



---

**Universidad de Valladolid**

Trabajo Fin de Grado

GRADO EN FÍSICA

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES  
Y DINÁMICAS DEL FE LÍQUIDO  
A ALTAS PRESIONES**

Autor:

Alberto García Herrero

Tutores :

David J González Fernández y Luis Enrique González Tesedo

2022

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Fundamento teórico</b>	<b>2</b>
1.1. Introducción cuántica . . . . .	2
1.2. Mecánica estadística . . . . .	3
1.3. Funciones de correlación . . . . .	4
1.4. Propiedades estáticas y dinámicas . . . . .	6
1.4.1. Propiedades estáticas . . . . .	7
1.4.2. Propiedades dinámicas . . . . .	7
1.5. Hidrodinámica . . . . .	10
1.5.1. Descripción individual . . . . .	10
1.5.2. Descripción colectiva . . . . .	11
<b>2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)</b>	<b>13</b>
2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	14
2.3. La aproximación de la densidad local . . . . .	16
2.4. Pseudopotenciales . . . . .	16
2.5. Dinámica molecular . . . . .	17
2.6. Algoritmo de Verlet . . . . .	18
<b>3. Fe líquido</b>	<b>19</b>
3.1. Características de la simulación . . . . .	19
3.2. Propiedades estáticas . . . . .	20
3.3. Propiedades dinámicas . . . . .	21
3.3.1. Magnitudes individuales . . . . .	21
3.3.2. Magnitudes colectivas . . . . .	22
<b>4. Conclusiones</b>	<b>28</b>
<b>Referencias</b>	<b>30</b>

## Introducción

El estudio del hierro en cualquiera de sus estados es de gran importancia dado que es uno de los elementos más abundantes del universo además de ser el constituyente principal del núcleo de algunos planetas además del de la Tierra [25, 29, 33]. En nuestro caso, nos centraremos en el estado cercano a las condiciones encontradas en el límite del núcleo externo con el manto.

Para ello hemos recurrido a una simulación usando un método *ab initio* de dinámica molecular (AIMD por sus siglas en inglés) basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Estas técnicas están bastante extendidas en el estudio de metales en fase líquida y son fundamentales a la hora de analizar ciertas propiedades de éstos.

En el primer capítulo se presentan conceptos relacionados con la mecánica cuántica que resultan básicos para comprender lo explicado en secciones siguientes. Además se incluyen ideas sobre mecánica estadística y funciones de correlación que nos abren la puerta a calcular las magnitudes elegidas para este trabajo.

Tratar con sistemas en estado líquido complica el trabajo ya que no hay un modelo teórico exacto que los describa. Es aquí donde los métodos de cálculo *ab initio* ganan importancia: mediante primeros principios conocemos el comportamiento del sistema a estudiar. Obtenemos distintas configuraciones de posiciones y velocidades y, aplicando conceptos de la física estadística, encontramos los valores de las propiedades deseadas. Esto se explica en el capítulo 2.

Esta resolución tan compleja nos obliga a utilizar métodos computacionales que son factibles también gracias al poder computativo actual. En el tercer capítulo exponemos los resultados obtenidos con este procedimiento y las propiedades que hemos podido extraer de éstos.

En el capítulo final compararemos lo obtenido mediante la simulación con los datos experimentales disponibles. Terminaremos comentando sobre la fiabilidad del método y su acercamiento a lo esperado.

# 1. Fundamento teórico

Antes de hablar de la teoría en la que se basan los cálculos de este trabajo, vamos a introducir varios conceptos que serán necesarios para la comprensión de éste.

## 1.1. Introducción cuántica

En primera instancia vamos a partir de lo más fundamental dentro de la mecánica cuántica que es, por supuesto, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista:

$$H\Psi = E\Psi$$

En el estudio de los átomos, la diferencia de masas entre el núcleo y los electrones que componen a éstos ( $m_p \approx 1800m_e$ ) es la base en la que se fundamenta la aproximación de Born-Oppenheimer. Gracias a esta diferencia de masas podemos tratar a los núcleos como si estuviesen estáticos en comparación con la velocidad de los electrones. Esto nos da la posibilidad de tratar por separado los problemas iónicos y electrónicos, simplificando de manera considerable las ecuaciones a resolver.

Primero resolvemos las ecuaciones electrónicas considerando posiciones fijas de los núcleos atómicos. Si consideramos  $N_i$  núcleos cuyas posiciones son  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i}$ , podemos expresar la energía del estado fundamental como función de las posiciones antes presentadas  $E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_i})$ . Una vez hallamos obtenido la configuración de menor energía, calculamos el movimiento iónico usando dinámica molecular.

Como se ha comentado en uno de los párrafos anteriores, la aproximación de Born-Oppenheimer nos permite tratar los problemas electrónicos y nucleares por separado; esto es, el hamiltoniano total se puede descomponer como suma de uno nuclear y otro electrónico. Para un número  $N_e$  de electrones y tomando la función de onda electrónica  $\psi$ , la ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano electrónico toma la forma:

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

en la que la masa del electrón es representada por  $m$ ; el primer sumando del corchete se refiere a la energía cinética de cada electrón, el segundo la interacción entre los electrones y el conjunto de núcleos atómicos, el tercero la energía de interacción electrón-electrón y la última los posibles efectos externos que puedan llegar a afectar a la nube electrónica.

Resolver esta ecuación, como ya sabemos, nos lleva a obtener la función de onda; sin embargo, ésta no es medible de manera directa. Lo que sí podemos obtener a través de una medida es la probabilidad de que los  $N_e$  electrones se encuentren en el conjunto de coordenadas  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}$ .

Siguiendo con esto introducimos ahora una magnitud fundamental en este estudio: la densidad electrónica, que viene dada por:

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

en la que  $\rho(\vec{r})$  es el operador densidad, definido por:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad (1.3)$$

## 1.2. Mecánica estadística

El caso de estudio de este trabajo se trata de un sistema desordenado formado por un alto número de partículas, por ello el número de grados de libertad es elevado. Esta característica hace necesario el uso de leyes estadísticas para su análisis.

Para un sistema con  $N$  partículas (núcleos o iones, en nuestro caso), el número de grados de libertad será  $6N$  y vendrán dados por las coordenadas generalizadas  $q_i, p_i$  que conforman el espacio de fases  $\Gamma$ . La evolución temporal en el espacio de fases vendrá dada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{p})}{\partial p_i} \quad \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H(\vec{q}, \vec{p})}{\partial q_i}$$

donde  $H$  es el hamiltoniano del sistema y  $i = 1, 2, \dots, 3N$ . Dado que un estado macroscópico puede venir dado por distintas configuraciones de estados microscópicos, nos es necesario definir una densidad de probabilidad en el espacio de fases que será normalizada y está definida de la siguiente forma:

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

La evolución temporal de esta densidad en un punto fijo del espacio de fases está determinada por el teorema de Liouville [16]:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right\} \quad (1.4)$$

Tomando como  $\{C, D\}$  el corchete de Poisson e introduciendo el operador de Liouville  $\mathcal{L} := i\{H, \cdot\}$  podemos expresar la ecuación anterior de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho(\vec{q}, \vec{p}; t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}\rho(\vec{q}, \vec{p}; t) \quad (1.5)$$

La solución de esta ecuación diferencial es:

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

Gracias a este resultado podemos evaluar la evolución temporal de cualquier magnitud macroscópica que tenga un equivalente microscópico. En particular vamos a analizar el valor medio de ésta:

$$\langle B(t) \rangle = \int B(\vec{q}, \vec{p}) \rho(\vec{q}, \vec{p}; t) dt \quad (1.6)$$

En dinámica molecular es común usar el promedio temporal:

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

Llegados a este punto y teniendo en cuenta que la probabilidad de que el estado microscópico en el que se encuentre, de todos los que pueden formar el estado macroscópico, es la misma tenemos:

$$\langle B \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \bar{B}_T(\vec{q}, \vec{p}) = \bar{B} \quad (1.7)$$

Aquí hemos usado la hipótesis ergódica [4] que establece la idea de que un punto de un sistema dinámico pasará en algún momento por todos los microestados. De esta forma, el valor esperado es igual a su promedio a tiempos grandes por lo que podemos deducir sus propiedades estadísticas de una única muestra aleatoria suficientemente larga.

