



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Estudio microscópico de la aleación líquida Fe-Ni a altas presiones y temperaturas, mediante métodos ab initio y redes neuronales.

Autor: Alejandro Martín Bastardo

Tutores:

Beatriz González del Río

David José González Fernández

Año 2024

Índice general

1. Introducción	3
2. Fundamentos teóricos	5
2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	6
2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	7
2.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	8
2.1.3. Aproximaciones locales y semi-locales	10
2.1.4. Pseudopotenciales	10
2.1.5. Dinámica molecular	12
2.2. Mecánica estadística	13
2.2.1. Funciones de correlación temporales	15
2.2.2. Magnitudes	17
2.2.3. Propiedades estructurales o estáticas	18
2.2.4. Propiedades dinámicas	20
3. Método computacional	25
3.1. Redes neuronales (NN)	25
3.1.1. Procedimiento computacional	28
4. Presentación de resultados	29
4.1. Propiedades estáticas	29
4.2. Propiedades dinámicas	32
4.2.1. Dinámica de una partícula individual	33
4.2.2. Dinámica colectiva	35
5. Conclusiones	41

Resumen

El núcleo externo de numerosos planetas, incluida la Tierra, está compuesto, principalmente, por hierro y níquel. En particular, abundan las aleaciones líquidas de Fe-Ni en condiciones de altas presiones y temperaturas. Lógicamente, estudiar experimentalmente un sistema bajo estas presiones y temperaturas se antoja realmente complicado, por no decir imposible. Una manera de solucionarlo es mediante simulaciones atómicas del compuesto, de modo que fijando unas condiciones de presión y temperatura es posible emular las condiciones termodinámicas del núcleo terrestre. Mediante un potencial creado por redes neuronales construido a partir de principios mecánico cuánticos, se estudiarán propiedades estructurales y dinámicas de la aleación $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$ en fase líquida a condiciones termodinámicas de presión y temperatura similares a las existentes en el interior del core líquido (outer core) de la Tierra.

Abstract

The outer core of numerous planets, including Earth, is primarily composed of iron and nickel. In particular, liquid Fe-Ni alloys are abundant under conditions of high pressure and temperature. Logically, experimentally studying a system under these pressures and temperatures seems really challenging. One way to address this is through atomic simulations of the compound, where by fixing certain pressure and temperature conditions, it is possible to emulate the thermodynamic conditions of the Earth's core. Using a potential created by neural networks built from quantum mechanical principles, structural and dynamic properties of the $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$ alloy in the liquid phase at thermodynamic conditions similar to those of the Earth's outer core will be studied.

Capítulo 1

Introducción

Entender la estructura más profunda de la Tierra es una tarea compleja, pues el estudio empírico de su composición y sus propiedades no puede llevarse a cabo *in situ*, por lo que se han desarrollado a lo largo del tiempo métodos computacionales para su análisis. Al igual que cuando se trata con un átomo, puede estudiarse el centro terrestre por medio de sus interacciones con su entorno. De esta manera, el análisis sísmico ha servido para descubrir ciertas propiedades del núcleo sumamente interesantes. El centro terrestre está formado por un núcleo interno sólido rodeado por una capa esférica líquida llamada núcleo externo. Esta última supone el 96 % del volumen total del núcleo, y alcanza entre 2900 km y 5150 km de profundidad.

La parte externa del núcleo de la Tierra está fundida, como se infiere a partir de la desaparición de las ondas sísmicas de corte, y está formada, en su mayoría, por Fe y Ni. Son los movimientos líquidos de estos metales y sus aleaciones los responsables del campo magnético terrestre. En un primer momento, se pensaba que estos metales eran exclusivamente Fe y Ni. Sin embargo, existe una diferencia del 10 % entre la densidad a la que se encontraría el hierro a presión y temperatura de la capa externa y aquella determinada por medio de análisis sísmico. Por lo tanto, además de Fe y Ni, deben existir en el núcleo terrestre otros elementos más ligeros, tales como el S, O, Si, H y C, que disueltos puedan explicar esta diferencia en la densidad (de acuerdo con [24], supondrían un 10 % de la composición total del núcleo externo). Una manera usual de estimar la composición del núcleo consiste en relacionar los datos geofísicos con la densidad y la velocidad del sonido en diferentes aleaciones líquidas de Fe, a diversas condiciones de presión y temperatura. Según [12], basándose en modelos cosmoquímicos y estudios en los meteoritos de hierro, el núcleo terrestre se estima que está compuesto por hierro aleado con 5-15 % de níquel. No obstante, la estructura exacta del núcleo terrestre sigue

siendo desconocida a día de hoy [2].

Las aleaciones Fe-Ni son sumamente interesantes en el campo de la geofísica y la física de materiales, pues una gran cantidad de propiedades magnéticas pueden obtenerse de ellas. Además, el proceso de preparación de las aleaciones Fe-Ni proporciona el sistema más versátil de materiales magnéticos blandos a día de hoy [23]. Es interesante también señalar que se ha propuesto que la aleación de Fe-Ni, a condiciones similares a las aquí estudiadas, podría estar presente en el core externo (líquido) del planeta Marte.

Por otro lado, las técnicas de simulación computacional juegan un papel fundamental a la hora de enfrentar desafiantes problemas en la física de la materia condensada o en la física de materiales. Desde mediados del siglo XX se han desarrollado distintos métodos de simulación atómica que han permitido obtener propiedades de ciertos materiales, incrementándose con el paso de los años la precisión y la velocidad de estas técnicas. Todos estos cálculos reposan sobre una base teórica sólida y formal como es la mecánica cuántica, partiendo, en la mayoría de los casos, del método de Hartree-Fock, pasando por la teoría del funcional de la densidad (DFT) hasta las redes neuronales, muy en boga a día de hoy.

Este estudio se ha llevado a cabo combinando una simulación de dinámica molecular *ab-initio* (AIMD) con técnicas de machine learning (ML). La mayoría de los métodos de AIMD se basan en la versión de Kohn-Sham de la DFT, lo cual impone ciertas restricciones en el tiempo de las simulaciones (del orden de decenas de ps) y en el tamaño del sistema bajo estudio (centenas de átomos). Sin embargo, estas restricciones son compensadas por la exactitud de los resultados. No obstante, existen magnitudes físicas cuya determinación precisa requiere una base de datos mucho mayor y unas escalas de tiempo que no son actualmente accesibles por medio de simulaciones AIMD. Gracias a los avances en machine learning, tomando como base de datos un conjunto de configuraciones atómicas, previamente evaluadas mediante simulaciones AIMD, es posible construir potenciales interatómicos que admiten un tamaño del sistema mayor, tiempos menores de simulación y que arrojan unos resultados comparables a los de simulaciones de dinámica molecular clásica pero con una precisión cuántica.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En el campo de la física de la materia condensada, uno de los principales objetivos es la resolución de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo del sistema a estudiar. Resolviéndola, se obtiene la función de onda Ψ , que almacena toda la información necesaria para describir las propiedades del sistema.

$$H\Psi = E\Psi.$$

En el caso de los átomos monoeléctricos será posible obtener una expresión analítica de Ψ . No obstante, si se consideran sistemas más complejos habrá que añadir al hamiltoniano H del sistema, entre otras cosas, las interacciones electrónicas y nucleares, haciendo imposible la obtención de una solución analítica. Es por tanto que desde principios del siglo XX se han propuesto distintas aproximaciones que simplificaran la resolución del problema sin perder exactitud.

En esta memoria se ha empleado, para la obtención de la base de datos atómica, la aproximación de Born-Oppenheimer. Su fundamento se basa en considerar, puesto que la masa nuclear es significativamente más grande que la masa electrónica, que los núcleos permanecen en posiciones fijas, creando un potencial constante sobre el cual se mueven los electrones. Por ejemplo, si se trata con un sistema formado por N electrones y M núcleos, la ecuación a resolver sería

$$H\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N), \quad (2.1)$$

con $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$, siendo E la energía asociada al sistema de N electrones y M núcleos, \vec{r}_i las coordenadas espaciales del electrón i -ésimo y σ_i su componente

de espín, y donde H es el hamiltoniano del sistema, que es de la forma

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.2)$$

$$= K_{e^-} + V_{e^-,N} + V_{e^-,e^-},$$

de donde $V_{e^-,N}$ es la interacción electrón-núcleo, V_{e^-,e^-} la interacción electrón-electrón y Z_I el número atómico del núcleo I-ésimo.

No obstante, la función de onda no se puede medir de manera experimental. Es por tanto que se hace necesaria la introducción de un concepto que será de importancia capital a lo largo de toda la memoria, la *densidad electrónica*. De ella emanan, por ejemplo, los teoremas de Hohenberg-Kohn, sobre los cuales se fundamenta la teoría del funcional de la densidad. Si Ψ es el estado fundamental del sistema bajo estudio, la densidad electrónica vendrá dada por

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2. \quad (2.3)$$

También es posible definir la densidad electrónica como

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \text{ donde } \hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.4)$$

En este primer capítulo se mostrarán las bases teóricas sobre las que se realizan las simulaciones atómicas. Se hablará a continuación de la teoría del funcional de la densidad, más conocida como DFT (del inglés, *density functional theory*), fundamental en el trabajo.

2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es, a día de hoy, uno de los mejores métodos *ab initio* para abordar, computacionalmente, la estructura de la materia. Nuevamente, la DFT es un método variacional, sin embargo, el objeto variacional no será la función de onda, sino la densidad electrónica descrita en la ecuación 2.3, que puede interpretarse como la probabilidad de encontrar a cualquiera de los N electrones en un elemento de volumen del sistema a estudiar. La densidad electrónica, a diferencia de la función de onda, se puede medir experimentalmente (es un observable), y cumple que

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

Este método supone una mejora con respecto al de Hartree-Fock, tanto en términos de precisión (se considera la interacción electrónica) como en coste computacional (se considera en lugar de una función en varias variables una función en una sola variable). Para más información sobre este tema, puede consultarse [5] y [20].

2.1.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

A finales del siglo pasado, Hohenberg y Kohn trataron de dar un formalismo al método de la DFT por medio del estudio del estado fundamental de un gas de electrones bajo la influencia de un potencial externo [13]. Por simplicidad, se supone que el estado fundamental no está degenerado.

Teorema 2.1. (*Primer teorema de Hohenberg-Kohn*). *Sea un gas de electrones interactuantes bajo la acción de un potencial externo $v(\vec{r})$. Entonces, la densidad electrónica $n(\vec{r})$ del estado fundamental es un funcional de $v(\vec{r})$. Recíprocamente, $v(\vec{r})$ es un funcional único (salvo suma de una constante) de $n(\vec{r})$.*

La demostración de la primera parte del teorema se sigue de la definición de la densidad electrónica. La segunda parte, en cambio, se basa en el hecho de que $v(\vec{r})$ fija el hamiltoniano del sistema, mientras que la unicidad se razona por reducción al absurdo. Se puede consultar con más detalle esta demostración en el artículo original de Hohenberg y Kohn [13]. De este modo, es posible conocer la función de onda del sistema a partir de la densidad electrónica del estado fundamental, por lo que el estado del sistema viene descrito por $n(\vec{r})$.

