree $U_H[n]$, así como de la energía cinética, que aparecen en un sistema real de electrones interactuantes. De esta manera, la energía de correlación se puede entender como la diferencia entre la energía real del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes y la energía obtenida a partir del determinante de Slater en el modelo de Hartree-Fock. La energía real del sistema será siempre un poco menor que la energía predicha por el modelo de Hartree-Fock, por lo que, la energía de correlación será $E_c[n] \leq 0$. Por su parte, la energía de intercambio da cuenta de los efectos de postulado de simetrización de Pauli y surge de la antisimetrización del producto de orbitales mono-electrónicos, lo que resulta más restrictivo que un simple producto tensorial de los estados mono-electrónicos. Por lo tanto, se tiene también que $E_x[n] \leq 0$ [9].

La energía de intercambio y correlación es siempre menor que cero y tiende a mantener a los electrones separados entre sí. Es interesante introducir el concepto de hueco de intercambio y correlación, $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$, que cumple la restricción

$$\int d\vec{r}' n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = -1$$

Esta magnitud describe la reducción en la probabilidad de encontrar a un electrón en \vec{r} si existe otro electrón en \vec{r}' . El funcional de la energía de intercambio y correlación puede expresarse como

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

y puede entenderse como una interacción de tipo coulombiana entre la densidad electrónica $n(\vec{r})$ y el hueco de intercambio y correlación $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$.

2.2.4. Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

La energía de intercambio y correlación se convierte en el objeto central de la DFT. Sin embargo, se desconoce la forma explícita de este funcional. Es necesario hacer aproximaciones para implementar el ciclo iterativo de Kohn-Sham. La más básica es la *aproximación de densidad local* (LDA por sus siglas en inglés -*Local Density Approximation*-).

Se considera el modelo del gas de electrones libres o modelo de jellium, en el que los electrones se mueven en un potencial creado por una distribución uniforme de carga positiva, $n_{\dagger}(\vec{r}) = n, \forall \vec{r}$. En este modelo se tienen en cuenta las contribuciones de energía cinética, electrostática y de intercambio y correlación. En la aproximación de densidad local esta última contribución viene dada por

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

donde $n(\vec{r})$ es la densidad electrónica y $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas homogéneo de densidad $n_{\dagger}(\vec{r}) = n$. Al aplicar esta aproximación en sistemas reales se procede como se describe a continuación. En un punto \vec{r}' existe una densidad electrónica $n(\vec{r}')$. A esta densidad electrónica se le asocia la energía de intercambio y correlación que tendría un gas de electrones homogéneo con una densidad igual a $n(\vec{r}')$ constante en todo el espacio. Este procedimiento se repite para cada punto y se integran todas

estas contribuciones individuales [7]. Esta aproximación asume que la energía de intercambio y correlación solo depende de las densidades locales, de ahí su nombre.

Este modelo ha conseguido dar buenos resultados incluso para sistemas muy diferentes al sistema de referencia ideal de la LDA. Su éxito encuentra parte de la explicación en que esta aproximación sobreestima la energía de intercambio y subestima la energía de correlación como un error sistemático. Estas diferencias se compensan, dando lugar a resultados muy apropiados para sistemas muy diversos.

En la aproximación descrita se asume que el potencial de intercambio y correlación depende únicamente de los valores locales de la densidad. Sin embargo, en los sistemas reales la densidad a menudo cambia de forma abrupta con \vec{r} y esta aproximación deja de funcionar con la precisión deseada. El siguiente paso para mejorar los cálculos consiste en añadir información sobre cómo cambia la densidad en cada punto, esto es, incluir una dependencia con el gradiente de la densidad. Esta aproximación recibe el nombre de *aproximación de gradiente generalizado* (GGA por sus siglas en inglés -*Generalized Gradient Approximation*-) y el funcional de intercambio y correlación puede expresarse de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} f_{xc}^{GGA}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$$

Normalmente la aproximación GGA ofrece mejores resultados que la aproximación LDA. A diferencia de lo que sucede en la aproximación LDA, donde $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ es el mismo para cualquier sistema, en la aproximación GGA no existe una forma universal del funcional de intercambio y correlación. En este trabajo se ha utilizado la aproximación GGA propuesta por Perdew y Wang en 1992 en su artículo [11] por adecuarse mejor al sistema bajo estudio.

2.3. Pseudopotenciales

Cuando se trabaja con átomos multielectrónicos la resolución de la ecuación de Shrödinger o de las ecuaciones de Kohn-Sham se convierte en un problema inabordable. El problema se simplifica considerablemente si solo se tienen en cuenta los electrones de valencia. Los autovalores de los electrones del core del átomo están mucho más profundos que los de los electrones de valencia y sus funciones de onda están muy localizadas en la zona del núcleo, lo que hace que los electrones del core sean químicamente inertes. Estos electrones no participan en las interacciones con otros átomos y sus electrones. Las funciones de onda de los electrones de valencia son muy sensibles a los cambios en su entorno, mientras que las de los electrones del core permanecen prácticamente inalterables.

Tener en cuenta todos los electrones del átomo (AE por sus siglas en inglés -*All Electron calculations*-) aumenta significativamente el coste de computación, ya que implica el tratamiento de un mayor número de electrones. Además, debe cumplirse la condición de ortogonalidad de las funciones de onda de los electrones de valencia y las de los electrones internos, lo que da lugar a un gran número de funciones base. La solución a este problema consiste en introducir los llamados *pseudopotenciales*, funciones que describen la interacción efectiva de los electrones de valencia con el pseudoátomo, formado por el núcleo y los electrones del core congelado. En el pseudopotencial queda recogido el efecto neto del core electrónico, que se traduce en un apantallamiento del potencial nuclear.

Los pseudopotenciales *ab initio* se generan a partir de cálculos teóricos y no involucran parámetros experimentales. En su derivación se propone un sistema de referencia y se exigen

algunas condiciones que debe satisfacerse para obtener funciones físicamente aceptables. Se denotará con el superíndice AE a las magnitudes implicadas en los cálculos con todos los electrones y con el subíndice PS , a aquellas que participan en el tratamiento que involucra al pseudopotencial. Hay ciertas condiciones que debe satisfacer un buen pseudopotencial:

- Los autovalores de los electrones de valencia del cálculo con todos los electrones y del cálculo con el pseudopotencial deben coincidir en la configuración de referencia.

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{PS}$$

Se ha de tener en cuenta que el pseudopotencial depende del momento angular l .

- Las funciones de onda Ψ^{AE} y Φ^{PS} de los electrones de valencia deben coincidir a partir de una cierta distancia r_l , llamada radio de corte del core.

$$\Psi_{n,l}^{AE}(\vec{r}) = \Phi_{n,l}^{PS}(\vec{r}), \quad \forall r > r_l$$

- La densidad de probabilidad de la pseudofunciones de onda y de las funciones de onda reales de los electrones de valencia deben ser iguales en el intervalo $(0, r_l)$

$$\int_0^{r_l} dr r^2 |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 = \int_0^{r_l} dr r^2 |R_{n,l}^{PS}(r)|^2$$

Por el teorema de Gauss, esta exigencia implica que el potencial electrónico fuera de la zona del core electrónico es idéntico para la función de onda verdadera y para la pseudofunción de onda.

- La pseudofunción de onda $\Psi_{n,l}^{AE}(\vec{r})$ no debe tener nodos en la zona del core $r < r_l$.

Una exigencia adicional que se requiere en los pseudopotenciales es la transferibilidad, es decir, la capacidad de adecuarse a diversos entornos y situaciones físicas. El radio de corte del core r_l debe ser mayor que la distancia del origen al último nodo de la parte radial de la función de onda verdadera. Para la elección del radio de corte r_l se hace un balance entre la suavidad del pseudopotencial, que facilita su tratamiento computacional, y su transferibilidad. Un r_l pequeño dará lugar a un pseudopotencial duro y realista, mientras que un r_l grande proporcionará una función más suave, pero con una menor capacidad de adaptación a otros sistemas distintos al de referencia.

2.4. Dinámica molecular

La *dinámica molecular* reúne un conjunto de técnicas cuyo objetivo es la resolución de las ecuaciones del movimiento para los iones o moléculas que forman un sistema. En sistemas de muchos cuerpos se trata de un problema imposible de resolver analíticamente de forma exacta. En la mayoría de sistemas el tratamiento clásico será una aproximación buena para describir el movimiento de los iones, de manera que el objetivo será la integración de las ecuaciones de Newton de la mecánica clásica. Si ahora se denota como $E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ la energía potencial total del sistema, formado por iones y electrones, entonces las ecuaciones de Newton tendrán la forma:

$$M_i \frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = -\nabla_{\vec{R}_i} E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (2.5)$$

donde el gradiente $-\nabla_{\vec{R}_i} E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ representa la fuerza total que actúa sobre el ion i . La adecuación de esta hipótesis al sistema bajo estudio se evalúa comparando la longitud de onda térmica de de Broglie Λ

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.6)$$

donde m es la masa atómica, con la distancia interatómica típica, de unos 3\AA .

El primer paso en los cálculos de dinámica molecular es la termalización del sistema, para lo que es necesario trabajar en el conjunto canónico (N, V, T) . En la termalización las velocidades de las partículas respetan la distribución de Maxwell-Boltzmann. En cada paso de tiempo, las energías cinéticas calculadas se reescalan para obtener la energía cinética asociada a la temperatura del sistema que se quiere fijar. Tras un cierto número de pasos de tiempo la temperatura queda establecida en el valor deseado y, en ese momento, se elige una configuración del sistema (esto es, las posiciones y velocidades de los iones), lo que es equivalente a fijar la energía total E del sistema. De esta manera, se pasa a trabajar en el conjunto microcanónico (N, V, E) , resolviendo las ecuaciones de Newton (2.5).