En el caso de la dinámica molecular el intervalo de tiempo tomado tiene que ser mucho mayor que el tiempo entre las colisiones de las partículas (tiempo de relajación). Con esto, el promedio lo calculamos de la siguiente manera:

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

donde  $N_t$  es el número de interacciones totales.

### 1.3. Funciones de correlación

Las funciones de correlación [12] son de uso frecuente en la caracterización de las dinámicas de un proceso aleatorio debido a que las variables dinámicas presentan fluctuaciones. Aunque estas fluctuaciones puedan asemejarse a “ruido” en realidad son una consecuencia de interacciones dependientes del tiempo con el entorno. Estas funciones de correlación se definen como:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (1.8)$$

donde A y B son dos variables dinámicas reales o complejas, (\*) denota el complejo conjugado y  $\langle \bullet \rangle$  puede ser tanto el promedio temporal como el promedio del conjunto (iguales para sistemas ergódicos).

Esta expresión podemos escribirla de una manera más explícita teniendo en cuenta (1.6):

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

O bien usando (1.7):

$$C_{AB}(t', t'') = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\vec{q}, \vec{p}; t' + t) B^*(\vec{q}, \vec{p}; t'' + t) dt \quad (1.10)$$

Por la hipótesis ergódica todos los microestados son equiprobables lo que nos permite elegir el origen de tiempos que deseemos, por lo que tomamos  $t'' = 0$ . En situaciones estáticas:

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

Para tiempos lo suficientemente grandes, desaparece la correlación entre las variables dinámicas:

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

Para centrarnos más en el valor de las variables más que en sus fluctuaciones, “eliminamos” sus valores promedio restándolos:

$$C_{AB}(t, 0) = \langle (A(t) - \langle A \rangle)(B^*(t) - \langle B \rangle) \rangle \quad (1.11)$$

En las simulaciones ab initio, las funciones de autocorrelación  $C_{AA}(t)$  toman una relevancia especial ya que describen el promedio del decaimiento de las fluctuaciones espontáneas de la variable dinámica A. De otra manera, para el estudio de las magnitudes de carácter colectivo, necesitamos tener en cuenta las correlaciones espaciales:

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

de la misma manera que en el caso de las temporales, tenemos invarianza respecto a la posición de una de las magnitudes  $C_{AB}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = C_{AB}(\vec{r} - \vec{r}', 0, t, t')$ .

También es interesante obtener la transformada de Fourier del coeficiente de correlación 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:

$$C_{AB}(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{AB}(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

## 1.4. Propiedades estáticas y dinámicas

En el estudio de los sistemas en estado líquido, la variable dinámica más importante es la densidad

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (1.12)$$

donde  $\vec{r}_i$  son las posiciones de todas las partículas del sistema. Con esta densidad podemos definir una variable dinámica

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

$a_i(t)$  es el equivalente microscópico de la variable  $A(\vec{r}, t)$  en la partícula  $i$ . Si integramos (1.12) en un volumen  $V$  alrededor de un punto cualquiera  $\vec{r}$

$$\bar{n}(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \int_V n(\vec{r}' - \vec{r}, t) d\vec{r}' \quad (1.13)$$

obtenemos la densidad local. El volumen tomado tiene que ser pequeño en escala macroscópica pero lo suficientemente grande como para que las fluctuaciones no tengan un efecto destacable. Si tomásemos  $V$  como todo el espacio, llegaríamos a la expresión de la densidad media de partículas macroscópica

$$n = \frac{N}{V}.$$

La conservación de una variable dinámica microscópica puede comprobarse si satisface la ecuación de continuidad

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

donde  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  es la densidad de corriente que se define como:

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

con  $\vec{v}_i$  es la velocidad de la partícula  $i$ -ésima.

Según el formalismo clásico únicamente es necesario conocer la posición y momento de los componentes de un sistema para obtener su evolución temporal, datos que vienen incluidos en la densidad y densidad de corriente respectivamente. Asimismo, las correlaciones determinan el comportamiento y distribución de dichos constituyentes. De esta manera, saber las distribuciones que dan lugar a la densidad nos lleva a conocer las correlaciones y, con ello, las características del sistema en estudio.

### 1.4.1. Propiedades estáticas

La magnitud estática fundamental es la función de distribución de pares

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

La probabilidad de encontrar una partícula en una distancia entre  $r$  y  $r + dr$  está descrita por  $4\pi r^2 g(r) dr$ . La importancia de esta función de distribución radial reside en que nos permite calcular el factor de estructura estático  $S(\vec{q})$  de manera sencilla. En el espacio de momentos la expresión es

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle n_{\vec{q}} n_{-\vec{q}} \rangle \quad (1.17)$$

con  $N$  el número total de átomos y  $n_{\vec{q}}$  la transformada

$$n_{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \int n(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} \sum_{j=0}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)) \quad (1.18)$$

Como se demuestra en [3]

$$S(\vec{q}) = 1 + n \int g(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (1.19)$$

Podemos interpretar el factor de estructura como la variación de la densidad por la acción de una perturbación externa que, al evaluarse en el espacio de momentos, mide la variación por una onda incidente de vector  $\vec{q}$ . Si se cumple que  $q = \frac{2\pi}{d}$ , donde  $d$  es la distancia media a los primeros vecinos,  $S(\vec{q})$  presenta un pico bien definido similar al obtenido en un diagrama de difracción por rayos X.

El factor de estructura también nos permite conocer el valor del coeficiente de compresibilidad isotérmico  $\kappa_T$ , ya que

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = nk_B T \kappa_T \quad (1.20)$$

### 1.4.2. Propiedades dinámicas

En el estudio de las magnitudes variables con el tiempo tenemos que separar entre las que se deben a la partícula como tal y las que se deben al comportamiento colectivo del conjunto.

#### Magnitudes individuales

La función de autocorrelación de velocidades evalúa la proyección de la velocidad de una partícula en un instante  $t$  sobre su valor en el origen de tiempos y se define como:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle \quad (1.21)$$

donde  $\vec{v}_i(t)$  representa la velocidad de cada partícula  $i$ . En el instante inicial ( $t = 0$ ), su valor está determinado por el teorema de equipartición de energías

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle v_0^2 \rangle = \frac{2}{3m} \langle \frac{p_0^2}{2m} \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (1.22)$$

Para tiempos grandes el valor de la función tiende a cero describiendo oscilaciones debido a que se pierde la correlación entre las velocidades.

Esta función de autocorrelación nos permite obtener el coeficiente de auto-difusión  $D$ . Este coeficiente para un sistema continuo está definido por la ley de Fick, que relaciona el flujo de masa con el gradiente de la densidad numérica

$$\rho \vec{v} = -D \nabla^2 \rho \quad (1.23)$$

por lo que la evolución temporal de  $\rho$

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

Si tomamos un  $t$  grande en comparación con los intervalos temporales de colisión,  $D$  se obtiene por la expresión de Einstein [21]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (r_j^x(t) - r_j^x(0))^2 \rangle \quad (1.24)$$

que es análoga a la relación

$$D = \int_{t=0}^{\infty} Z(t) dt \quad (1.25)$$

### Magnitudes colectivas

La función de correlación de van Hove representa la correlación de las posiciones de las partículas entre dos tiempos diferentes

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, t) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \int \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) d\vec{r}' \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \int n(\vec{r}' - \vec{r}, 0) n(\vec{r}', t) d\vec{r}' \right\rangle \end{aligned} \quad (1.26)$$

$G(\vec{r}, t) d\vec{r}$  puede interpretarse como el número de partículas  $j$  en una región  $d\vec{r}$  alrededor de un punto  $\vec{r}$  a tiempo  $t$ , suponiendo que a tiempo  $t = 0$  había una partícula  $i$  en el origen.