Sea ahora el hamiltoniano del sistema $H = T + U + V$, donde T se corresponde con la energía cinética electrónica del sistema, V con el potencial externo y U con la energía resultante de la interacción electrón-electrón.

Teorema 2.2. (*Segundo teorema de Hohenberg-Kohn*). *La densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$ es aquella que minimiza la energía total.*

De este modo, se define un funcional de la energía como

$$E[n] = F[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r},$$

donde $F[n] = \langle \Psi, (T + U)\Psi \rangle$ es un funcional universal de la densidad electrónica válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo (luego independiente del sistema bajo estudio). Nótese que

$$F[n] = \langle \Psi, (T + U)\Psi \rangle = T[n] + U[n], \quad (2.5)$$

describe la energía cinética electrónica y las interacciones electrón-electrón del sistema. En la mayoría de los casos, debido al amplio rango de la interacción de Coulomb, conviene separar $F[n]$ en dos términos,

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n], \quad (2.6)$$

donde $U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$ es el término de Hartree y $G[n] = T[n] + E_{ncl}[n]$, siendo $E_{ncl}[n] = U[n] - U_H[n]$ la contribución no clásica a la interacción electrón-electrón, que vuelve a ser un funcional de la densidad electrónica independiente del sistema bajo estudio (y posteriormente se mostrará cómo puede separarse en suma de dos funcionales). Así, la expresión de la energía resulta

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n]. \quad (2.7)$$

2.1.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Según se ha dicho al inicio de esta sección, lo que motivaba el desarrollo de este marco teórico era disponer de un observable (la densidad electrónica) que proporcionase tanta información del sistema electrónico bajo estudio como la función de onda. No obstante, pese a los teoremas de Hohenberg-Kohn, es difícil encontrar un funcional de la energía cinética electrónica $T[n]$ que sea adecuado. En 1965, los físicos W. Kohn y L.J. Sham publicaron un artículo en el que se muestra un método basado en ecuaciones auto-consistentes que permite un tratamiento más exacto de la energía cinética electrónica[16].

Primero, Kohn y Sham proponen una aproximación para $G[n]$, de manera que se obtiene un esquema similar al modelo de Hartree, pero a diferencia de este se consideran todos los efectos de interacción y correlación electrónica. En base a esto, se divide $G[n]$ en dos. Una almacenará toda la información referente a sistemas no interactuantes con densidad electrónica $n(\vec{r})$, que se denotará como $T_s[n]$ (esto es, la energía cinética de un gas electrónico no interactuante), y el segundo dará cuenta de la contribución no clásica a la interacción electrón-electrón, $E_{ncl}[n]$, y la diferencia $T[n] - T_s[n]$, esto es, la energía de intercambio y correlación del sistema con densidad electrónica $n(\vec{r})$, llamado $E_{xc}[n]$. Así,

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.8)$$

Por tanto, de la ecuación 2.7, se sigue que

$$E[n] = V[n] + U_H[n] + T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (2.9)$$

donde $V[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$, la expresión que da cuenta del potencial externo, y $U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$, es el término clásico de Hartree. La energía de intercambio-correlación se define, a partir de las expresiones 2.5 y 2.6, como

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + E_{ncl}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n]. \quad (2.10)$$

Por el teorema 2.2, se debe minimizar el funcional de la energía. Puesto que se está trabajando con un sistema de N electrones, aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange, se sigue que

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu N = 0, \quad (2.11)$$

sujeto a la condición

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

De este modo, es claro que, de la ecuación 2.9

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} &= \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \\ &\equiv \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + u_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Denotando como

$$v_s(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) + u_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

se puede calcular la $n(\vec{r})$ del estado fundamental resolviendo las N ecuaciones de Schrödinger para un sistema no interactuante de la forma

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \text{ para } i \in \{1, 2, \dots, N\}. \quad (2.14)$$

De este modo, es posible calcular la densidad electrónica del sistema original como

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.15)$$

donde f_i representa la ocupación del orbital i -ésimo. En resumidas cuentas, las ecuaciones 2.13, 2.14 y 2.15 son las conocidas como *ecuaciones de Kohn-Sham*, y permiten definir un método iterativo. Esto es, se comienza con una densidad electrónica inicial, obteniéndose v_s . Una vez se ha hallado v_s , será posible, mediante las ecuaciones 2.14 obtener las funciones de onda

del sistema no interactuante. A partir de ellas y de la ecuación 2.15 es posible conocer una nueva densidad electrónica un tanto más precisa que la anterior. El método se repetirá hasta alcanzar la convergencia de las soluciones (cuando apenas exista diferencia, dentro de un intervalo de tolerancia, entre dos interacciones consecutivas, aunque existen otros criterios de convergencia).

2.1.3. Aproximaciones locales y semi-locales

Retomando la expresión que proponen Kohn y Sham acerca del funcional universal $G[n]$, para una densidad electrónica arbitraria no se conoce la expresión del término referente a la interacción y correlación, $E_{xc}[n]$, y por lo tanto, tampoco es conocido el potencial de intercambio y correlación, $v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$. No obstante, existen ciertas aproximaciones y una de las más utilizadas es la aproximación de la densidad local (conocida comúnmente por sus siglas en inglés, LDA), que bajo la hipótesis de lenta variación de $n(\vec{r})$, se puede probar que

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón para un gas de electrones uniforme con densidad $n(\vec{r})$.

No obstante, la aproximación LDA no siempre brinda resultados precisos. Por ejemplo, falla al predecir la estructura del estado fundamental del hierro [4]. Esto se soluciona introduciendo la aproximación del gradiente generalizado, donde el funcional de la energía de intercambio y correlación tiene la forma

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.17)$$

que es del tipo semi-local.

2.1.4. Pseudopotenciales

Una descripción precisa de las interacciones electrón-electrón sigue siendo uno de los mayores retos en el estudio de la estructura atómica de la materia. Debido al alto coste computacional que supone la resolución de la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos (y pese a las simplificaciones que vienen dadas por las ecuaciones de Kohn-Sham), es necesario introducir la idea de los pseudopotenciales. Un pseudopotencial es un potencial efectivo utilizado como una aproximación para la descripción simplificada de átomos

complejos, moléculas u otros sistemas cuánticos [15]. Empleando pseudopotenciales, el coste computacional se reduce de manera significativa, aunque en los inicios de esta técnica, esta reducción implicaba una leve pérdida de precisión.

La situación original del átomo multielectrónico se simplifica si se dividen los electrones en dos categorías diferentes. La primera estará formada por los electrones de las capas más internas (electrones del *core*) mientras que la segunda por electrones de valencia. El modelo consiste en considerar los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core. La justificación de esta aproximación se basa en que los electrones más internos estarán más ligados al núcleo que los electrones de valencia, por lo que a la hora de considerar la interacción interatómica, los primeros resultan menos importantes. A grandes rasgos, podría decirse que se pasa a considerar el átomo como uno diferente, formado por un núcleo iónico (el núcleo original y los electrones del core) cuyos únicos electrones son los de valencia del átomo original. De este modo, la resolución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham se simplifica bastante, y facilita el empleo de ondas planas para los cálculos de la estructura electrónica.

Existen dos tipos de pseudopotenciales en función de la forma en que han sido deducidos: empíricos o *ab initio*. Los primeros fueron introducidos por Fermi y Hellman (el pseudopotencial propuesto por este último se utilizó para calcular los niveles energéticos de los metales alcalinos [11]). Un ejemplo interesante puede encontrarse en el cálculo de las bandas energéticas de materiales formados por silicio y germanio [9]. Por el contrario, los pseudopotenciales *ab initio* son más modernos y se obtienen por métodos puramente teóricos, como se muestra, por ejemplo, en [6]. En el desarrollo de esta memoria se han empleado pseudopotenciales *ab initio*.

Una propiedad importante de los pseudopotenciales es la posibilidad de su trasferibilidad, esto es, son aplicables desde sistemas formados por un sólo átomo a sistemas más grandes. Además, se define la pseudo-función de onda como aquella obtenida tras resolver la ecuación de Schrödinger con el pseudopotencial. Dado que se asume simetría esférica, solo será interesante su parte radial. De acuerdo con [26], cualquier pseudopotencial debería cumplir las siguientes cuatro propiedades:

1. Toda pseudo-función de onda obtenida a partir del pseudopotencial dentro del core debe ser suave y sin oscilaciones. Esto quiere decir que la parte radial de la pseudo-función de onda no debe presentar nodos en el core. Esta región se delimita por un *radio del core* r_c .
2. La pseudo-función de onda con momento angular l es igual a la función

de onda real obtenida cuando se consideran todos los electrones (método AE, del inglés *all electrons*) para distancias mayores que el radio del core, esto es, $r = |\vec{r}| > r_c$. Esto es

$$R_i^{PP}(r) = R_i^{AE}(r),$$

donde el superíndice PP hace referencia a la pseudo-función de onda obtenida a través del pseudopotencial.

3. La pseudo-carga encerrada en la esfera de radio r_c es igual a la carga real encerrada en esa misma esfera.

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

4. La pseudo-función de onda y la función de onda real deben tener para los electrones de valencia los mismos autovalores.

La tercera condición es propia de aquellos pseudopotenciales llamados de norma conservada (*norm-conserving pseudopotentials*). Estos han sido asiduamente aplicados a la hora de estudiar sistemas con orbitales s y p. No obstante, estos pseudopotenciales no son los más adecuados a la hora de tratar con sistemas más generales (como los metales de transición), puesto que estos presentan un número mayor de electrones de valencia, haciendo que la base de ondas planas sea demasiado grande, lo que implica un aumento del coste computacional. Una interesante solución a este problema son los pseudopotenciales ultra-suaves (*ultrasoft pseudopotentials*). Puede leerse información complementaria en el artículo original [18].

2.1.5. Dinámica molecular

Tal como se indicó en el resumen del trabajo, se emplearán técnicas de dinámica molecular para determinar las posiciones y velocidades de los iones en cada una de las simulaciones que se llevarán a cabo. De manera similar a lo mencionado anteriormente al establecer el problema de la solución de Schrödinger para sistemas de muchas partículas, ocurre lo mismo cuando se trata de un sistema clásico formado por N cuerpos: se requerirá buscar una solución numérica. Por tanto, el movimiento de las partículas que conforman el sistema bajo estudio vendrá dado por la integración de las ecuaciones de Newton,

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \text{ para } i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.18)$$

donde F_i es la fuerza total que aparece sobre cada partícula y V el potencial asociado. Al considerar las ecuaciones de la mecánica clásica, es necesario asegurarse de permanecer dentro del ámbito del límite clásico. Esta condición se establece mediante la relación entre la distancia interatómica y la longitud de onda térmica a , esto es

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \text{ para } \Lambda \ll a.$$

donde m es la masa atómica, para una distancia interatómica típica, de alrededor de 3 Å.

Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet [27] es uno de los más utilizados para resolver e integrar las ecuaciones de movimiento. Se basan en el método de las diferencias finitas, considerando las expansiones de Taylor

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \vec{a}(t)\frac{\delta t^2}{2} + \dots,$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \vec{a}(t)\frac{\delta t^2}{2} - \dots,$$

donde $\vec{a}(t)$ representa la aceleración de la partícula. De forma que sumando sendas expansiones es posible recuperar los valores de $\vec{r}(t)$, mientras que si se restan los dos desarrollos se obtendría

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

Las aceleraciones se determinan dividiendo la fuerza por la masa. En este método, las ecuaciones se resuelven utilizando los datos de la iteración anterior, lo que implica la necesidad de establecer las posiciones iniciales. Se consideran las ecuaciones hasta el segundo orden, lo que conlleva un cierto error en el cálculo de las velocidades. Una debilidad adicional de este algoritmo radica en que a tiempo t , sólo la evolución de $\vec{v}(t - \delta t)$ está disponible, de modo que en términos de almacenamiento y tratamiento de datos, el algoritmo no es óptimo.

2.2. Mecánica estadística

En esta memoria se estudiará un sistema formado por un gran número de partículas que se encuentran en estado desordenado, por lo que el número

de grados de libertad será muy elevado. Para ello, será necesario recurrir a técnicas estadísticas con el objetivo de dar una descripción lo más precisa del sistema bajo estudio. El estado macroscópico de un sistema termodinámico puede ser descrito por los parámetros (N, V, E) , y si suponemos ausencia de ligaduras, la probabilidad de que dicho sistema se encuentre en cualquiera de los microestados posibles es la misma. En el presente estudio se generarán varios miles de microestados, y conforme avanza el tiempo, el sistema evolucionará de un microestado a otro, de modo que las magnitudes macroscópicas de interés se obtendrán a partir de promedios obtenidos usando los microestados previamente generados. Para la descripción estadística, se tomará como referencia [21].

Un sistema de N partículas lleva asociados $6N$ grados de libertad. La mitad ($3N$) serán las coordenadas espaciales del sistema, descritas habitualmente como $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_{3N}$, y la otra mitad serán las referentes a los momentos, $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{3N}$, que conforman el espacio de fases,

$$\Gamma = \{(\vec{q}_i, \vec{p}_i)\}, \text{ con } i = 1, 2, \dots, 3N.$$

La evolución temporal del sistema en Γ vendrá descrita por las ecuaciones de Hamilton,

$$\frac{\partial \vec{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{\partial \vec{p}_i} \text{ y } \frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{\partial \vec{q}_i}, \quad (2.19)$$

donde H es el hamiltoniano del sistema. Como se ha dicho previamente, es claro que un estado macroscópico viene descrito por multitud de microestados. Cada partícula, o cada sistema de partículas, evolucionará con el paso del tiempo de un microestado a otro. Puesto que el tratamiento que vamos a llevar a cabo es estadístico, se hace necesario introducir una función de densidad de probabilidad (al igual que se hacía en el el tratamiento cuántico) en el espacio de fases, llamada $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ y que está normalizada en todo el espacio, esto es,

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

La ecuación diferencial que dicta la evolución temporal de la función de probabilidad de densidad es

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

cuya solución es del tipo $\rho(\vec{q}, \vec{p}) \propto \exp[-H(\vec{q}, \vec{p})/k_B T]$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Así, las propiedades termodinámicas que se quieran

estudiar de este sistema se calculan por medio de promedios temporales de ciertas funciones llamadas *variables dinámicas*, que serán expresadas como $A(\vec{q}_i, \vec{p}_i, t)$. Puesto que el tratamiento que estamos llevando a cabo es del tipo estadístico, es propicio hallar el valor medio de las variables dinámicas, que vendrá dado por la expresión

$$\langle A(t) \rangle = \int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) A(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}.$$

Es importante destacar que este resultado únicamente será aplicable siempre y cuando la magnitud macroscópica que se quiera medir A , tenga un equivalente microscópico. Habitualmente, se emplea el promedio temporal, que viene dado por

$$A_\tau(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\vec{q}, \vec{p}, t) dt.$$

Es posible asumir, sin perder generalidad, que pasado un tiempo lo suficientemente grande la trayectoria de un punto en el espacio de las fases habrá pasado por todos puntos permitidos de Γ . Esto es, el sistema habrá pasado por todos los microestados. Por lo tanto, se cumpliría que

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} A_\tau \equiv \bar{A}.$$

Esto se conoce como *hipótesis ergódica*, y a partir de ella se pueden deducir las propiedades estadísticas de una magnitud tomando una única muestra aleatoria para tiempos suficientemente largos. Por lo general, en mecánica estadística, el tiempo durante el que se mide la magnitud debe ser mucho mayor que el tiempo de relajación (tiempo entre las colisiones de las partículas). Así, el promedio se calcula como

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

donde N_t representa el número de interacciones totales y Δt el tiempo de relajación.

2.2.1. Funciones de correlación temporales

Como se expuso en la sección anterior, una variable dinámica $A(\vec{q}, \vec{p}, t)$ de un sistema compuesto por N partículas es función de las coordenadas \vec{r}_i y los momentos \vec{p}_i , con $i = 1, 2, \dots, N$. Sean ahora dos variables dinámicas A y B , que pueden ser reales o complejas. Su *función de correlación en equilibrio* se escribe como

$$C_{A,B}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle, \quad (2.20)$$

donde generalmente $t' \geq t''$ y el superíndice $*$ indica el conjugado de B . El promedio entre brackets puede interpretarse de dos maneras diferentes. La primera de ellas, como un promedio temporal, esto es,

$$C_{A,B}(t', t'') = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t' + t) B^*(t'' + t) dt, \quad (2.21)$$

o bien como el promedio sobre todos los posibles estados del sistema para el tiempo t'' ,

$$C_{A,B}(t', t'') = \int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) \exp(-H(\vec{q}, \vec{p}, t - t'')) A(\vec{q}, \vec{p}, 0) B^*(\vec{q}, \vec{p}, 0) d\vec{q} d\vec{p}. \quad (2.22)$$

No obstante, si se aplica la hipótesis ergódica, ambas formulaciones son equivalentes, por lo que se tratarán de manera indistinguible. En el caso en que $A = B$, se hablará de *funciones de autocorrelación*, y son un tipo destacado de funciones de correlación temporal en las simulaciones *ab initio*, pues describen el promedio del decaimiento de las fluctuaciones espontáneas de la variable dinámica A .

Algunas de las propiedades más relevantes de las funciones de correlación son las siguientes:

1. Puesto que la densidad de probabilidad en equilibrio es independiente del tiempo, el promedio 2.22 es independiente del origen de tiempo t'' elegido, luego la función de correlación $C_{A,B}(t', t'')$ es invariante bajo traslaciones temporales. Así,

$$C_{A,B}(t', t'') = C_{A,B}(t' + \tau, t'' + \tau).$$

De manera que tomando $\tau = -t''$, y siendo $t = t' - t''$, se sigue que $C_{A,B}(t', t'') = C_{A,B}(t, 0) \equiv C_{A,B}(t)$.

2. Cuando $t \rightarrow \infty$, las variables A y B pierden todo tipo de correlación, y se sigue que

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

3. Aplicando la desigualdad de Schwartz, la función de correlación temporal está acotada superiormente por sus valores iniciales.

En esta memoria se trabajará asiduamente con las transformadas de Fourier de las funciones de correlación, tanto aquellas que llevan la función al dominio de la frecuencia,

$$C_{A,B}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{A,B}(t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.23)$$

como aquellas que llevan la función al espacio de momentos,

$$C_{A,B}(\vec{q}) = \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) C_{A,B}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

pues muchas de estas magnitudes serán medibles experimentalmente, a partir de dispersión de neutrones o de rayos X. Para el desarrollo de esta sección se ha seguido lo expuesto en el capítulo 7.1 de [10].

2.2.2. Magnitudes

Para el desarrollo de esta memoria, nos centraremos exclusivamente en las propiedades definidas en términos de funciones de correlación dependientes del tiempo. En particular, el factor de estructura y los coeficientes de transporte. Las magnitudes más importantes en el estudio de los líquidos son la *densidad numérica*, que viene dada por la expresión

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

donde $\vec{R}_i(t)$ denota la posición de la partícula i -ésima en el tiempo t y N es el número de partículas del sistema; y la *densidad de corriente*

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

donde $\vec{v}_i(t)$ es la velocidad de la partícula i -ésima en el tiempo t . Evidentemente, la integral de la función de densidad numérica a todo el volumen debe dar como resultado N , y el promedio estadístico de la densidad numérica se conoce como *densidad local*, esto es, $n(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}) \rangle$. Esta expresión nos proporciona información sobre la cantidad promedio de partículas presentes por unidad de volumen alrededor de la posición \vec{r} dentro del fluido. Cuando se trata de un fluido homogéneo, esta cantidad se simplifica a una constante que es igual a la densidad macroscópica $n = N/V$, donde N es el número total de partículas y V es el volumen total del fluido.

De un modo más general, es posible definir una variable dinámica

$$A(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{R}_i(t)), \quad (2.26)$$

donde $a_i(t)$ es el equivalente microscópico de $A(\vec{r}, t)$ aplicado a la partícula i -ésima. Será de utilidad, en ciertos casos, hallar el valor de la transformada de

Fourier, como por ejemplo al tratar con la función de distribución radial, que definiremos más adelante; pues en muchos casos la transformada de Fourier sí es posible medirla experimentalmente, lo cual ayuda a contrastar si los valores obtenidos mediante simulación son correctos. Así,

$$A_{\vec{q}}(t) = \int A(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}.$$

Aplicando las propiedades de la función δ y la ecuación 2.26, se sigue que

$$A_{\vec{q}}(t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i(t)). \quad (2.27)$$

Al igual que se hizo con la función de densidad numérica, es posible obtener una ecuación de continuidad para variables dinámicas, cuya expresión es

$$\frac{\delta A(\vec{r}, t)}{\delta t} + \text{div}(\vec{J}^A(\vec{r}, t)) = 0.$$

2.2.3. Propiedades estructurales o estáticas

Al igual que se hace en el estudio de la disposición estructural de los sólidos, es posible establecer una función para los sistemas líquidos que dé una idea de la distribución de los iones o átomos alrededor de uno de referencia. Se seguirá la explicación de [3]. La más importante de todas las propiedades estáticas, y que será calculada más adelante, es la *función de distribución radial* $g(\vec{r})$, que tiene en cuenta las correlaciones espaciales que aparecen en un sistema real debido al potencial de interacción. La forma que cabría esperar de esta función, a distancias cortas, debería ser muy próxima a cero, debido a las altas energías necesarias para acercar los átomos entre sí. Posteriormente, la función presentará un máximo en $r = r_{max}$, que será próximo al diámetro atómico y se identifica como la distancia al vecino más cercano. A partir de este punto, la presencia de pequeñas oscilaciones indica que la disposición promedio de partículas alrededor de un átomo arbitrario avanza mediante agrupaciones que recuerdan a las capas de vecinos presentes en un cristal. La densidad de probabilidad de encontrar una partícula a una distancia \vec{r} de otra es $\rho g(\vec{r})$ y su expresión viene dada por

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle, \quad (2.28)$$

donde N es el número de átomos del sistema y $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$.