La resolución de estas ecuaciones se basa en los métodos de diferencias finitas [12]; conocida la solución en un instante t , se pueden hallar las posiciones y las velocidades para un instante de tiempo posterior $t + \Delta t$. Los cálculos se llevan a cabo mediante pasos de tiempo Δt . Repitiendo el proceso de iteración para un número suficiente de pasos de tiempo se obtienen las posiciones y velocidades del sistema a lo largo del tiempo, lo que permite obtener toda la información del sistema. La elección del paso de tiempo Δt vendrá de un balance entre la precisión del algoritmo y el tiempo que se quiera invertir en la simulación, teniendo en cuenta que siempre deberá ser menor que el tiempo que tarda un ion en desplazarse su propio tamaño. Cuanto menor sea Δt , con más precisión se reproducirán las trayectorias clásicas de los iones. Sin embargo, para un Δt pequeño, se necesitan muchos pasos de tiempo para cubrir un tiempo de simulación aceptable, lo que incrementa el coste de computación.

Otra exigencia que debe cumplir el algoritmo es la conservación de la energía. Solo es necesario que las trayectorias tengan mucha precisión para tiempos comparables con los tiempos de correlación típicos. No obstante, siempre se ha de mantener un error muy pequeño en la conservación de la energía.

Un buen algoritmo debe ser simple, admitir un paso de tiempo relativamente largo y respetar la conservación de la energía. Uno de los más utilizados en dinámica molecular es el algoritmo de Verlet, implementado por L. Verlet en [13] y mejorado posteriormente en [14].

2.4.1. El algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet es un método para resolver las ecuaciones del movimiento (2.5) en diferencias finitas. Se consideran las expansiones en serie de Taylor alrededor de $r(t)$ de las posiciones en un instante anterior $t - \Delta t$ y en un instante posterior $t + \Delta t$, despreciando los términos en $(\Delta t)^3$ y de orden superior:

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

Sumando las dos expansiones se consigue eliminar la dependencia en la velocidad y se puede expresar $\vec{r}(t + \Delta t)$ en términos de $\vec{r}(t)$, $\vec{r}(t - \Delta t)$ y $\vec{a}(t)$.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t) (\Delta t)^2 \quad (2.7)$$

Las velocidades se calculan a partir de la fórmula

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

El inconveniente de este método reside en que la expresión para las posiciones es exacta hasta los términos de orden $(\Delta t)^4$, mientras que la expresión para las velocidades falla en términos del orden de $(\Delta t)^2$. Además, para calcular la velocidad en el instante t es necesario conocer la posición en el instante posterior $t + \Delta t$. Existen ciertas mejoras que tratan de optimizar el algoritmo de Verlet, como el método *leap-frog*.

Capítulo 3

Mecánica estadística

3.1. Conceptos básicos

Dado el *macroestado* de un sistema termodinámico definido por los parámetros (N, V, E) , la probabilidad de que, en un instante t y en ausencia de otras ligaduras, dicho sistema se encuentre en cualquiera de los distintos *microestados* o configuraciones accesibles es la misma. El sistema evoluciona de un microestado a otro a medida que avanza el tiempo, de forma que cada uno de los observables medibles es un promedio temporal de todos los microestados por los que pasa el sistema.

El microestado de un sistema clásico aislado en un instante t puede definirse mediante las posiciones y momentos instantáneos de las N partículas que lo constituyen. Así, la definición de un microestado requiere de la especificación de $3N$ coordenadas espaciales q_1, q_2, \dots, q_{3N} y $3N$ coordenadas de los momentos p_1, p_2, \dots, p_{3N} . El conjunto de coordenadas (\vec{q}_i, \vec{p}_i) , con $i = 1, 2, \dots, N$, se puede considerar un punto, ξ , de un espacio $6N$ -dimensional al que se denomina *espacio de las fases*, Γ [15].

$$\Gamma \equiv \{(\vec{q}_i, \vec{p}_i)\}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

La evolución de las coordenadas \vec{q}_i y \vec{p}_i viene dada por las ecuaciones de Hamilton del movimiento,

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{\partial \vec{p}_i}, \quad \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{\partial \vec{q}_i} \quad (3.1)$$

donde $H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ es el hamiltoniano del sistema. La solución de la ecuación anterior describe la trayectoria de la partícula i -ésima en el espacio de las fases. En un sistema macroscópico ordinario, el número de variables es del orden del número de Avogadro, lo que hace necesario un tratamiento estadístico.

Si se considera un conjunto de un gran número de copias del sistema de referencia, en un instante dado t , los miembros del conjunto estarán cada uno de ellos en uno de los microestados accesibles, siendo todos ellos compatibles con el macroestado del sistema. Este conjunto se corresponde con una nube de puntos en el espacio de las fases. A medida que pasa el tiempo, cada copia cambia de microestado, lo que se traduce en un conjunto de trayectorias en el espacio de las fases asociadas cada una de ellas a un miembro del conjunto. Las propiedades del sistema de referencia serán promedios del conjunto de copias y será conveniente expresarlas mediante la *función de densidad del espacio de las fases*, $f(\Gamma) = f(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t)$. La cantidad $f(\Gamma) d\Gamma = f(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t) d\vec{q}^N d\vec{p}^N$ representa el número de puntos del espacio de las fases alrededor del punto (\vec{q}_i, \vec{p}_i) en el elemento de volumen $d\vec{q}^N d\vec{p}^N$. En otras palabras, la función $f(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t)$

da cuenta de la distribución de los miembros del conjunto entre todos los microestados posibles a lo largo del tiempo.

Las propiedades termodinámicas del sistema se pueden representar, entonces, como promedios de ciertas funciones de las coordenadas y de los momentos generalizados que reciben el nombre de *variables dinámicas*, $A(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t)$. El promedio de estas funciones sobre todo el espacio de las fases da como resultado la propiedad termodinámica asociada, $\langle A \rangle$.

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma f(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t) A(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t)$$

Una forma alternativa de calcular el promedio estadístico de la magnitud $A(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t)$ es hacer un promedio temporal sobre la evolución de los puntos en el espacio de las fases.

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\vec{q}_i, \vec{p}_i; t)$$

Pasado un tiempo lo suficientemente largo, la trayectoria de un punto del espacio de las fases habrá pasado por todos y cada uno de los puntos permitidos del espacio de las fases, es decir, el sistema habrá estado en todos los microestados posibles. Por lo tanto, el promedio sobre los miembros de la colectividad y el promedio temporal deberán coincidir para tiempos lo suficientemente largos:

$$\langle A \rangle = \bar{A} \quad (3.2)$$

Esta igualdad recibe el nombre de *hipótesis ergódica* y fue introducida por Boltzmann en 1871.

3.2. Funciones de correlación

Los átomos o las moléculas de un sistema termodinámico en estado líquido pueden estar fuertemente correlacionadas entre sí y mostrar un cierto orden de corto alcance debido a las fuertes interacciones que existen entre ellas. Sin embargo, estas correlaciones desaparecen rápidamente a distancias y tiempos largos. Las *funciones de correlación dependientes del tiempo* juegan un papel fundamental en el estudio de las variables dinámicas en sistemas fuertemente interactuantes, describiendo las fluctuaciones microscópicas espontáneas que llevan al sistema fuera del equilibrio. Se ha de tener en cuenta que en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ y tal que $\frac{N}{V} = cte$) y si el sistema está en equilibrio, las variables dinámicas a nivel macroscópico toman un valor constante.

Se considera un sistema termodinámico en equilibrio térmico a la temperatura T y formado por N partículas en ausencia de cualquier perturbación externa, es decir, se asume que sistema está aislado. Sean $A(t)$ y $B(t)$ dos variables dinámicas. La *función de correlación* de A y B viene dada por el siguiente promedio estadístico en el conjunto canónico:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (3.3)$$

Por la hipótesis ergódica (3.2), el promedio puede entenderse indistintamente como un promedio sobre el tiempo o como un promedio sobre las condiciones iniciales del conjunto de copias del sistema. En forma de promedio temporal las funciones de correlación (3.3) se pueden expresar como

$$\langle A(t') B^*(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(t' + t) B^*(t'' + t) \quad (3.4)$$

Las funciones de correlación más importantes son las *autofunciones de correlación*, en las que la variable B coincide con la variable A .

Las funciones de correlación tienen algunas propiedades relevantes:

- El hecho de que el sistema esté en equilibrio termodinámico implica que los promedios estadísticos no dependen del origen de tiempos t'' y que, por lo tanto, las funciones de correlación son invariantes bajo traslaciones del tiempo (simetría de la conservación de la energía). De esta manera, si se toma $t'' = \tau$ y $t' = \tau + t$, la función de correlación solo dependerá de la diferencia de tiempos $t' - t'' = t$. Resulta natural tomar $\tau = 0$, de forma que se puede escribir

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

- En el límite $t \rightarrow \infty$ las variables $A(t)$ y $B(0)$ no guardan ninguna correlación entre sí y

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

- El valor de una función de autocorrelación está acotado por su valor inicial, tal y como cabría esperar, ya que una función de este tipo describe la pérdida de correlación entre la variable y su valor en el origen de tiempos a medida que avanza el tiempo. Como

$$\langle [A(t) \pm A(0)][A(t) \pm A(0)]^* \rangle \geq 0,$$

se deduce fácilmente que

$$\langle A(0)A^*(0) \rangle \geq C_{AA}(t) \geq -\langle A(0)A^*(0) \rangle$$

Es interesante definir las variables dinámicas eliminando su valor medio, de forma que describan únicamente la correlación de las fluctuaciones con el tiempo:

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B^*(0) - \langle B \rangle] \rangle \quad (3.5)$$

Resulta conveniente introducir el *espectro de frecuencias*, $C_{AB}(\omega)$, a través de la Transformada de Fourier de la definición (3.5) de las funciones de correlación:

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} C_{AB}(t) \quad (3.6)$$

Información más detallada de este tipo de funciones puede encontrarse en [16].