Esta función la podemos separar en dos términos que incluyen el caso en el que las partículas a tiempo  $t$  en  $\vec{r}$  y  $t = 0$  en el origen son iguales,  $G_s(\vec{r}, t)$ , y otro en el que son distintas,  $G_d(\vec{r}, t)$

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

donde

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(t)) d\vec{r}' \right\rangle \quad (1.27)$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j \neq i=1}^N \int \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}') \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(t)) d\vec{r}' \right\rangle \quad (1.28)$$

Hemos tomado el límite clásico para realizar la distinción entre las partículas para así trabajar con ellas como si fuesen distinguibles. En el origen de tiempos

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \quad (1.29)$$

$$G_d(\vec{r}, 0) = g(\vec{r}) \quad (1.30)$$

podemos intuir entonces que con la evolución temporal  $G_s(\vec{r}, t)$  se ensancha y pasa a tener más forma de campana y los picos que  $G_d(\vec{r}, t)$  muestra se desvanecen. Esta función de van Hove nos es muy útil ya que con ella podemos obtener el factor de estructura de un sistema dinámico. Si hacemos la transformada en el espacio de momentos de ésta, llegamos a la expresión de la función de dispersión intermedia

$$F(\vec{q}, t) = \int G(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{N} \langle n_{\vec{q}}(t) n_{-\vec{q}} \rangle \quad (1.31)$$

esta función puede también separarse en parte de autointeracción y de interacción con partículas distintas. De aquí tenemos que notar que  $F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q})$ .

Si ahora hacemos la transformada de Fourier temporal inversa, obtenemos el factor de estructura dinámico

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{q}, t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.32)$$

que integrando a todo el espectro de frecuencias

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{q}, \omega) = S(\vec{q}) \quad (1.33)$$

Como sucede en el caso estático, este factor de estructura puede medirse directamente en la difracción tanto de rayos X como de neutrones y genera un patrón con picos que representan las frecuencias en las que la red propaga las perturbaciones [3, 32].

Estas vibraciones pueden estudiarse de forma análoga a la de los fonones que se estudia en la física del estado sólido y nos impulsa a estudiar otras dos magnitudes para ayudar a modelar este fenómeno que son

$$C_t(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_{\vec{q}}^{\perp}(t) \vec{J}_{-\vec{q}}^{\perp}(0) \rangle \quad (1.34)$$

la función de correlación de corriente transversal, y

$$C_l(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \vec{J}_{\vec{q}}^{\parallel}(t) \vec{J}_{-\vec{q}}^{\parallel}(0) \rangle \quad (1.35)$$

la función de correlación de corriente longitudinal. Las  $\vec{J}_{\vec{q}}$  son las densidades de corriente en el espacio de momentos que se obtienen con la transformada de Fourier de (1.15). La componente longitudinal puede relacionarse con el factor de estructura dinámico

$$C_l(\vec{q}, \omega) = \left( \frac{\omega}{q} \right)^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (1.36)$$

Como los líquidos no presentan resistencia de cizalladura, la corriente transversal no se transmitirá a escala macroscópica. Esto es uno de los motivos principales de la separación en componentes. Aunque los modos de propagación dinámica no sean predecibles y no nos sea posible conocer su frecuencia, sí que podemos inducir las ecuaciones para la difusión a escala microscópica a partir del estudio en el límite hidrodinámico.

## 1.5. Hidrodinámica

Si comparamos la longitud de onda con el recorrido libre medio  $l_c$  y el tiempo promedio entre colisiones  $\tau_c$ , podemos dividir el plano de longitud de onda-frecuencia en tres regiones.

En la zona en la que  $ql_c \ll 1$ ,  $\omega\tau_c \ll 1$  tenemos el régimen hidrodinámico, donde el comportamiento del líquido se describe por ecuaciones macroscópicas de la mecánica de fluidos. Para el rango intermedio,  $ql_c \sim 1$ ,  $\omega\tau_c \sim 1$ , hay que tener en cuenta también la estructura molecular del líquido en el que habrá que realizar un tratamiento basado en ecuaciones microscópicas del movimiento. Cuando se cumpla  $ql_c \gg 1$ ,  $\omega\tau_c \gg 1$  tenemos el límite en el que se presenta el régimen de la partícula libre en el que las distancias y tiempos son tan cortos que el movimiento de cada partícula es esencialmente independiente al resto.

Esta división en regiones es debida a que las funciones de correlación que se derivan de las ecuaciones de la hidrodinámica son equivalentes a las asociadas a las variables microscópicas.

### 1.5.1. Descripción individual

Si tenemos una partícula idéntica a las que la rodean y considerando residuales las interacciones entre partículas, tenemos la posibilidad de realizar un tratamiento individual. La probabilidad de presencia de una partícula que inicia su recorrido en el origen de distancias vendrá determinada por la ley de difusión. Estará representada por la función de van Hove y cumplirá

$$D\nabla^2 G_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.37)$$

Teniendo en cuenta las condiciones iniciales, su solución es

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{(4\pi Dt)^3}} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (1.38)$$

Si pasamos al espacio de momentos y frecuencias mediante las sucesivas transformadas llegamos a la expresión del factor de estructura propio

$$S_s(\vec{q}, \omega) = \frac{Dq^2}{\pi[\omega^2 + (Dq^2)^2]} \quad (1.39)$$

Las expresiones aquí expuestas solo serán aplicables para números de onda pequeños y frecuencias bajas.

### 1.5.2. Descripción colectiva

Ahora tenemos que tener en cuenta las interacciones entre partículas ya que generan también movimientos coordinados. Por esto se hace necesario utilizar las ecuaciones de Navier-Stokes

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [n(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)] = 0 \quad (1.40)$$

representa la ecuación de continuidad.

$$\frac{\partial [n(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)]}{\partial t} + \nabla \Pi(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.41)$$

$$n(\vec{r}, t) \frac{du}{dt} + \nabla \vec{J}^Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Pi_{ij} \left( \frac{\partial v_i(\vec{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j(\vec{r}, t)}{\partial r_i} \right) \quad (1.42)$$

El término  $\Pi(\vec{r}, t)$  que aparece en la segunda expresión es el tensor de esfuerzos que da la distribución de fuerzas en los puntos del material para todas las direcciones y cuyos coeficientes son de la forma

$$\Pi_{ij}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} (2\eta_1 + \eta_2 \delta_{ij}) \left( \frac{\partial v_i(\vec{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial v_j(\vec{r}, t)}{\partial r_i} \right) \quad (1.43)$$

Podríamos decir entonces que la segunda de las ecuaciones representa las fuerzas y la conservación del momento. En la tercera de ellas,  $u$  es la densidad de energía interna y su variación debe compensarse con la transmisión de calor y la energía disipada. Por ello,  $\vec{J}^Q$  representa el flujo de calor y el término a la derecha de la igualdad la disipación viscosa.

Para que la resolución de estas expresiones y así obtener los modos de vibración, éstas suelen linealizarse. Para ello consideramos que la densidad, la velocidad de las partículas y la temperatura oscilan en torno a un valor que consideramos de equilibrio

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

Finalmente definimos una densidad de corriente local  $j(\vec{r}, t) = n(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t)$  y hacemos la transformada de las leyes de conservación al espacio de momentos. Una vez realizado esto llegamos a un sistema que expresamos de forma matricial

$$\begin{pmatrix} z & 0 & iq & 0 & 0 \\ 0 & z + aq^2 & \frac{iqT}{n^2 C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_n & 0 & 0 \\ \frac{iq}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T & \frac{iq}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n & z + bq^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & z + vq^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & z + vq^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_{\vec{q}}(z) \\ T_{\vec{q}}(z) \\ j_{\vec{q}}^z(z) \\ j_{\vec{q}}^x(z) \\ j_{\vec{q}}^y(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{\vec{q}}(0) \\ T_{\vec{q}}(0) \\ j_{\vec{q}}^z(0) \\ j_{\vec{q}}^x(0) \\ j_{\vec{q}}^y(0) \end{pmatrix} \quad (1.44)$$

Aquí hemos realizado la transformada de Lapalace substituyendo el tiempo por  $z$ ,  $n$  es el número de moles y los coeficientes

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

donde  $\eta$  es la viscosidad tangencial y  $\lambda$  la conductividad térmica. Como suele suceder en estos sistemas, la solución pasa por encontrar valores que hagan el determinante nulo. Para los modos transversales

$$z = -vq^2 \quad (1.45)$$

Para los longitudinales necesitaremos resolver el determinante de la submatriz y obtenemos

$$z = -D_T q^2 \quad z = -\Gamma k^2 \pm ic_s q \quad (1.46)$$

con  $c_s$  la velocidad adiabática del sonido y

$$D_T = \frac{\lambda}{c_p n} \quad \Gamma = \frac{a(\gamma-1)}{2(\gamma+b)} \quad (1.47)$$

ahora  $\gamma$  es el coeficiente entre calores específicos a presión y volumen constante.  $D_T$  determina la longitud característica a la que decae la solución en valores reales. Las complejas tienen una atenuación proporcional a  $\Gamma$  y son modos acústicos que se propagan a velocidad  $c_s$ .