En esta memoria se calculará la función de distribución radial para pares de hierro $g_{\text{FeFe}}(\vec{r})$, pares de níquel $g_{\text{NiNi}}(\vec{r})$ y pares hierro-níquel $g_{\text{FeNi}}(\vec{r})$, de donde se puede hallar $n_{i,j}$, el número de vecinos de tipo j alrededor de una partícula de tipo i dentro de una esfera de tamaño $R_{i,j}$, de modo que si x_j es la concentración de partículas de tipo j , con $i, j \in \{\text{Fe}, \text{Ni}\}$, entonces

$$n_{i,j} = 4\pi\rho x_j \int_0^{R_{i,j}} r^2 g_{i,j}(r) dr. \quad (2.29)$$

A partir de $g(\vec{r})$, es posible construir el *factor de estructura estático* en el espacio de momentos, definido como

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} \rangle, \quad (2.30)$$

donde $\rho_{\vec{q}}$ y $\rho_{-\vec{q}}$ son las transformadas de Fourier de la densidad numérica $\rho(\vec{r}, t)$. El valor de $S(\vec{q})$ puede ser desarrollado hasta alcanzar la expresión (demostrada en [3])

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) (g(\vec{r}) - 1) d\vec{r}. \quad (2.31)$$

Sin mayor complicación, esta definición puede extenderse a sistemas formados por dos componentes, como el que se tratará en esta memoria. Así, para $i, j \in \{\text{Fe}, \text{Ni}\}$,

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + (x_i x_j)^{1/2} \rho \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) (g_{ij}(\vec{r}) - 1) d\vec{r},$$

donde x_i representa la concentración del componente i en la aleación. El factor de estructura estático es medible experimentalmente por medio de la sección eficaz de dispersión de neutrones o de rayos X. Podemos entenderlo como el cambio en la densidad $g(\vec{r})$ debido a una perturbación externa, que, al ser evaluada en el espacio de momentos, cuantifica la alteración causada por una onda incidente con un vector \vec{q} . Si la distancia promedio entre partículas vecinas es d y $q_d = \frac{2\pi}{d}$, el factor de estructura presentará un máximo en q_d . Además, es posible demostrar [10], que

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

donde k_B es la constante de Boltzmann y κ_T es el coeficiente de compresibilidad isotérmico, lo cual da muestra también de la importancia del factor de estructura estático.

2.2.4. Propiedades dinámicas

Una vez presentados las principales propiedades estáticas a estudiar en los líquidos, se mostrarán ahora las propiedades dinámicas sobre las cuales se realizarán los cálculos. Para ello, será interesante dividir las en dos: aquellas que se refieren a la dinámica de una sola partícula y aquellas que se deben al comportamiento colectivo del sistema.

Partícula individual

La cantidad dinámica fundamental será la *función de autocorrelación de velocidades* $Z(t)$, que servirá para estudiar el movimiento de difusión de las partículas en el líquido. Su expresión es

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle, \quad (2.32)$$

donde $\vec{v}_i(t)$ representa la velocidad de la partícula i -ésima a tiempo t . La interpretación de esta magnitud es sencilla, y puede deducirse de su expresión matemática. La función de autocorrelación de velocidades es una medida de la proyección de la velocidad de la partícula i -ésima en tiempo t sobre su velocidad inicial, promediada sobre todas las partículas. El valor de $Z(0)$ puede deducirse directamente del teorema de equipartición de la energía

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_i(0)^2 \rangle = \frac{2}{3m} \left\langle \frac{\vec{p}_i(0)^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{m}. \quad (2.33)$$

La función $Z(t)$ decrece con el paso del tiempo, pues es de esperar que para tiempos lo suficientemente grandes (esto es, cuando $t \rightarrow \infty$) la velocidad de la partícula no guarde ningún tipo de relación con la velocidad que tenía en un principio, por lo que se debe observar, en la forma de la función, que $Z(t) \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow \infty$.

Como se mencionó al principio de la sección, $Z(t)$ será de utilidad a la hora de hallar el coeficiente de auto-difusión de una partícula D , pues ambas están relacionadas. En efecto, partiendo de la relación de Einstein

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle, \quad (2.34)$$

se puede demostrar (obsérvese [3]) que

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty Z(t) dt. \quad (2.35)$$

Esta ecuación, normalmente llamada del tipo "Green-Kubo", relaciona una magnitud macroscópica (y medible experimentalmente) con la integral temporal de una función microscópica de autocorrelación.

Propiedades dinámicas colectivas

Las propiedades colectivas dinámicas se estudian a través de la función de correlación temporal asociada con la dinámica de las fluctuaciones de densidad dependientes de \vec{q} , definidas por la *función de dispersión intermedia* $F(\vec{q}, t)$,

$$F(q, t) = \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^N \sum_{\ell=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(t) - \vec{R}_\ell(0)]) \right). \quad (2.36)$$

Para un sistema de dos componentes, Fe y Ni, y definiendo

$$\rho_j(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_j}} \sum_{\ell=1}^{N_j} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_\ell^j(t)) \text{ con } j \in \{\text{Fe}, \text{Ni}\},$$

se sigue que

$$F_{ij}(q, t) = \langle \rho_i(\vec{q}, t) \rho_j(-\vec{q}, t_0) \rangle. \quad (2.37)$$

Esta función describe la dependencia temporal de las fluctuaciones de densidad a diferentes distancias. Haciendo la transformada de Fourier de $F(\vec{q}, t)$, dejando el dominio de los momentos y volviendo al dominio del espacio, se obtiene la *función de correlación de van Hove*, $G(\vec{r}, t)$, definida como

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} F(\vec{q}, t) d\vec{q} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{\ell=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{R}_\ell(0) - \vec{R}_j(t)) \right\rangle \quad (2.38)$$

Esta función describe la correlación entre las posiciones de las partículas en dos momentos distintos. Además, es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula en (\vec{r}, t) sabiendo que en $t = 0$ hay una partícula en el origen. Puede dividirse en una contribución 'propia' con $j = \ell$ que representa las propiedades de una sola partícula, y una parte con $j \neq \ell$, responsable de las propiedades colectivas.

Partiendo de $F(\vec{q}, t)$ y pasando al dominio de la frecuencia por medio de la transformada de Fourier, se obtiene el *factor de estructura dinámico* $S(\vec{q}, \omega)$,

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F(\vec{q}, t) dt. \quad (2.39)$$

Para un sistema de dos componentes, puede definirse, para $i, j \in \{\text{Fe}, \text{Ni}\}$,

$$S_{ij}(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} F_{ij}(q, t) dt. \quad (2.40)$$

El factor de estructura dinámica puede ser medido experimentalmente a partir de scattering inelástico de neutrones y a partir de scattering de rayos X

[10], siendo proporcional a la sección transversal diferencial. Además, integrando para todos los posibles valores de la frecuencia ω , se sigue que

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

esto es, el factor de estructura estático. Será de interés también definir la magnitud parcial transversal S_{NN} , que ofrece información de la estructura del sistema total.

$$S_{NN}(q) = x_1 S_{11}(q) + x_2 S_{22}(q) + 2(x_1 x_2)^{1/2} S_{12}(q). \quad (2.41)$$

siendo x_i la concentración del componente i -ésimo. Otra magnitud importante será la densidad de corriente definida en la ecuación 2.25, así como su transformada de Fourier, que viene dada por

$$\vec{J}_i(\vec{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{i=1}^{N_i} \vec{v}_i(t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i}, \quad (2.42)$$

donde i representa o bien hierro o bien níquel. Además, definiendo la masa promedio $\bar{m} = \sum_{k=1}^m c_k m_k$, es posible definir la corriente de masa

$$\vec{J}_M(\vec{q}, t) = \sum_{k=1}^2 \frac{m_k}{\bar{m}} \sqrt{\frac{N_k}{N}} \vec{J}_k(\vec{q}, t),$$

donde N_k es el número de partículas de tipo k . Al igual que ocurría con la aceleración de una partícula, el vector $\vec{J}_i(\vec{q}, t)$ puede separarse en una componente tangencial (paralela al vector \vec{q}) denotada por $j_i^L(\vec{q}, t)$ y en una componente transversal (en un plano perpendicular al vector \vec{q}) llamada $j_i^T(\vec{q}, t)$. De esta manera, podrán obtenerse las funciones de correlación longitudinales ($C_{ij}^L(\vec{q}, t)$) y transversales ($C_{ij}^T(\vec{q}, t)$):

$$\begin{aligned} C_{ij}^L(\vec{q}, t) &= \langle j_i^L(\vec{q}, t) j_j^{L*}(\vec{q}, 0) \rangle, \\ C_{ij}^T(\vec{q}, t) &= \langle j_i^T(\vec{q}, t) j_j^{T*}(\vec{q}, 0) \rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Para sistemas isótropos, las funciones anteriores únicamente dependerán de $q = |\vec{q}|$. Será posible obtener, mediante la función de correlación transversal, el coeficiente de viscosidad de cizalladura la aleación η usando que, en el límite hidrodinámico,

$$C_{ij}^T(q \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{m} e^{-q^2 \eta |t| / (m\rho)}, \quad (2.44)$$

donde m es la masa atómica. Será posible, a su vez, introducir un coeficiente de viscosidad de cizalladura generalizado $\tilde{\eta}(q, z)$. Definiendo la corriente transversal total $C_{tt}^T(q, t) = \langle j_t^T(q, t), j_t^{T*}(q, 0) \rangle$, donde $j_t^T(q, t) = \bar{m} j_M^t(q, t)$, será posible relacionar la viscosidad con la transformada de Laplace de C_{ij}^T , representada con una tilde sobre la letra, de modo que,

$$\tilde{C}_{tt}^T(q, z) = \frac{k_B T}{m} \left[z + \frac{q^2}{\rho m} \tilde{\eta}(q, z) \right]^{-1}. \quad (2.45)$$

Por último, es posible demostrar que

$$I = \int_0^\infty \frac{C_{ij}^T(q, t)}{C_{ij}^T(q, 0)} dt = \frac{m}{k_B T} \tilde{C}_T(q, 0). \quad (2.46)$$

Así, si $z = 0$ en 2.45, se sigue que

$$\tilde{\eta}(q, 0) = \frac{m\rho}{Iq^2}, \quad (2.47)$$

por lo que haciendo $q \rightarrow 0$, se sigue que $\tilde{\eta}(0, 0) = \eta$. En esta memoria el cálculo de η se ha llevado a cabo por medio de un ajuste de $\tilde{\eta}(q, 0)$ de la forma

$$\tilde{\eta}(q, 0) \approx \frac{\eta}{1 + q^2 a},$$

siendo a una constante, de modo que desarrollando en serie de Taylor se tiene que

$$\tilde{\eta}(q, 0) = \eta(1 - q^2 a).$$

Por tanto, $\tilde{\eta}(0, 0) = \eta$. Esta expresión fue propuesta por primera vez en el estudio de un sistema de esferas duras y ha sido posteriormente utilizada en el contexto de sistemas más complejos.