3.3. Propiedades fundamentales

Las propiedades básicas que describen el movimiento térmico de un sistema de N partículas son la *densidad numérica*

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

donde \vec{R}_i denota la posición de la partícula i -ésima, y la *densidad de corriente*

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t)) \quad (3.7)$$

donde \vec{v}_i es la velocidad de la partícula i -ésima. Cuando se hable de la densidad numérica media de partículas esta se denotará como ρ .

3.3.1. Propiedades estructurales

El potencial de interacción que existe entre los iones del sistema da lugar a la existencia de correlaciones entre ellos. La distribución de los iones que conforman el líquido no será perfecta con un parámetro de celda bien definido, pero tampoco será completamente amorfa.

La *función de distribución radial* o *función de distribución de pares* $g(\vec{r})$ describe la distribución de los iones alrededor de uno de referencia. La densidad de probabilidad de encontrar a un ion a una distancia r del ion de referencia situado en el origen vendrá dada por $\rho g(\vec{r})$. La integración de esta densidad de probabilidad en una esfera de radio r da como resultado el número de iones que hay dentro de dicha esfera. La función de distribución radial $g(\vec{r})$ se define tal que

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle \quad (3.8)$$

donde $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ y N es el número total de iones. A pequeñas distancias, esta función es casi cero, debido a que son necesarias fuerzas internas para que los átomos solapen. La función presenta un pico a una distancia $r = r_{max}$, que se identifica con la distancia promedio a los primeros vecinos. A distancias más grandes aparecen oscilaciones cada vez más amortiguadas, cuyas posiciones se corresponden con las distancias a los vecinos sucesivos, hasta que la función toma un valor constante y el sistema presenta una estructura desordenada [17].

A partir de la función $g(\vec{r})$, se puede construir el *factor de estructura estático* $S(\vec{q})$, que se define como

$$S(\vec{q}) = \langle \rho(\vec{q}) \rho(-\vec{q}) \rangle \quad (3.9)$$

donde $\rho(\vec{q})$ es la transformada de Fourier de $\rho(\vec{r})$, que viene dada por

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

Un desarrollo del promedio (3.9) [16] conduce a la siguiente expresión

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

Si se supone que el sistema es isótropo, las magnitudes del sistema no dependerán de la dirección y $S(\vec{q}) = S(q)$. La forma de $S(q)$ será similar a la de $g(r)$, con un pico de gran amplitud en $q = q_p$, seguido de oscilaciones que se atenúan. En el límite en que el módulo del número de onda q tiende a cero, que se corresponde con distancias muy grandes, la función $S(q)$ da cuenta del comportamiento asintótico promedio de la $g(r)$. Se puede demostrar [16] que $S(q \rightarrow 0)$ se relaciona con el *factor de compresibilidad isotérmica* κ_T , que es una magnitud macroscópica del líquido, de la siguiente manera:

$$S(q \rightarrow 0) = \rho k_B T \kappa_T \quad (3.10)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

El factor de estructura estático $S(q)$ puede determinarse experimentalmente mediante medidas de la sección eficaz de dispersión de rayos X o de neutrones en función del ángulo de dispersión.

3.3.2. Propiedades dinámicas

En esta sección se hará una distinción entre las propiedades dinámicas que solo dependen del movimiento de una partícula y aquellas que dependen del movimiento colectivo de todas las partículas que forman el sistema.

Dinámica de una única partícula

La *función de correlación de velocidades* de la partícula i -ésima moviéndose a través de un fluido se define como

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle \quad (3.11)$$

Es una medida de la proyección de la velocidad de la partícula en un instante t sobre su velocidad en el origen de tiempos, promediada sobre todas las condiciones iniciales. Su valor en $t = 0$ viene dado por el principio de equipartición de la energía:

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

A tiempos largos se espera que la velocidad de la partícula no guarde ninguna correlación con su velocidad inicial, de forma que $Z(t \rightarrow \infty) = 0$.

Existe una relación entre el *coeficiente de difusión* D y la integral en el tiempo de $Z(t)$. Se considera un conjunto de partículas con posiciones iniciales $\{\vec{r}_i(0)\}$. En un tiempo t estas partículas se difunden y alcanzan las posiciones $\{\vec{r}_i(t)\}$. El coeficiente de difusión D se define a través de la siguiente relación, conocida como *fórmula de Einstein*:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (3.12)$$

donde

$$\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) = \int_0^t dt' \vec{v}_i(t') \quad (3.13)$$

Esta relación es característica de un movimiento aleatorio en el que el *desplazamiento cuadrático medio*, $R^2(t) \equiv \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle$, toma un comportamiento lineal con el tiempo cuando se ha producido un número suficiente de pasos. A continuación, se deriva la expresión de D en función de $Z(t)$. Elevando al cuadrado y promediando la integral (3.13) sobre todas las condiciones iniciales, se tiene

$$\begin{aligned} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle &= \left\langle \int_0^t dt' \vec{v}_i(t') \cdot \int_0^t dt'' \vec{v}_i(t'') \right\rangle = 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \vec{v}_i(t') \cdot \vec{v}_i(t'') \rangle \\ &= 6 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' Z(t' - t'') \end{aligned}$$

Si se hace el cambio de variable de t'' a $\tau = t' - t''$ y se calcula la integral en t' por partes, se obtiene

$$\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle = 6 \int_0^t dt' \int_0^{t'} d\tau Z(\tau) = 6t \int_0^t \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) Z(\tau) d\tau \quad (3.14)$$

y sustituyendo (3.12) en (3.14) en el límite en que $t \rightarrow \infty$ se llega al resultado buscado

$$D = \int_0^\infty dt Z(t) \quad (3.15)$$

La relación (3.15) se trata de una expresión en la que la integral de una función de correlación de carácter microscópico da como resultado una magnitud macroscópica medible experimentalmente. Este tipo de relaciones se conocen como fórmulas tipo *Green-Kubo*.

Dinámica colectiva

La magnitud fundamental en el estudio de la dinámica colectiva del líquido es la función de correlación de las fluctuaciones en el tiempo de la densidad en el espacio de Fourier, que recibe el nombre de *función de dispersión intermedia*, $F(\vec{q}, t)$:

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{q}, t) \rho(-\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\vec{q}[\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(0)]} \quad (3.16)$$

Haciendo la transformada de Fourier inversa de (3.16) se obtiene una función en el espacio ordinario, $G(\vec{r}, t)$, que recibe el nombre de *función de van Hove*:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} e^{i\vec{q}\vec{r}} F(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{R}_k(0) - \vec{R}_j(t)] \right\rangle \quad (3.17)$$

y puede reescribirse como [16]:

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

Se puede entender $G(\vec{r}, t) d\vec{r}$ como el número de partículas k que existen en el elemento de volumen $d\vec{r}$ en el instante t si se asume la existencia de una partícula j en el origen de tiempos. De manera natural, $G(\vec{r}, t)$ puede dividirse en un término propio, $G_s(\vec{r}, t)$, y un término colectivo, $G_c(\vec{r}, t)$. Esta división es útil en tanto que las partículas j y k pueden ser iguales (término propio) o diferentes (término colectivo). Así,

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

donde

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

y

$$G_c(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \delta[\vec{r} + \vec{R}_k(0) - \vec{R}_j(t)] \right\rangle$$

Es fácil ver que $G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$ y $G_c(\vec{r}, t) = \rho g(\vec{r})$.

La transformada de Fourier al dominio de la frecuencia de la función de dispersión intermedia (3.16) da como resultado el *factor de estructura dinámico* $S(\vec{q}, \omega)$:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F(\vec{q}, t) \quad (3.18)$$

Integrando la expresión (3.18) en todo el espectro de frecuencias, se encuentra una relación directa con el factor de estructura estático:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\vec{q}, \omega) = F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q}) \quad (3.19)$$

Al igual que el factor de estructura estático, el factor de estructura dinámico puede medirse en el laboratorio mediante experimentos de difracción de rayos X o de neutrones. Esta función encuentra su interés en el estudio de la existencia de modos de propagación en sistemas líquidos. Estos modos de propagación están relacionados con fluctuaciones colectivas que siguen una dinámica similar a la de los fonones en un sólido. Sin embargo, no existe una teoría capaz de explicar la existencia de estos modos y de sus frecuencias fuera del régimen hidrodinámico ($q \rightarrow 0$).

Otra magnitud importante que aporta información acerca del movimiento local de las partículas es la densidad de corriente definida en (3.7), así como su transformada de Fourier espacial:

$$\vec{J}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \vec{v}_j(t) e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \quad (3.20)$$

Esta corriente puede separarse en una corriente longitudinal, \vec{J}_l , cuya dirección coincide con la del vector de onda \vec{q} , y una corriente transversal, \vec{J}_t , en el plano perpendicular a la dirección de \vec{q} . Las funciones de autocorrelación de las corrientes longitudinal y transversal reciben el nombre de *funciones de correlación longitudinal y transversal*, respectivamente, y se definen como:

$$C_l(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_l(\vec{q}, t) \vec{J}_l(-\vec{q}, 0) \rangle \quad (3.21)$$

$$C_t(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_t(\vec{q}, t) \vec{J}_t(-\vec{q}, 0) \rangle \quad (3.22)$$

Sus expresiones en el dominio de la frecuencia se denotan como $C_l(\vec{q}, \omega)$ y $C_t(\vec{q}, \omega)$. Se puede demostrar [16] que la función $C_l(\vec{q}, \omega)$ y el factor de estructura dinámico $S(\vec{q}, \omega)$ están relacionados de la siguiente manera:

$$q^2 C_l(\vec{q}, \omega) = \omega^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (3.23)$$