### Modos longitudinales

En la parte longitudinal del sistema solo se calculan las frecuencias de propagación de orden  $\leq k^2$  ya que el régimen hidrodinámico es exclusivamente válido para longitudes grandes de onda. La solución aproximada es

$$z_0 = -iD_T q^2$$

$$z_{\pm} = \pm c_s q - i\Gamma q^2$$

Estos modos se producen por las fluctuaciones de la densidad; es decir, perturbaciones mecánicas o procesos térmicos. La densidad de estas fluctuaciones está determinada por el factor de estructura dinámico normalizado

$$\begin{aligned} \frac{S(\vec{q}, \omega)}{S(\vec{q})} &= \frac{\gamma - 1}{2\pi\gamma} \frac{2D_T q^2}{\omega^2 + (D_T q^2)^2} + \\ &+ \frac{1}{2\pi\gamma} \left[ \frac{\Gamma q^2}{(\omega + c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} + \frac{1}{2\pi\gamma} \frac{\Gamma q^2}{(\omega - c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right] + \\ &+ \frac{q[\Gamma + (\gamma - 1)D_T]}{2\pi c_s} \left[ \frac{\omega + c_s q}{(\omega + c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} - \frac{\omega - c_s q}{(\omega - c_s q)^2 + (\Gamma q^2)^2} \right] \end{aligned} \quad (1.48)$$

### Modos transversales

Estos modos se obtienen a partir de la densidad de corriente transversal que resolviéndolos se obtiene que los modos transversales son  $z = -vk^2$ . Por ello, la corriente transversal tiene que cumplir

$$\frac{\partial \vec{J}_{\vec{q}}^{\perp}(t)}{\partial t} + vq^2 \vec{J}_{\vec{q}}^{\perp}(t) = 0 \quad (1.49)$$

Partiendo de esta ecuación podemos ver que la función de autocorrelación de la corriente transversal tiene que cumplir una ecuación análoga y que cumple la condición inicial dada anteriormente,  $C(\vec{q}, 0) = q^2 \frac{k_B T}{m}$ . Con todo esto se obtiene:

$$C_t(\vec{q}, t) = q^2 \frac{k_B T}{m} \exp(-vq^2 t) \quad (1.50)$$

## 2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es uno de los métodos ab initio más extendidos en el estudio de la estructura atómica, molecular y de sus interacciones.

### 2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn hicieron un estudio del estado fundamental de un gas de electrones sometidos a un potencial externo probando los dos teoremas que vamos a exponer a continuación [13]. Estos teoremas, que llevan sus nombres, fundamentan la teoría del funcional de la densidad. Para mayor simplicidad supondremos que el estado fundamental es no degenerado.

El primer teorema expone que podemos conocer la función de onda del estado fundamental de un sistema si tenemos la función de densidad electrónica  $n(\vec{r})$  del estado fundamental. Esto implica entonces que también el conjunto de las propiedades de este sistema pueden ser obtenidas mediante  $n(\vec{r})$  y, en particular, la energía. De esta manera la forma de la ecuación de Schrödinger es

$$H[n]\Psi[n] = E[n]\Psi[n] \quad (2.1)$$

El segundo teorema demuestra que la densidad electrónica del estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  es aquella que minimiza la energía total. La energía del estado fundamental está definida como

$$E_0[n] = F[n] + \int n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} = F[n] + E_{ext}[n] \quad (2.2)$$

con  $v_{ext}$  es el potencial externo y  $F[n]$  es un funcional de la densidad. Este teorema es un principio variacional para la energía como funcional de la densidad electrónica.

## 2.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Los dos teoremas expuestos anteriormente no aseguran que encontrar el valor mínimo del funcional energía  $E[n]$  es más sencillo que resolver la ecuación de Schrödinger. Kohn y Sham demostraron que el método para encontrar la densidad correcta puede describirse mediante unas ecuaciones autoconsistentes que involucran la ecuación de Schrödinger para un único electrón [17].

Si tuviésemos dos sistemas de electrones en un potencial externo  $v_{ext}$  uno de ellos interaccionantes y el otro no, con densidad  $n(\vec{r})$ , podríamos escribir el hamiltoniano como suma de la energía cinética de los no interaccionantes  $T_s$  y de un potencial ficticio  $V_s$  en el que se incluyesen los efectos propios del sistema interaccionante

$$H = T_s + V_s \quad V_s = \int v_s(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \quad (2.3)$$

Con esto, el estado fundamental del sistema de  $N$  electrones no interaccionante, supuesto no degenerado, es el determinante de Slater dado por las  $N$  soluciones,  $\psi_i$ , de más baja energía para la ecuación de Schrödinger uniparticular

$$\left\{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_s(\vec{r})\right\}\psi_i = \varepsilon\psi_i, \quad i \in 1, \dots, N \quad (2.4)$$

De esta manera, podemos conocer la solución gracias al sistema no interaccionante una vez hallamos expresado la energía como suma de la cinética y de  $V_s$ .

Usando los teoremas de Hohenberg-Kohn, podemos expresar la energía como

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.5)$$

con

$$V_{ext} = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})dr \quad y \quad V_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' \quad (2.6)$$

$V_H$  denota la energía de Hartree que describe la energía de la repulsión coulombiana.  $E_{xc}$  es la energía de intercambio-correlación que se define

$$E_{xc} = T - T_s + V_{ext} - V_H \quad (2.7)$$

Esta energía de intercambio-correlación suele separarse, por simplicidad, en dos términos: el de intercambio,  $E_x$ , y el de correlación,  $E_c$ .  $T$  es la energía cinética del interactuante. El término correspondiente a la correlación incluye las interacciones que no se consideran al hacer la aproximación de electrones no interactuantes.

Para encontrar la densidad del estado fundamental sabemos, por los teoremas de Hohenberg-Kohn, que el funcional de la energía tiene que minimizarse. Para ello se utiliza el multiplicador de Lagrange  $\mu$  e imponemos la condición

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu N = 0 \quad (2.8)$$

ahora  $\delta$  denota la derivada funcional. También debe cumplirse la siguiente condición de ligadura

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

la variación de la energía

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

derivando

$$\frac{E[n]}{n(\vec{r})} = \frac{T_s[n]}{n(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

con

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

Así, hemos conseguido expresar la energía como suma de energía cinética y otro conjunto de términos que conforman  $V_s$ . Viendo entonces la ecuación es inmediato que

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Tenemos ahora lo suficiente para poder aplicar la ecuación de Schrödinger del sistema no interaccionante y, con esas soluciones, calcular la función densidad del sistema original

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (2.11)$$

Estas dos últimas ecuaciones junto con la ecuación (2.4) son las ecuaciones de Kohn-Sham. El procedimiento para obtener la densidad está basado en un método autoconsistente. Partimos de una densidad inicial, minimizamos la

energía para obtener el potencial externo y con eso resolvemos (2.4). Una vez obtenidas las funciones de onda para los electrones individuales obtenemos la densidad mediante (2.11) Este proceso se repite consecutivamente hasta obtener una diferencia entre las densidades electrónicas que se encuentre dentro de un rango de tolerancia, considerando así que el cálculo converge.