Capítulo 3

Método computacional

La base de datos con la que se ha trabajado en esta memoria fue generada por simulaciones AIMD (*ab initio molecular dynamics*) por medio del software Quantum-ESPRESSO [8], que está basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Además, los electrones del core del Fe y del Ni fueron descritos por medio de un pseudopotencial ultra-soft. Debido a las altas presiones consideradas, se han tomado dieciseis electrones de valencia para el Fe ($3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) y diez electrones de valencia para el Ni ($3d^8 4s^2$). La energía de intercambio-correlación electrónica fue descrita por la aproximación del gradiente generalizado GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [22], similar a la aproximación descrita en la ecuación 2.17. El corte de onda plana se ha establecido en 545 eV y estas simulaciones AIMD se realizaron usando superceldas cúbicas de 100 átomos con condiciones de contorno periódicas. Además, debido a la presencia de iones de hierro y níquel, se ha tenido en cuenta la polarización de espín.

3.1. Redes neuronales (NN)

Las redes neuronales son un sistema computacional inspirado en las neuronas del sistema nervioso humano. Un cerebro humano está compuesto por aproximadamente diez billones de neuronas, cada una conectada a otras diez mil. Cada neurona recibirá un impulso eléctrico, que si es lo suficientemente fuerte, hará que se active, y transmitirá la señal a las neuronas adyacentes. Las redes neuronales tratan de emular esta forma de actuación. Pese a que existen muchos tipos de redes neuronales, se emplearán en esta memoria las redes neuronales de *forward pass*.

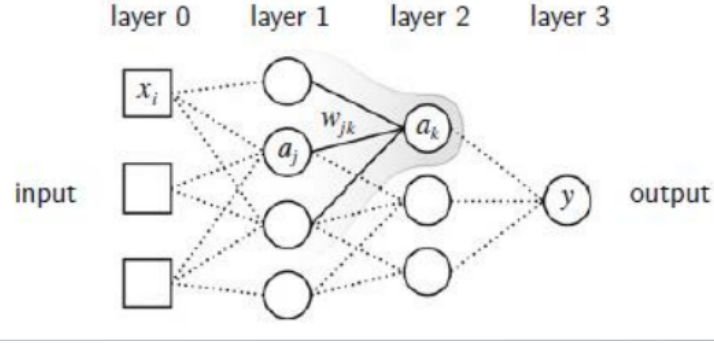


Figura 3.1: Esquema de una red neuronal.

El *forward pass* consiste en lo siguiente. Sea f una función predefinida no lineal llamada *función de activación* (generalmente suele ser la tangente hiperbólica, aunque existen otras opciones, como el sigmoide $\sigma(z) = \frac{1}{1+e^{-z}}$). Se realiza un tratamiento por capas, esto es,

1. Se reciben los inputs x_i . Cada uno de ellos estará asociado a una o varias neuronas de la primera capa. Se define por tanto un peso $w_{i,j}$, donde el subíndice i hace referencia al input y el subíndice j a la neurona correspondiente (obsérvese la figura 3.1). De este modo,

$$z_j = \sum_i x_i w_{i,j} + b_j, \quad (3.1)$$

donde b_j es el bias. Con esto, se define $a_j = f(z_j)$.

2. Se repite el proceso para la segunda capa, considerando ahora la neurona en la posición k . De esta manera,

$$z_k = \sum_j a_j w_{j,k} + b_k, \quad (3.2)$$

y nuevamente se define $a_k = f(z_k)$.

3. Por último, se obtiene el output. Razonando como antes,

$$y = \sum_k a_k v_k + c. \quad (3.3)$$

Puede observarse que la mayoría de los cálculos empleados se corresponden a funciones lineales (salvo los que involucran a la función de activación), lo que agiliza el tiempo de computación.

Será importante minimizar el error existente entre los outputs y los valores predichos. El problema puede formalizarse introduciendo una función de error $\epsilon(\theta)$ que mide la divergencia de los datos entrenados entre las predicciones, $g(x_i, \theta)$ y los objetivos t_i ,

$$\epsilon(\theta) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [g(x_i, \theta) - t_i]^2, \quad (3.4)$$

donde el parámetro θ está formado por los pesos y los bias de cada neurona (a la expresión de $\epsilon(\theta)$ también se le conoce como error cuadrático medio). Hallando el θ que minimice la función de error, se obtendrá la mejor red neuronal para el sistema bajo estudio. Un método útil a la hora de resolver este problema de optimización es el método del descenso del gradiente,

$$\theta \leftarrow \theta - \gamma \vec{\nabla}_{\theta} \epsilon(\theta), \quad (3.5)$$

donde γ es la tasa de aprendizaje.

Se ha empleado además el paquete SIMPLE-NN [19] para desarrollar los potenciales de redes neuronales profundas (DNNP), que gracias a su gran flexibilidad suponen un modelo apropiado para abordar el problema de la superficie de energía potencial para una aleación líquida. Para transformar las coordenadas atómicas en descriptores atómicos, SIMPLE-NN utiliza las funciones gaussianas de Behler-Parrinello [1]. Además, para seleccionar los 68 parámetros del hierro y los 70 parámetros del níquel en las funciones gaussianas, se ha empleado el método de Gastegger [7].

Las redes neuronales empeladas para la DNNP consisten en cuatro capas con cien neuronas por capa. La función de pérdida incluía la energía por átomo, fuerzas atómicas y el esfuerzo. La DNNP fue entrenada en más de 13200 configuraciones, utilizando una división de aprendizaje y testeo del 80:20. Para cada presión, se eligieron 200 configuraciones. La DNNP empleó capas totalmente conectadas con la tangente hiperbólica como función de activación, con una tasa de aprendizaje del 0,0001 y con una regularización L^2 de 10^{-6} . El error cuadrático medio fue utilizado como la función objetivo durante todo el entrenamiento de la red neuronal. Los coeficientes de las funciones incluidas en la función de pérdida fueron: 1.0 para la energía por átomo, 0.1 para las fuerzas atómicas y 10^{-5} para la presión. Una vez fueron entrenadas las redes neuronales, se utilizaron en LAMMPS [25] para llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular a gran escala.

3.1.1. Procedimiento computacional

Como se mencionó al principio, en esta memoria se estudiará la aleación de $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$ en fase líquida a presiones de 157 y 262 GPa. Para cada sistema se llevó a cabo, en primer lugar, una simulación AIMD con el conjunto de datos NPT con LAMMPS para hallar el volumen de equilibrio a la presión correspondiente. Los resultados de estas simulaciones AIMD fueron usados para crear una base de datos de referencia desde donde se tomarían los potenciales atómicos basados en Machine Learning. Simulando nuevamente en LAMMPS para los volúmenes escogidos, se obtiene la temperatura del sistema, su energía y las trayectorias de las partículas, datos que serán claves en el desarrollo posterior de la memoria. En la siguiente tabla se muestran los datos empleados para el estudio de la aleación. Además, se realizó también una simulación con hierro puro empleando el mismo potencial para poder comparas las magnitudes de la aleación con el Fe puro.

		157 GPa		262 GPa	
		$\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$			
	Ab Initio	ML	Ab Initio	ML	
T (K)		4500		5700	
ρ (\AA^{-3})	0,122	0,122	0,136	0,136	
N	100	6400	100	12500	
N_c	19000	70000	17000	90000	
Δt (fs)	2,5	0,5	2,5	0,5	
		Fe			
	Ab Initio	ML	Ab Initio	ML	
T (K)		4500		5700	
ρ (\AA^{-3})	0,122	0,122	0,136	0,136	
N	100	6400	100	12500	
N_c	9000	30000	12000	30000	
Δt (fs)	2,5	0,5	2,5	0,5	

Cuadro 3.1: Datos empleados para las simulaciones AIMD y ML, donde ρ representa la densidad total, T es la temperatura del sistema, N el número de partículas en la celda de simulación, Δt es el paso de tiempo y N_c es el número total de configuraciones.

Por último, cabe destacar que las densidades fueron calculadas en las simulaciones AIMD, imponiendo la condición de que a la temperatura fijada se obtuviera la presión deseada.

Capítulo 4

Presentación de resultados

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos por medio de simulación sobre la aleación bajo estudio. Los resultados se compararán con los datos obtenidos de las simulaciones ML para hierro puro con el fin de estudiar la presencia de otros componentes en el núcleo líquido terrestre, así como con los datos obtenidos mediante AIMD para estas dos mismas aleaciones. Se separará esta sección en dos: la primera tratará sobre las propiedades estructurales, mientras que la segunda estudiará las dinámicas.

4.1. Propiedades estáticas

En un primer momento, se calculó la función de distribución de pares $g_{ij}(r)$ para cada una de las presiones. Esta función vino definida en la ecuación 2.28 y cabría esperar que a valores de r pequeños, $g_{ij}(r)$ fuese próxima a cero. Por otra parte, nos dará información acerca del orden a corto alcance en nuestro sistema.

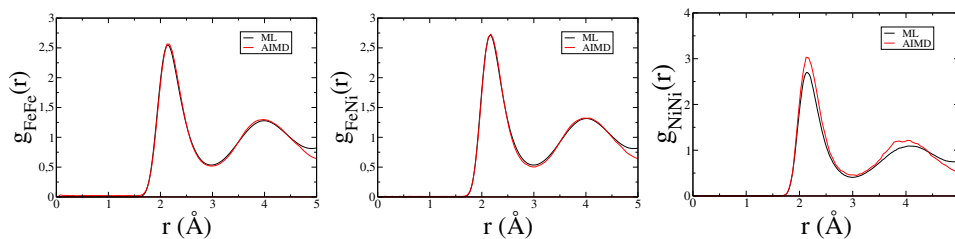


Figura 4.1: De izquierda a derecha, $g_{\text{FeFe}}(r)$, $g_{\text{FeNi}}(r)$, $g_{\text{NiNi}}(r)$ de la aleación $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ a 157 GPa.

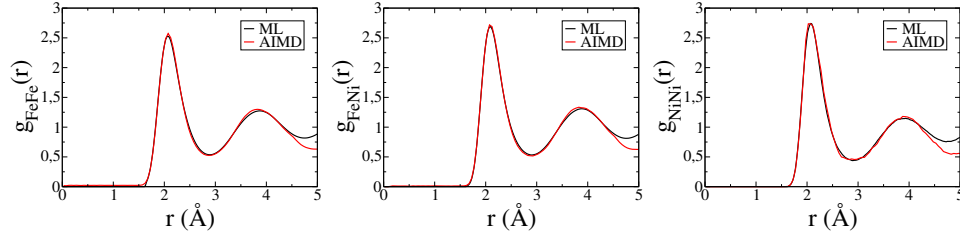


Figura 4.2: De izquierda a derecha, $g_{FeFe}(r)$, $g_{FeNi}(r)$, $g_{NiNi}(r)$ de la aleación $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ a 262 GPa.