De esta expresión se deduce que las fluctuaciones en la densidad están estrechamente relacionadas con las fluctuaciones de la corriente longitudinal, pero son independientes de la corriente transversal. La función de correlación transversal no puede medirse experimentalmente. Su estudio a través de simulaciones en el límite hidrodinámico ($q \rightarrow 0$) permite relacionarla con la viscosidad de cizalladura del líquido, η :

$$C_t(q \rightarrow 0, t) = \frac{k_B T}{m} e^{-q^2 \eta |t| / m \rho} \quad (3.24)$$

donde m es la masa atómica. En el límite hidrodinámico las fluctuaciones de la corriente transversal responden a una exponencial decreciente con el tiempo. A escala macroscópica los líquidos no admiten modos transversales y estas corrientes desaparecen de forma exponencial en procesos de difusión. A escala microscópica sí que pueden existir modos de cizalladura en el líquido, que se manifiestan como oscilaciones en $C_t(\vec{q}, \omega)$ para valores de q intermedios. Es posible introducir un *coeficiente de viscosidad generalizado* $\tilde{\eta}(q, z)$, que está relacionado con la transformada de Laplace de la función de correlación transversal $\tilde{C}_t(q, z)$ de la siguiente manera:

$$\tilde{C}_t(q, z) = \frac{k_B T}{m} \left[z + \frac{q^2}{m \rho} \tilde{\eta}(q, z) \right]^{-1} \quad (3.25)$$

La integral definida de $C_t(q, t)$ normalizada a su valor inicial que denominaremos I ,

$$I \equiv \int_0^\infty dt \frac{C_t(q, t)}{C_t(q, 0)} \quad (3.26)$$

es igual a $\frac{m}{k_B T} \tilde{C}_T(q, 0)$. Por lo tanto, evaluando la expresión (3.25) en $z = 0$, se tiene que

$$\tilde{\eta}(q, 0) = \frac{m \rho}{I} \frac{1}{q^2} \quad (3.27)$$

Extrapolando la expresión (3.27) al límite hidrodinámico ($q \rightarrow 0$), se obtiene el valor del coeficiente de viscosidad de cizalladura ordinario, $\eta \equiv \tilde{\eta}(0, 0)$.

3.4. Hidrodinámica

Se puede conocer la estructura microscópica estática de un líquido mediante experimentos de dispersión de radiación de longitud de onda del orden de la distancia entre partículas. Si se quiere estudiar la dinámica del líquido, es necesario tener en cuenta las escalas de longitud y de tiempo. Es habitual comparar la longitud de onda con el recorrido libre medio l_c de las partículas y el tiempo con el tiempo medio entre colisiones τ_c . Si en un experimento de dispersión el número de onda k y la frecuencia ω son tales que $k l_c \ll 1$ y $\omega \tau_c \ll 1$, se dice que se está trabajando en el *régimen hidrodinámico*, en el que las propiedades locales del líquido varían lentamente en escalas microscópicas de longitud y de tiempo.

Las variables hidrodinámicas incluyen la densidad numérica, la energía y el momento, que cumplen relaciones de conservación de la forma (3.29). Por otro lado, existen las llamadas relaciones constitutivas, que conectan las corrientes o los flujos con los gradientes de las variables dinámicas locales a través de los coeficientes de transporte, de carácter fenomenológico. El objetivo principal de esta sección es dar expresiones explícitas de los coeficientes de transporte en términos de magnitudes microscópicas.

3.4.1. Descripción para una única partícula

Se toma la partícula i -ésima, idéntica a las demás del sistema líquido bajo estudio, y se le coloca una etiqueta para estudiar su difusión. Si se supone que la densidad de partículas es muy baja, de forma que se pueden despreciar las interacciones entre ellas, la densidad microscópica de la partícula etiquetada

$$\rho^{(s)}(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (3.28)$$

y su corriente, $\vec{j}^{(s)}(\vec{r}, t)$, satisfacen la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho^{(s)}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}^{(s)}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.29)$$

Según la relación constitutiva conocida como ley de Fick, se tiene que

$$\vec{j}^{(s)}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} \cdot \rho^{(s)}(\vec{r}, t) \quad (3.30)$$

donde D es el coeficiente de difusión. Sustituyendo (3.30) en la ecuación de continuidad (3.29), se obtiene

$$\frac{\partial \rho^{(s)}(\vec{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \rho^{(s)}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.31)$$

Si se reescribe la expresión anterior en el espacio de los vectores de onda \vec{q} ,

$$\frac{\partial \rho^{(s)}(\vec{q}, t)}{\partial t} - D q^2 \rho^{(s)}(\vec{q}, t) = 0$$

su solución es inmediata:

$$\rho^{(s)}(\vec{q}, t) = \rho^{(s)}(\vec{q}, t = 0) e^{-D q^2 t} \quad (3.32)$$

Atendiendo a la definición (3.16), si se multiplica a ambos lados de (3.32) por $\rho^{(s)}(-\vec{q}, 0)$ y se hace el promedio sobre las condiciones iniciales, se obtiene la función de dispersión intermedia propia $F_s(\vec{q}, t)$ en el régimen hidrodinámico:

$$F_s(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho^{(s)}(\vec{q}, t) \rho^{(s)}(-\vec{q}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \langle \rho^{(s)}(\vec{q}, 0) \rho^{(s)}(-\vec{q}, 0) \rangle e^{-D q^2 t}$$

donde se ha tenido en cuenta que, como la densidad de partículas es pequeña, sus coordenadas no guardan ninguna correlación.

Haciendo la transformada de Fourier inversa de la expresión obtenida para la función de dispersión intermedia propia $F_s(\vec{q}, t)$ se calcula la función de autocorrelación de van Hove propia $G_s(\vec{r}, t)$ en el régimen hidrodinámico:

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$

Se observa que $F_s(\vec{q}, t)$ y $G_s(\vec{r}, t)$ siguen la forma de una gaussiana.

Por último, el factor de estructura dinámico propio $S_s(\vec{r}, t)$ viene dado por la siguiente expresión:

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

Esta función tiene la forma de una curva lorentziana centrada en $\omega = 0$ y de anchura $2Dq^2$, típica de procesos difusivos como el que sufre la partícula etiquetada en el fluido.

3.4.2. Descripción colectiva

La hidrodinámica trata la escala de tiempos y longitudes, de forma que bajo su punto de vista, el líquido se comporta como un continuo. A continuación, se presentan las leyes de conservación de la densidad numérica $\rho(\vec{r}, t)$, la densidad de energía $e(\vec{r}, t)$ y la densidad de momento $\vec{p}(\vec{r}, t)$ para un fluido monoatómico, que no se resolverán.

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

$$\frac{\partial e(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e(\vec{r}, t) = 0$$

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

donde $\vec{J}_e(\vec{r}, t)$ es la corriente de energía y $\vec{\sigma}(\vec{r}, t)$ es el tensor de esfuerzos. Junto a estas ecuaciones de continuidad se deben especificar dos relaciones constitutivas para $\vec{J}_e(\vec{r}, t)$ y $\vec{\sigma}(\vec{r}, t)$ en las que estas magnitudes se expresen en términos de variables termodinámicas y coeficientes de transporte. Las soluciones de estas ecuaciones son los modos de vibración permitidos en el líquido y puede verse a través de la matriz hidrodinámica [16] que las corrientes longitudinales están completamente desacopladas de las transversales, por su estructura diagonal por cajas.

La hidrodinámica describe las fluctuaciones que separan al líquido del equilibrio a nivel local y transitorio. Si se considera que estas desviaciones son pequeñas, estas ecuaciones pueden linealizar despreciando las desviaciones de orden dos o superior.

Si se quiere profundizar en la descripción colectiva y en la resolución de estas ecuaciones en particular, se puede consultar [16].

Modos longitudinales

Los modos longitudinales son aquellos asociados a las fluctuaciones de la densidad, la temperatura y la componente longitudinal del momento \vec{p} . El factor de estructura dinámico normalizado en la región hidrodinámica puede expresarse como:

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

donde γ_0 es igual al cociente entre el calor específico a presión constante y el calor específico a volumen constante, D_T es el coeficiente de difusión térmica, Γ es el coeficiente de atenuación del sonido y c_s es la velocidad adiabática del sonido.

Modos transversales

La función de correlación que describe las fluctuaciones de la corriente transversal es el espectro $C_t(q, \omega)$, que en el régimen hidrodinámico toma la forma de una curva lorentziana:

$$C_t(q, \omega) = \frac{k_B T}{\pi m} \frac{\mu q^2}{\omega^2 + (\mu q^2)^2}$$

Esta expresión señala que los modos transversales son difusivos en el régimen hidrodinámico, tal y como describen los modelos tradicionales de líquidos.

3.4.3. Un paso más: la hidrodinámica generalizada

Como ya se ha apuntado anteriormente, el régimen hidrodinámico se aplica en el estudio de los líquidos para longitudes y tiempos largos. A escalas microscópicas la descripción del líquido como un continuo a través de las leyes de conservación deja de ser válida. Sin embargo, esta pérdida de validez no se produce de forma brusca, si no que ocurre de manera gradual. La hidrodinámica reproduce resultados aceptables lejos de la región de q pequeños y tiempos largos. Es por este motivo que para modelizar el comportamiento del líquido en longitudes cortas y tiempos largos se mantienen las ideas básicas de la hidrodinámica y se generalizan, permitiendo que las variables termodinámicas y los coeficientes de transporte sean funciones del espacio y del tiempo. El conjunto de teorías que extienden el modelo hidrodinámico recibe el nombre de *hidrodinámica generalizada*.

En este trabajo se estudia el líquido a distancias del orden de ángstroms y a tiempos del orden de picosegundos, por lo que las expresiones que se aplican al sistema serán las derivadas de la hidrodinámica generalizada. Parece razonable suponer que dichas expresiones serán formalmente similares a las de la hidrodinámica ordinaria. Uno de los formalismos más utilizados en la generalización de la hidrodinámica es el de los operadores de proyección propuesto por H. Mori, sobre el que se puede obtener información en [18].