### 2.3. La aproximación de la densidad local

Como una aproximación práctica para  $E_{xc}[n]$ , Kohn y Sham proponen lo que se conoce dentro de la DFT como la aproximación de la densidad local, conocida por sus siglas en inglés como LDA

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.12)$$

donde  $e_{xc}(n)$  es la energía de intercambio-correlación por electrón en un gas uniforme de densidad  $n$ . La LDA considera que los efectos de correlación solo tienen efecto en distancias muy cortas. Esto se mejora introduciendo la aproximación del gradiente generalizado (GGA)

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r})e_{xc}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.13)$$

### 2.4. Pseudopotenciales

Aunque las ecuaciones de Kohn-Sham simplifican bastante el problema y las aproximaciones del funcional de intercambio-correlación, calcular las propiedades de sistemas complejos supone un gran gasto computacional. Para reducirlo se introducen los pseudopotenciales. Éstos describen un potencial efectivo generado por el core. Este potencial es suave, repulsivo en la región que incluye al core y no tiene singularidad en el origen.

El motivo por el que aparece la idea de los pseudopotenciales es simple, las funciones de onda de los electrones del core se mantienen prácticamente invariables al estar en distintos ambientes químicos. Debido a esto, la contribución fundamental de las funciones de onda del core a los enlaces queda reducida únicamente a forzar la ortogonalidad de las funciones de onda de valencia con los estados del core.

Los pseudoestados de los electrones de valencia y la eliminación de los estados del core simplifican bastante la resolución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham y habilita el uso de ondas planas en los cálculos de la estructura electrónica.

La propia definición de los pseudopotenciales nos indica que no son únicos, gracias a esto podemos escogerlos de la forma que más nos simplifique los cálculos y la interpretación de la estructura electrónica. Las maneras de elegir los pseudopotenciales en la DFT están bien establecidos y sus errores son controlados y pequeños comparados con los de la aproximación del funcional de intercambio-correlación.

Un pseudopotencial se obtiene para un átomo aislado y puede usarse para sistemas con más átomos ya sean del mismo tipo o distintos ya que, en general, se supone que sigue siendo válido aunque diferentes tipos de cálculo puedan variar ligeramente el resultado. Esta propiedad de ser extrapolables de un átomo a sistemas más grandes se llama transferibilidad.

Un buen pseudopotencial debe cumplir cuatro reglas fundamentales:

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

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.14)$$

- Los autovalores de ambas funciones deben ser iguales

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

Si un pseudopotencial cumple (2.14) se dice que conserva la norma.

## 2.5. Dinámica molecular

La dinámica molecular es un método que consiste en tratar los átomos/iones del sistema como entidades que obedecen las leyes de la mecánica clásica. Al tener un sistema clásico de  $N$  cuerpos sabemos que no podemos obtener su solución analítica, por ello tenemos que buscar la solución numérica.

Los líquidos son los sistemas más estudiados mediante la dinámica molecular ya que, al contrario que en los sistemas sólidos o gases, no poseen una teoría general. En los líquidos, las interacciones son tan importantes como en los sólidos pero no tenemos una estructura ordenada desde la que partir.

Como se ha expuesto, suponemos que seguimos las leyes de la mecánica clásica por lo que, para conocer las posiciones y velocidades, usamos las leyes de Newton

$$m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{F}_i \quad (2.15)$$

con  $m_i$  la masa del átomo  $i$ -ésimo  $i = 1, 2, \dots, N$  y  $\vec{r}_i = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . Así obtenemos las  $3N$  posiciones y  $3N$  velocidades necesarias para conocer la configuración de los átomos para cualquier instante de tiempo dado.

La fuerza está relacionada con el potencial por

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

Como estamos teniendo en cuenta las ecuaciones de la mecánica clásica, tenemos que encontrarnos siempre dentro del límite clásico. Esta condición se establece mediante la relación entre la distancia interatómica y la longitud de onda térmica

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.16)$$

esta condición nos permite evitar el solapamiento entre las funciones de onda y, por ende, la aparición de fenómenos cuánticos.

## 2.6. Algoritmo de Verlet

La resolución de las ecuaciones del movimiento se realiza a través del algoritmo de Verlet [30, 31]. Este método de carácter iterativo se obtiene mediante los siguientes desarrollos de Taylor

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} + \frac{1}{6} \frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots$$

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

Sumando las dos expresiones e ignorando los términos de orden 3 o superior para  $\Delta t$ :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.17)$$

Si las restamos obtenemos la velocidad:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.18)$$

Sin embargo, este camino para obtener las velocidades no es tan acertado dado que el error en las velocidades es mayor que en las posiciones. Para solucionar esto se usa el algoritmo de velocidades de Verlet que se basa en las siguientes fórmulas

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)\Delta t^2}{2} \quad (2.19)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \Delta t \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2} \quad (2.20)$$

La aceleración se obtiene directamente de la energía potencial

$$\vec{a}(t) = \frac{-1}{m} \nabla U(\vec{r}(t)) \quad (2.21)$$

### 3. Fe líquido

En el siguiente capítulo se exponen los resultados obtenidos para el metal Hierro en fase líquida mediante la simulación AIMD (“ab initio molecular dynamics”) para las propiedades estáticas y dinámicas a condiciones de  $T = 3800K$  y  $p = 96GPa$ . Se compararán los resultados, principalmente, con los datos obtenidos mediante difracción de rayos X por Y. Kuwayama et al en 2020 [18] y el estudio a  $0GPa$  realizado por M. Marqués et al [20] ya que no tenemos mucha información experimental respecto al Fe en estas condiciones.

#### 3.1. Características de la simulación

La simulación estudia el estado caracterizado por una temperatura  $T = 3800K$ , una presión  $96GPa$  y una densidad numérica  $n = 0,112\text{\AA}^{-3}$  para un sistema de 100 átomos de Fe en su fase líquida. Conocida la masa atómica del hierro,  $\approx 55,845u$ , y con la relación (2.16) llegamos a un valor de la longitud de onda  $\lambda = 0,03789\text{\AA}$ . Este valor justifica el uso del tratamiento clásico dado que la distancia interatómica es del orden del Årmströng.

Este estudio se ha realizado por simulación AIMD usando el software QuantumEspresso [10] basado en la teoría del funcional de la densidad. La energía de intercambio correlación se obtuvo mediante un funcional PBE en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [24]. La configuración electrónica del hierro es  $3p^63d^64s^2$  por lo que tomamos 14 electrones de valencia por átomo que son los que definen la densidad electrónica.

Hemos considerado 100 átomos, o dicho de otra manera, estamos tratando un sistema de 1400 electrones dentro de una caja cúbica de  $5,096\text{\AA}$  de lado. Tomamos un valor de la energía de truncamiento para las ondas planas de  $75Ry$ . Un tiempo de paso de  $0,002ps$ , obteniendo 15000 configuraciones, lo que nos da un tiempo total de simulación de  $3ps$ .

### 3.2. Propiedades estáticas

La figura muestra la función de distribución radial  $g(r)$ .

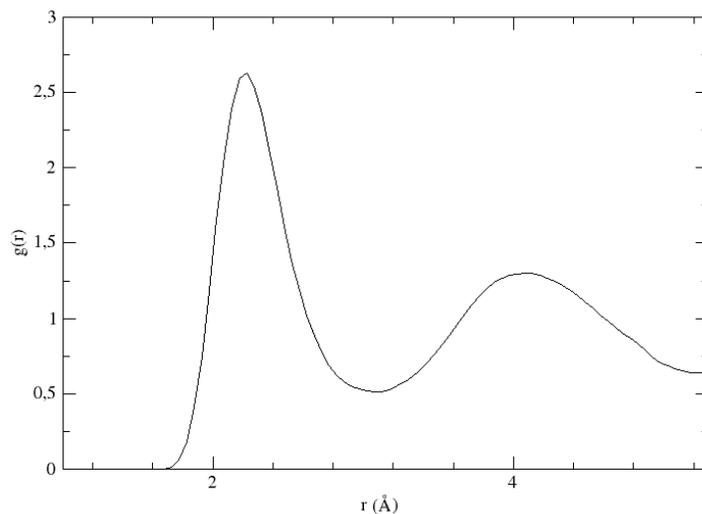


Figura 3.1: Función de distribución de pares  $g(r)$  para el Fe a  $T = 3800K$

Como se puede observar en la figura, la amplitud de los picos decrece a medida que aumenta la distancia radial. Esto nos indica que hay cierto orden a distancias cortas alrededor del átomo que consideramos de referencia.