Es posible observar en las figuras 4.1 y 4.2 la concordancia de los resultados obtenidos a partir de las simulaciones AIMD y ML: los picos se ajustan bien y la forma de las oscilaciones es aceptable. Puede comprobarse cómo el aumento de la presión y de la densidad provoca un desplazamiento de los picos de $g_{ij}(r)$ hacia valores más pequeños de r . Conforme r aumenta su valor, las oscilaciones se tornan suaves, lo que es de esperar de acuerdo con la ordenación a corto alcance del líquido. A partir de la ecuación 2.29, será posible calcular, hallando la posición del mínimo, el número de vecinos de cada tipo alrededor de un átomo de la aleación. En la siguiente tabla se muestra la comparación entre los valores obtenidos en la simulación AIMD y aquellos obtenidos por ML. A la vista de los datos, el acuerdo es evidente. Además, se observa que la variación en el número de vecinos al aumentar la presión es prácticamente nula debido a que la densidad también cambia muy poco. Lo mismo puede decirse al comparar el Fe puro con las aleaciones.

	157 GPa		262 GPa	
$n_{Fe \text{ puro}} \text{ (ML)}$	12,6		12,6	
	Ab Initio	ML	Ab Initio	ML
$n_{Fe,Fe}$	11,2	11,2	11,2	11,3
$n_{Fe,Ni}$	1,3	1,3	1,3	1,3
n_{Fe}	12,5	12,5	12,5	12,5
$n_{Ni,Ni}$	1,3	1,2	1,1	1,2
$n_{Ni,Fe}$	11,6	11,6	11,8	11,7
n_{Ni}	12,9	12,8	12,9	12,9

Cuadro 4.1: Comparativa de los números de coordinación.

A continuación, se calculó el factor de estructura estático, para el cual se ha debido trabajar en el espacio recíproco, obteniéndose en primera instancia

los valores de \vec{q} para los cuales se evaluó la función de acuerdo con la ecuación 2.30.

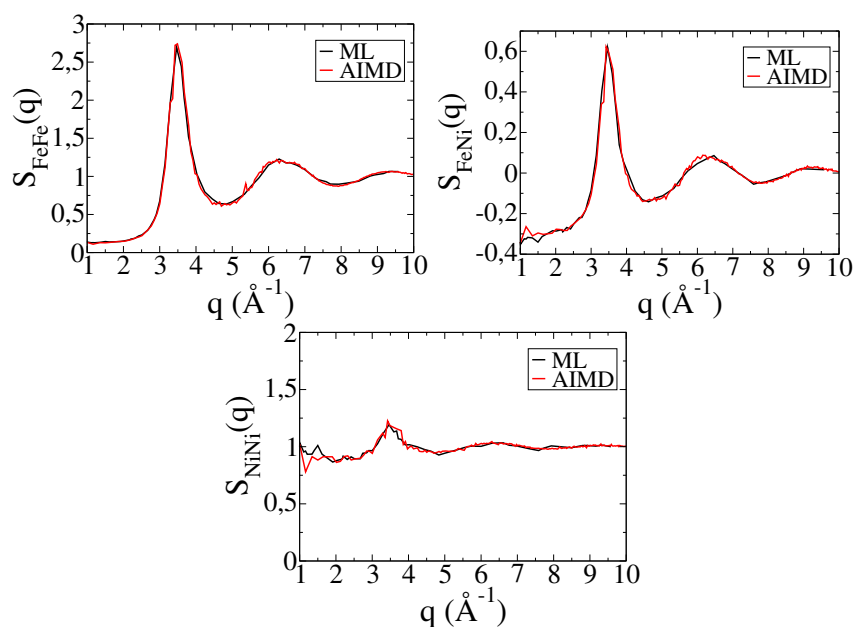


Figura 4.3: $S_{FeFe}(q)$, $S_{FeNi}(q)$, $S_{NiNi}(q)$ de la aleación $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ a 157 GPa.

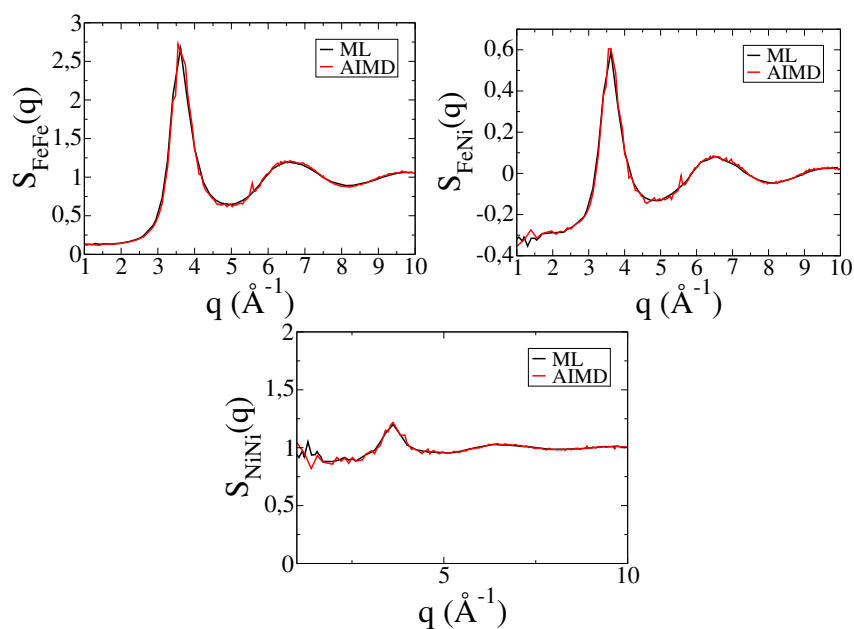


Figura 4.4: $S_{FeFe}(q)$, $S_{FeNi}(q)$, $S_{NiNi}(q)$ de la aleación $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ a 262 GPa.

Nuevamente, se vuelven a comparar los datos obtenidos mediante ML con aquellos obtenidos por métodos Ab Initio, mostrando un acuerdo significativo de los resultados. Es destacable reseñar que para valores de q en el intervalo $(0, 1)$ el ruido estadístico es grande en la simulación ML. Para valores mayores de q , la función es mucho más suave que la obtenida por métodos Ab Initio. Se puede observar en ambas un pico en torno a los $3,4 - 3,5 \text{ \AA}^{-1}$. Además, para un sistema binario es posible calcular el coeficiente de compresibilidad isotérmico a partir de los $S_{ij}(0)$. Particularizando para la aleación de hierro y níquel de esta memoria,

$$\rho k_B T \kappa_T = \frac{S_{\text{FeFe}}(0)S_{\text{NiNi}}(0) - S_{\text{FeNi}}^2(0)}{x_{\text{Fe}}S_{\text{NiNi}}(0) + x_{\text{Ni}}S_{\text{FeFe}}(0) - 2\sqrt{x_{\text{Fe}}x_{\text{Ni}}}S_{\text{FeNi}}(0)}, \quad (4.1)$$

donde x_{Fe} es la concentración de hierro y x_{Ni} la concentración de níquel. Así, se obtienen los siguientes valores

	157 GPa	262 GPa
$\kappa_{T,\text{Fe puro}}$	$0,139 \pm 0,005$	$0,090 \pm 0,005$
$\kappa_{T,\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}}$	$0,092 \pm 0,005$	$0,022 \pm 0,005$

Cuadro 4.2: Comparativa de los coeficientes de compresibilidad isotérmicos obtenidos por ML, expresados en 10^{-11}Pa^{-1} .

No hay datos experimentales para tan altas presiones, sin embargo, será posible comparar los resultados obtenidos con los valores a presión ambiente y a 1875 K de las compresibilidades adiabáticas obtenidos por Kuwabara et al. (2016) [17]. Para el hierro puro, $\kappa_s = 0,95 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, mientras que para la aleación $\kappa_s = 0,97 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. También es importante mencionar que los cálculos AIMD de Ichikawa et al. (2014) [14] para el Fe líquido dieron como resultado, a 500 K y 143 GPa, un valor de $\kappa_T = 0,153 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ y para 6000 K y 255 GPa un coeficiente isotérmico de valor $\kappa_T = 0,099 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, los cuales son muy parecidos a los obtenidos en el cuadro 4.2.

4.2. Propiedades dinámicas

Se estudiarán ahora los resultados obtenidos en el cálculo de las propiedades dinámicas, diviendo la sección en dos: en primer lugar, se tratarán las propiedades referentes a una sola partícula. A continuación, se tratará el caso de las propiedades colectivas. Los cálculos y las expresiones utilizadas para ellos se basan en lo expuesto en el capítulo segundo.

4.2.1. Dinámica de una partícula individual

La primera propiedad dinámica individual que se calculó fue la función de autocorrelación de velocidades, $Z(t)$, de acuerdo con la ecuación 2.32. Es conveniente recordar que esta función es una medida de la proyección de la velocidad de la partícula i -ésima en tiempo t sobre su velocidad inicial. El valor de la función cuando $t = 0$ será, de acuerdo con la ecuación 2.33, $Z(0) = \frac{k_B T}{m}$. Se muestran en las gráficas también la comparativa con el hierro puro y los datos Ab Initio obtenidos en las simulaciones previas.

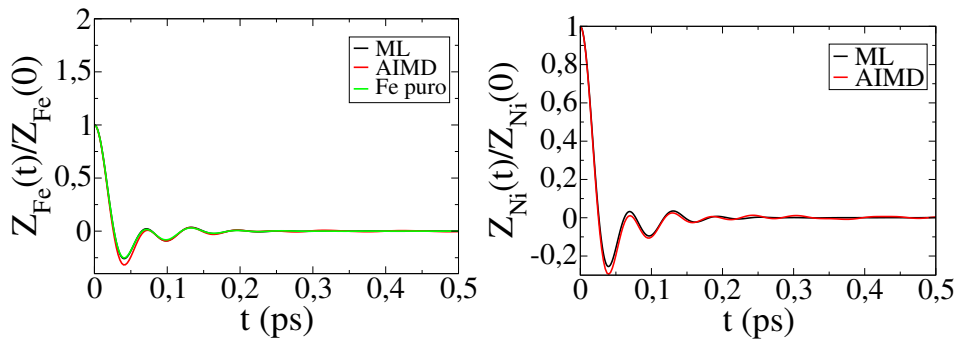


Figura 4.5: De izquierda a derecha, $Z_{Fe}(t)/Z_{Fe}(0)$, $Z_{Ni}(t)/Z_{Ni}(0)$ de la aleación $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ a 157 GPa.