Capítulo 4

El Circonio líquido

4.1. Resultados de la simulación

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis computacional de los datos proporcionados por la simulación para el circonio líquido. Se compararán estos resultados con estudios experimentales basados en difracción de rayos X y en difracción de neutrones. Estos últimos datos son más actuales y, por lo tanto, se entenderán como más precisos.

4.1.1. Características de la simulación

Antes de empezar la simulación deben fijarse algunos parámetros iniciales para determinar las condiciones del sistema. Se estableció una temperatura de $T = 2150 K$, ligeramente mayor que el punto de fusión del circonio a presión ambiente, y un número de partículas de $M = 100$ átomos de circonio. Estos 100 átomos se colocaron en una caja cúbica de lado $l = 13,6638 \text{ \AA}$, lo que se traduce en una densidad numérica experimental de $\rho = \frac{M}{l^3} = 0,0392 \text{ \AA}^{-3}$. Dado que la configuración electrónica del circonio es $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, en los cálculos de la simulación se tuvieron en cuenta 12 electrones de valencia por cada átomo ($4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$). El resto de electrones ($[Ar] 3d^{10}$) están muy internos en el átomo, formando un core que no interactúa. El efecto de este core queda caracterizado por el pseudopotencial. Se fijó un paso de tiempo entre cada iteración de la simulación de $\Delta t = 4,5 \cdot 10^{-3} ps$. En total se calcularon 10046 configuraciones del espacio de las fases del sistema, lo que equivale a un tiempo total de simulación de $t = 45,207 ps$. La base de ondas planas es infinita y, por lo tanto, es necesario acotar el módulo del vector de onda máximo, que se tomó como el equivalente a una energía de $45,0 Ryd$. Teniendo en cuenta que la masa atómica del circonio es de $91,224 u$, la longitud de onda térmica de de Broglie (2.6) es de $0,0394 \text{ \AA}$, de forma que la hipótesis clásica se adecúa muy bien al sistema.

El algoritmo utilizado en cada iteración es el siguiente: se parte de unas posiciones fijas de los iones y, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, se busca el estado electrónico fundamental resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando una base de ondas planas. A continuación, se calculan las fuerzas entre los iones aplicando el teorema de Hellmann-Feynmann y resolviendo las correspondientes ecuaciones de Newton. Dado que la base de ondas planas es infinita, es necesario acotar el módulo del vector de onda máximo, que se tomó como el equivalente a una energía de $45,0 Ryd$. El software empleado para este procedimiento fue el código abierto Quantum Espresso [19].

4.1.2. Propiedades estáticas

En primer lugar, se calculó la función de distribución de pares $g(r)$, que aparece representada en la figura (4.1), junto a los datos experimentales de la $g(r)$ con difracción de rayos X [20] y difracción de neutrones [21]. Las posiciones de los máximos y mínimos de la función obtenida a partir de los datos de la simulación se ajustan bastante bien a las del estudio más reciente, coincidiendo de forma bastante aceptable en las amplitudes de las oscilaciones. En

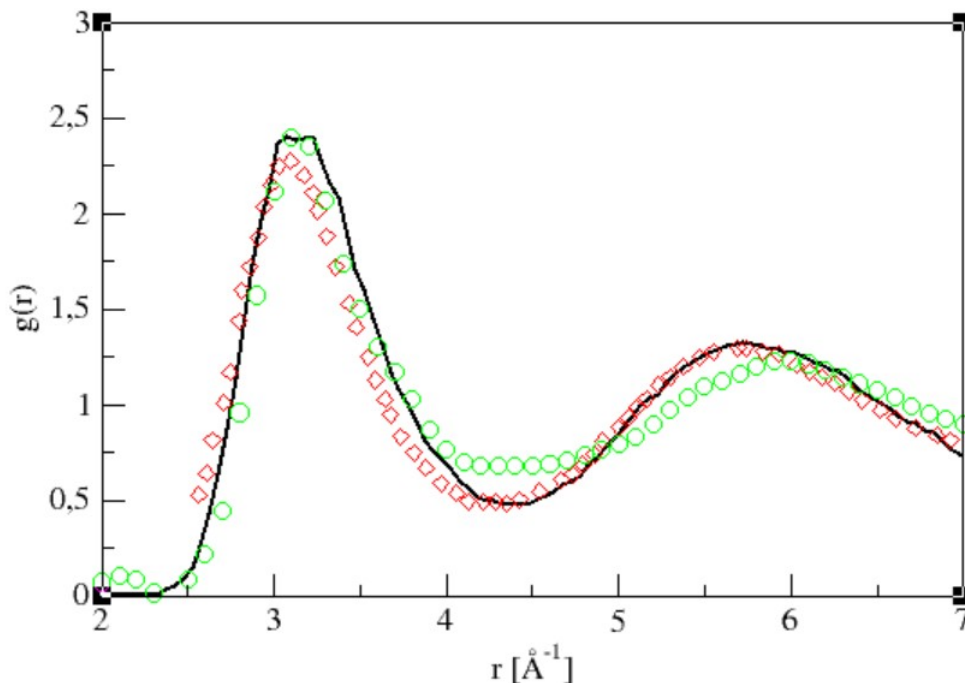


Figura 4.1: Función de distribución de pares para el circonio líquido a 2150 K. En línea continua negra aparecen los datos de la simulación, en circunferencias verdes, los datos de 1980 [20], y en rombos rojos, los datos del 2002 [21].

la figura (4.1) se observan dos picos, siendo el primero más pronunciado que el segundo. Las oscilaciones se van suavizando a medida que aumenta r y se intuye así un cierto orden de corto alcance en el líquido. A partir de la función de distribución de pares podemos calcular parámetros relacionados con este orden de corto alcance, como el número de primeros vecinos (*neighbor correlation number*). Esta cantidad se obtiene integrando la función de distribución radial $4\pi\rho r^2g(r)$ desde el origen hasta la posición del primer mínimo $r_{min} = 4,36\text{Å}$.

$$CN = 4\pi\rho \int_0^{r_{min}} dr r^2 g(r) = 13,3$$

En promedio cada átomo estará rodeado de 13,3 átomos.

Se calculó también el factor de estructura estático $S(q)$. Esta función es la Transformada de Fourier de la función de correlación de pares $g(r)$ y se puede medir experimentalmente. Se ha representado la $S(q)$ obtenida con la simulación, así como la $S(q)$ de los experimentos de difracción de rayos X [20] y de neutrones [21] en la figura (4.2). De nuevo, puede apreciarse que el resultado de la simulación, con su pico principal en $q_p = 2,39\text{Å}^{-1}$, se aproxima correctamente a la forma de la función más actual. En la segunda oscilación pueden verse dos máximos relativos seguidos, lo que se conoce como *shoulder* debido a su forma. Esta peculiaridad, que

fue observada por primera vez en los resultados experimentales nuevos [21], está relacionada con el orden de corto alcance icosaédrico presente en el líquido. En el límite en que q tiende a 0,

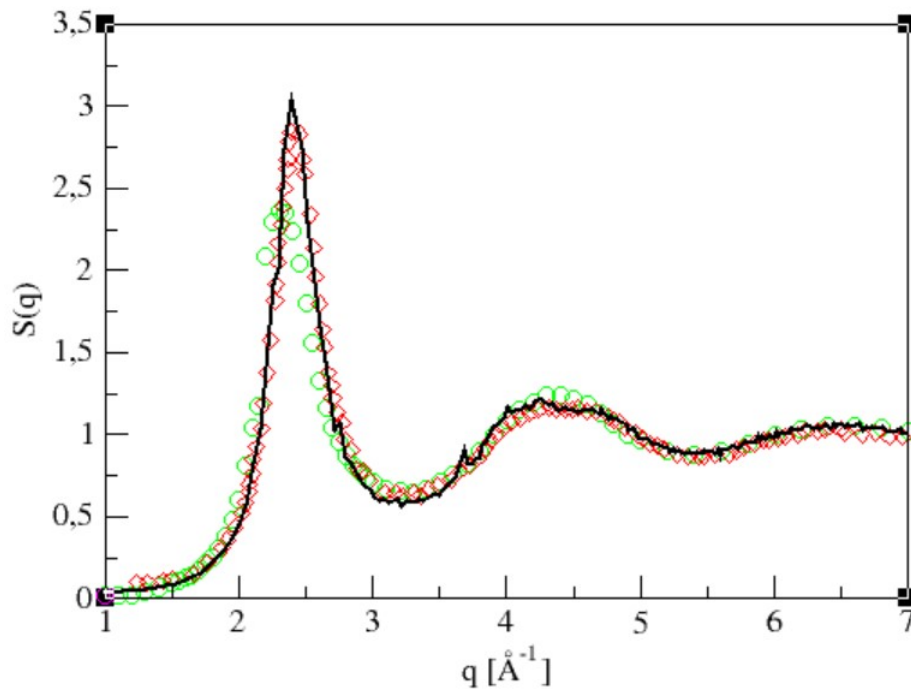


Figura 4.2: Función factor de estructura estática para el circonio líquido a 2150 K. En línea continua negra aparecen los datos de la simulación, en circunferencias verdes, los datos de 1980 [20], y en rombos rojos, los datos del 2002 [21].

el factor de estructura $S(q)$ tiende a $\rho k_B T \kappa_T$ (3.10), donde ρ es la densidad numérica, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema y κ_T es el factor de compresibilidad isotérmica. Teniendo en cuenta que el comportamiento analítico de $S(q)$ en el límite en que q tiende a 0 viene dado por la expresión

$$S(q \rightarrow 0) = a_0 + a_1 \cdot q^2$$

donde a_0 y a_1 son parámetros de ajuste, se han ajustado los resultados de $S(q)$ de la simulación y se ha obtenido un valor de la ordenada en el origen de $a_0 = 0,0165 \pm 0,005$. A partir de este dato, se puede hallar el coeficiente de compresibilidad isotérmica:

$$\kappa_T = \frac{a_0}{\rho k_B T} = (1,42 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} N^{-1} m^2$$

Este valor ofrecido por la simulación está en buen acuerdo con el dato experimental $\kappa_T^{exp} = (1,45 \pm 0,15) \cdot 10^{-11} N^{-1} m^2$, que puede encontrarse en [22].