Esta distribución nos permite encontrar el promedio de primeros vecinos, también denominado número de coordinación (CN), integrando la probabilidad de encontrar una partícula en una distancia comprendida entre  $r$  y  $r + dr$  mostrada en 2.4.1

$$CN = \int_0^{r_m} 4\pi r^2 \rho g(r) dr = 12,5 \quad (3.1)$$

donde  $r_m$  es la posición del primer mínimo de  $g(r)$ ,  $r_m = 3,07\text{Å}$ .

Gracias a (1.17) y (1.18) podemos obtener el factor de estructura estático. Podemos ver su forma en la figura siguiente

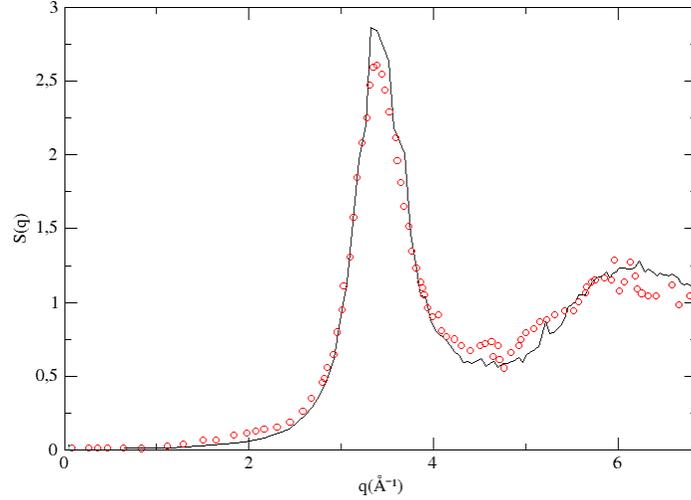


Figura 3.2: Factor de estructura estático para el Fe a  $T = 3800K$

Los puntos en rojo corresponden con los datos experimentales obtenidos por Kuwayama et al [18]. A la vista queda que los resultados obtenidos mediante la simulación llegan a un gran acuerdo con los datos experimentales. Esta función presenta un pico principal en  $q_p \approx 3,36(\text{Å}^{-1})$  con valor  $S(q_p) = 2,85$ , mientras que el pico principal para los datos experimentales se encuentra en  $q_p = 3,38(\text{Å}^{-1})$  y valor  $S(q_p) = 2,6$ .

Mediante este factor de estructura podemos obtener el valor del coeficiente de compresibilidad isotérmica usando  $S(q \rightarrow 0) = \rho k_B T \kappa_T$  donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Para ello tomamos los valores de  $S(q)$  para  $q$  pequeños y los ajustamos a la curva  $S(q) = aq^2 + b$  de forma que  $S(0)$  es la constante  $b$ . El valor por este método es  $S(q \rightarrow 0) = 0,0094 \pm 0,007$  y un valor del coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\kappa_T = 0,158 \cdot 10^{-11} \pm 0,02(m^2 N^{-1})$ .

### 3.3. Propiedades dinámicas

#### 3.3.1. Magnitudes individuales

En la gráfica 3.3 aparece representada la función de correlación de velocidades normalizada a la unidad

$$Z(t) = \frac{1}{v_i^2(0)} \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle \quad (3.2)$$

Encontramos el comportamiento típico de  $Z(t)$  en el que aparece un mínimo pronunciado y oscilaciones que decaen a cero ya que, con el paso del tiempo, la trayectoria deja de estar correlacionada con la velocidad inicial. La aparición de este mínimo está relacionada con el *efecto caja* por el que una partícula queda

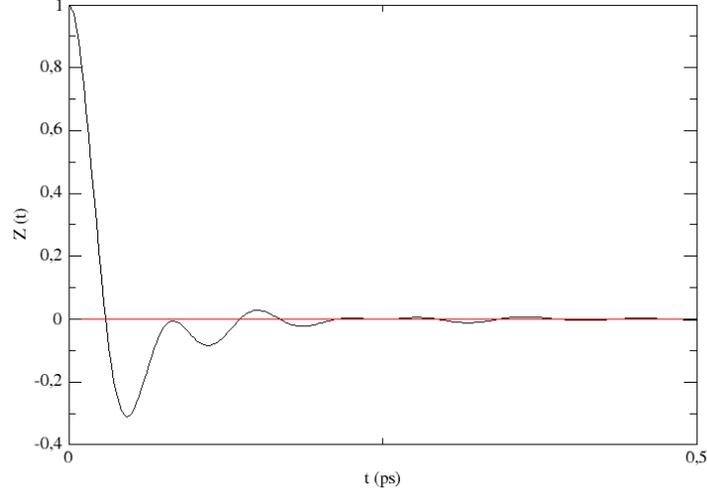


Figura 3.3: Función de correlación de velocidades para Fe a  $T = 3800K$

confinada por sus primeros vecinos y su movimiento queda reducido a rebotes contra éstos.

Podemos obtener el coeficiente de autodifusión siguiendo dos caminos, mediante (1.24) evaluando la desviación cuadrática media o con la integral temporal de  $Z(t)$ , (1.25). Los dos caminos nos llevan prácticamente al mismo resultado que es  $D = 0,33 \pm 0,02(\text{\AA}^2ps^{-1})$ . En el estudio a presión ambiente siguiendo este método realizado en [20] se obtuvo como resultado  $D_{AIMD} = 0,32 \pm 0,02(\text{\AA}^2ps^{-1})$  que compara muy bien con el valor experimental (semiempírico)  $D = 0,355(\text{\AA}^2ps^{-1})$ .

### 3.3.2. Magnitudes colectivas

La función de dispersión intermedia,  $F(q, t)$ , contiene información espacial y temporal de las fluctuaciones de la densidad.

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{m=1}^N \exp(-i\vec{q}\vec{r}_m(t + t_0)) \right) \left( \sum_{l=1}^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_l(t_0)) \right) \right\rangle \quad (3.3)$$

que es equivalente a (1.31). La figura 3.4 muestra los resultados obtenidos normalizados por el valor inicial para distintos valores de  $q/q_p$  comparados con los obtenidos a presión 0 GPa por M.Marqués et al [20].

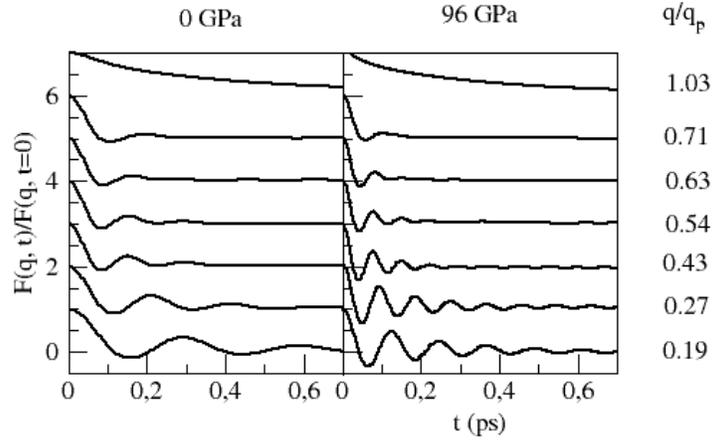


Figura 3.4: Función de dispersión intermedia normalizada para distintos valores de  $q/q_p$  y presiones

Como se puede observar, para valores pequeños de  $q$  aparece un comportamiento oscilatorio que va disminuyendo a medida que el valor de  $q$  aumenta y decae lentamente cuando  $q \approx q_p$ . Este comportamiento final se conoce como estrechamiento de De Gennes.