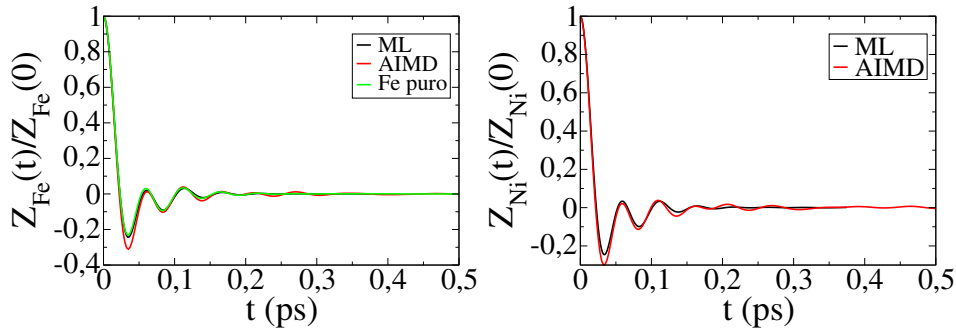


Figura 4.6: De izquierda a derecha, $Z_{Fe}(t)/Z_{Fe}(0)$, $Z_{Ni}(t)/Z_{Ni}(0)$ de la aleación $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$ a 262 GPa.

Por medio de integración será posible obtener, como se mostró en la ecuación 2.35, el coeficiente de autodifusión estándar. Los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla, comparándose con los resultados de referencia para el hierro puro.

	157 GPa	262 GPa
$D_{\text{Fe puro}} \text{ (ML)}$	0,560	0,688
	ML	ML
D_{Fe}	0,558	0,622
D_{Ni}	0,511	0,577

Cuadro 4.3: Comparativa de los coeficientes de de autodifusión hallados a partir de Z_i , expresados en $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$.

Como puede observarse, los resultados presentan ligeras diferencias. El coeficiente de autodifusión del hierro en la aleación es, a 157 y 262 GPa, un tanto menor en ambos casos al obtenido para el hierro puro. Esta ligera disminución se debe a la presencia de átomos de níquel, los cuales son ligeramente más pesados que los de hierro, y por tanto producen un cierto inhibimiento en la difusión de los átomos de hierro.

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos acerca del desplazamiento cuadrático medio, que proporcionará un nuevo valor del coeficiente de auto-difusión. Por definición, si $i \in \{Fe, Ni\}$, el desplazamiento cuadrático medio $r_i^2(t)$ es

$$r_i^2(t) = \langle |\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0)|^2 \rangle, \quad (4.2)$$

donde el promedio se realiza sobre las partículas del tipo i y sobre instantes de tiempo t_0 .

De acuerdo con la relación de Einstein dada por la ecuación 2.34, se sigue que para tiempos largos, $r_i^2(t)$ tendrá la forma de una recta con pendiente $6D_i$. De este modo, mediante la derivada numérica calculada a partir de diferencias centradas y realizando un ajuste por una constante después, será posible calcular un nuevo coeficiente de auto-difusión que será comparable con aquellos hallados en la tabla 4.3.

	157 GPa	262 GPa
$D_{\text{Fe puro}} \text{ (ML)}$	0,560	0,688
	ML	ML
D_{Fe}	0,551	0,621
D_{Ni}	0,519	0,579

Cuadro 4.4: Comparativa de los coeficientes de de autodifusión hallados a partir de $r_i^2(t)$, expresados en $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s}$.

La coincidencia de los datos en las tablas 4.3 y 4.4 es total. Como antes, ante un incremento de la presión y temperatura se produce un aumento del

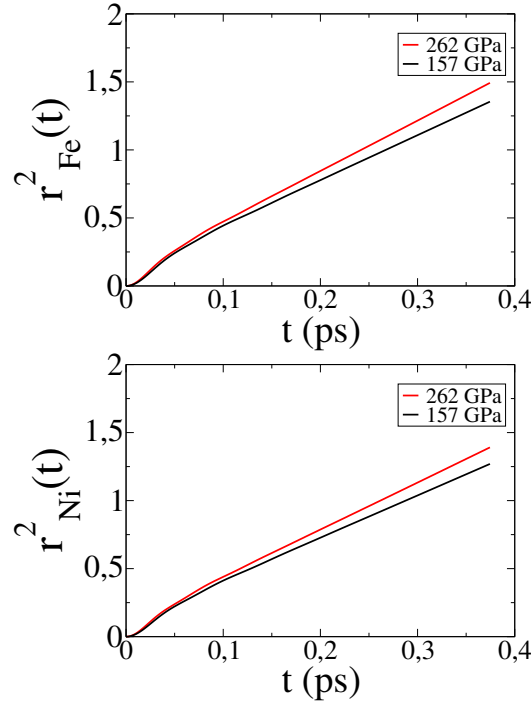


Figura 4.7: $r_{Fe}^2(t), r_{Ni}^2(t)$ de la aleación $Fe_{0,9}Ni_{0,1}$.

coeficiente de autodifusión. De hecho, al incrementarse la presión también se produce un aumento de la densidad y de la temperatura. Ambas actúan sobre la difusión en sentido opuesto, pero finalmente el efecto de la temperatura resultó más importante, produciendo un aumento del coeficiente de autodifusión.

4.2.2. Dinámica colectiva

La primera de las magnitudes colectivas será la función de dispersión intermedia $F(\vec{q}, t)$, que se describió en las ecuaciones 2.36 y 2.37, que da cuenta de la dependencia temporal de las fluctuaciones de densidad en función del vector de onda \vec{q} . Se muestra en la figura 4.8, para diferentes valores de q , la dependencia temporal de la función de dispersión intermedia normalizada a su valor inicial. Dado que los resultados obtenidos para la presión de 262 GPa son muy similares, se presentarán únicamente los resultados de la aleación a una presión de 157 GPa, comparados con los del hierro puro a la misma presión.

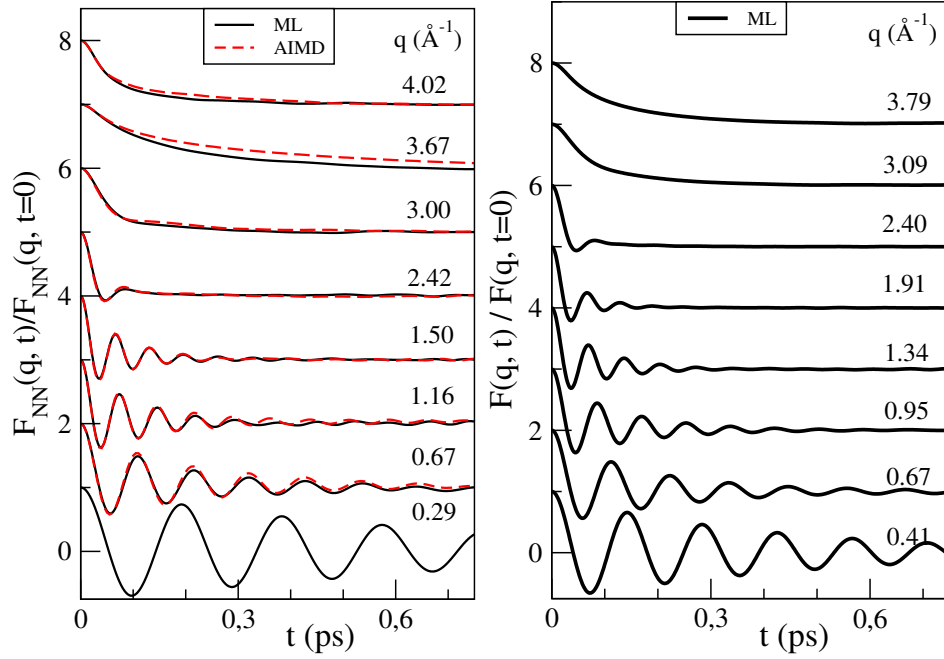


Figura 4.8: Dispersión intermedia para la presión de 157 GPa. A la izquierda la aleación, a la derecha los resultados obtenidos para el hierro puro.

Es importante señalar cómo, para valores pequeños de q , la función presenta numerosas oscilaciones, que van amortiguándose conforme aumenta el valor de q . Si bien esta magnitud es en sí misma importante, su transformada de Fourier, el factor de estructura dinámico $S(\vec{q}, \omega)$, descrito en las ecuaciones 2.39 y 2.40, aporta una información muy relevante sobre la aleación. De ella emana la relación de dispersión, de la cual se obtendrá, posteriormente, la velocidad del sonido en el material. Haciendo un estudio similar al de la figura 4.8, se muestran en la figura 4.9 distintos valores de $S_{NN}(q, \omega)$ para diferentes q , observándose su comportamiento con la frecuencia.

En este caso, son destacables los picos que aparecen como consecuencia de las excitaciones colectivas, que se van desplazando y atenuando conforme aumenta el valor de q , hasta prácticamente desaparecer para $q \geq 2,42 \text{ \AA}^{-1}$. La relevancia de estos picos es significativa, pues a partir de ellos se va a construir la relación de dispersión. Tomando el valor de ω para el cual se obtiene el pico en cada q , y representando ω en función de q , será posible definir la relación de dispersión.

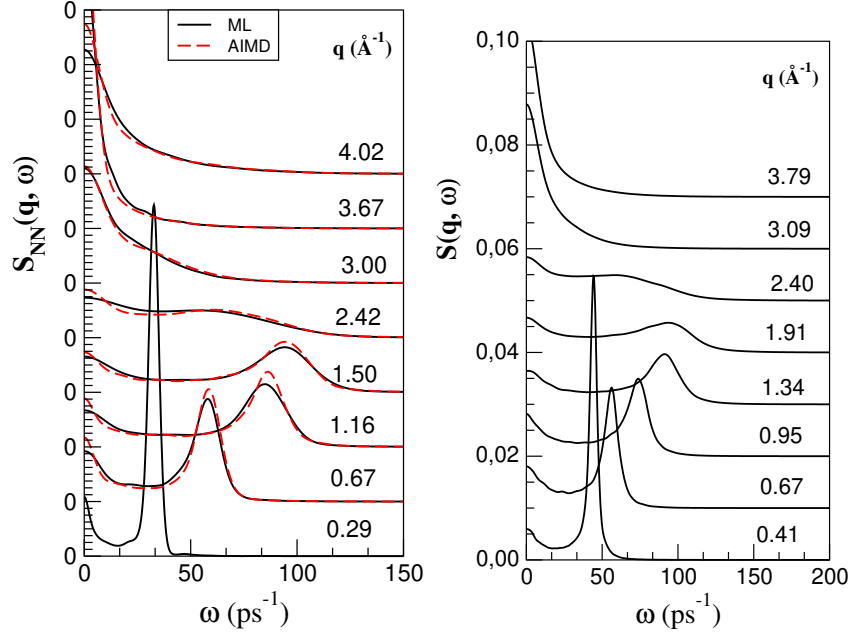


Figura 4.9: Factor de estructura dinámico. A la izquierda, para la aleación; a la derecha para el hierro puro.