A continuación, se realizó el *análisis de vecinos comunes* (CNA por sus siglas en inglés -*Common Neighbour Analysis*-)[23], que proporciona información tridimensional sobre el sistema. Para llevar a cabo este estudio, previamente se tomó una configuración del sistema y se bajó su temperatura hasta unos 3 K, eliminando el movimiento de los átomos y sus vibraciones y obteniendo así una estructura cristalina congelada. En el método CNA la estructura del sistema viene representada por diferentes diagramas. Tomando un par de átomos del sistema, el diagrama se caracteriza por cuatro índices, (i), (ii), (iii) y (iv), donde

- (i) indica si los átomos del par de referencia son primeros ($i = 1$) o segundos vecinos ($i = 2$)
- (ii) indica el número de vecinos comunes compartidos por los dos átomos del par
- (iii) indica el número de enlaces entre los vecinos comunes
- (iv) distingue diagramas con los mismos índices (i), (ii) y (iii) con diferentes enlaces entre los vecinos comunes.

Para determinar si los átomos del par son primeros vecinos se comprueba que la distancia entre ellos sea menor o igual que la distancia desde el origen hasta el primer mínimo, r_{min} , de la función $g(r)$.

Se hicieron cálculos para cuatro configuraciones congeladas. Los resultados promedio (en tanto por ciento) de la presencia de cada tipo de estructura CNA en el circonio para las cuatro configuraciones aparecen en la tabla (4.1). Asimismo, con el fin de comparar, se incluyen en la tabla los resultados correspondientes a las estructuras fcc, bcc, hexagonal compacta e icosaédrica.

Diagrama CNA	Zr	fcc	bcc	hcp	icos
1421	0,01	1	0	0,5	0
1422	0,02	0	0	0,5	0
1431	0,14	0	0	0	0
1441	0,09	0	3/7	0	0
1541	0,15	0	0	0	0
1551	0,39	0	0	0	1
1661	0,14	0	4/7	0	0

Tabla 4.1:

Existe una gran proporción de configuraciones 1551, que se corresponden con una estructura icosaédrica pura. Los diagramas 1431, 1541 y 1661 tiene una contribución apreciable en la configuración del circonio líquido, siendo los dos primeros estructuras icosaédricas deformadas y teniendo el último de ellos una presencia relativa de 4/7 en la estructura bcc. Por otro lado, existe una contribución residual de las estructuras 1421 y 1422, que aparecen en la estructura hexagonal, y de 1441, presente en la bcc. Se puede concluir que el orden de corto alcance predominante en el circonio líquido es el icosaédrico, seguido de la estructura bcc, que es la red en la que cristaliza este metal.

4.1.3. Propiedades dinámicas

A continuación, se detallan los resultados obtenidos para aquellas magnitudes que dependen del tiempo.

Dinámica de una partícula

En primer lugar, se calcularon dos magnitudes dependientes del tiempo, pero que solo tienen en cuenta el movimiento de un átomo del sistema: el desplazamiento cuadrático medio y la función de correlación de velocidades.

El desplazamiento cuadrático medio $\langle |r(0) - r(t)|^2 \rangle$ da una idea de la distancia promedio que recorre un átomo durante un tiempo t . En la figura (4.3) se puede apreciar cómo para tiempos largos la función tiene un comportamiento lineal con el tiempo, mientras que para tiempos cortos el comportamiento es cuadrático. Tal y como se vio en la ecuación de Einstein

(3.12), si se realiza un ajuste lineal para tiempos suficientemente grandes, la pendiente m de la recta de ajuste se relaciona con el factor de difusión D de la siguiente manera: $m = 6D$. Con los datos de la simulación se obtiene el siguiente valor de la pendiente $m = 1,89 \pm 0,02 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$. Por lo tanto, el coeficiente de difusión obtenido fue

$$D = \frac{m}{6} = (3,15 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

El dato experimental disponible en [24] es $D^{exp} = 3,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, de forma que puede decirse que el resultado de la simulación se ajusta bien al valor experimental.

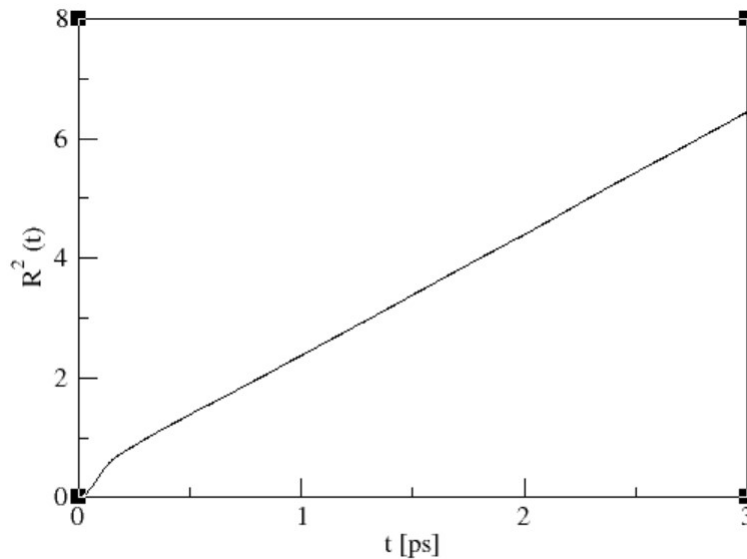


Figura 4.3: Función desplazamiento cuadrático medio para el circonio líquido a 2150 K.

La función de correlación de velocidades $Z(t)$ (3.11) describe la correlación de la velocidad de un átomo en un instante $t' = 0$ con su velocidad en un instante diferente $t' = t$. En la figura (4.4) se observa la pérdida de correlación a medida que aumenta el tiempo t . Esta pérdida se debe a las colisiones entre los distintos átomos del sistema, que provocan cambios bruscos en la velocidad de los mismos, de forma que, a medida que crece el tiempo t el átomo pierde memoria de su velocidad en el instante $t' = 0$.

Dinámica de la colectividad

En primer lugar, se calculó la función de dispersión intermedia $F(q, t)$ mediante la expresión (3.16), que aporta información sobre las fluctuaciones de la densidad debidas a la dinámica colectiva. Esta función describe la evolución temporal de las *excitaciones colectivas*, a través de los vectores de onda permitidos por las condiciones de contorno cíclicas impuestas por la caja de la simulación, y la evolución temporal de las posiciones de los iones. En la figura (4.5) se ha representado la $F(q, t)$ para varios valores de q . Para valores pequeños de q la función de dispersión intermedia muestra un comportamiento oscilatorio amortiguado superpuesto a un decaimiento exponencial. Los modos propagantes son los responsables de las oscilaciones, mientras que los modos de relajación son la causa del decaimiento. A medida que crece q , aumenta el amortiguamiento de las oscilaciones, hasta que desaparecen para $q \approx 4/5 q_p$. Para $q \approx q_p$, la función presenta un decaimiento lento y monótono, que se conoce como *estrechamiento de Gennes*.

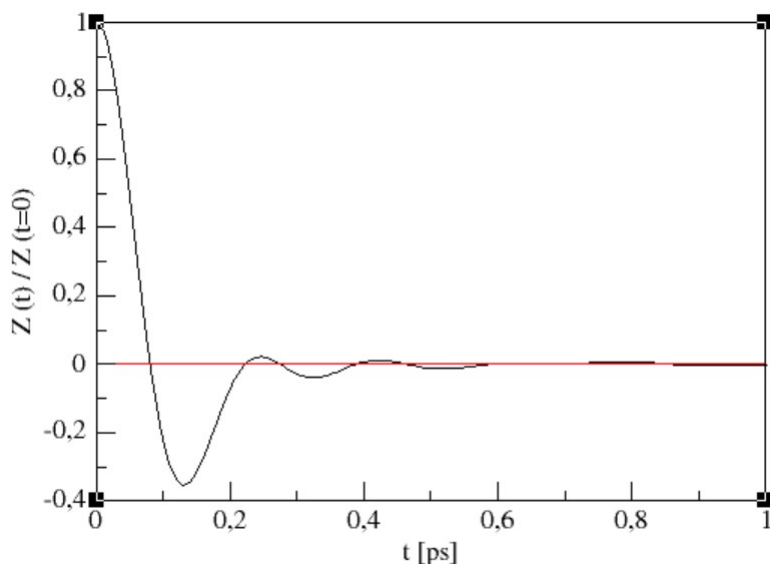


Figura 4.4: Función de correlación de velocidades para el circonio líquido a 2150 K.

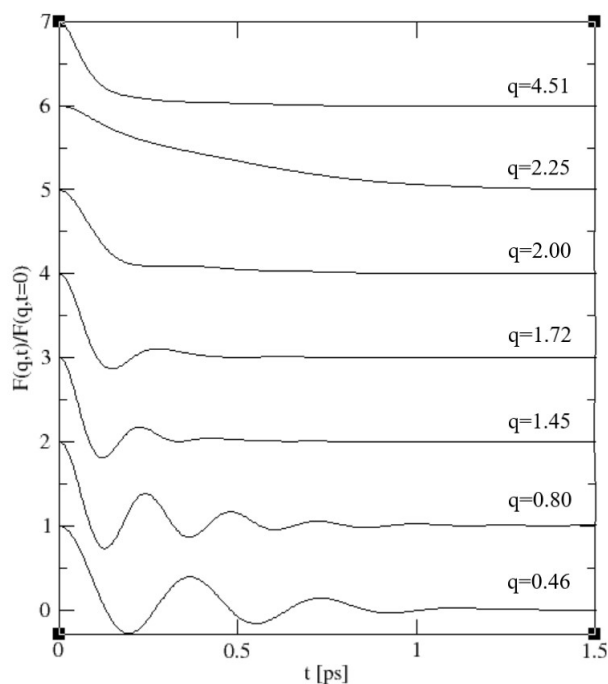


Figura 4.5: Función de dispersión intermedia normalizada para varios valores del número de onda (escritos en \AA^{-1} en la figura) del circonio líquido a 2150 K.