También se aprecia que la frecuencia de las oscilaciones aumenta con la presión; esto es esperable ya que se espera, con generalidad, que la velocidad del sonido aumente por presurización.

La importancia de esta magnitud reside en su transformada de Fourier temporal (aplicando una función ventana). De los resultados obtenidos para  $F(q, t)$  somos capaces de obtener el factor de estructura dinámico  $S(q, \omega)$  que se presenta en 3.5. De nuevo representamos para distintos valores de  $q$  y los comparamos con los resultados a presión ambiente obtenidos por M.Marqués et al.

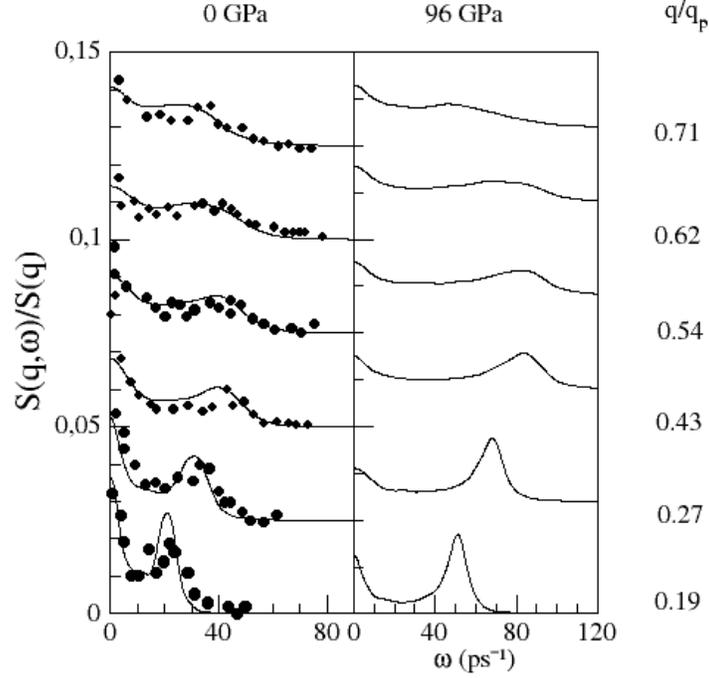


Figura 3.5: Factor de estructura dinámico  $S(q, \omega)/S(q)$  para distintos  $q/q_p$  y presiones. Los círculos corresponden con los resultados experimentales, dispersión inelástica de rayos X (IXS), de Hosokawa et al [14].

Podemos apreciar que aparece un pico lateral indicativo de las excitaciones colectivas que se desplaza a medida que el valor de  $q$  aumenta. La intensidad de este pico disminuye a medida que la relación  $q/q_p$  aumenta llegando a casi solaparse con el pico principal para  $q = 0,62q_p$  teniendo un comportamiento cuasi-monótono.

De las distintas posiciones  $\omega_m(q)$  de los picos laterales de las  $S(q, \omega)$  podemos obtener la relación de dispersión de las fluctuaciones de la densidad y, su pendiente cuando  $q \rightarrow 0$ , nos lleva a la velocidad del sonido,  $c_s$ . Aquí se ha tenido en cuenta que la velocidad de grupo de un paquete de ondas cumple que  $c = \frac{d\omega}{dq}$ .

Aquí surge una complicación ya que el tamaño de la caja es demasiado pequeño para encontrar una estimación precisa de  $c_s$  dado que  $q_{min}$  empieza en  $0,621\text{\AA}^{-1}$ . Lo que sí podemos obtener es un resultado cualitativo estudiando  $\omega_m(q_{min})$  como se puede ver en la gráfica 3.6.

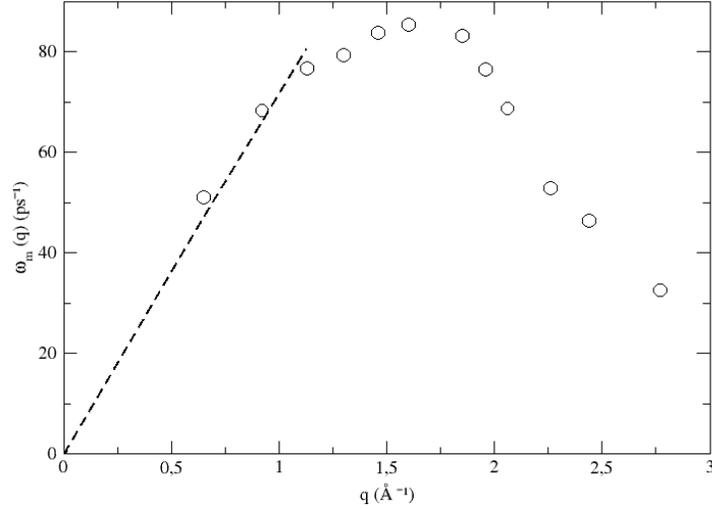


Figura 3.6: Relación de dispersión de las posiciones de los picos,  $\omega_m(q)$ , para las  $S(q, \omega)$  obtenidas para el Fe líquido a  $T = 3800K$ . La línea punteada corresponde con la regresión para  $q \rightarrow 0$ .

De la pendiente de la regresión para  $q \rightarrow 0$  obtenemos un valor de la velocidad del sonido  $c_s = 6961 \pm 150(m s^{-1})$ . Se ha encontrado un valor de  $c_s = 8200 \pm 250(m s^{-1})$  mediante experimentos de shock (a presiones algo mayores) [6, 22]. Además, en el estudio a presión ambiente mencionado con anterioridad, se obtuvo un valor de  $c_s = 3950 \pm 150(m s^{-1})$  que casa bastante bien con el valor experimental de  $c_s = 3820 \pm 150(m s^{-1})$  obtenido en [15].

También es interesante el estudio de las corrientes transversal,  $C_t(q, t)$ , y longitudinal,  $C_l(q, t)$ , que se obtienen mediante las ecuaciones (1.34) y (1.35) respectivamente. Realizando la transformada de Fourier de ambas pasamos al estudio en el espacio de frecuencias ya que de aquí es de donde podremos obtener los valores que nos interesan. En la figura 3.7 representamos las corrientes longitudinal y transversal para dos valores distintos de  $q/q_p$ .

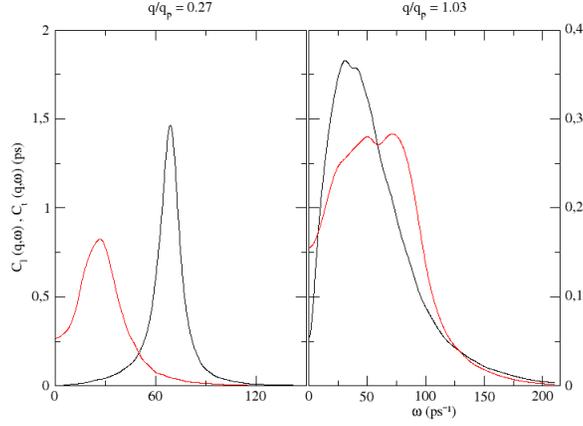


Figura 3.7: Corrientes longitudinal y transversal para Fe a  $T = 3800K$ . La línea negra corresponde a  $C_l(q, \omega)$  y la roja a  $C_t(q, \omega)$ .

Como se puede observar, para  $q/q_p = 0,27$ ,  $C_l(q, \omega)$  y  $C_t(q, \omega)$  presentan un único pico; sin embargo, para valores entorno a  $q/q_p = 1,03$   $C_t(q, \omega)$  presenta dos picos. Estudiando las posiciones de los picos en las respectivas gráficas de  $C_l(q, \omega)$  y  $C_t(q, \omega)$  para cada valor de  $q$  obtenemos las relaciones de dispersión que se representan en la figura 3.8.