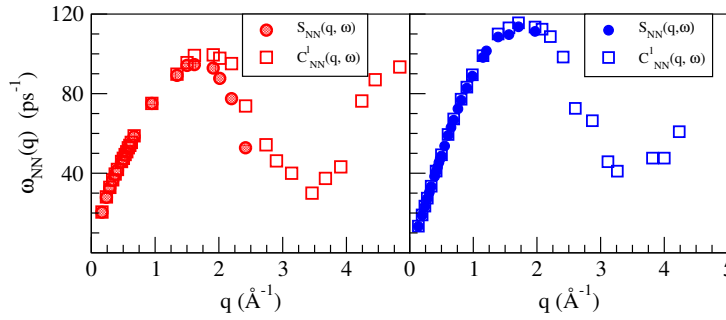


Figura 4.10: Relación de dispersión: en rojo para la presión de 157 GPa y en azul para la de 262 GPa.

Para completar la relación de dispersión, el resto de datos se obtuvieron a partir de los valores de las funciones de correlación longitudinales descritas en la ecuación 2.43. De hecho,

$$C_{ij}^L(q, \omega) = \frac{\omega^2}{q^2} S_{ij}(q, \omega), \quad (4.3)$$

y así, en la figura 4.10 también se han incluido los resultados obtenidos a

partir de la función $C_{NN}^L(q, \omega)$. De un modo análogo, se obtuvo la relación de dispersión para el hierro puro.

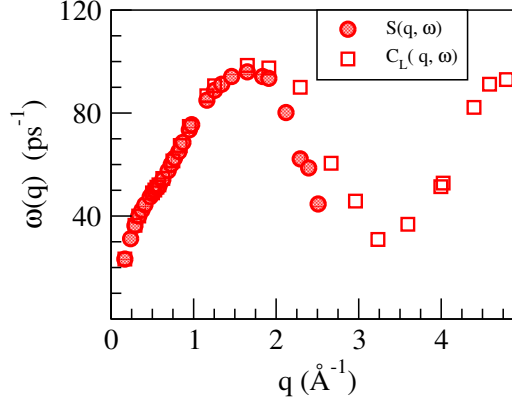


Figura 4.11: Relación de dispersión para el hierro puro a 157 GPa.

A partir de estas relaciones, mediante un ajuste lineal para valores de q próximos a cero, será posible estimar la velocidad del sonido en la aleación y compararla con su valor en el hierro puro. En efecto, se sigue que

$$\omega = c_s q,$$

donde c_s es la velocidad del sonido en el material.

	157 GPa	262 GPa
	Fe	
c_s	8550 ± 500	9800 ± 500
	Fe _{0,9} Ni _{0,1}	
c_s	8250 ± 500	9400 ± 500

Cuadro 4.5: Comparativa de las velocidades del sonido c_s para los materiales descritos, expresadas en m/s.

Desgraciadamente, no existen datos experimentales para las velocidades en el hierro puro y en la aleación a las condiciones termodinámicas propuestas. No obstante, resultados experimentales para la fase sólida del Fe-Ni a presiones hasta 106 GPa y 300K muestran que la adición de níquel produce una disminución de la velocidad del sonido, que es lo que se obtiene en el cuadro 4.5 al pasar del hierro puro a la aleación. Por otra parte, resultados experimentales para la aleación Fe_{0,90}Ni_{0,10} a bajas presiones (3,0 GPa

$\leq P \leq 6,5$ GPa) y temperaturas ($1800 \text{ K} \leq T \leq 2200 \text{ K}$), han mostrado que u aumento de la presión y la temperatura implica un cierto aumento en la velocidad del sonido, obteniéndose un acuerdo cualitativo con los resultados de la tabla 4.5.

Por último, se procederá al cálculo de la viscosidad como se describió al final del capítulo segundo.

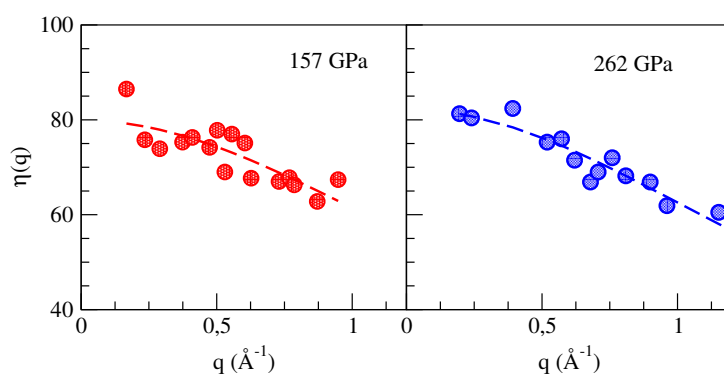


Figura 4.12: Valores de $\eta(q)$ para las dos presiones bajo estudio.

Así, mediante el ajuste entonces descrito, se obtendrán los siguientes valores de la viscosidad, que se compararán con los del hierro puro a las mismas presiones.

	157 GPa	262 GPa
	Fe	
η	$9,5 \pm 0,5$	$10,6 \pm 0,5$
	Fe _{0,9} Ni _{0,1}	
η	$9,3 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,5$

Cuadro 4.6: Comparativa de las viscosidades η para los materiales bajo estudio, expresadas en GPa ps.

observándose una pequeña disminución de la viscosidad al pasar del hierro puro a la aleación. No obstante, esta variación se encuentra dentro del rango de incertidumbre, por lo que no es significativa.

Capítulo 5

Conclusiones

El Fe es el componente fundamental del núcleo terrestre (localizado en el rango 2900-6370 km). La parte del núcleo comprendida en el rango 2900-5150 km se conoce como el núcleo externo y se sabe que está en fase líquida y consta fundamentalmente de la aleación $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$, además de una muy pequeña fracción de otros elementos ligeros tales como S, Si, C, O, H, etc.

En este trabajo se ha realizado un estudio de ciertas propiedades estructurales y dinámicas de la aleación $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ en condiciones termodinámicas (presión y temperatura) similares a las que se supone existen en el núcleo externo. Dicho estudio ha constado de dos fases:

1. Cálculos de simulación *ab-initio* para la aleación mediante los que se ha muestreado el espacio de las fases de nuestro sistema.
2. A continuación, los resultados anteriores se han usado para, mediante la utilización de técnicas de *machine learning* (ML) generar potenciales interatómicos efectivos. Estos nuevos potenciales han sido posteriormente utilizados en simulaciones de dinámica molecular clásica y los resultados obtenidos en esta simulación ML han sido la base para el cálculo de las distintas propiedades presentadas en este trabajo.

Un proceso similar a los apartados anteriores, se ha realizado para el Fe puro a las mismas condiciones termodinámicas que la aleación. En cuanto a la estructura estática de la aleación, hemos calculado las funciones de distribución radial parciales, las cuales informan acerca de la distribución promedio de los átomos en la aleación así como del número de vecinos más próximos.

También se han calculado las funciones de autocorrelación de velocidades las cuales muestran el típico comportamiento oscilatorio y cuya integral temporal nos da el correspondiente coeficiente de difusión. Hemos comprobado que los resultados obtenidos por esta vía coinciden prácticamente con

los obtenidos a partir de los correspondientes desplazamientos cuadráticos medios.

En cuanto a la estructura dinámica de la aleación, los factores NN de estructura dinámica presentan picos laterales, lo que indica la presencia de excitaciones colectivas de densidad. Las correspondientes relaciones de dispersión se han utilizado para obtener la velocidad de propagación asociada.

A partir del análisis de las corrientes de correlación transversales, hemos obtenido resultados para el coeficiente de viscosidad de cizalladura.

Los resultados anteriores han sido comparados con sus análogos en el caso del Fe puro con el objetivo de analizar el cambio de esas propiedades al añadir átomos de Ni al Fe puro para formar la aleación.

Bibliografía

- [1] Jörg Behler and Michele Parrinello. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, 98(14):146401, 2007.
- [2] Alexander S Côté, Lidunka Vocadlo, and John P Brodholt. Ab initio simulations of iron–nickel alloys at earth’s core conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 345:126–130, 2012.
- [3] Beatriz González del Río. *Dynamic properties of liquid metals and their free surface with first principles molecular dynamics*. PhD thesis, Universidad de Valladolid, 2017.
- [4] Claudia Filippi, Xavier Gonze, and CJ Umrigar. Generalized gradient approximations to density functional theory: comparison with exact results. *arXiv preprint cond-mat/9607046*, 1996.
- [5] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel AL Marques. *A primer in density functional theory*, volume 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [6] Martin Fuchs and Matthias Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119(1):67–98, 1999.
- [7] Michael Gastegger, Ludwig Schwiedrzik, Marius Bittermann, Florian Berzsenyi, and Philipp Marquetand. wacsf—weighted atom-centered symmetry functions as descriptors in machine learning potentials. *The Journal of chemical physics*, 148(24), 2018.
- [8] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo

- Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39):395502, 2009.
- [9] Salvador Gonzalez, Dragica Vasileska, and Alexander A Demkov. Empirical pseudopotential method for the band structure calculation of strained-silicon germanium materials. *Journal of Computational Electronics*, 1:179–183, 2002.
- [10] Jean-Pierre Hansen and Ian Ranald McDonald. *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic press, 2013.
- [11] Hans Hellmann. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 3(1):61–61, 1935.
- [12] Kei Hirose, Stéphane Labrosse, and John Hernlund. Composition and state of the core. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 41:657–691, 2013.
- [13] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [14] Hiroki Ichikawa, Taku Tsuchiya, and Yoshinori Tange. The p-v-t equation of state and thermodynamic properties of liquid iron. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119(1):240–252, 2014.
- [15] Eric Ouma Jobunga. Pseudopotential for many-electron atoms. *arXiv preprint arXiv:1711.07645*, 2017.
- [16] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [17] Soma Kuwabara, Hidenori Terasaki, Keisuke Nishida, Yuta Shimoyama, Yusaku Takubo, Yuji Higo, Yuki Shibasaki, Satoru Urakawa, Kentaro Uesugi, Akihisa Takeuchi, et al. Sound velocity and elastic properties of fe–ni and fe–ni–c liquids at high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 43:229–236, 2016.
- [18] Kari Laasonen, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, 43(8):6796, 1991.

- [19] Kyuhyun Lee, Dongsun Yoo, Wonseok Jeong, and Seungwu Han. Simple-nn: An efficient package for training and executing neural-network interatomic potentials. *Computer Physics Communications*, 242:95–103, 2019.
- [20] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [21] Raj Kumar Pathria. *Statistical mechanics*. Elsevier, 2016.
- [22] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [23] DS Schmool and D Markó. Magnetism in solids: hysteresis. 2018.
- [24] Hidenori Terasaki. Physical properties of the outer core. *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core*, pages 129–142, 2016.
- [25] Aidan P Thompson, H Metin Aktulga, Richard Berger, Dan S Bolinteanu, W Michael Brown, Paul S Crozier, Pieter J In’t Veld, Axel Kohlmeyer, Stan G Moore, Trung Dac Nguyen, et al. Lammmps-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271:108171, 2022.
- [26] Norman Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3):1993, 1991.
- [27] Loup Verlet. Computer.^{ex}periments.^on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.