La Transformada de Fourier de $F(q, t)$ en el dominio de la frecuencia da como resultado el factor de estructura dinámico, $S(q, \omega)$, que puede medirse en el laboratorio a través de experimentos de dispersión de rayos X y de neutrones. En la figura (4.6) se muestra la función $S(q, \omega)$ para distintos valores de q . Hasta $q \approx 5/7 q_p$ se observa que el factor de estructura presenta picos laterales a unas determinadas frecuencias, que señalan la existencia de excitaciones colectivas propagantes en el sistema. Más allá de dicho valor de q , la función presenta un comportamiento monótono decreciente. A partir de las posiciones de los picos laterales en

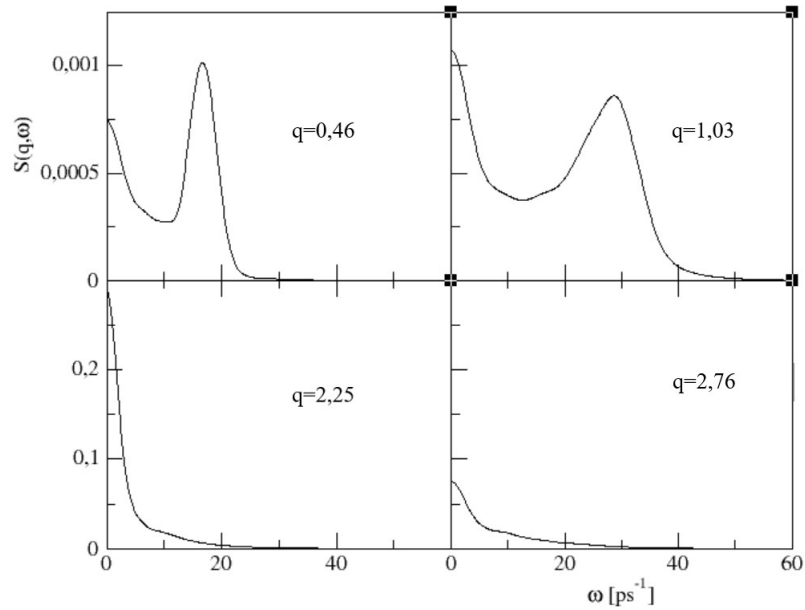


Figura 4.6: Factor de estructura dinámico no normalizado para ciertos valores del número de onda (escritos en \AA^{-1} en la figura) del circonio líquido a 2150 K.

la $S(q, \omega)$, se puede construir una relación de dispersión $\omega_s(q)$ de las excitaciones de la densidad, que se ha representado en la figura (4.9). En la región hidrodinámica (q pequeños) $\omega_s(q)$ depende linealmente de q y su pendiente coincide con la *velocidad adiabática del sonido* en el líquido, c_s . El ajuste de los datos obtenidos en la simulación para la relación de dispersión $\omega_s(q)$ en el límite en que $q \rightarrow 0$ dio como resultado un valor para la velocidad adiabática del sonido en el circonio líquido de $c_s = 3380 \pm 125 \text{ m s}^{-1}$. La comparación de este resultado con el dato experimental de [25], $c_s^{exp} = 3648 \text{ m s}^{-1}$, es buena. Cabe destacar que no se trata de un resultado experimental producto de mediciones exactas en el laboratorio, sino que surge de la propuesta de fórmulas semiempíricas que relacionan la velocidad adiabática del sonido con otras magnitudes físicas cuyo valor se supone conocido.

A partir de las configuraciones obtenidas en la simulación, se calcularon también las corrientes transversal $C_t(q, t)$ y longitudinal $C_l(q, t)$, así como sus correspondientes transformadas de Fourier en el dominio de la frecuencia, $C_t(q, \omega)$ y $C_l(q, \omega)$.

La función $C_l(q, \omega)$ presenta el mismo comportamiento para cada valor de q : la función comienza en 0 para $\omega = 0$, aumenta su valor hasta alcanzar un máximo a una determinada frecuencia $\omega_l(q)$ y decae de forma suave hasta 0 para frecuencias grandes. Para cada valor de q existe un único pico con una frecuencia asociada $\omega_l(q)$. Las posiciones de los picos definen una relación de dispersión longitudinal, que solo coincidirá con $\omega_s(q)$ en el límite hidrodinámico, donde también presenta un comportamiento lineal. Esta relación de dispersión aparece representada también en la figura (4.9), donde se observa que presenta un máximo seguido de un mínimo para $q \approx q_p$. En la figura (4.7) se puede observar el comportamiento descrito de la función $C_l(q, \omega)$ para varios valores de q .

Por su parte, la función $C_t(q, t)$ no está asociada a ninguna magnitud medible experimentalmente y solo puede calcularse mediante simulaciones. Esta función está relacionada con la capacidad del sistema para soportar la existencia ondas transversales a su dirección de propa-

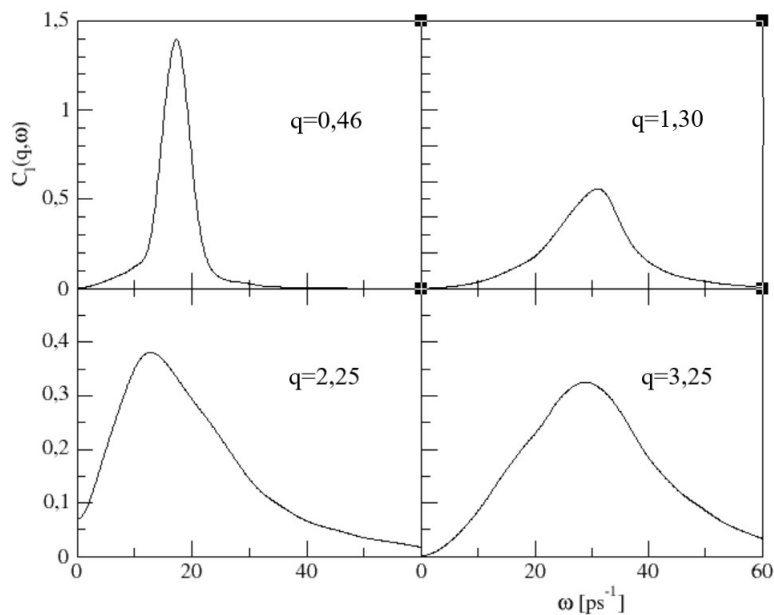


Figura 4.7: Espectro de la función de correlación longitudinal para cuatro valores del número de onda (escritos en \AA^{-1} en la figura) del circonio líquido a 2150 K.

gación. Estos modos reciben el nombre de *shear modes* o modos de cizalladura y la existencia de picos laterales en la Transformada de Fourier de $C_t(q, t)$ al dominio de la frecuencia, $C_t(q, \omega)$, constituye una evidencia de su presencia en el líquido. En la figura (4.8) se muestra la forma $C_t(q, \omega)$ para cuatro valores de q . Se observó que la función $C_t(q, \omega)$ presenta picos para un

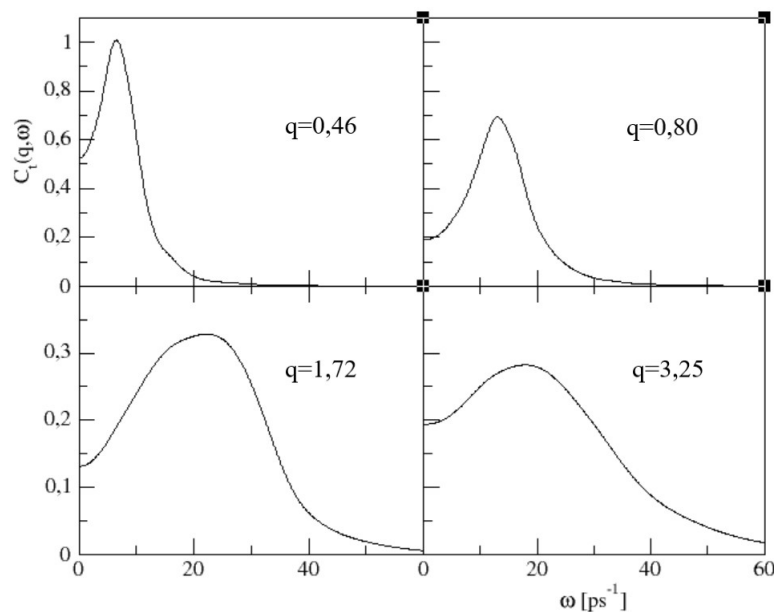


Figura 4.8: Espectro de la función de correlación transversal para cuatro valores del número de onda (escritos en \AA^{-1} en la figura) del circonio líquido a 2150 K.

amplio rango de valores de q , de forma que se puede construir una relación de dispersión transversal, que aparece representada en la figura (4.9). Para el primer valor de q permitido por las