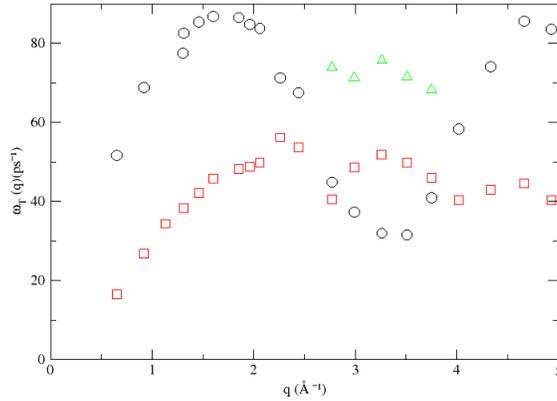


Figura 3.8: Relaciones de dispersión para Fe a  $T = 3800K$ . Los círculos corresponden a los picos de  $C_l(q, \omega)$ . Los cuadrados y triángulos corresponden a  $C_t(q, \omega)$ .

La relación de dispersión longitudinal sigue el comportamiento típico presentando un mínimo para  $q \approx q_p$ . En la relación de dispersión transversal aparece también una banda de altas frecuencias (representada por los triángulos) que, aún siendo algo inusual, ha sido recientemente explicada en términos de acoplo de modos en estudios como [7, 9].

El estudio de  $C_t(q, \omega)$  nos lleva a encontrar el valor de la viscosidad de cizalladura del líquido. Si partimos de (1.50), realizando la transformada de Laplace tenemos

$$\tilde{C}_t(q, z) = \frac{k_B T}{m} \left[ z + \frac{q^2}{\rho m} \tilde{\eta}(q, z) \right]^{-1} \quad (3.4)$$

con

$$\tilde{C}_t(q, 0) = \frac{k_B T}{m} \int \frac{C_t(q, t)}{C_t(q, 0)} dt$$

usando estas dos fórmulas podemos llegar a la expresión de la viscosidad generalizada

$$\tilde{\eta}(q, 0) = \frac{\rho k_B T}{q^2 C_t(q, 0)} \quad (3.5)$$

con  $\rho$  la densidad y  $m$  la masa atómica. El valor de la viscosidad generalizada coincide con su valor macroscópico cuando  $q$  toma valores pequeños. Entonces obtenemos los valores de  $\tilde{\eta}(q, 0)$  para valores de  $q \leq 1,60 \text{ \AA}$  mediante la ecuación (3.5) y ajustamos a  $\eta(q) = \eta(1 + aq^2)$ . Mediante este procedimiento obtenemos un valor de la viscosidad de  $\eta = 9,13 \pm 0,30(GPa \cdot ps)$ . Volviendo a comentar el estudio realizado a  $0GPa$ , siguiendo el mismo método se halló un valor  $\eta = 5,70 \pm 0,30(GPa \cdot ps)$  que compara con el experimental de  $\eta = 5,30(GPa \cdot ps)$  encontrado en [27].

## 4. Conclusiones

Hemos realizado un estudio mediante simulación AIMD para el cálculo de propiedades estáticas y dinámicas del Fe a condiciones de alta presión y temperatura. El escaso número de resultados para un estudio en estas condiciones hace que pueda considerarse casi como pionero.

Se ha encontrado un buen acuerdo para los resultados de la estructura estática, en particular  $S(q)$ , con los obtenidos por Kuwayama et al [18]. La diferencia de intensidad en el pico de  $S(q)$  no es de mayor importancia ya que, no es tanto el valor de la función en el punto lo que nos interesa si no el valor de  $q$  para el que aparece, y hay que tener en cuenta que los resultados experimentales presentan también errores. El análisis de los primeros vecinos también nos da un valor coherente. El coeficiente de compresibilidad ofrece un resultado continuista con lo estudiado por M.Marqués en [20].

Gracias a la función de autocorrelación de velocidades pudimos obtener el coeficiente de autodifusión, siendo éste último una predicción teórica debido a la ausencia de estudios experimentales al respecto. Hemos hecho un estudio comparativo con los datos obtenidos a  $0GPa$  tanto para  $F(q, t)$  como para  $S(q, \omega)$  que nos ayuda a comprender el comportamiento de estas magnitudes a distintas presiones y, una vez obtenida  $S(q, \omega)$ , hemos calculado el valor de la velocidad del sonido.

Obtuvimos también las corrientes longitudinal y transversal siendo estas últimas las necesarias para obtener el valor de la viscosidad. Además, en el análisis de la relación de dispersión para  $C_t(q, \omega)$ , encontramos una banda de altas frecuencias poco común cuya naturaleza ha sido recientemente explicada.

Podemos concluir entonces este trabajo afirmando que se han cumplido las expectativas con respecto a la simulación y, los resultados arrojados por ésta, hacen que confiemos en su validez y nos dan esperanza en que pueda ser aplicada para estados a presiones mayores.

## Referencias

1. M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 2017).
2. N. Argaman y G. Makov, *American Journal of Physics* **68**, 69-79 (2000).
3. J.-L. Barrat y J.-P. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids* (Cambridge University Press, 2003).
4. M. Baus y C. F. Tejero, *Equilibrium statistical physics: phases of matter and phase transitions* (Springer, 2008), cap. 3.
5. S. Blairs, *International Materials Reviews* **52**, 321-344 (2007).
6. J. M. Brown y R. G. McQueen, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **91**, 7485-7494 (1986).
7. T. Bryk, G. Ruocco, T. Scopigno y A. P. Seitsonen, *The Journal of Chemical Physics* **143**, 104502 (2015).
8. K. Capelle, *Brazilian journal of physics* **36**, 1318-1343 (2006).
9. B. Del Rio y L. González, *Physical Review B* **95**, 224201 (2017).
10. P. Giannozzi y col., *Journal of physics: Condensed matter* **21**, 395502 (2009).
11. L. E. González y D. J. González, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 105898 (2022).
12. J.-P. Hansen e I. R. McDonald, *Physics Today* **41**, 89-90 (1988).
13. P. Hohenberg y W. Kohn, *Physical review* **136**, B864 (1964).
14. S. Hosokawa, M. Inui, K. Matsuda, D. Ishikawa y A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. B* **77**, 174203 (17 2008).
15. T. Iida y R. Guthrie, *Metallurgical and Materials Transactions B* **40**, 959-966 (2009).
16. C. Kittel, *American Journal of Physics* **27**, 128-128 (1959).
17. W. Kohn y L. J. Sham, *Physical review* **140**, A1133 (1965).
18. Y. Kuwayama y col., *Physical Review Letters* **124**, 165701 (2020).
19. M. Marqués, L. E. González y D. J. González, *Phys. Rev. B* **92**, 134203 (13 2015).
20. M. Marqués, L. E. González y D. J. González, *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 075101 (2016).
21. D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics* (Sterling Publishing Company, 2000).
22. J. H. Nguyen y N. C. Holmes, *Nature* **427**, 339-342 (2004).
23. M. Orio, D. A. Pantazis y F. Neese, *Photosynthesis research* **102**, 443-453 (2009).

24. J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Physical review letters* **77**, 3865 (1996).
25. A. Rivoldini, T. Van Hoolst y O. Verhoeven, *Icarus* **201**, 12-30, ISSN: 0019-1035 (2009).
26. S. Şengül, D. González y L. González, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 115106 (2009).
27. M. Shimoji y T. Itami, *Atomic transport in liquid metals* (Trans Tech Publ, 1986).
28. T. Uchida y col., *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 11517-11523 (2002).
29. K. Umemoto y K. Hirose, *Earth and Planetary Science Letters* **531**, 116009 (2020).
30. L. Verlet, *Physical review* **159**, 98 (1967).
31. L. Verlet, *Physical Review* **165**, 201 (1968).
32. Y. Waseda, *Anomalous X-ray scattering for materials characterization: atomic-scale structure determination* (Springer, 2003), vol. 179.
33. T. Yoshizaki y W. F. McDonough, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **273**, 137-162 (2020).