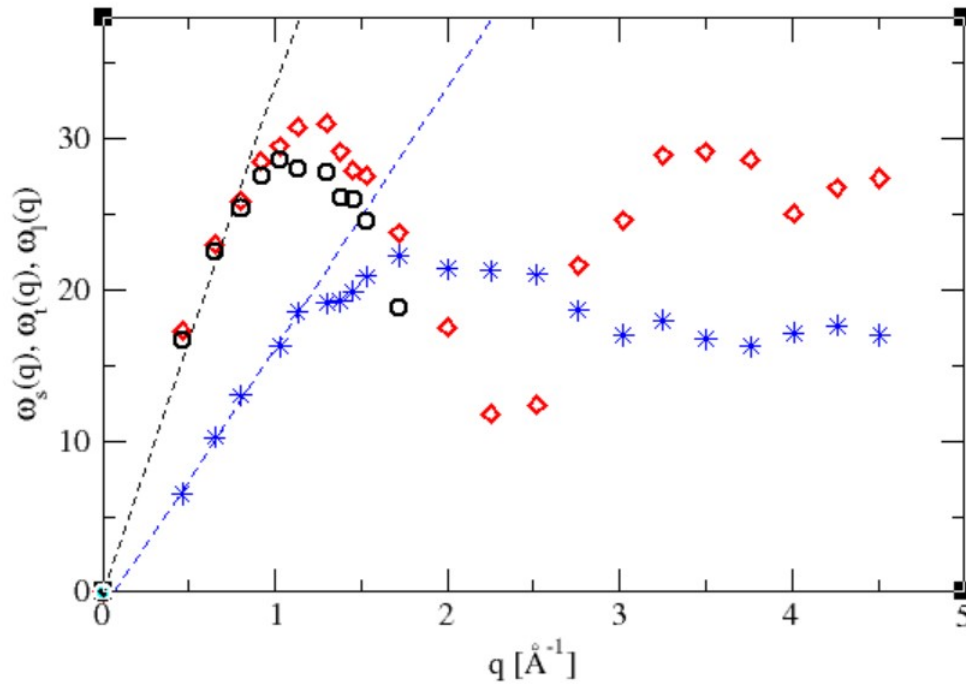


Figura 4.9: Relaciones de dispersión para el circonio líquido a 2150 K. En círculos negros: relación de dispersión obtenida a partir de los picos inelásticos de $S(q, \omega)$. En diamantes rojos: relación de dispersión longitudinal calculada a partir de los máximos observados en espectro de la corriente longitudinal $C_l(q, \omega)$. En estrellas azules: relación de dispersión transversal construida a partir de los máximos observados en espectro de la corriente transversal $C_t(q, \omega)$. Las líneas discontinuas son ajustes de los datos de la simulación.

condiciones de contorno de la simulación, $q_{min} = 0,46 \text{ \AA}^{-1}$, ya se observa un pico. A medida que aumenta el valor de q , crece la frecuencia $\omega_t(q)$ asociada a cada pico hasta alcanzar un máximo, a partir del cual las frecuencias decrecen muy lentamente. Para la función $C_t(q, \omega)$ existe un valor límite inferior del número de onda q_t , tal que $0 < q_t < q_{min}$, a partir del cual puede existir transmisión de ondas transversales en el líquido. Para valores $q < q_T$ el líquido no presenta un comportamiento elástico, si no viscoso. De esta manera, para la relación de dispersión transversal en el límite en que $q \rightarrow 0$ el ajuste deberá ser de la forma:

$$\omega_t = c_t(q - q_t)$$

donde el parámetro c_t se corresponde con la *velocidad de las ondas transversales* en el líquido. El ajuste de los datos obtenidos de la simulación dio como resultado una velocidad de $c_t = 1750 \pm 130 \text{ m s}^{-1}$ y un valor umbral del número de onda de $q_t = 0,07 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$.

A partir de $C_t(q, t)$ se puede obtener la viscosidad del líquido η , tal y como se describió en la sección (3.3.2) en las ecuaciones (3.24)-(3.27). En la tabla (4.2) aparecen los resultados obtenidos de la simulación para la integral (3.26) y para el coeficiente de viscosidad generalizado $\tilde{\eta}(q, z=0)$ para distintos valores de q . Nos interesa el valor en el límite en que $q \rightarrow 0$. Haciendo un ajuste de los datos reflejados en la tabla (4.2) del tipo

$$\tilde{\eta}(q, 0) = \tilde{\eta}(0, 0) - b_0 q^2$$

donde $\tilde{\eta}(0, 0)$ es la viscosidad ordinaria buscada y b_0 es un parámetro de ajuste, se obtuvo el

q	I	$\tilde{\eta}(q, 0)$
0,46	0,079	36,0
0,65	0,046	30,7
0,8	0,029	32,0
0,92	0,028	25,1
1,03	0,023	24,7
1,13	0,021	22,2
1,3	0,024	15,0
1,38	0,021	15,0
1,45	0,021	13,3

Tabla 4.2:

valor $\eta \equiv \tilde{\eta}(0, 0) = 3,81 \pm 0,14 \text{ mPa s}$. Este resultado se encuentra en el intervalo entre los dos datos experimentales existentes: $\eta_1^{exp} = 3,5 \text{ mPa s}$ en [26] y $\eta_2^{exp} = 4,5 \text{ mPa s}$ en [27].

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se han calculado por primera vez diversas propiedades estáticas y dinámicas del circonio líquido a una temperatura de 2150 K mediante simulaciones basadas en primeros principios.

Para caracterizar la estructura estática del sistema se calculó el factor de estructura estático $S(q)$, que muestra un buen acuerdo con los datos experimentales más recientes de dispersión de neutrones. El ajuste con los datos de dispersión de rayos X es peor, debido quizá a falta de precisión en estas medidas más antiguas. Se observó una asimetría en el segundo pico de $S(q)$, característica del orden de corto alcance icosaédrico. Para obtener información tridimensional del sistema se realizó un análisis CNA, que señaló el predominio de la estructura icosaédrica en el líquido. Además, se observó una proporción considerable de la estructura bcc, el tipo de red en la que cristaliza el Circonio.

En cuanto a las propiedades dinámicas, se calculó la función de dispersión intermedia $F(q, t)$, que presenta un comportamiento oscilatorio hasta $q \approx 4/5 q_p$. A partir de dicho valor de q solo existe un decaimiento monótono. En $q \approx q_p$ se observó el estrechamiento de Gennes. Los picos laterales observados en el factor de estructura dinámico $S(q, \omega)$ reflejan la existencia de excitaciones colectivas de la densidad de tipo transversal. En el estudio de la dinámica del líquido se calcularon los espectros de las funciones de correlación longitudinal y transversal, $C_l(q, \omega)$ y $C_t(q, \omega)$, respectivamente. La aparición de picos confirma la existencia de modos de oscilación longitudinales y transversales en el sistema.

Por otro lado, se calculó el factor de compresibilidad isotérmica κ_T , el coeficiente de difusión D , la velocidad adiabática del sonido c_s , la velocidad de propagación de los modos transversales en el líquido c_t y la viscosidad η . Los valores de κ_T , D y c_s se adaptan muy bien a los datos experimentales disponibles y el valor *ab initio* de la viscosidad muestra un buen acuerdo con el rango de valores existente entre los dos medidas empíricas. No existen datos experimentales de c_t , lo que muestra una de las utilidades de la simulación realizada.

Se puede concluir que la simulación de primeros principios llevada a cabo reproduce con éxito las propiedades estáticas y dinámicas de las que existen estudios empíricos. Este hecho respalda la fiabilidad de las magnitudes calculadas para las que no existen resultados experimentales. El buen acuerdo de los resultados de la simulación con los datos experimentales era esperado, pues se ha implementado un método computacional de primeros principios, que básicamente consiste en resolver la ecuación de Schrödinger utilizando como aproximaciones un término de intercambio y correlación adecuado y un pseudopotencial que incluye los efectos

de los electrones más internos.

Bibliografía

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phase transition for a hard sphere system*, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [2] R. Car and M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [3] S. L. Zhu, X. M. Wang, F. X. Qin and A. Inoue, *A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application*, Materials Science and Engineering **459**, 233 (2007).
- [4] B. Cox, *Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials **336**, 331 (2005).
- [5] G. Hunter, J. Dickinson, B. Herb and R. Graham, *Creation of oxidized zirconium orthopaedic implants*, Journal of ASTM International **2**, 1 (2005).
- [6] P. Altuna, E. Lucas-Taulé, J. Gargallo-Albiol, O. Figueras-Álvarez, F. Hernández-Alfaro and J. Nart, *Clinical evidence on titanium–zirconium dental implants: a systematic review and meta-analysis*, International journal of oral and maxillofacial surgery **45**, 842 (2016).
- [7] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*, John Wiley & Sons, 2015.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] K. Capelle, *A bird’s-eye view of density-functional theory*, Brazilian journal of physics **36**, 1318 (2006).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [12] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, 2017.
- [13] L. Verlet, *Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [14] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982).
- [15] R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical Mechanics*, Elsevier, 2021.

- [16] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, 2006.
- [17] B. González del Río, *Dynamic properties of liquid metals and their free surface with first principles molecular dynamics*, Ph.D Thesis, Universidad de Valladolid, 2017.
- [18] R. D. Mountain, *Generalized hydrodynamics*, Advances in Molecular Relaxation Processes **9**, 225 (1977).
- [19] P. Gianozzi et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [20] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, 1980.
- [21] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellisent and D. M. Herlach, Phys. Rev. Lett. **89**, 075507 (2002).
- [22] Y. Marcus, *On the compressibility of liquid metals*, J. Chem. Thermodyn. **109**, 11 (2017).
- [23] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*, J. Phys. Chem. **91**, 4950 (1987).
- [24] T. Iida and R. I. L. Guthrie, *The Thermophysical Properties of Metallic Liquids*, Oxford University Press, 2015.
- [25] S. Blairs, *Review of data for velocity of sound in pure liquid metals and metalloids*, Intern. Materials Rev. **52**, 321 (2007).
- [26] A. D. Agaev and V. I. Kostikov and V. N. Bobkovskij, *Viscosity of liquid refractory metals*, Izv. Akad. Nauk SSSR Met. **3**, 43 (1980).
- [27] T. Ishikawa and P. F. Paradis, *Thermophysical properties of molten refractory metals measured by an electrostatic levitator*, J. Electron. Mater. **34**, 1526 (2005).